



HAL
open science

Etude du comportement chemo-mécanique des pâtes de ciment soumises à des réactions sulfatiques externes modérées avec et sans pré-fissuration

Julie Pouya

► To cite this version:

Julie Pouya. Etude du comportement chemo-mécanique des pâtes de ciment soumises à des réactions sulfatiques externes modérées avec et sans pré-fissuration. Ingénierie de l'environnement. Université Paris sciences et lettres, 2023. Français. NNT : 2023UPSLM080 . tel-04614718

HAL Id: tel-04614718

<https://pastel.hal.science/tel-04614718>

Submitted on 17 Jun 2024

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



THÈSE DE DOCTORAT
DE L'UNIVERSITÉ PSL

Préparée à Mines Paris - PSL

Etude du comportement chemo-mécanique des pâtes de ciment soumises à des réactions sulfatiques externes modérées avec et sans pré-fissuration

Soutenue par

Julie POUYA

Le 3 février 2023

Dirigée par

Laurent DE WINDT

et co-encadrée par Mejdi NEJI et Frédéric PERALES

École doctorale n° 398

**Géosciences, Ressources
Naturelles et Environnement**

Spécialité

**Géosciences et géo-
ingénierie**

Composition du jury :

| | |
|--|--|
| Nicolas, BURLION Professeur, Polytech Lille | <i>Président</i> |
| Céline, CAU DIT COUMES Ingénieur de recherche, CEA Marcoule | <i>Rapporteure</i> |
| Jean-Michel, TORRENTI Professeur, Université Gustave Eiffel | <i>Rapporteur</i> |
| Benoît, BARY Ingénieur de recherche, CEA Saclay | <i>Examineur</i> |
| Ellina, BERNARD Ingénieur de recherche, EMPA (CH) | <i>Examinatrice</i> |
| Laurie, LACARRIERE Professeur, INSA Toulouse | <i>Examinatrice</i> |
| Laurent, DE WINDT Directeur de recherche, Mines Paris – PSL | <i>Directeur de thèse, examinateur</i> |
| Mejdi, NEJI Ingénieur de recherche, IRSN | <i>Examineur</i> |

Remerciements

Ces années passées à travailler sur ce projet de recherche ont été intenses et parfois difficiles, mais surtout passionnantes et enrichissantes. Cette expérience a été rendue possible grâce à l'aide de nombreuses personnes et je tiens à leur exprimer ma sincère gratitude.

Je voudrais tout d'abord grandement remercier l'équipe encadrante de ma thèse pour leur disponibilité, leur écoute et leur accompagnement qui m'ont permis d'avancer sereinement dans mes travaux et de progresser dans ma réflexion. Je tiens particulièrement à exprimer ma gratitude envers mon directeur de thèse, Laurent, pour son expertise, ses conseils avisés et son soutien tout au long de mon parcours de recherche, ainsi qu'envers Mejdi, pour le temps consacré à l'encadrement de cette thèse, pour m'avoir initié aux essais expérimentaux en laboratoire, et enfin Frédéric, pour les heures passées à échanger avec moi sur les calculs de simulation en mécanique et pour ses nombreux encouragements.

Je souhaite tout particulièrement remercier Adrien que je considère comme un encadrant pour son temps, ses conseils, sa réactivité et sa bienveillance qui ont été des éléments clés dans l'accomplissement de cette thèse.

Un grand merci également à Patrick, pour tout le temps consacré à mes présentations, pour le partage de ses connaissances et ses conseils judicieux qui ont contribué de manière significative à l'avancée de mes travaux de recherche.

Je remercie l'ensemble des membres du jury pour leur participation et leur investissement lors de ma soutenance de thèse. En particulier, merci à Céline Cau Dit Coumes et Jean-Michel Torrenti qui m'ont fait l'honneur d'être rapporteurs de ma thèse et pour leur avis éclairé sur mon travail de recherche. Merci également à Nicolas Burlion d'avoir accepté de présider le jury de thèse et pour son affabilité qui a permis de rendre cet événement aussi agréable que possible.

Je remercie les membres du SEDRE pour leur amabilité et pour m'avoir permis de travailler dans un environnement motivant. En particulier, je remercie Delphine pour ses conseils avisés, Christophe pour sa jovialité, et Alexandre pour sa présence au quotidien et son écoute. Un grand merci également à Olivier pour son aide précieuse au sein du laboratoire ainsi qu'à Cyrielle et Sylvain pour leur disponibilité.

Je remercie également l'équipe HR, Jérôme pour son expertise, Nicolas, pour ses idées tout au long de ma recherche et sa convivialité, Antoine et Irina, pour leur accueil chaleureux. Ils ont contribué à rendre mes venues à Fontainebleau plus agréables. Merci également à Véronique pour sa gentillesse et son aide dans les démarches administratives.

Je ne pouvais pas imaginer en arrivant à l'IRSN que je ferais autant de belles rencontres qui ont fait de mes années ici des moments inoubliables, qui m'ont accompagnée dans les moments compliqués où j'ai douté de mes capacités et où j'ai eu envie de tout abandonner pour ouvrir un stand de crêpes à la plage. Merci à Yara, qui a commencé cette aventure en même temps que moi et avec qui j'ai tout vécu, la crise du Covid, les journées de travail confinées ensemble, le couvre-feu, le stress quotidien des manip, Montpellier, le manuscrit et la soutenance. Merci à Ayedah pour son soutien et nos longues discussions autour d'un bon café ; à Rafael pour son rire trop communicatif et les fous rires à trois dans le bureau avec Abdel ; à Marine, qui fait toujours l'effort de nous écouter et de nous aider ; à Rémy, qui est toujours là quand il faut râler à cause du bus qui ne vient jamais et pour nous avoir fait découvrir tous

les restos asiatiques de Paris ; à Jad, qui a un humour douteux et un amour inconditionnel pour le Liban et Indiana Jones ; à Nicolas, pour cette capacité à garder son calme à n'importe quel moment ; à Solène, avec qui c'est très difficile de passer moins de 2h au téléphone. Merci à Maïwenn pour la soirée à Tournemire, merci à Perrine pour sa bonne humeur et ses anecdotes intrigantes, à Haythem pour ses concerts de oud gratuits dans le bureau, à Catherine pour sa disponibilité et sa bienveillance, à Marianne pour nos discussions enrichissantes et à Charlotte pour le voyage à Lacanau et au Danemark. Et finalement merci à Louise, Ting Ting, Kayani, Meriem et nos pauses café toujours très dynamiques.

Je tiens également à exprimer ma gratitude envers mes amis de longue date (Juliette, Florence, Emeline, Clément, Jiax) qui, malgré la distance et leurs propres aventures aux quatre coins du monde, n'ont pas cessé de prendre de mes nouvelles et de m'encourager à chaque instant. En particulier, un grand merci à Omblin d'être à mes côtés et de me soutenir depuis si longtemps. Je remercie également grandement Julien pour toute son aide et pour avoir toujours été là quand j'en avais besoin.

Les mots ne suffisent pas pour exprimer toute ma reconnaissance envers ma famille qui m'a aidée à naviguer à travers les hauts et les bas depuis le début de cette aventure. Merci à mon père qui m'a transmis son goût pour la recherche et qui a été une grande source d'inspiration pour moi. Merci à ma mère pour m'avoir toujours donné la force de continuer à n'importe quel moment. Merci à mes sœurs pour leur bonne humeur contagieuse et merci à mes grands-parents pour leur soutien sans réserve (et leur délicieuse cuisine !).

Enfin, je voudrais remercier Ernesto du fond du cœur que j'ai eu la chance de rencontrer durant la période la plus difficile de cette aventure, qui n'a pas cessé de croire en moi et qui m'a aidée à prendre du recul et à me concentrer sur l'essentiel en me partageant sa propre expérience de thèse. Merci de m'avoir poussée à sortir la tête du guidon en organisant des sorties, des activités et des voyages qui ont été des bouffées d'air frais. Et surtout, merci pour ce magnifique voyage au Mexique, durant lequel j'ai pu complètement lâcher prise après le rendu du manuscrit, découvrir des paysages époustouflants, une culture fascinante, des saveurs délicieuses et faire de très belles rencontres. Ce fut une expérience inoubliable. Je ne pourrais jamais être assez reconnaissante pour tout.

Table des matières

| | |
|---|-----------|
| <i>Liste des tableaux</i> | 3 |
| <i>Liste des figures</i> | 5 |
| <i>Introduction générale</i> | 11 |
| <i>Chapitre 1 – Etat de l’art sur les caractéristiques de la pâte de ciment, les dégradations subies et la modélisation de la réaction sulfatique externe</i> | 17 |
| I. La pâte de ciment hydratée | 17 |
| I.1. Le ciment Portland | 17 |
| I.2. La réaction d’hydratation | 19 |
| I.3. Composition minéralogique et chimique..... | 21 |
| I.4. Propriétés de transport et mécanique..... | 27 |
| I.5. Bilan | 33 |
| II. Dégradations de la pâte de ciment | 34 |
| II.1. La réaction de lixiviation | 34 |
| II.2. La réaction sulfatique externe – RSE..... | 39 |
| II.3. Bilan..... | 43 |
| III. Complexités de la RSE | 44 |
| III.1. Théories sur le mécanisme d’expansion | 44 |
| III.2. Rôle du gypse | 46 |
| III.3. Paramètres influençant la RSE | 49 |
| III.4. Impact de la fissuration..... | 53 |
| III.5. Bilan | 57 |
| IV. Modélisation de la RSE | 58 |
| IV.1. Modélisation du transport réactif..... | 58 |
| IV.2. Modélisation de la mécanique | 62 |
| IV.3. Synthèse des modèles de RSE | 65 |
| IV.4. Bilan | 67 |
| V. Conclusion | 68 |
| <i>Chapitre 2 – Démarches expérimentales et numériques</i> | <i>71</i> |
| I. Conception des matériaux et des dispositifs expérimentaux | 71 |
| I.1. Confection des échantillons des pâtes de ciment riche et pauvre en C ₃ A fissurés | 72 |
| I.2. Dispositifs expérimentaux | 77 |
| I.3. Techniques de caractérisation | 79 |
| I.4. Bilan | 83 |
| II. Modélisation du transport réactif et de la mécanique | 84 |
| II.1. Simulation du transport réactif avec HYTEC | 84 |
| II.2. Méthode d’homogénéisation analytique | 86 |
| II.3. Modélisation chemo-mécanique avec XPER..... | 90 |
| II.4. Base de données thermodynamique et mécanique | 93 |
| II.5. Bilan..... | 96 |
| III. Conclusion | 97 |

| | |
|---|------------|
| Chapitre 3 – Dégradation sulfatique en milieu confiné | 99 |
| I. Minéralogie des pâtes de ciment saines et dégradées | 99 |
| I.1. Composition minéralogique initiale des pâtes de ciment | 99 |
| I.2. Evolution minéralogique des pâtes de ciment dégradées | 103 |
| I.3. Bilan | 109 |
| II. Evolution temporelle de la dégradation chemo-mécanique | 110 |
| II.1. Evolution de la dégradation chimique..... | 110 |
| II.2. Impact de l'évolution de la minéralogie sur les propriétés mécaniques..... | 113 |
| II.3. Bilan..... | 120 |
| III. Conclusion..... | 121 |
| Chapitre 4 – Dégradation sulfatique en milieu ouvert | 123 |
| I. Etude de sensibilité en amont des essais expérimentaux..... | 123 |
| I.1. Configuration et paramètres de la modélisation | 123 |
| I.2. Résultats de l'étude de sensibilité | 124 |
| I.3. Bilan | 128 |
| II. Essais en milieu ouvert : résultats expérimentaux et modélisation associée..... | 129 |
| II.1. Evolution temporelle de la minéralogie | 129 |
| II.2. Evolution de la microstructure dans la zone décalcifiée | 133 |
| II.3. Modélisation du transport réactif | 135 |
| II.4. Evolution des propriétés mécaniques | 140 |
| II.5. Bilan..... | 147 |
| III. Discussion des résultats des essais en milieu ouvert | 148 |
| III.1. Compétition entre hydrolyse, précipitation d'ettringite et précipitation de gypse | 148 |
| III.2. Impact de l'évolution de la minéralogie sur la tenue mécanique du matériau | 150 |
| III.3. Influence des conditions aux limites sur la dégradation | 153 |
| III.4. Bilan | 156 |
| IV. Conclusion..... | 157 |
| Chapitre 5 – Dégradation sulfatique en milieu ouvert pré-fissuré..... | 159 |
| I. Etude expérimentale de l'impact de la pré-fissure sur la dégradation RSE | 159 |
| I.1. Impact sur les dégradations chimique et mécanique de la pâte de ciment riche en C ₃ A à l'échelle de la microstructure..... | 159 |
| I.2. Précipitation minérale dans la fissure de la pâte de ciment riche en C ₃ A..... | 166 |
| I.3. Propagation de la fissure et dégradation macroscopique de la pâte de ciment riche en C ₃ A | 171 |
| I.4. Dégradation de la pâte de ciment pauvre en C ₃ A pré-fissurée | 175 |
| I.5. Bilan | 179 |
| II. Modélisation chemo-mécanique de la dégradation de l'échantillon pré-fissuré riche en C₃A | 180 |
| II.1. Mise en place et validation du modèle de transport réactif dans XPER..... | 180 |
| II.2. Transport réactif en milieu pré-fissuré..... | 184 |
| II.3. Simulations chemo-mécaniques couplées..... | 187 |
| II.4. Bilan..... | 194 |
| III. Conclusion..... | 195 |
| Conclusion générale et perspectives | 197 |
| Bibliographie | 203 |
| Annexes..... | 215 |

Liste des tableaux

| | |
|--|-----|
| Tableau 1-1 : Composition minéralogique moyenne typique d'un clinker de ciment Portland (Taylor, 1997)..... | 18 |
| Tableau 1-2 : Notation cimentaire associée aux oxydes..... | 18 |
| Tableau 1-3 : Illustration de différents types de ciments suivant la norme EN 197-1..... | 19 |
| Tableau 1-4 : Composition chimique et pH de l'eau porale d'une pâte de ciment CEM I après 3 mois d'hydratation à température ambiante (Dauzères, 2010,2014). | 27 |
| Tableau 1-5 : Coefficients mécaniques des principales phases solides de la pâte de ciment (Haecker et al., 2005). | 32 |
| Tableau 1-6 : Synthèse des modèles de RSE de la littérature..... | 66 |
| Tableau 2-1 : Compositions chimiques des pâtes de ciment riche et pauvre en C ₃ A. | 72 |
| Tableau 2-2 : Constantes de formation thermodynamiques à l'équilibre chimique, densité et propriétés mécaniques des phases solides considérées dans la modélisation géochimique. | 94 |
| Tableau 3-1 : Quantités calculées d'anhydres ayant réagi après 28 et 60 jours d'hydratation. | 101 |
| Tableau 3-2 : Nombre de moles de composé élémentaire ayant réagi par litre de pâte, préparée pour un rapport massique E/C de 0,5..... | 102 |
| Tableau 3-3 : Teneurs estimées en minéraux exprimés en mol/L de pâte..... | 102 |
| Tableau 3-4 : fractions volumiques des phases hydrates et anhydres estimées dans une pâte de ciment riche en C ₃ A de rapport E/C de 0,5, après 60 jours d'hydratation..... | 103 |
| Tableau 3-5 : Comparaison de la profondeur limite de détection du monocarboaluminate déduite des résultats DRX avec la profondeur calculée de la précipitation de l'ettringite obtenue par la simulation HYTEC. | 111 |
| Tableau 4-1 : Teneurs en minéraux initiales exprimés en mol/L de pâte et en mol/L de solution calculées. | 124 |
| Tableau 4-2 : Tableau récapitulatif des phases solides, de leur réaction de formation et des constantes d'équilibres associées utilisées pour l'étude de sensibilité réalisée sur HYTEC..... | 124 |
| Tableau 4-3 : Porosité totale calculée à partir des fractions volumiques des minéraux et du clinker non hydraté et mesure de la porosité totale par autoradiographie, pour des pâtes de ciment riches en C ₃ A et pauvres en C ₃ A..... | 130 |
| Tableau 4-4 . Valeurs expérimentales et calculées de la profondeur de dissolution de la portlandite en fonction du temps..... | 133 |
| Tableau 4-5 : Comparaison des profondeurs de décalcification, de précipitation du gypse et des épaisseurs du front de gypse obtenus lors des essais en milieu ouvert et en milieu confiné..... | 153 |
| Tableau 5-1 : Concentrations en mol/L de solution des phases hydrates considérées dans chaque cas dans une pâte de ciment riche en C ₃ A pour la simulation de la RSE..... | 181 |
| Tableau 5-2 : Concentrations des espèces aqueuses initiales considérées. | 183 |
| Tableau 5-3 : Estimation des paramètres mécaniques pour la simulation RSE..... | 187 |

Liste des figures

| | |
|--|----|
| Figure 1-1 : Image au microscope électronique à balayage du clinker de ciment Portland (Stutzman, 2012)..... | 18 |
| Figure 1-2 : A gauche, schéma de la structure en feuillet des C-S-H (Nonat, 2008). A droite, image au microscope électronique à balayage du gel de C-S-H (Regourd et Hornain, 1975). | 22 |
| Figure 1-3 : Image au microscope électronique à balayage de la portlandite, d'un pore capillaire et de C-S-H se formant à la surface de grains d'alite (Regourd, 1975). | 23 |
| Figure 1-4 : A gauche, structure cristalline de l'ettringite. A droite, aiguilles d'ettringite formées lors des essais de dégradation effectués dans le cadre de cette thèse, observées au MEB. | 24 |
| Figure 1-5 : Images MEB des cristaux de monocarboaluminate (Baquerizo et al., 2015). | 25 |
| Figure 1-6 : Assemblages de phases calculés d'un mélange hydraté composé de C ₃ A, portlandite et de différents rapports initiaux de sulfate (SO ₃ /Al ₂ O ₃) et de carbonate (CO ₂ /Al ₂ O ₃) à 25°C (Matshei et al., 2007). (Légende : Hc : hémicarboaluminate, Ms : monosulfoaluminate, Ms-ss (monosulfoaluminate type solide solution)..... | 26 |
| Figure 1-7 : Interconnexion du réseau des pores capillaires : fraction interconnectée en fonction du degré d'hydratation (gauche) et de la porosité capillaire (droit) pour différents rapports E/C (Bentz, 1991)..... | 28 |
| Figure 1-8 : Evolution du coefficient de diffusion de l'eau tritiée en fonction du rapport E/C pour des pâtes de ciment CEM I et CEM V (Richet et Ayache, 1996). | 31 |
| Figure 1-9 : Evolution du module d'Young d'une pâte de ciment de rapport E/C=0,5 en fonction de la porosité capillaire (Zhou et al., 2022)..... | 32 |
| Figure 1-10 : Rapport molaire CaO/SiO ₂ en fonction de la concentration en calcium en solution (Berner, 1990). | 35 |
| Figure 1-11 : Représentation 3D d'un mortier avant la dégradation et après 24h et 61h de lixiviation. Les agrégats sont en gris clair, le ciment sain en blanc et le ciment lessivé est transparent afin de suivre l'évolution du front de dégradation (Burlion et al., 2006)..... | 37 |
| Figure 1-12 : Courbe contrainte en fonction de la déformation suite à un essai de compression à différents temps de dégradation (Nguyen et al., 2007)..... | 38 |
| Figure 1-13 : Dégradation d'une pâte de ciment de rapport E/C de 0,6 après 3 mois de dégradation en milieu sulfaté (Ragoug et al., 2019). | 40 |
| Figure 1-14 : Exemple d'un dispositif expérimental : les échantillons sont immergés dans une solution de Na ₂ SO ₄ de pH 7. Le pH est régulé par ajout d'acide nitrique, de l'azote est injecté en continu dans le réservoir pour éviter la carbonatation des échantillons (Planel et al., 2006). | 41 |
| Figure 1-15 : (a) Mortier de ciment Portland après 32 semaines d'immersion dans la solution de Na ₂ SO ₄ , montrant une formation importante de gypse (G) avec un mélange de thaumasite et d'ettringite (T), dans une zone très fissurée. (b) Mortier de C ₃ S après 41 jours d'immersion dans la solution de sulfate, montrant la formation de gypse (G) dans un vide d'air, dans la pâte et autour de l'agrégat (Santhanam et al., 2003). | 48 |
| Figure 1-16 : Influence de la teneur en C ₃ A sur l'expansion mesurée pour des mortiers CEM I (El Hachem et al., 2011). | 49 |
| Figure 1-17 : Pâte de ciment de E/C de 0,6, dégradation au bout de 3 mois (a), pâte de ciment de rapport E/C de 0,4, dégradation au bout de 6 mois (b) et 8 mois (c) (Ragoug et al., 2019)..... | 50 |
| Figure 1-18 : Expansion des mortiers contenus dans des solutions de Na ₂ SO ₄ de 3 g/L, 10 g/L et 30 g/L (Yu et al., 2013). | 51 |
| Figure 1-19 : Pourcentage d'expansion des mortiers immergés dans une eau pure, dans une solution de sulfate de sodium sans régulation du pH et dans 0,35 mol/L de sulfate de sodium à pH contrôlé de 6, 10 et 11,5 (Brown, 1981)..... | 52 |

| | |
|--|-----|
| Figure 1-20 : Morphologie des C-S-H après une attaque sulfatique à pH 10 (a), 11 (b), 12 (c) et 13,5 (d) (Liu et al., 2021). | 53 |
| Figure 1-21 : Profils de pénétration des ions chlorures dans les échantillons de briques chimiquement inertes après immersion pendant 10h dans une solution contenant du chlorure (Ismail et al., 2004). | 54 |
| Figure 1-22 : Profils de pénétration des ions chlorures obtenus pour des mortiers âgés de 28 jours et de 2 ans (Ismail et al., 2008). | 55 |
| Figure 1-23 : Profils de pénétration des ions chlorures dans les fissures fines de mortiers à 28 jours et 2 ans (Ismail et al., 2008). | 55 |
| Figure 1-24 : Résultats de la simulation chemo-mécanique de la RSE utilisant le modèle de zones cohésives simulant le faciès de rupture à différentes étapes (Socié, 2019). | 65 |
| Figure 2-1 : Schéma d'une pâte de ciment enrésinée permettant de forcer une diffusion unidirectionnelle dans l'échantillon. | 73 |
| Figure 2-2 : Banc d'essai de pré-fissuration selon la méthode du cœur expansif réalisé via une presse mécanique de 300kN. | 73 |
| Figure 2-3 : Schéma du mécanisme du « cœur expansif » de pré-fissuration de la pâte de ciment. | 74 |
| Figure 2-4 : Image de l'éprouvette de pâte de ciment CEM I, E/C 0,5 après fissuration par la méthode du « cœur expansif ». | 74 |
| Figure 2-5 : Image de l'échantillon cylindrique armé après fissuration. | 75 |
| Figure 2-6 : Analyse par microtomographie d'une pâte de ciment CEM I pré-fissurée (a). La pré-fissure est traversante sur toute la hauteur de l'échantillon (b) et la cartographie en (c) montre la valeur de l'ouverture de fissure dans toute la zone analysée. | 75 |
| Figure 2-7 : schéma décrivant les opérations réalisées afin d'obtenir des échantillons pré-fissurés. | 76 |
| Figure 2-8 : Essai en milieu confiné : à gauche, pâte de ciment CEM I pauvre en C ₃ A de dimensions 4x4x1 cm ³ enrésinée. A droite, bac de dégradation des échantillons pauvres en C ₃ A dans une solution de Na ₂ SO ₄ de concentration 30 mmol/L et de volume 8 L. Le même dispositif est utilisé pour les pâtes de ciment riches en C ₃ A. | 77 |
| Figure 2-9 : Essais à volume infini : bac étanche contenant 60 L d'une solution de Na ₂ SO ₄ de concentration 30 mmol/L. Le couvercle a été conçu de manière à injecter de l'azote à l'intérieur afin d'éviter la carbonatation des échantillons. | 78 |
| Figure 2-10 : Spectres du gypse (a) et de l'ettringite (b). | 80 |
| Figure 2-11 : Schéma synthétisant la campagne expérimentale développée dans la thèse. | 83 |
| Figure 2-12 : Schéma du milieu poreux pris en compte par le code XPER (Socié, 2019). | 91 |
| Figure 2-13 : Illustration de la prise en compte des flux normal et tangentiel dans la fissure (Socié et al., 2021b). | 92 |
| Figure 2-14 : Schéma illustrant les étapes de la résolution numérique par HYTEC, XPER et la méthode d'homogénéisation analytique. | 96 |
| Figure 3-1 : Diffractogrammes de rayon X des pâtes de ciment riche et pauvre en C ₃ A saines. Analyses réalisées sur poudre. | 100 |
| Figure 3-2 : (a) Carte élémentaire du Ca ²⁺ (MEB-EDS) et profil minéralogique de la portlandite obtenu par DRX, (c) Carte élémentaire du S et profils de l'ettringite et du gypse obtenus par DRX après 60 jours de dégradation. Résultats des simulations de la décalcification de la pâte de ciment riche en C ₃ A (b) et de la précipitation des produits sulfatés (d) à 60 jours. | 105 |
| Figure 3-3 : Détection de la précipitation de gypse et d'ettringite dans la pâte de ciment riche en C ₃ A dégradée durant 60 jours, à l'aide des spectres donnés dans le chapitre 2 (Figure 2-10). | 106 |
| Figure 3-4 : (a) Carte élémentaire du Ca (MEB-EDS) et profil de la portlandite (DRX) ;(b) Carte élémentaire du S (MEB-EDS) et profils du gypse et de l'ettringite (DRX) en fonction de la profondeur ;(c) détection du gypse et de l'ettringite dans la pâte de ciment pauvre en C ₃ A dégradée durant 60 jours. | 107 |
| Figure 3-5 : Évolution temporelle du front de dissolution de la portlandite et du front de précipitation du gypse en fonction de la profondeur obtenue par DRX et par simulation numérique. Les profils | |

| | |
|--|-----|
| <i>d'intensité DRX sont tracés en utilisant le pic principal de la portlandite (2,62 Å) et du gypse (4,28 Å).</i> | 111 |
| Figure 3-6 : Calcul de l'évolution temporelle des concentrations totales de (a) Ca^{2+} , SO_4^{2-} et (b) K^+ et du pH en fonction de la profondeur dans la solution du réservoir. Le pH est comparé aux valeurs mesurées. | 112 |
| Figure 3-7 : Cartes élémentaires du Ca et S des pâtes de ciment riche et pauvre en C_3A après 15, 60 et 120 jours de dégradation. | 113 |
| Figure 3-8 : (a) Image MEB-EDS, (b) cartes élémentaires du Ca et (c) cartes du module de Young des pâtes de ciment riches en C_3A dégradées durant 15 et 120 jours. | 115 |
| Figure 3-9 : Profils calculés(a,b) des minéraux et de la porosité obtenus à 15 jours considérés pour (c) le calcul du module de Young par homogénéisation. | 117 |
| Figure 3-10 : Photos de la dégradation de la pâte de ciment riche en C_3A après 15, 60 et 120 jours. Vue de profil de l'échantillon dégradé durant 120 jours (a) et de face (b). Des fissures macroscopiques sont visibles sur les échantillons à 60 jours et l'expansion après 120 jours de dégradation s'est produite dans la direction perpendiculaire à la diffusion (vue latérale). | 118 |
| Figure 3-11 : Photos des pâtes de ciment pauvres en C_3A dégradées durant 15, 60 et 120 jours. | 119 |
| Figure 4-1 : Modélisation de la dégradation sulfatique après 30 jours d'une pâte de ciment CEM I de E/C 0,4. L'impact de la variation de la concentration initiale en AFt, AFm et Na_2SO_4 est démontrée par comparaison avec l'état de référence, indiqué en trait plein. | 126 |
| Figure 4-2 : Modélisation de la dégradation sulfatique après 30 jours d'une pâte de ciment CEM I de E/C 0,4. Prise en compte de la porosité variable (trait pointillé), avec une porosité initiale de 0,243, D_e initial = 2.10^{-12} m ² /s, coeff. d'Archie = 3. | 127 |
| Figure 4-3 : Échantillon pré-fissuré dégradé (a). L'échantillon est coupé perpendiculairement à la fissure initiale pour obtenir une section polie comme indiqué en (b). La zone caractérisée expérimentalement est située à une distance suffisamment éloignée de la fissure initiale pour ne pas être impactée par celle-ci. | 131 |
| Figure 4-4. Evolution temporelle des profils d'intensité DRX de la portlandite (2.62 Å), de l'ettringite (3.85 Å) et du gypse (4.28 Å), et profondeur à partir de laquelle le monocarboaluminate (7.57 Å) est détecté. | 132 |
| Figure 4-5. Cartes élémentaires EDS du Ca et de S. L'échelle de la carte élémentaire indique le pourcentage de l'élément dans chaque pixel, de 0% en bleu à 100% en rouge. La diffusion de la solution de Na_2SO_4 est indiquée par des flèches. | 134 |
| Figure 4-6. Images obtenues par microtomographie de la pâte de ciment riche en C_3A (a) et de la pâte de ciment pauvre en C_3A (b) après 6 mois de dégradation, illustrant l'ouverture de la macroporosité. Le graphique de droite (c) montre la superposition de la densité moyenne relative construite à partir des données de microtomographie et des rapports d'intensité Ca/Fe et S/Fe déterminés à partir des cartes EDS. | 135 |
| Figure 4-7 : Modélisation HYTEC à 4 mois montrant les profils des minéraux (fractions volumiques), de la porosité totale, du pH, et des concentrations totales en Ca^{2+} et SO_4^{2-} . Les rapports d'intensité expérimentaux de Ca/Fe et S/Fe (EDS) sont donnés à titre de comparaison. | 136 |
| Figure 4-8 : Modélisation HYTEC à 6 mois montrant les profils des minéraux (fractions volumiques), de la porosité totale, du pH, des concentrations totales de Ca^{2+} et de SO_4^{2-} . Les rapports d'intensité expérimentaux de Ca/Fe et S/Fe (EDS) sont donnés à titre de comparaison. | 137 |
| Figure 4-9 : (a) Cartographie du module de Young dans la pâte de ciment. (b) Evolution du module de Young en fonction de la profondeur obtenue par microindentation combinée aux rapports d'intensité Ca/Fe et S/Fe des analyses MEB-EDS. (c) Comparaison des propriétés élastiques entre les valeurs homogénéisées et les résultats expérimentaux. | 143 |
| Figure 4-10 : Evolution de la précipitation de gypse et de la fissuration en fonction du temps. | 144 |
| Figure 4-11 : (a) Reconstruction de la macroporosité et de la fissuration dans la pâte riche en C_3A à partir d'analyses de microtomographie après 6 mois de dégradation ; (b) extraction des sections de plus faible densité ; (c) zoom sur la section supérieure fissurée. | 145 |

| | |
|--|-----|
| Figure 4-12 : Scan de microtomographie de la pâte pauvre en C ₃ A après 8 mois de dégradation. La surface exposée est sur le côté gauche. | 146 |
| Figure 4-13 : Modélisation HYTEC comparant les fronts de dégradation à 4 mois dus à une attaque de la pâte de ciment riche en C ₃ A par (a) une solution d'eau pure à pH 7 (hydrolyse) et (b) une solution de Na ₂ SO ₄ de 30 mmol/L à pH 7. | 148 |
| Figure 4-14 : Cartes élémentaire du Ca, S, Si, Al et images MEB-EDS issues de la caractérisation des échantillons pauvres en C ₃ A dégradés durant 4 mois en milieu ouvert et confiné. L'échelle de couleur indique l'intensité du signal en %. | 155 |
| Figure 5-1 : Section polie de l'échantillon riche en C ₃ A dégradé durant 15 jours ; cartes élémentaires du Ca et du S et images issues des analyses MEB-EDS effectuées dans la zone pré-fissurée et dans une zone éloignée de la pré-fissure. | 161 |
| Figure 5-2 : Section polie de l'échantillon riche en C ₃ A dégradé durant 4 mois ; cartes élémentaires du Ca, S et images issues des analyses MEB-EDS effectuées dans la zone pré-fissurée. | 163 |
| Figure 5-3 : Section polie de l'échantillon riche en C ₃ A dégradé durant 6 mois ; cartes élémentaires du Ca, S, et images issues des analyses MEB-EDS et carte de distribution du module de Young mesuré par microindentation dans la zone pré-fissurée. | 165 |
| Figure 5-4 : Cartes élémentaires du Ca, S, Al et image MEB-EDS d'une pâte de ciment riche en C ₃ A pré-fissurée et dégradée durant 4 mois dans une solution de Na ₂ SO ₄ . Un minéral riche en S et Ca est détecté dans la pré-fissure. | 167 |
| Figure 5-5 : Identification à partir des spectres EDS des phases contenues dans la pâte de ciment riche en C ₃ A dégradée durant 4 mois. | 168 |
| Figure 5-6 : Détection de l'ettringite et du gypse à l'aide de leurs spectres à partir des analyses MEB-EDS. | 169 |
| Figure 5-7 : Ettringite formée dans la zone dégradée de la pâte de ciment riche en C ₃ A (a) et cristaux d'ettringite formés sur la surface de la fissure (b). Résultats des acquisitions MEB sur fractures fraîches. | 170 |
| Figure 5-8 : Pâte de ciment riche en C ₃ A avant et après 4 mois de dégradation dans la solution de Na ₂ SO ₄ analysée par microtomographie aux rayons X (résolution de 23 μm). | 172 |
| Figure 5-9 : Résultats des analyses par microtomographie aux rayons X effectuées sur une partie de la pâte de ciment riche en C ₃ A dégradée durant 4 mois. La zone dans laquelle le petit échantillon a été extrait est indiquée sur le scan de la pâte de ciment. | 173 |
| Figure 5-10 : Volume 3D de la partie de l'échantillon située à proximité de la pré-fissure, après extraction de la fissuration (a) et de la porosité (b) par analyse d'image. | 174 |
| Figure 5-11 : Photo de la pâte de ciment dégradée durant 6 mois et reconstruction 3D de l'échantillon après sa caractérisation par microtomographie aux rayons X. | 175 |
| Figure 5-12 : Cartes élémentaires du Ca ²⁺ et S issues des analyses MEB-EDS de la zone pré-fissurée des pâtes de ciment pauvre en C ₃ A dégradées durant 15 jours, 2 mois et 6 mois. | 177 |
| Figure 5-13 : Pâtes de ciment pauvres en C ₃ A pré-fissurées dégradées durant 6 et 8 mois (a) et sections polies des échantillons obtenues après une découpe dans leurs épaisseurs (b). | 178 |
| Figure 5-14 : Résultats des simulations HYTEC d'une pâte de ciment riche en C ₃ A soumise à une RSE, selon les hypothèses sur le cortège minéralogique initial. | 181 |
| Figure 5-15 : Comparaison des simulations HYTEC de la RSE réalisées (a) en porosité variable et (b) porosité constante (b). | 182 |
| Figure 5-16 : Résultats des calculs de transport réactif réalisés (a) avec XPER et (b) avec HYTEC. | 183 |
| Figure 5-17 : Cartes élémentaires du Ca et du S de la zone pré-fissurée de la pâte de ciment riche en C ₃ A dégradée durant 15 jours et modélisation XPER de la propagation à 15 jours de la dissolution de la portlandite et de la précipitation de gypse et d'ettringite ; les concentrations sont exprimées en mole par litre de solution. | 186 |
| Figure 5-18 : Résultats de la simulation des dégradations chimique et mécanique d'une pâte de ciment riche en C ₃ A soumise à une attaque sulfatique durant 30 jours. | 189 |

| | |
|---|-----|
| Figure 5-19 : Simulation des dégradations chimique (katoïte, portlandite, gypse, ettringite) et mécanique (module d'Young et contraintes de von Mises) d'une pâte de ciment riche en C ₃ A dégradé durant 96 jours et comparaison avec les résultats expérimentaux d'une pâte de ciment riche en C ₃ A dégradée durant 120 jours. | 191 |
| Figure 5-20 : Evolution temporelle des dégradations chimique (ettringite et gypse) et mécanique (contrainte de von Mises) d'une pâte de ciment riche en C ₃ A pré-fissuré ; pour des soucis de visualisation, la déformation est amplifiée d'un facteur 4. | 193 |
| Figure D-5-21 : Résultats des simulations en double porosité après 15 jours de dégradation. Les profils en trait pointillé indiquent les réactions se produisant dans le gel de C-S-H, tandis que les profils en trait plein se déroulent dans la porosité capillaire. | 221 |
| Figure D-5-22 : Modélisation HYTEC de l'effet de la sorption des sulfates sur les C-S-H sur la RSE à 4 mois au sein de la pâte de ciment riche en C ₃ A..... | 222 |

Introduction générale

1. Durabilité des matériaux cimentaires en stockage géologique de déchets radioactifs

Le projet Cigéo de l'Agence Nationale pour la gestion des Déchets Radioactifs (ANDRA) prévoit d'implanter un stockage profond des déchets radioactifs à proximité du site de Bure, à la limite des départements de la Meuse et de la Haute-Marne, dans la couche géologique du Callovo-Oxfordien (Figure 1). Cette roche argileuse est très peu perméable et possède des propriétés de confinement chimique (sorption par les argiles, potentiel redox réducteur), limitant ainsi l'éventuelle migration des radionucléides vers l'environnement. L'installation, située à 500 mètres de profondeur, est constituée d'alvéoles de stockage reliées entre elles par des galeries.

Deux classes de déchets sont concernées par l'enfouissement géologique profond : les déchets de Haute Activité (HA) et les déchets de Moyenne Activité à Vie Longue (MA-VL) dont les alvéoles de stockage sont illustrées par la Figure 1. Les déchets MA-VL sont conditionnés dans des colis cimentaires, qui sont eux-mêmes disposés dans des conteneurs pour la plupart en béton. Dans ce contexte, l'Institut de Radioprotection et de Sûreté Nucléaire (IRSN) étudie la capacité de ce type de colis de déchets à assurer leur fonction de confinement dans le temps.

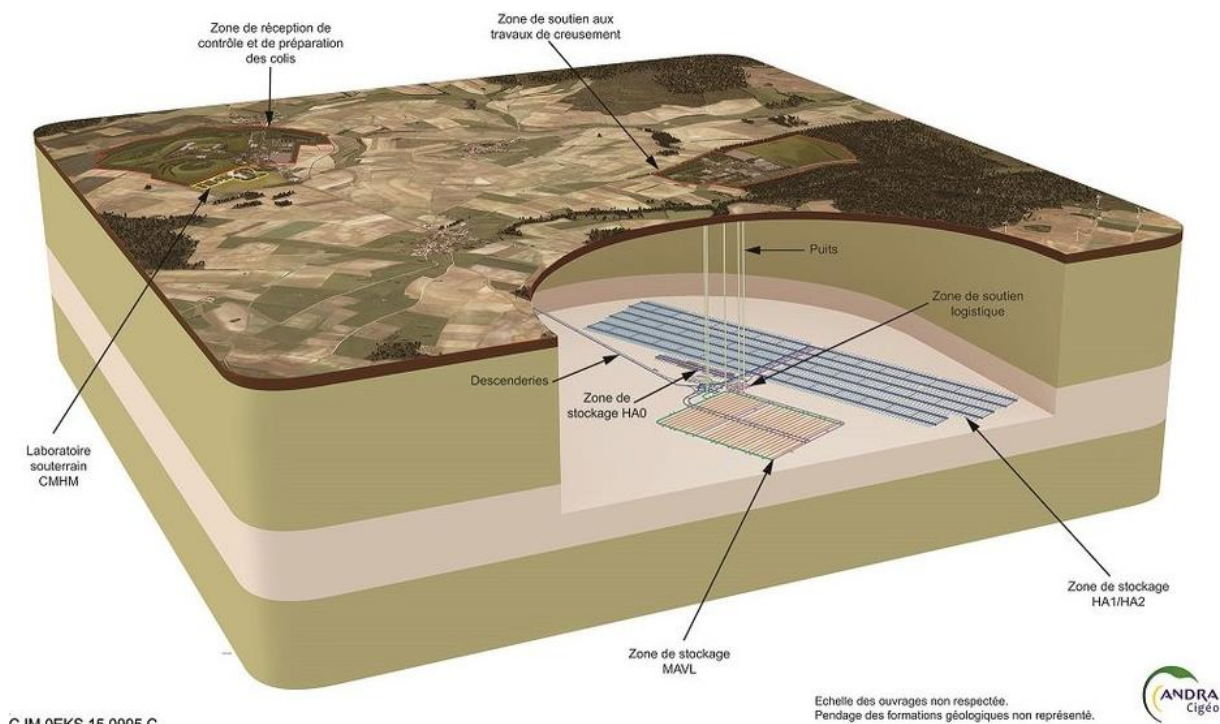


Figure 1 : Projet Cigéo du site de stockage de déchets radioactifs en milieu géologique profond (ANDRA).

Les matériaux cimentaires des colis de stockage contribuent au rôle de première barrière de confinement des radionucléides. Toutefois, ces matériaux peuvent être le siège du développement de la Réaction Sulfatique Externe (RSE), pathologie ayant pour origine la pénétration des sulfates dans le béton, qui peuvent émaner du déchet lui-même ou provenir des eaux souterraines issues des sites géologiques. Leur diffusion au sein du matériau entraîne la précipitation de cristaux d'ettringite et de gypse au sein des pores, conduisant à l'apparition de pressions de gonflement interne et, par conséquent, à l'expansion, la fissuration, l'écaillage et in fine la perte de résistance du matériau cimentaire (Santhanam et al., 2001; Yu et al., 2013; Gu et al., 2019). La fissuration conduit par ailleurs à une accélération du transport diffusif (Socié, 2021) des ions agressifs mais aussi, potentiellement, des radionucléides.

2. Spécificité et complexité de la réaction sulfatique externe – RSE

L'attaque des matériaux cimentaires par les sulfates fait l'objet de préoccupations majeures dans le cadre de la durabilité à long terme des structures cimentaires, dans le cadre du stockage de déchets mais aussi dans bien d'autres contextes d'utilisation des ciments et bétons. Bien que très étudiée, de nombreuses interrogations subsistent concernant le mécanisme de la réaction (Neville, 2004; Feng et al., 2015; Ikumi and Segura, 2019). Le processus conduisant à la dégradation s'effectue généralement en deux étapes (El-Hachem et al., 2012a) : tout d'abord, une faible expansion de l'échantillon se produit, puis une détérioration considérable du matériau a lieu. Cependant, le mécanisme intervenant au cours de la première étape et conduisant à une expansion significative demeure ambigu, étant donné qu'il résulte de l'enchaînement de plusieurs réactions chimiques qui vont interagir entre elles du fait de leurs conséquences sur la microstructure et les propriétés physiques du matériau (Le Bescop and Solet, 2006; Yin et al., 2019).

Il est usuellement considéré que l'ettringite est responsable de l'expansion macroscopique de par son volume molaire significatif et ainsi sa capacité à provoquer un gonflement important et une fissuration du matériau. Or, les causes des mécanismes d'expansion ne font pas consensus au sein de la communauté scientifique en raison d'observations contradictoires, conduisant à un foisonnement de théories décrivant ce phénomène. Toutefois, les deux théories les plus citées à l'heure actuelle sont basées d'une part sur la pression de cristallisation (Flatt and Scherer, 2008; Gu et al., 2022) et d'autre part sur le volume molaire différentiel entre les produits sulfatés (ettringite ou ettringite/gypse) et les réactifs (Clifton and Pommersheim, 1994; Tixier and Mobasher, 2003a). En particulier, une corrélation entre la quantité d'ettringite formée pendant la réaction et le taux d'endommagement a été mise en évidence par la variation de la quantité initiale de C_3A contenue dans le ciment, qui agit comme une source d'aluminium pour la formation d'ettringite. Plus la teneur en C_3A des pâtes de ciment est élevée, plus le taux d'expansion est important (Ouyang et al., 1988; El-Hachem et al., 2012a). Néanmoins, certains essais en laboratoire ont montré que la dégradation RSE pouvait avoir lieu dans le cas de ciment comprenant un taux de C_3A inférieur à 5% (DePuy, 1994; Gonzalez and Irassar, 1997), suggérant que la source d'expansion ne peut se réduire qu'à la formation d'ettringite secondaire.

Dans cette même idée, Gonzales et Irassar (1997) étudient la dégradation sulfatique dans le cas de ciment à faible teneur en C_3A mais possédant des teneurs en C_3S distincts. Ils observent que l'expansion la plus importante a lieu dans un matériau à fort taux de C_3S , dans lequel une formation importante de gypse a été détectée, suite à la plus grande quantité de portlandite formée durant l'hydratation du ciment contenant plus de C_3S (Day and Joshi, 1986). De plus,

certaines études suggèrent que la précipitation de gypse est plus délétère que la précipitation d'ettringite (Nielsen, 1966; Wang, 1994) et devrait également être prise en considération comme facteur de dégradation (Bui, 2016). Cependant, le mécanisme exact du gypse sur l'expansion reste incertain, et les travaux visant à identifier les effets nocifs de la formation de gypse lors d'attaques sulfatiques font encore l'objet de débats.

En outre, pour des solutions de pH inférieur au pH de la solution interstitielle des matériaux cimentaires (pH autour de 12,5 dans les ciments Portland), la lixiviation des phases solides peut se produire. Le lessivage du Ca^{2+} résultant de la dissolution de la portlandite et de la décalcification des C-S-H contribue à l'affaiblissement du matériau (Mehta, 1983; Wang, 1994; Qin et al., 2020). Cependant, la contribution de la précipitation des produits expansifs par rapport à l'hydrolyse sur l'altération du matériau est difficile à estimer, puisque ces réactions se déroulent simultanément et peuvent s'influencer mutuellement.

En ce sens, le pH de la solution joue un rôle majeur lors des attaques de sulfates en contrôlant l'effet de la lixiviation et la solubilité des phases. De nombreux essais de laboratoire sont réalisés en contrôlant le pH (Planel et al., 2006; El-Hachem et al., 2012b; Ragoug et al., 2019) dans la gamme des pH neutres (pH 7 - 8). Toutefois, il ne s'agit pas d'une représentation valide des conditions réelles de stockage en couche argileuse étant donné que le pH de la solution d'attaque varie rapidement de neutre à des valeurs nettement plus basiques en raison de la diffusion de panache alcalin des colis cimentaires dans leur environnement immédiat. Par ailleurs, de fortes concentrations en sulfates (par exemple de 0,15 à 0,70 mol/L) sont couramment utilisées pour accélérer la dégradation du ciment (Schmidt et al., 2009; Yu et al., 2013; Ragoug et al., 2019). Cependant, ces essais ne peuvent pas être extrapolés à des conditions réalistes, étant donné que la concentration sulfatique des eaux souterraines de la plupart des sites de stockage géologique ne dépasse pas 30 mmol/L (Gaucher et al., 2009; Tremosa et al., 2012; Wersin et al., 2022). De plus, ces fortes teneurs conduisent à une destruction rapide et complète de la matrice cimentaire qui rend plus compliqué la caractérisation détaillée des fronts de dégradation.

En outre, ces eaux souterraines contiennent des espèces ioniques qui peuvent conduire à d'autres réactions conjointement à la RSE ou influencer celle-ci ; à titre d'exemple, dans l'eau du Callovo-Oxfordien, la concentration de magnésium est estimée à 5,4 mmol/L (Gaucher et al., 2009). Le Mg^{2+} , en s'attaquant aux C-S-H, peut générer des M-S-H qui n'ont pas de propriétés cohésives, diminuant la résistance mécanique du matériau (Neville, 2004). À l'inverse, les chlorures qui sont présents à hauteur de 41 mmol/L dans la solution porale, semblent avoir pour effet la diminution de l'expansion causée par l'attaque sulfatique ; en effet, en présence d'hydroxyde de calcium, les ions Cl^- peuvent réagir avec l'aluminate de calcium pour former des chloroaluminates mono et tricalcique, empêchant ainsi la formation d'ettringite (Zhang et al., 2013).

Un troisième point essentiel est que les fissures présentes au sein du matériau représentent des chemins préférentiels pour la diffusion ionique et la pénétration d'agents agressifs. Ce réseau de fissure peut être créé par des processus physiques et chimiques externes (i.e. des sollicitations mécaniques) ou internes (i.e. une expansion interne due à des phénomènes chimiques ou de gonflement thermique). De ce fait, la fissuration accélère le processus de transport des ions, amplifiant la cinétique des réactions chimiques et l'expansion du matériau. La précipitation minérale au sein de la fissure peut entraîner à son tour la propagation de la fissure. Toutefois, les études portant sur la rétroaction de la fissuration sur les dégradations sont rares.

3. Objectifs et modalités de la thèse

Ainsi, la maîtrise de la dégradation sulfatique requiert une connaissance précise des relations existantes entre la diffusion ionique, les réactions chimiques, l'expansion et la fissuration induite, ce qui amène aux verrous scientifiques ci-après (détaillés au chapitre 1) :

- Quels sont les phénomènes chimiques et mécaniques à l'origine de l'expansion ?
- Notamment, quel est l'impact de la formation de gypse sur la dégradation du matériau ?
- Quelle est la contribution de la lixiviation par décalcification sur la perte de résistance du matériau et en quoi influence-t-elle l'expansion ?
- Quel est l'effet de la fissuration initiale ou induite par la RSE sur son développement ?

L'objectif de cette thèse est de fournir des données pour une meilleure compréhension phénoménologique de la RSE en développant des essais de dégradation de pâtes de ciment CEM I couplés à leur modélisation numérique. La campagne expérimentale consiste en l'immersion de pâtes de ciment dans une solution de Na_2SO_4 à faible concentration (30 mmol/L). Notre étude se focalise uniquement sur l'action des sulfates ; pour cette raison, l'impact des autres espèces ioniques pouvant être présentes dans les eaux souterraines n'est pas considéré. Une pâte riche en C_3A et une pâte pauvre en C_3A sont utilisées pour promouvoir la formation d'ettringite ou de gypse, respectivement. Certains échantillons sont pré-fissurés afin d'étudier l'impact de la fissuration sur la dégradation. Une caractérisation expérimentale multi-technique de ces échantillons est un point fort de la thèse. La simulation de la dégradation chimique est effectuée avec le code HYTEC (Van Der Lee et al., 2003) en support des discussions des résultats expérimentaux mais aussi pour l'estimation de la variation des propriétés mécaniques par un schéma d'homogénéisation de Mori-Tanaka (1973). Les simulations chemo-mécaniques sont effectuées avec le code XPER (Perales et al., 2010) afin de modéliser le gonflement du matériau cimentaire et l'impact de la pré-fissure sur les dégradations chimique et mécanique.

Ce manuscrit débute par l'établissement d'un état de l'art. En particulier, les caractéristiques de la pâte de ciment pouvant conditionner son comportement face aux agressions extérieures sont présentées. Les mécanismes généraux des réactions de lixiviation et de la RSE sont détaillés, puis les points relatifs à la RSE qui demeurent inexplicables ou ne faisant pas consensus sont explicités. Enfin, les démarches expérimentales et numériques mises en œuvre par la communauté scientifique pour améliorer la compréhension des phénomènes sont exposées.

Le second chapitre s'attache à décrire les dispositifs expérimentaux employés dans le cadre des essais de dégradation, les méthodes de caractérisation et les outils de simulation numérique.

Le troisième chapitre se focalise sur l'étude de la dégradation sulfatique en milieu confiné, le but étant d'une part d'évaluer le comportement du matériau dans une solution à pH basique (environ 12), à faible concentration en sulfate et sans renouvellement, conditions plus représentatives du stockage en milieu argileux, et d'autre part, de limiter la décalcification du matériau afin de mieux appréhender l'effet de la précipitation de gypse et d'ettringite sur l'altération de l'échantillon.

Le quatrième chapitre a pour objectif de décrire les mécanismes réactionnels en milieu sulfatique ouvert, c'est-à-dire dans des conditions limitant la variation de la chimie de la solution externe et à pH régulé. La comparaison avec les résultats des études en milieu confiné

INTRODUCTION GÉNÉRALE

permet notamment de statuer sur l'effet du pH de la solution et de la décalcification sur la dégradation.

Enfin, le cinquième chapitre traite de la propagation de la RSE en milieu ouvert et fissuré. L'objectif est de mettre en exergue l'influence de la pré-fissure sur la propagation des fronts de dégradation chimique, résultant en une accélération de la fissuration et de la détérioration du matériau.

Le document se conclut par les perspectives envisagées dans la suite de cette thèse.

Chapitre 1 – Etat de l'art sur les caractéristiques de la pâte de ciment, les dégradations subies et la modélisation de la réaction sulfatique externe

Ce chapitre détaille l'état des connaissances actuelles quant aux éléments importants contribuant lors d'une RSE et pouvant influencer son développement. L'objectif est de saisir les enjeux ayant motivé ce travail de thèse en dévoilant les incertitudes qui perdurent vis-à-vis du déroulement de la réaction.

Une description des caractéristiques de la pâte de ciment est fournie permettant de comprendre son comportement face aux attaques qu'elle peut subir. Les principales dégradations sont présentées de manière générale, puis les phénomènes intervenant lors d'une attaque sulfatique externe sont expliqués. Les processus généralement admis au sein de la communauté scientifique sont détaillés ainsi que les points d'ombre qui subsistent concernant les mécanismes mis en jeu.

Enfin, les moyens mis en œuvre par les scientifiques pour mieux appréhender cette réaction sont révélés ; ceux-ci agissent soit par le biais de campagnes expérimentales, soit par le développement de modélisations chemo-mécaniques dans l'optique de prédire le comportement des matériaux cimentaires subissant de telles attaques.

I. La pâte de ciment hydratée

I.1. Le ciment Portland

Le ciment Portland CEM I est le ciment le plus couramment utilisé en génie civil (Taylor, 1997). Il est composé de 95% de clinker et de 5% de gypse, ce dernier jouant le rôle de régulateur de prise.

I.1.1. Composition du clinker

Le clinker est une poudre obtenue par cuisson à 1450°C d'un mélange de calcaire (80%) et d'argile (20%). Il est constitué de silicates de calcium, d'aluminates et d'aluminoferrites de calcium dans les proportions indiquées dans le Tableau 1-1.

Tableau 1-1 : Composition minéralogique moyenne typique d'un clinker de ciment Portland (Taylor, 1997).

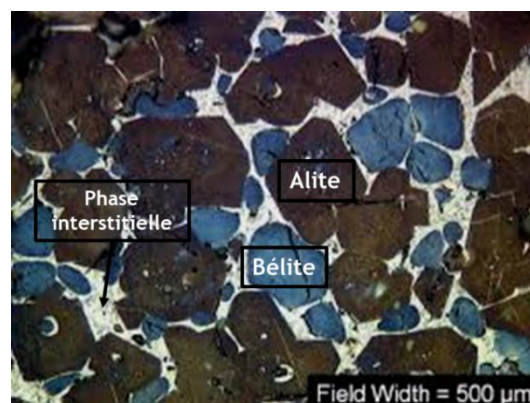
| Constituant | Notation cimentaire | Formule brute | % massique des différentes phases |
|------------------------------|---------------------|---|-----------------------------------|
| Silicate tricalcique (alite) | C ₃ S | Ca ₃ SiO ₅ | 60 à 65 |
| Silicate bicalcique (bélite) | C ₂ S | Ca ₂ SiO ₄ | 10 à 20 |
| Aluminate tricalcique | C ₃ A | Ca ₃ Al ₂ O ₆ | 8 à 12 |
| Aluminoferrite tétracalcique | C ₄ AF | Ca ₄ Al ₂ O ₁₀ Fe ₂ | 8 à 10 |

La notation cimentaire est une nomenclature qui utilise l'initiale des oxydes à la place des symboles chimiques usuels (Tableau 1-2).

Tableau 1-2 : Notation cimentaire associée aux oxydes.

| Notation cimentaire | C | S | A | F | H |
|---------------------|-----|------------------|--------------------------------|--------------------------------|------------------|
| Oxyde | CaO | SiO ₂ | Al ₂ O ₃ | Fe ₂ O ₃ | H ₂ O |

Le silicate tricalcique (C₃S), phase principale du clinker, se présente sous forme de cristaux polygonaux de 20 à 50 µm de diamètre alors que les cristaux du silicate bicalcique (C₂S) sont arrondis. Le C₃S et le C₂S sont liés entre eux par une phase interstitielle composée d'aluminate tricalcique C₃A et d'aluminoferrite tétracalcique C₄AF, qui présentent des cristaux plus ou moins enchevêtrés (Figure 1-1). Le silicate tricalcique et le silicate bicalcique sont respectivement nommés alite et bélite, étant donné qu'ils ne se trouvent pas sous forme pure dans le clinker.

**Figure 1-1** : Image au microscope électronique à balayage du clinker de ciment Portland (Stutzman, 2012).

I.1.2. Les différents types de ciment

Pour limiter l'émission de CO₂ dans l'atmosphère pendant la fabrication du ciment et/ou obtenir des propriétés de plus haute performance, une partie du clinker peut être remplacée par des composés minéraux tels que les fillers calcaires, des ajouts pouzzolaniques (fumées de silice, cendres volantes, schistes calcinés) ou des ajouts potentiellement hydrauliques (laitiers de haut-fourneau) (Nonat, 2008). On peut ainsi obtenir cinq types de ciments distincts, du CEM I au CEM V, suivant la proportion de clinker et la nature des ajouts (Tableau 1-3).

Tableau 1-3 : Illustration de différents types de ciments suivant la norme EN 197-1.

| Type | Dénomination | Proportion de clinker | Nature des ajouts (un ou plusieurs simultanément) |
|----------------|------------------------------------|-----------------------|---|
| CEM I | Ciment Portland | 95 à 100 % | aucun |
| CEM II | Ciment Portland composé | 65 à 94 % | laitier de haut-fourneau fumée de silice pouzzolanes cendres volantes schiste calciné calcaire |
| CEM III | Ciment de haut fourneau | 5 à 35 % | laitier de haut-fourneau |
| CEM IV | Ciment pouzzolanique | 45 à 89 % | fumée de silice pouzzolanes cendres volantes |
| CEM V | Ciment aux laitiers et aux cendres | 20 à 64 % | laitier de haut-fourneau pouzzolanes cendres volantes |

Ces minéraux sont plus ou moins réactifs et, pour certains, améliorent les performances mécaniques ainsi que les propriétés de transport du matériau.

Le travail de cette thèse est focalisé sur les ciments de type CEM I (100% Portland). Les différents types de ciments CEM I se distinguent les uns des autres par le pourcentage massique des différents constituants du clinker ainsi que la quantité de gypse et de fillers calcaires qu'ils contiennent. Les ciments CEM I 52,5 N (28 jours) ou R (2 jours) permettent d'obtenir des résistances mécaniques à la compression très élevées à moyen et court terme, respectivement. Il est à noter que le ciment CEM I 52.5 est souvent utilisé pour l'étude des attaques sulfatiques (Yu et al., 2013, Soive et al., 2016, Ragoug et al., 2019). Suivant leur composition, ils y seront plus ou moins résistants, comme il sera explicité par la suite.

I.2. La réaction d'hydratation

L'hydratation désigne l'ensemble des réactions chimiques intervenant dès le mélange du ciment avec l'eau afin d'aboutir à la formation d'une pâte de ciment durcie. L'hydratation de chaque

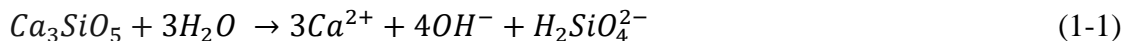
phase du clinker va conduire à la formation des hydrates de la pâte selon différentes réactions de dissolution et de précipitation des espèces chimiques.

1.2.1. Hydratation des phases anhydres du clinker

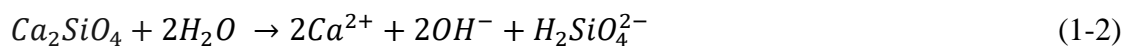
Hydratation des silicates de calcium

L'hydratation du C₃S et du C₂S, qui correspondent aux phases anhydres principales du clinker, sont à l'origine de la cohésion du matériau cimentaire. Ces phases se dissolvent dès les premières minutes selon les réactions :

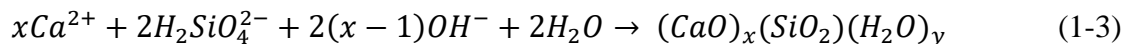
- →Dissolution du C₃S :



- → Dissolution du C₂S :



La dissolution du C₃S conduit à la sursaturation de la solution par rapport à l'hydrosilicate de calcium, noté C-S-H en notation cimentaire, qui précipite selon la réaction :

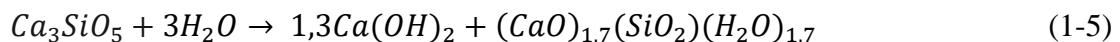


où x désigne la stœchiométrie du C-S-H définie par le rapport calcium/silicium (Ca/Si) et pouvant varier entre 1 et 2 (en moyenne de 1,7) dans une pâte de ciment Portland (Taylor, 1997) et y désigne la quantité d'eau ajoutée.

La précipitation des C-S-H consomme moins d'ions Ca²⁺ et OH⁻ que la quantité libérée par la dissolution du silicate tricalcique, la solution devient donc sursaturée entraînant la précipitation de la portlandite par la réaction :

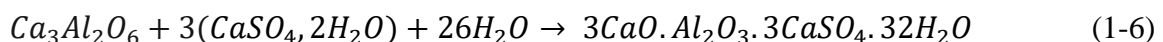


In fine, l'hydratation des silicates de calcium conduit à la formation des C-S-H et de la portlandite et est souvent résumée par l'équation bilan ci-après dans le cas du silicate tricalcique :

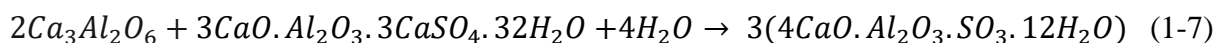


Hydratation des aluminates de calcium

Afin d'éviter un durcissement trop rapide de la pâte de ciment qui, le cas échéant, bloquerait la réaction d'hydratation, il convient d'ajouter du gypse (CaSO₄.2H₂O) au clinker. Dans ces conditions, la dissolution du C₃A (et dans une moindre mesure du C₄AF) aboutit à la formation d'ettringite (3CaO.Al₂O₃.3CaSO₄.32H₂O) tant que la concentration en sulfate de la solution est suffisante :



Une fois le sulfate épuisé, les monosulfoaluminates (4CaO.Al₂O₃.SO₃.12H₂O) précipitent à partir de la dissolution de l'ettringite :



I.2.2. Facteurs impactant la microstructure finale

Rapport E/C

De manière générale, l'hydratation du ciment n'est pas un processus complet : à l'issue de la prise, il demeure systématiquement des grains de clinker anhydre non dissous. Le premier facteur contrôlant l'hydratation est le rapport massique eau sur ciment (noté E/C). Pour une quantité de ciment donnée, plus le E/C est élevé (volume d'eau en présence plus important), plus le volume apparent de pâte obtenue est élevé. Toutefois, la quantité finale d'hydrates, et donc son volume, demeure constante : ainsi la porosité de la pâte de ciment est directement liée au rapport E/C. Une augmentation du rapport E/C conduit à une porosité plus importante et, par conséquent, à une augmentation de la diffusivité (Goto and Roy, 1981 ; Kim et al., 2014) et une diminution des propriétés mécaniques du matériau (Nguyen-Sy et al., 2020).

Influence des additions minérales

Les additions minérales densifient la microstructure de la matrice cimentaire et améliorent sa résistance aux agressions extérieures en réduisant notamment sa porosité et sa diffusivité (Béjaoui et al., 2006). Les pâtes de ciment composées présentent des meilleures performances face aux attaques comparées aux pâtes de ciment sans ajout, toutefois cette différence n'est visible qu'après plusieurs mois de cure étant donné les différences de cinétique des réactions d'hydratation (Ramezani pour et Malhotra, 1995 ; Ampadu et al., 1999). Par ailleurs, les différents types d'adjuvant impactent également la réponse du matériau aux pathologies telles que la réaction sulfatique externe (Lee et al., 2005 ; Song et al., 2010).

Influence de la température

L'augmentation de la température a un impact notable sur le processus d'hydratation et les propriétés mécaniques du système. La température accélère la cinétique des réactions chimiques et modifie les fractions volumiques des phases obtenues (Taylor, 1997). Ces modifications conduisent à une augmentation de la résistance au jeune âge mais à une diminution de la résistance à long terme (Verbeck, 1968 ; Kim et al., 2002). Par ailleurs, l'augmentation de la température (entre 60°C et 70°C) au jeune âge peut conduire à la dissolution de l'ettringite et à l'apparition plus tard de la réaction sulfatique interne, pathologie entraînant le gonflement et la fissuration du béton (Scrivener et al., 1999 ; Barbarulo, 2002 ; Brunetaud et al., 2008).

I.3. Composition minéralogique et chimique

La pâte de ciment durcie obtenue à l'issue du processus d'hydratation est un milieu poreux constitué de phases solides hydratées et de pores remplis d'une solution interstitielle. Ses propriétés physico-chimiques sont conditionnées par la nature des phases en présence et des caractéristiques de sa structure poreuse ; elles sont importantes dans la mesure où elles définissent sa capacité d'échange avec le milieu extérieur. En effet, la durabilité du matériau est liée en grande partie à son aptitude à résister à la pénétration d'éléments extérieurs dans le réseau poral.

1.3.1. Les phases hydrates

C-S-H

Les *silicates de calcium hydraté* $((CaO)_x(SiO_2)(H_2O)_y$ ou C-S-H) constituent la principale phase de la pâte de ciment durcie et lui confèrent la majeure partie de sa résistance mécanique. Il s'agit de particules nanométriques dont la dimension unitaire est $60 \times 30 \times 5 \text{ nm}^3$ (Nonat, 2008). Leur structure cristalline est très fine et est organisée en feuillets agrégés les uns aux autres, chaque feuillet étant composé d'un double plan d'ions calcium coordonnés de part et d'autre par les oxygènes situés aux sommets des tétraèdres de silicates (Nonat, 2008). Ils sont souvent appelés gel de C-S-H, se référant à des composés amorphes, au vu de leur faible degré de cristallisation (Figure 1-2).

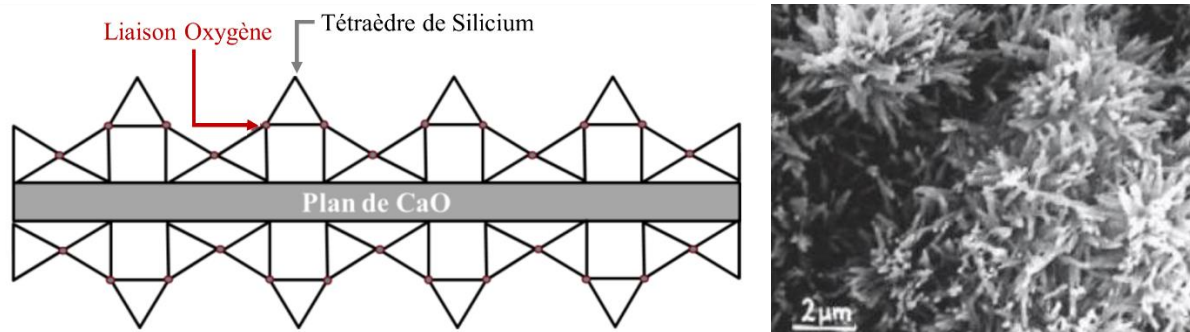


Figure 1-2 : A gauche, schéma de la structure en feuillet des C-S-H (Nonat, 2008). A droite, image au microscope électronique à balayage du gel de C-S-H (Regourd et Hornain, 1975).

Les C-S-H constituent une phase peu soluble et une des plus stables de la pâte de ciment. Toutefois, cette solubilité augmente lorsque la concentration en hydroxyde de calcium de la solution interstitielle diminue et lorsque le pH devient inférieur à 10. Ils se dissolvent alors au profit de la silice dont la solubilité diminue. Ils jouent un rôle important dans la diffusion en raison de la forte porosité et de la densité de charge électrique importante présente sur leurs surfaces. Ceci induit une forte interaction avec les espèces ioniques en solution et est à l'origine des propriétés de cohésion du ciment. La capacité de sorption des C-S-H est responsable de la formation de certaines phases solides tels que les C-(A)-S-H composés de C-S-H ayant sorbé des ions Al^{3+} et représentant une autre source d'ions calcium et aluminium. Ces hydrates, qui peuvent également avoir pour origine la substitution des aluminates aux silicates dans la structures des C-S-H (Pardal et al., 2009), sont particulièrement présents dans les matériaux à base de ciments CEM III et CEM V et leurs réactivités vis-à-vis des sulfates est encore étudiée (Boudache, 2019).

Trois phases de C-S-H sont distinguées en fonction de leurs rapports Ca/Si :

- les C-S-H- α correspondant à $0,66 < Ca/Si < 1$,
- les C-S-H- β correspondant à $1 < Ca/Si < 1,5$,
- les C-S-H- γ correspondant à $1,5 < Ca/Si < 2$.

Le C-S-H- γ est le principal C-S-H rencontré dans un ciment CEM I (Nonat, 2008).

Les C-S-H existent également sous deux formes morphologiques, les C-S-H externes (outer products) qui apparaissent à la surface des grains anhydres dans les pores de la pâte et les C-S-

H internes (inner products) occupant l'espace laissé par les dissolutions du C_3S ou du C_2S . En raison du peu de place libérée par la dissolution de ces anhydres, la morphologie des C-S-H internes est plus compacte. Ces deux familles de C-S-H, appelés basse densité et haute densité (Jennings et Tennis, 1994), se différencient par leurs porosités, et par conséquent, par leurs propriétés mécaniques et diffusives (Constantinides et Ulm, 2004).

Portlandite

L'hydroxyde de calcium ($Ca(OH)_2$ ou CH) minéralisé ou portlandite est la deuxième phase la plus prépondérante de la pâte de ciment CEM I hydratée. Il s'agit aussi de la plus soluble avec une solubilité dans l'eau de l'ordre de 22 mmol/L à 25°C (Nonat, 2008). Sa présence dans la pâte de ciment permet de contrôler la valeur du pH de la solution interstitielle par des processus de précipitation/dissolution. Elle cristallise sous forme hexagonale (Figure 1-3). Sa structure est organisée en feuillets d'hydroxydes composés de plans d'ions calcium de part et d'autre desquels s'organisent des ions hydroxydes.

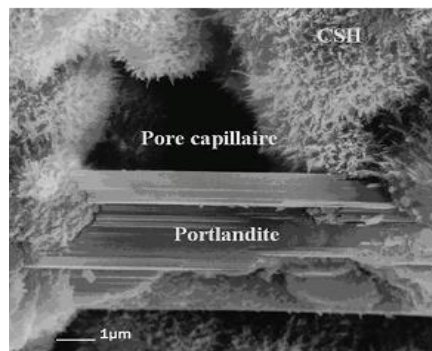


Figure 1-3 : Image au microscope électronique à balayage de la portlandite, d'un pore capillaire et de C-S-H se formant à la surface de grains d'alite (Regourd, 1975).

Ettringite

Le trisulfoaluminate de calcium hydraté de formule chimique $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 3CaSO_4 \cdot 32H_2O / C_6A\bar{S}_3H_{32}$, appelé ettringite, est composé de sulfate, de calcium et d'aluminium. Sa structure cristalline s'organise en colonnes hexagonales en forme d'aiguilles (Figure 1-4). Le taux de formation et la forme des cristaux de l'ettringite dépendent de la concentration en calcium. En effet, si la solution présente un excès en sulfates et en hydroxydes de calcium, l'ettringite précipite sous forme de très petits cristaux (allant du nm au μm) ayant des propriétés expansives (Planel, 2002). L'ettringite est souvent associée à l'acronyme *AFt* dans la littérature.

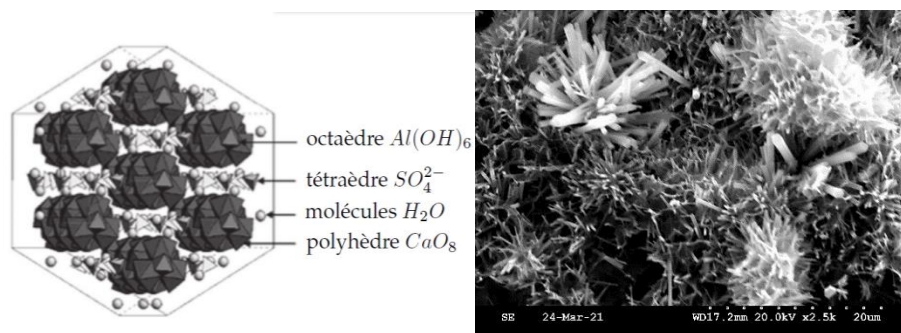


Figure 1-4 : A gauche, structure cristalline de l'ettringite. A droite, aiguilles d'ettringite formées lors des essais de dégradation effectués dans le cadre de cette thèse, observées au MEB.

Le caractère expansif ou non dépend de l'instant de la formation de l'ettringite dans la pâte de ciment durcie et peut être associé à des désordres d'ordre mécanique :

- l'ettringite primaire se forme lors de l'hydratation du ciment et ne provoque pas d'expansion macroscopique ;
- l'ettringite secondaire précipite dans la matrice cimentaire durcie et engendre une expansion macroscopique dû à la pression de gonflement à l'échelle locale induite par sa formation ; à titre d'exemple, la formation différée d'ettringite (Delayed Ettringite Formation) se produit suite à la dissolution de l'ettringite primaire lorsque le matériau est exposé à une température élevée au jeune âge. Ultérieurement, suite à un apport d'eau externe, les ions sulfates initialement sorbés par les C-S-H vont se retrouver en solution et permettre la précipitation d'ettringite à température ambiante. Dans ces conditions, on fait référence à la pathologie nommée réaction sulfatique interne (RSI) qui est responsable de l'expansion macroscopique du béton.

La gamme de pH dans laquelle l'ettringite est stable est comprise entre 10,4 et 12,5 à 25°C (Damidot et Glasser, 1993). Par conséquent, ce minéral se trouvera sous forme dissoute dans les eaux naturelles avec un pH inférieur à 10.

Monosulfoaluminate de calcium hydraté

Cette phase a pour formule $(4CaO.Al_2O_3.SO_3.12H_2O/C_4A\bar{S}H_{12})$ et présente une structure hexagonale stratifiée dérivée de celle de la portlandite. Il s'agit d'une phase AFm. Cette abréviation provient de l'écriture cimentaire et signifie $Al_2O_3-Fe_2O_3$ -mono, étant donné que pour une mole d'oxyde Al_2O_3 ou Fe_2O_3 substituant deux moles de CaO , il faut une mole d'anions divalents écrits en notation cimentaire C_3A , CX (Nonat, 2008). A titre de comparaison, l'ettringite est la phase principale d'une famille notée AFt pour $Al_2O_3-Fe_2O_3$ -tri, possédant trois groupements CX par groupement C_3A . La structure du monosulfoaluminate varie significativement de celle de l'ettringite. Elle n'est pas directement expansive mais peut intervenir lors des RSE en fournissant les sulfates et les aluminates nécessaires à la précipitation d'ettringite secondaire.

Monocarboaluminate de calcium hydraté

Le monocarboaluminate $(3CaO.Al_2O_3.CaCO_3.11H_2O/C_4A\bar{C}H_{11})$ constitue un des hydrates les plus stables de la famille des AFm et se forme dans les ciments contenant des ajouts calcaires ou à partir des carbonates dissous dans la solution porale au contact du CO_2 présent dans l'air

(Nonat, 2008) (Figure 1-5). Sa structure cristalline a été déterminée pour la première fois par Fisher et Kuzel (Fischer et Kuzel, 1982) et a été complétée par François et al. (François et al., 1998) indiquant qu'une des différences par rapport aux autres phases AFm est qu'un atome d'oxygène du CO_3^{2-} occupe le 7^e site de coordination d'un des quatre atomes contenus dans la couche principale. De plus, chaque atome d'oxygène des groupes carbonates contribue à la formation de liaisons hydrogènes relativement fortes avec les molécules d'eau, assurant une forte cohésion entre la couche intercalaire et la couche principale, pouvant expliquer la stabilité de cette phase (Baquerizo et al., 2015).

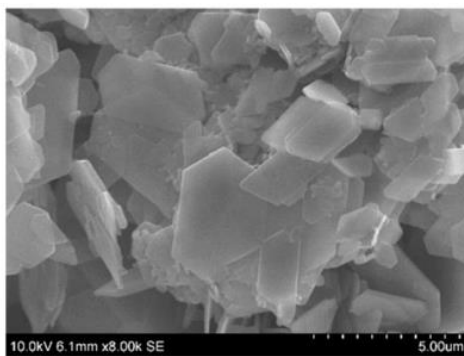


Figure 1-5 : Images MEB des cristaux de monocarboaluminate (Baquerizo et al., 2015).

Hémicarboaluminate

L'hémicarboaluminate, de formule $\text{Ca}_4\text{Al}_2(\text{CO}_3)_{0.5}(\text{OH})_{13} \cdot 5.5\text{H}_2\text{O}$ est une phase AFm similaire au monocarboaluminate, dans laquelle la moitié d'un groupe (0.5CO_3^{2-}) a été remplacée par un groupe (OH-). Les conditions d'existence de cette phase semblent être confuses dans la littérature (Glasser et al. 1999) ; Damidot et al. (1994) ont estimé les relations entre les phases du système CaO-Al₂O₃-CaCO₃-H₂O et ont constaté que l'hémicarboaluminate n'était stable que dans une gamme d'activité limitée du carbonate à 25°C. Au contraire, l'hémicarboaluminate devient instable lorsque la calcite est en excès.

Hydrogrenat

L'hydrogrenat, de formule $(\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{OH})_{12}/\text{C}_3\text{AH}_6)$ est la forme la moins soluble des aluminates de calcium hydratés et est rarement présente dans les pâtes de ciment Portland hydratés (Nonat, 2008). Sa structure cristalline cubique est proche de celle du grenat dans laquelle chaque tétraèdre de silicate est remplacé par quatre ions hydroxydes qui occupent la position des oxygènes des sommets du tétraèdre. L'hydrogrenat est rarement présent dans les ciments Portland hydratés à des températures normales.

Des hydrates métastables tels que C_4AH_{13} ou C_4AH_{19} peuvent être détectés dans les pâtes de ciment Portland. Cependant, ces phases ont une existence limitée : elles ne se forment pas si le rapport molaire $\text{SO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ solide initial est supérieur à 0,5 et ne sont pas stables en présence de monocarboaluminate (Matshei et al. 2007). La Figure 1-6 illustre les domaines de stabilité des hydrates en fonction des rapport $\text{SO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ et $\text{CO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ du système.

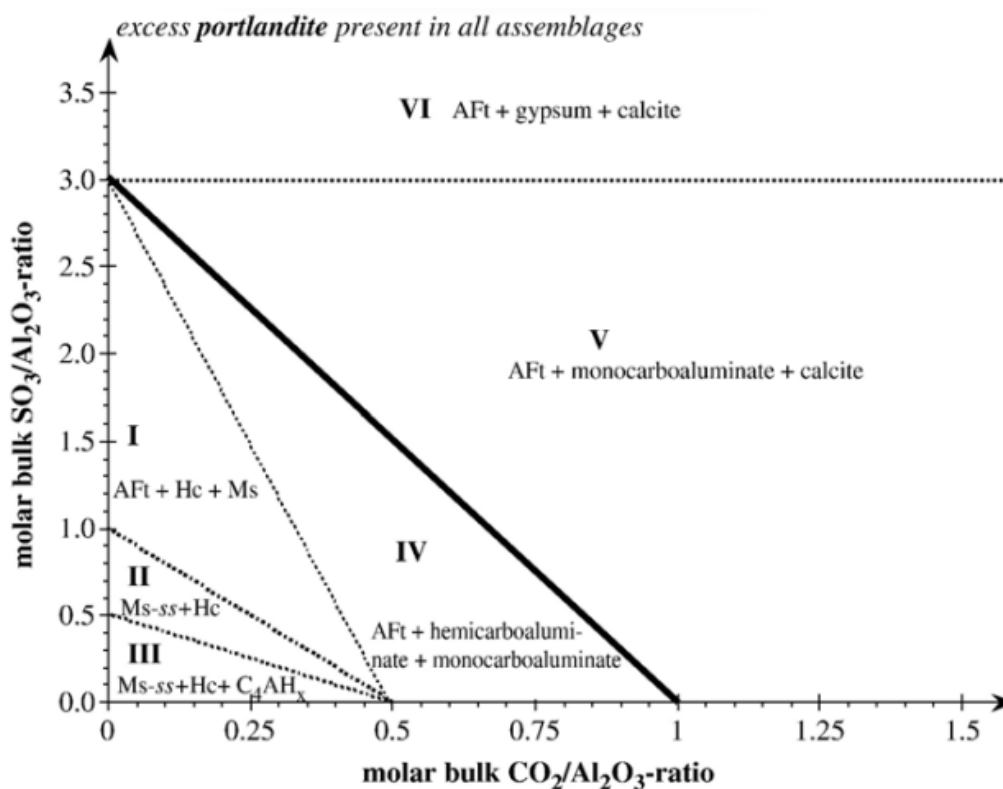


Figure 1-6 : Assemblages de phases calculés d'un mélange hydraté composé de C₃A, portlandite et de différents rapports initiaux de sulfate (SO₃/Al₂O₃) et de carbonate (CO₂/Al₂O₃) à 25°C (Matshei et al., 2007). (Légende : Hc : hémicarboaluminate, Ms : monosulfoaluminate, Ms-ss (monosulfoaluminate type solide solution).

D'autres phases sont susceptibles de se former lors de l'hydratation du ciment, bien que minoritaires, telles que l'hydroxyde de magnésium ou brucite, de formule Mg(OH)₂, observé en présence de magnésium, ou l'hydrotalcite, autre composé magnésien.

1.3.2. La solution interstitielle

La solution interstitielle est contenue dans les pores de la pâte de ciment. L'eau est présente sous de multiples formes dans la pâte de ciment qui peuvent être définies comme suit (Baroghel-Bouny, 1994) :

- L'eau chimiquement liée qui participe à la réaction d'hydratation et qui est combinée avec d'autres composants dans les hydrates ;
- L'eau adsorbée en couches moléculaires sur la surface solide des pores sous l'action des forces intermoléculaires de Van Der Waals et des forces électrostatiques ;
- L'eau capillaire qui est constituée de la phase condensée remplissant par condensation capillaire le volume poreux au-delà de la couche adsorbée et séparée de la phase gazeuse par des ménisques ;
- L'eau libre qui se trouve principalement dans les pores capillaires et les macropores et qui n'est pas sous le champ d'influence des forces superficielles. Elle représente un cas particulier de l'eau capillaire.

La solution interstitielle est à l'équilibre avec les différents hydrates constituant la pâte de ciment. Elle a une influence sur l'équilibre thermodynamique du matériau mais aussi sur la pénétration des éléments extérieurs. Dauzères et al. (2010, 2014) ont mesuré le pH de la solution interstitielle d'une pâte de ciment CEM I après 3 mois d'hydratation à température ambiante et ont analysé sa composition chimique par chromatographie ionique (Tableau 1-4) :

Tableau 1-4 : Composition chimique et pH de l'eau porale d'une pâte de ciment CEM I après 3 mois d'hydratation à température ambiante (Dauzères, 2010,2014).

| Espèce chimique | Sodium | Potassium | Calcium | Sulfate | Silicium | pH |
|------------------------|--------|-----------|---------|---------|----------|------|
| Concentration (mmol/L) | 50 | 475 | 1,6 | 6,7 | 0,2 | 13,6 |

Cette phase aqueuse est riche en ions alcalins, sodium (Na^+) et potassium (K^+), provenant de l'hydratation des anhydres du clinker, qui contient de l'oxyde de potassium K_2O et de l'oxyde de sodium Na_2O . Ils agissent sur l'électroneutralité du système en modifiant les concentrations en solution et dans les phases solides tout en assurant un pH élevé de la solution porale, autour de 13.. L'électroneutralité de la solution est assurée par la libération d'ions hydroxydes par le système.

La concentration de ces ions en solution est contrôlée par la nature de ces hydrates. En effet, les concentrations en Ca^{2+} et hydroxyde OH^- sont liées aux concentrations en C-S-H et en portlandite. Cette dernière, de par ses propriétés de tampon, impose le pH de la solution interstitielle (12,5 à 25°C), c'est pourquoi le pH de la pâte de ciment demeure élevé même après la lixiviation des alcalins. La concentration en SO_4^{2-} est contrôlée par les quantités d'ettringite et de monosulfoaluminates. La concentration en hydroxydes d'aluminium dissous $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ est liée aux teneurs en monosulfoaluminates et en monocarboaluminates.

L'étude de la composition de la solution, de sa force ionique et de son pH permet de prédire le comportement des espèces ioniques en solution face à un agent intrusif à un instant donné. Cependant, l'estimation de l'évolution de sa concentration demeure une tâche complexe. En effet, sa composition va être très différente d'un matériau à l'autre ce qui rend l'exploitation des résultats difficilement transposables.

I.4. Propriétés de transport et mécanique

I.4.1. Le réseau poral

Description générale

La structure poreuse constitue une caractéristique primordiale de la pâte de ciment. Les propriétés mécaniques et les phénomènes de transfert sont affectés de manière significative par les caractéristiques du réseau poral. Les propriétés de transport (diffusion et perméabilité) dépendent principalement de la taille, de la forme et de la connectivité de la porosité. La pénétration de l'eau et des ions « agressifs » (CO_3^{2-} , Cl^- , SO_4^{2-}) sont également déterminés par la structure des pores du matériau.

Cette structure poreuse est composée par une large gamme de tailles de pores, allant du nanomètre (taille des pores intercouches) à des tailles inférieures au millimètre (taille des vides d'air).

Entre ces tailles de pores extrêmes, plusieurs porosités sont distinguées en fonction de l'échelle considérée (Bahafid et al., 2017) (Lyu et al., 2019) :

- les pores des hydrates présentent une taille allant jusqu'à la dizaines de nanomètres. Ils résultent de la porosité interne des hydrates, principalement celle des C-S-H. Ce type de porosité ne dépend pas du rapport E/C ;
- la porosité capillaire correspond à l'espace intra granulaire de la pâte de ciment après l'hydratation. Elle dépend de la quantité de phases hydratée du matériau et par conséquent du rapport E/C et du degré d'hydratation. La taille de ces pores est supérieure à 10 nm. Les pores présentent un diamètre supérieur à 100 nm et, dans la mesure où ils peuvent être interconnectés entre eux, possèdent un rôle prépondérant dans la migration d'agents agressifs au sein de la pâte de ciment.

Des travaux étudiant l'interconnexion des pores capillaires pour différentes conditions d'hydratation ont été menés sur des pâtes de ciment pour différents rapports E/C (Bentz, 1991). Les résultats de la modélisation sont présentés dans la Figure 1-7.

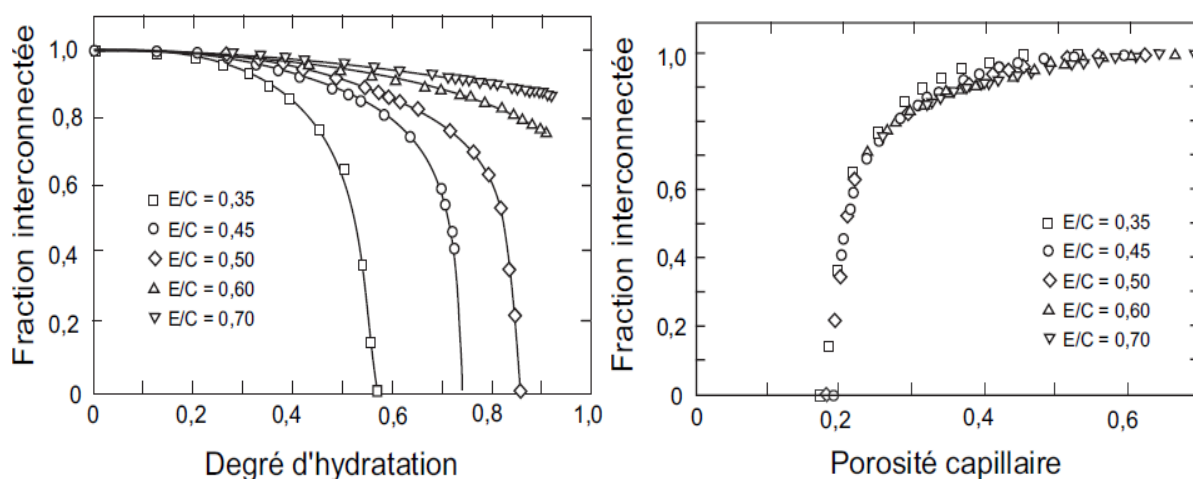


Figure 1-7 : Interconnexion du réseau des pores capillaires : fraction interconnectée en fonction du degré d'hydratation (gauche) et de la porosité capillaire (droit) pour différents rapports E/C (Bentz, 1991).

Le graphique de gauche représente la fraction interconnectée de la porosité totale en fonction du degré d'hydratation pour différents rapports E/C. En premier lieu, cela met en évidence que, pour une valeur donnée de E/C, la fraction interconnectée diminue lors de l'hydratation du ciment, la formation des hydrates remplissant l'espace poreux. Par ailleurs, la quantité d'eau présente (rapport E/C élevé) a un impact conséquent sur l'interconnexion des pores : pour un rapport E/C inférieur ou égal à 0,5 lors de l'hydratation, il existe une valeur seuil pour laquelle la connectivité des pores diminue de manière significative. Cette valeur diminue pour un rapport E/C plus faible, ce qui signifie qu'un degré d'hydratation moins important est nécessaire pour fermer les pores capillaires. Pour un rapport E/C supérieur à 0,6, bien que l'espace poreux devienne moins connecté lors de l'hydratation, le réseau poral ne peut être complètement rempli par les produits d'hydratation. Dans la Figure 1-7 (droite), la fraction de la porosité connectée est représentée en fonction de la porosité capillaire pour différents rapports E/C. L'unique courbe obtenue montre que le taux d'interconnexion des pores capillaires ne dépend pas du

rapport E/C mais de la porosité capillaire. Pour une porosité capillaire inférieure à 18%, les pores ne sont plus interconnectés.

Plusieurs modèles microstructuraux ont été proposés pour décrire la structure poreuse du ciment et du C-S-H. L'un des modèles les plus cités est celui proposé par Jennings et al. (Jennings et Tennis, 1994 ; Jennings, 2008), décrivant les C-S-H comme une structure granulaire composée d'un bloc de base appelé globule, avec une structure en couches similaire à celle de la tobermorite. Jennings et Tennis (1994) estiment que la porosité du gel de C-S-H représente 28% du volume total du gel. Toutefois, il s'agit d'une description simpliste du système composant les C-S-H, qui ne prend pas en compte les valeurs de porosité différentes des C-S-H haute densité et basse densité.

Caractérisation expérimentale de la porosité

La structure poreuse de la pâte de ciment durcie est le sujet de nombreuses investigations expérimentales du fait de sa complexité et de son importance. La technique la plus simple pour mesurer la porosité consiste à mesurer la porosité totale de l'eau libre. La valeur de porosité est obtenue en mesurant la différence de masse avant et après le séchage de pâtes saturées, ce qui permet de connaître la quantité d'eau contenue dans la pâte.

La porosimétrie par intrusion de mercure permet de caractériser la porosité par l'application de différents niveaux de pression sur un échantillon poreux immergé dans le mercure. Cette technique permet de détecter des pores allant de 3 nm à 100 nm (Chen et al., 2014), permettant ainsi d'estimer la distribution de la taille de pore. Elle présente des limites étant donné qu'elle estime la taille maximale de l'accès du mercure au pore plutôt que la taille de pore réelle. Par ailleurs, des différences de valeurs de porosité sont observées comparées à celle obtenues avec la porosité à l'eau. En effet, l'eau est un liquide qui pénètre facilement et notamment entre les interfeuillettes des CSH à l'inverse du mercure qui possède une faible tension de surface. L'écart entre les deux mesures est d'autant plus grand que les C-S-H sont nombreux (cas des matériaux à base de ciment composé).

Les mesures par pycnométrie à l'hélium permettent de mesurer la densité absolue du matériau. Cet essai consiste à mesurer une différence de pression après introduction d'un certain volume d'hélium dans une enceinte de volume donné contenant l'échantillon à tester. La faible taille des molécules d'hélium leur permet d'accéder aux pores les plus petits. Couplé à la mesure de la densité réelle, la pycnométrie à l'hélium permet une estimation de la porosité totale, directement accessible, correspondant à la part de porosité qui participe aux transferts.

La mesure par autoradiographie consiste à injecter un traceur radioactif dans l'échantillon puis à déduire la porosité totale en mesurant le rayonnement (cf. Chapitre 2I.3.2). Elle présente l'avantage d'offrir une distribution bi-dimensionnelle de la porosité. Cependant, les incertitudes de mesure sont importantes et sont influencées par la présence de macroporosité et de fissures dans la pâte de ciment.

Contrairement à ces méthodes indirectes, des méthodes permettent de caractériser directement la structure porale par analyse d'image, telle que la microtomographie à rayon X (Gallucci et al., 2007). Cependant, en raison de la limite de résolution, la microtomographie ne permet d'observer le réseau de pores qu'à l'échelle du micromètre, ce qui correspond aux microfissures et aux vides d'airs. La microscopie à balayage électronique (MEB) permet une observation des images avec une résolution allant jusqu'à 3 nm et est donc appliquée pour caractériser la

morphologie des pores capillaires dans la pâte de ciment durcie (Lyu et al., 2019). Sur la base des images générées, il est possible d'observer la forme des pores et la surface élémentaire représentative du volume poreux. Toutefois, le MEB ne peut balayer que la surface de l'échantillon, alors que le volume poreux interne reste largement inconnu.

La microscopie électronique à balayage et à faisceau ionique focalisé permet d'étudier le volume poreux en 3D à la même échelle que le MEB (Lim et al., 2018), (Song et al., 2019). Le volume poreux 3D permet d'analyser la morphologie des pores en 3D, la tortuosité du réseau de pores et la connectivité des pores, qui sont des paramètres clés pour comprendre le transport des fluides dans la pâte de ciment durcie. À ce jour, peu de chercheurs ont appliqué cette méthode pour observer le volume poreux 3D des matériaux à base de ciment.

Par ailleurs, l'emploi de ces techniques peut induire des modifications de la microstructure liées à la préparation de l'échantillon et induire des erreurs dans la mesure de la porosité. Ainsi, malgré la diversité des techniques expérimentales existantes, aucune ne permet une caractérisation précise de la connectivité du réseau capillaire ou de la porosité intra C-S-H.

I.4.2. Propriétés de transport

Le transport diffusif dans le réseau poral est décrit à l'aide du flux effectif, qui caractérise la quantité d'espèce traversant le milieu par unité de temps et de surface. Ce flux est proportionnel au coefficient de diffusion effectif de l'espèce, noté D_e . Ce coefficient dépend de l'espèce diffusante, de la phase dans laquelle elle diffuse, de la température mais également de l'état de saturation du milieu. Il est relié au coefficient de diffusion dans les pores D_p par la porosité ω selon :

$$D_e = \omega D_p \quad (1-8)$$

Il convient de prendre en compte les effets de la variation de section des pores sur le coefficient de diffusion effectif en introduisant le paramètre de constrictivité δ . Le coefficient de diffusion effectif peut alors être exprimé en fonction de ce paramètre, de la tortuosité T , de la porosité connectée p_0 et du coefficient de diffusion de l'espèce dans l'eau interstitielle D_0 :

$$D_e = \frac{\delta p_0}{T} D_0 \quad (1-9)$$

La caractérisation expérimentale de la diffusion d'espèces dans le milieu poreux, peut s'effectuer en injectant un traceur au sein du matériau afin d'observer la modification de sa concentration de part et d'autre de l'échantillon. Lors de l'essai de diffusion, l'échantillon est placé entre deux compartiments. Le traceur de concentration connue est injecté dans le compartiment en amont, puis la quantité de soluté ayant migré à travers le matériau est mesuré dans le compartiment en aval. Un traceur envisageable peut être l'eau tritiée qui présente peu d'interaction avec la matrice cimentaire (Planel, 2002).

L'évolution du coefficient de diffusion de l'eau tritiée pour des pâtes de ciment CEM I et CEM V en considérant différentes valeurs du rapport E/C est rapportée dans Richet et Ayache (1996) ; Bary et Béjaoui (2006). La Figure 1-8 montre qu'indépendamment du type de ciment, le coefficient de diffusion augmente avec le rapport E/C. Cette observation est à mettre en lien avec le fait que la porosité d'une pâte de ciment augmente avec le rapport E/C. Il est à noter que le coefficient de diffusion des pâtes de ciment CEM V est plus faible. Ceci peut s'expliquer

par l'influence des additions minérales qui sont susceptibles de modifier la structure de la porosité ou la répartition de la taille des pores.

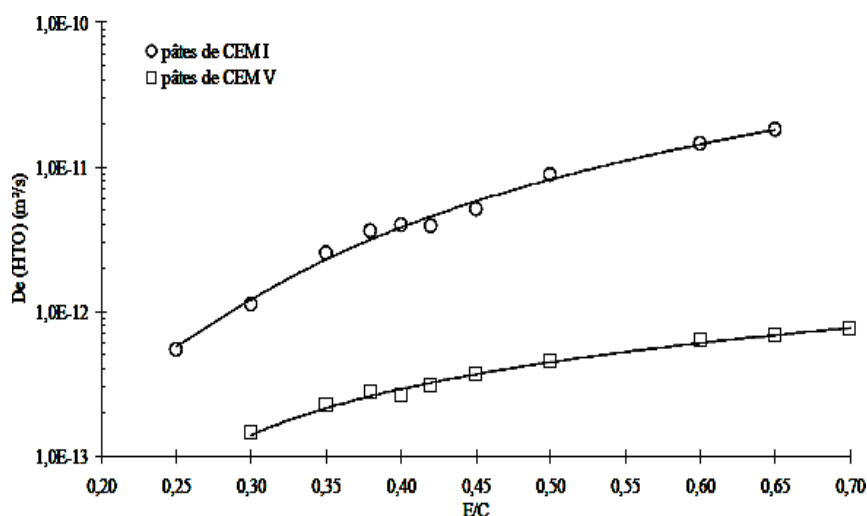


Figure 1-8 : Evolution du coefficient de diffusion de l'eau tritiée en fonction du rapport E/C pour des pâtes de ciment CEM I et CEM V (Richet et Ayache, 1996).

I.4.3. Propriétés mécaniques

Les propriétés mécaniques d'intérêt des matériaux cimentaires sont au nombre de trois : les propriétés élastiques qui renseignent sur la déformation réversible, les propriétés viscoélastique pour la prise en compte des effets cinétiques, et la résistance pour les comportements à rupture (Haecker et al., 2005). Ces propriétés sont fortement influencées par la microstructure de la pâte de ciment, à savoir la nature et la proportion des hydrates constitutifs et de sa structure poreuse.

A l'échelle microscopique, les mesures des propriétés élastiques des phases composant la microstructure du matériau cimentaire sont principalement effectuées par nanoindentation. Cet essai consiste à faire pénétrer une pointe dont les propriétés mécaniques et géométriques sont connues dans un matériau pour en déduire ses propriétés mécaniques. Néanmoins, cette approche nécessite une estimation préalable du coefficient de Poisson. De nombreux essais de nanoindentation ont été réalisés afin de déterminer les modules d'Young des phases solides de la pâte de ciment (Velez et al., 2001 ; Damidot et al., 2003 ; Brown et al., 2018).

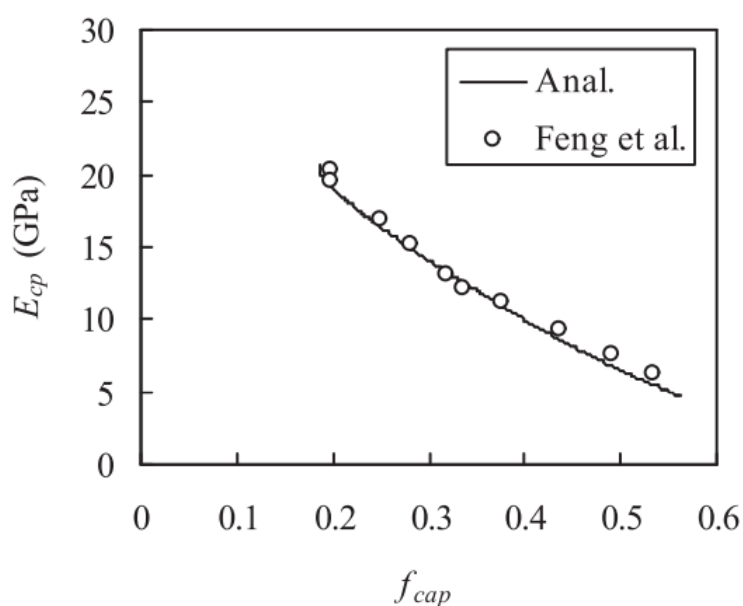
Les phases ayant un impact significatif sur la rigidité du matériau sont le clinker, la portlandite et les C-S-H, au vu de leur proportion considérable dans la pâte de ciment et de leur module d'élasticité important. En particulier, l'impact des C-S-H sur les propriétés mécaniques a été étudiée par Constantinides et Ulm (2004) au cours d'essais de nanoindentation sur des pâtes de ciment saines et dégradées. Ces essais mettent en évidence l'existence des deux types de C-S-H (internes et externes) présentant des propriétés mécaniques différentes et en particulier montrent l'importance de la dégradation des C-S-H sur la perte globale de la rigidité élastique de la matrice cimentaire.

Une étude effectuée par Haecker et al. (2005) rassemble les valeurs des propriétés mécaniques d'un grand nombre de phases solides trouvées dans diverses sources de la littérature. Le coefficient de compressibilité K, de cisaillement G, le module d'Young E et le coefficient de Poisson ν des principales phases sont données dans le Tableau 1-5.

Tableau 1-5 : Coefficients mécaniques des principales phases solides de la pâte de ciment (Haecker et al., 2005).

| | K (GPa) | G (GPa) | E (GPa) | ν |
|--------------------|---------|---------|---------|-------|
| C-S-H | 14,9 | 9 | 22 | 0,25 |
| Portlandite | 40 | 16 | 42,3 | 0,32 |
| Monosulfoaluminate | 40 | 16 | 42,3 | 0,32 |
| Ettringite | 14,9 | 9 | 22 | 0,25 |
| Gypse | 42,5 | 15,7 | 45,7 | 0,33 |

Par des techniques d'homogénéisation analytique détaillées dans le chapitre suivant, il est possible d'estimer les propriétés mécaniques de la pâte de ciment durcie connaissant les fractions volumiques et les propriétés mécaniques des hydrates (Stora et al., 2009 ; Neji, 2014 ; Socié, 2019). A titre d'exemple, les résultats des calculs de Zhou et al. (2022) montrent le lien fort entre la porosité du matériau et le module d'Young (Figure 1-9). Leurs résultats, similaires à ceux de Feng et al. (2014) montrent qu'une porosité importante implique de faibles propriétés mécaniques. Ainsi, le module d'Young d'une pâte de ciment de rapport E/C de 0,5 présentant une porosité capillaire de 25% est de 17 GPa. En général, le module d'Young d'une pâte de ciment CEM I est de l'ordre de 20 GPa (Planel, 2002 ; Haecker et al., 2005).

**Figure 1-9 :** Evolution du module d'Young d'une pâte de ciment de rapport E/C=0,5 en fonction de la porosité capillaire (Zhou et al., 2022).

I.5. Bilan

La pâte de ciment durcie est obtenue à l'issue du mélange du ciment et de l'eau, conduisant à la transformation des phases anhydres du clinker en phases solides hydratées. La nature de ces phases solides et leur assemblage au sein du matériau définissent sa microstructure. Les principaux hydrates de la pâte de ciment sont :

- les **C-S-H**, hydrate principal, conférant une grande partie des propriétés mécaniques au matériau ;
- la **portlandite**, seconde phase majoritaire, la plus soluble et possédant des coefficients élastiques supérieurs à ceux des C-S-H ;
- l'**ettringite**, pouvant présenter un caractère expansif macroscopique selon son instant de formation dans la pâte de ciment ;
- les phases **AFm** (monosulfoaluminate ou monocarboaluminate), source d' Al^{3+} permettant la formation d'ettringite dans le cadre de la RSE.

Ces phases solides sont en équilibre thermodynamique avec la solution porale. Usuellement, on distingue la **porosité capillaire** (allant du nm au μm) due à l'espace présent entre les phases solides, et la **porosité du gel de C-S-H** de l'ordre du nm. A ce jour, aucune technique de caractérisation expérimentale ne permet une description rigoureuse du réseau poral. Les approches de modélisation visant à l'estimer s'avèrent limitées en regard du manque de données fiables et précises. Pourtant, sa connaissance est fondamentale au vu de son fort impact sur les propriétés de transport et mécaniques.

L'ensemble de ces caractéristiques conditionnent le comportement de la pâte de ciment face aux agressions extérieures, comme il sera explicité dans la section suivante.

II. Dégradations de la pâte de ciment

Les équilibres chimiques établis au sein de la pâte de ciment peuvent être perturbés par l'action d'éléments provenant du milieu extérieur. Ces agresseurs (eau pure ou désionisée, sels dissous...), aux valeurs de pH plus acides (par ex. pH 7) que celui de la pâte de ciment (pH 12 à 13), entraînent un déséquilibre thermodynamique qui engendre la dissolution de certaines phases solides du matériau et dans certains cas, la précipitation de nouveaux composés potentiellement expansifs. Les propriétés physico-chimiques de la pâte de ciment sont altérées, ce qui aura un impact sur ses propriétés mécaniques. Ces phénomènes sont régis par la chimie et la minéralogie de la pâte de ciment, sa microstructure dont dépendent les propriétés de transport et les conditions environnementales. Ce chapitre détaille les mécanismes de deux dégradations d'intérêt pour cette thèse, c'est-à-dire les réactions de lixiviation et sulfatique externe.

II.1. La réaction de lixiviation

La lixiviation désigne le lessivage des phases solubles de la pâte de ciment durcie. Elle se produit lorsqu'elle est mise en contact avec une solution aqueuse de pH inférieur à celui de la solution interstitielle et/ou en état de sous-saturation par rapport aux phases cimentaires. Les conséquences de la réaction de lixiviation sont l'accroissement des propriétés de transport, la perte de masse et l'altération des propriétés mécaniques de la pâte de ciment.

II.1.1. Mécanismes de la dégradation en eau pure

La solution interstitielle de la pâte de ciment CEM I est une solution hyper-alkaline (pH >13) et très concentrée (cf. I.3.2). Ainsi, au contact d'une solution faiblement chargée telle que l'eau pure, un déséquilibre chimique se crée dû à la diffusion des espèces pilotée par le gradient de concentration entre la solution interstitielle et la solution extérieure. Ce gradient de concentration engendre le transport par diffusion des ions contenus dans la solution porale vers la solution « agressive » présentant une concentration plus faible des ions. L'équilibre chimique de la pâte de ciment est obtenu soit par dissolution d'une ou plusieurs phases en cas de sous-saturation, soit par précipitation en cas de sursaturation.

La lixiviation du calcium est contrôlée par l'équilibre thermodynamique entre les hydrates et les ions de la solution porale. La Figure 1-10 présente le rapport molaire CaO/SiO₂ en fonction de la concentration en calcium de la solution porale.

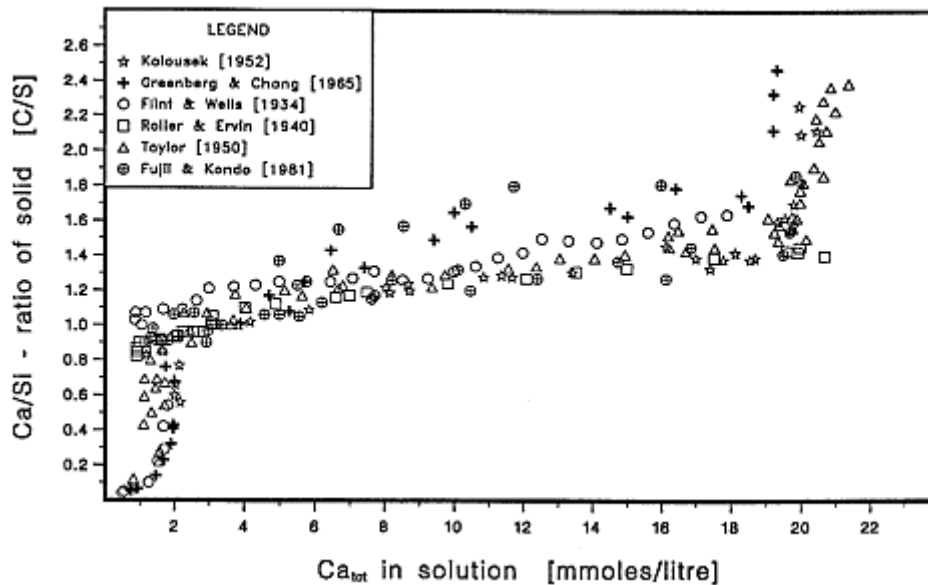


Figure 1-10 : Rapport molaire CaO/SiO_2 en fonction de la concentration en calcium en solution (Berner, 1990).

Trois zones différentes peuvent être distinguées, correspondant à la dissolution de différents produits hydratés. Dans un système sans alcalins, la zone dans laquelle la concentration en calcium est d'environ 22 mmol/L caractérise la portlandite à l'équilibre thermodynamique, équivalente à un pH de 12,5. La diminution de la concentration en calcium conduit à la chute du rapport CaO/SiO_2 de 2,5 à 1,5, traduisant la dissolution de la portlandite. Puis, une diminution plus lente du rapport Ca/Si a lieu, évoluant entre 1,65 et 1 et associée à la décalcification progressive des C-S-H. Pour une concentration en calcium inférieure à 2 mmol/L, correspondant à un pH de 11, le rapport C/S des C-S-H est d'environ 1 et leur structure est proche de celle de la tobermorite (Taylor, 1997).

Ce diagramme présente la succession des phénomènes intervenant lors de la lixiviation du matériau. Dans une pâte à base de ciment pur, la solution porale contient des alcalins (Na^+ , K^+), la teneur en calcium est contrôlée par la portlandite à une valeur voisine de 2 mmol/L. Au contact d'une eau pure, les alcalins sont les premiers à être lixiviés. Ces éléments n'entrent pas dans la composition des phases solides de la matrice, leur diffusion vers la solution externe n'est donc pas compensée par la dissolution des hydrates et cesse rapidement. Le pH de la solution interstitielle diminue. Lorsque le pH de la solution devient inférieur à 12,5, la portlandite est la première phase à se dissoudre. Après la dissolution complète de la portlandite dû au lessivage, la teneur en calcium est fixée par les C-S-H qui sont alors soumis, à leurs tours, à une décalcification progressive. Par la suite, la dissolution de l'AFm intervient, suivi de l'AFt pour un pH de 11,6 et de 10,7 respectivement (Gabrisova et al., 1991). Enfin, les gels de silice sont les produits restants après la décalcification totale des C-S-H.

Les travaux réalisés par Adenot (Adenot, 1992) sur des pâtes de ciment immergées dans de l'eau déminéralisée à pH 7 ont mis en évidence des fronts de dissolution qui évoluent linéairement en fonction de la racine carrée du temps, permettant de supposer que la cinétique de décalcification est contrôlée par des phénomènes diffusifs. Cette succession de fronts délimite des zones minéralogiques distinctes, qui sont, depuis la zone saine jusqu'à la surface d'attaque :

- une zone dans laquelle la portlandite est entièrement dissoute, constituant la limite avec le cœur sain ;
- une zone comprenant des C-S-H décalcifiés, dans laquelle l'AFm est dissout ;
- une zone contenant des C-S-H très décalcifiés ;
- une dernière zone dans laquelle tous les hydrates sont dissous. Un gel silice amorphe pouvant contenir du fer et de l'aluminium subsiste, résultant de la décalcification des C-S-H et de la dissolution de l'ettringite.

La porosité et les propriétés physiques sont différentes dans chaque zone et sont liées à la structure minéralogique.

II.1.2. Evolution des propriétés de la pâte de ciment liées à son hydrolyse

Evolution de la porosité

La zonation de la pâte par hydrolyse résulte en une augmentation de porosité qui varie selon les hydrates dissouts dans chaque zone. Cette augmentation de la porosité est causée par la perte de calcium (Tognazzi-Lawrence, 1998). La dissolution de la portlandite engendre la plus importante augmentation de porosité, liée notamment à la taille de ses cristaux (quelques μm à quelques centaines de μm). Les espaces occupés par les larges cristaux de portlandite deviennent après dissolution une part de la macroporosité connectée. La décalcification des C-S-H, qui intervient suite à la dissolution de la portlandite, n'entraîne quant à elle qu'une faible modification de la porosité (Revertegat et al., 1992)

Burlion et al. (2006) ont caractérisé l'évolution microstructurale par microtomographie synchrotron aux rayons X d'un mortier dégradé par lixiviation accélérée. Cette technique non destructive a permis d'analyser les variations de la microstructure du mortier au cours de la dégradation sans impacter le processus expérimental. La reconstruction 3D de la microstructure à différents instants de la dégradation met en évidence l'évolution du front de dégradation et l'augmentation de la porosité de la pâte de ciment, liée au lessivage du calcium (Figure 1-11).

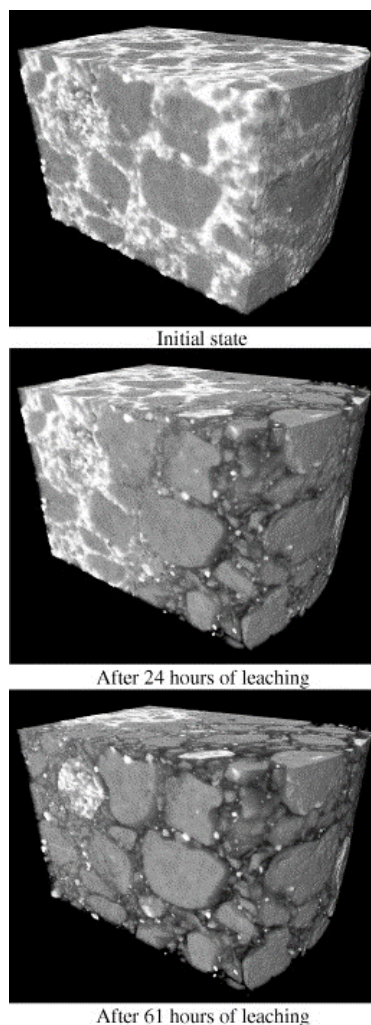


Figure 1-11 : Représentation 3D d'un mortier avant la dégradation et après 24h et 61h de lixiviation. Les agrégats sont en gris clair, le ciment sain en blanc et le ciment lessivé est transparent afin de suivre l'évolution du front de dégradation (Burlion et al., 2006).

Impact sur le comportement mécanique

De nombreux auteurs se sont intéressés à l'effet de la lixiviation sur le comportement mécanique des matériaux cimentaires (Carde et al., 1996; Torrenti et al., 1999; Heukamp, 2003; Nguyen et al., 2007).

La Figure 1-12 montre les résultats des essais de lixiviation réalisés par Nguyen et al. (2007) sur des échantillons de béton de rapport E/C de 0,6. Les courbes contrainte-déformation des échantillons obtenus suite à un essai de compression sont indiquées à différents instants de la dégradation. On observe que l'échantillon sain a un comportement presque fragile. Ce comportement devient de plus en plus ductile avec une déformation plus élevée en fonction de la lixiviation et la déformation moyenne à la contrainte maximale devient presque trois fois plus élevée par rapport à l'état sain. Cependant, la chute des propriétés mécaniques observée est intrinsèquement liée au rapport entre la surface lixiviée et la surface totale de l'éprouvette.

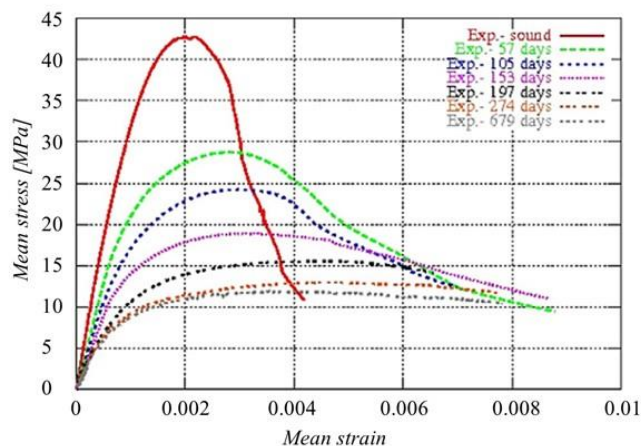


Figure 1-12 : Courbe contrainte en fonction de la déformation suite à un essai de compression à différents temps de dégradation (Nguyen et al., 2007).

Ces résultats montrent ainsi le fort couplage existant entre la lixiviation du calcium du matériau et le comportement mécanique. La modification de la microstructure est à l'origine de l'évolution des propriétés mécaniques causée en majeure partie par la dissolution de la portlandite et la décalcification des C-S-H.

Afin de distinguer l'effet de la décalcification de ces deux phases, Carde et al. (1996) ont étudié le comportement de pâtes de ciment avec et sans fumée de silice. L'ajout de fumée de silice augmente le développement des C-S-H et réduit la teneur en portlandite par réaction pouzzolanique (Codina, 2007). La perte de résistance lors du lessivage de la pâte de ciment avec ajout de fumée de silice est plus faible. Pour la pâte de ciment sans fumée de silice, les auteurs constatent que pour une diminution totale de 76% de sa résistance, 70% était causée par la lixiviation de la portlandite et seulement 6% de la décalcification des C-S-H (Carde et François, 1999). Ils déduisent donc que l'influence de la lixiviation des C-S-H est plus faible que celle de la dissolution de la portlandite sur la perte de résistance du matériau.

Constantinides et Ulm (2004) ont étudié l'évolution des propriétés mécaniques des pâte de ciment soumises à une lixiviation par des essais de caractérisation expérimentales et par homogénéisation analytique. En comparant les mesures de porosité, densité et du module de Young effectuées sur des pâtes de ciment saines et dégradées, ils constatent une augmentation importante de la porosité (de 40% dans la pâte saine et de 63% dans la pâte dégradée), ainsi qu'une chute de la densité des matériaux et du module de Young. Le module de Young mesuré dans la pâte saine était de 22,8 GPa et 3,6 GPa dans la zone dégradée. Par la suite, les auteurs utilisent les propriétés des matériaux et leurs fractions volumiques dans un modèle d'homogénéisation (schéma de Mori-Tanaka) afin d'estimer les propriétés élastiques macroscopiques des pâtes de ciment. Les valeurs calculées sont très proches de celles mesurées ; le module de Young calculé pour la pâte saine est de 23,2 GPa et de 3,5 GPa pour la pâte dégradée.

Afin de comparer la contribution de la dissolution de la portlandite et de la décalcification des C-S-H sur la perte des propriétés mécaniques, les auteurs considèrent deux hypothèses : d'une part, une pâte de ciment sans cristaux de portlandite subit une lixiviation, dans ce cas le module de Young estimé est de 4,3 GPa et d'autre part, les C-S-H restent intacts durant la réaction et la dissolution de la portlandite est complète. Dans ce cas, la valeur du module de Young calculée

pour la pâte dégradée est alors de 18,7 GPa, qui est bien plus élevée que celle mesurée expérimentalement. Les auteurs déduisent alors que la décalcification de la phase C-S-H est la source principale de la dégradation du module élastique macroscopique qui domine l'effet de la dissolution de la Portlandite dans les matériaux cimentaires, au vu de leur forte proportion dans la matrice.

Il semble donc qu'il y ait une contradiction apparente avec les conclusions de Carde et al. (1996), bien que ces derniers affirment que l'influence de la lixiviation des C-S-H devient importante lorsqu'il n'y a plus de portlandite dans les matériaux à base de ciment (cas de la pâte de ciment contenant de la fumée de silice).

D'après Ulm et al. (2003), la lixiviation du calcium des C-S-H ne change pas de manière significative la continuité de la phase solide mais modifie sa texture et les propriétés intrinsèques de celle-ci, à savoir la rigidité ou la cohésion. Le départ du Ca^{2+} des chaînes de C-S-H entraînerait alors un assouplissement de la structure. Les essais expérimentaux de Haga et al. (2002) montrent un allongement des chaînes d'anion de silicate du gel de C-S-H suite à la lixiviation. Ainsi, l'impact de la lixiviation des C-S-H se traduirait par la modification de sa structure qui deviendrait moins rigide en raison de sa décalcification.

II.2. La réaction sulfatique externe – RSE

Une présentation générale de la réaction est décrite dans cette section et les facteurs complexifiant sa compréhension sont explicités.

II.2.1. Définition et mécanisme général de la réaction

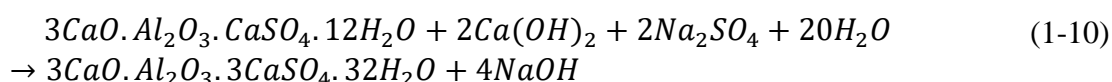
La RSE apparaît lorsqu'un matériau cimentaire se trouve en contact direct avec une source de SO_4^{2-} . Elle se caractérise par la précipitation de produits sulfatés secondaires pouvant avoir des propriétés expansives et ainsi potentiellement conduire à l'endommagement du matériau. Cette réaction est le résultat de trois processus successifs. Le premier consiste en la pénétration des SO_4^{2-} par diffusion dans le milieu poral et dépend des propriétés de transport du matériau. Le second concerne les interactions chimiques des SO_4^{2-} avec les différentes espèces ioniques présentes dans l'eau porale de la matrice cimentaire. Le troisième est la conséquence des deux processus précédents et est caractérisé par la précipitation de nouvelles espèces cristallines responsables de l'expansion du matériau. Le mécanisme de la RSE fait intervenir deux réactions chimiques, d'une part l'hydrolyse des hydrates de la pâte de ciment associée au phénomène de lixiviation, et, d'autre part, les réactions générant des produits à caractère expansif. Toutefois, les conséquences qui peuvent s'observer à l'échelle macroscopique sont de nature mécanique et consistent en une diminution de la résistance et de la rigidité du matériau, pouvant conduire à une perte de cohésion (Figure 1-13).



Figure 1-13 : Dégradation d'une pâte de ciment de rapport E/C de 0,6 après 3 mois de dégradation en milieu sulfaté (Ragoug et al., 2019).

Ces attaques ont été observées dans le cas de structures cimentaires en contact avec l'eau de mer (Mather, 1964) ou les eaux souterraines (Tulliani et al., 2002 ; Santhanam et al., 2001). Les SO_4^{2-} peuvent également provenir des eaux de pluie, des eaux de ruissellement en contact avec des zones sulfatées, de sites pollués... Dans le cadre du stockage des déchets radioactifs, les SO_4^{2-} peuvent émaner du déchet lui-même ou des eaux souterraines issues des sites géologiques. Les teneurs en sulfate varient en fonction du site ou de la nature des roches. A titre d'exemple, la concentration totale en SO_4^{2-} est comprise entre 10 et 30 mmol/L dans l'argilite du Toarcien (Tremosa et al., 2012), 10 à 20 mmol/L dans l'argilite du Callovo-Oxfordien (Gaucher et al., 2009) et de 7 à 17 mmol/L dans l'argile à opaline (Opalinus Clay, Wersin et al., 2022).

L'attaque sulfatique se produit par l'avancée d'un front de réaction de la surface en contact avec les sulfates vers l'intérieur du matériau. La première réaction consiste en la précipitation d'ettringite à partir de la dissolution des phases AFm. En effet, lors de l'arrivée des SO_4^{2-} , l'ettringite devient plus stable et précipite à partir de l'aluminium fourni par la dissolution de ces phases. A titre d'exemple, la réaction de précipitation de l'ettringite secondaire à partir des monosulfoaluminates est donnée par :

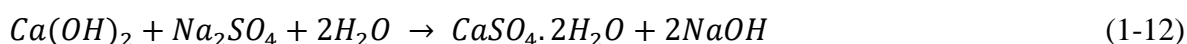


En parallèle, la portlandite étant instable pour un pH inférieur à 12,5, elle se dissout :



La décalcification des C-S-H a également lieu.

L'attaque de la pâte de ciment par les sulfates est un processus complexe. Le principal hydrate concerné est l'ettringite et il est admis par la plupart des auteurs qu'elle joue le rôle le plus important en cas d'expansion macroscopique du matériau. Toutefois, si la concentration en sulfates locale est suffisante, le gypse précipite à partir du calcium libéré par la portlandite selon :



La précipitation de ce minéral a très souvent été observée (Bonen et Sarkar, 1993; Wang, 1994; Gonzalez and Irassar, 1997; Planel, 2002; Bui, 2016) dans des matériaux ayant subi une attaque sulfatique au même titre que l'ettringite. De ce fait, la question de son rôle dans la dégradation mécanique du matériau se pose.

Ainsi, la RSE a pour conséquence une variation minéralogique considérable du matériau, qui conduit à une évolution de ses propriétés microstructurales et mécaniques. La décalcification de la pâte de ciment suite à l'hydrolyse des hydrates entraîne notamment l'augmentation des propriétés de transport, qui favorise la diffusion ionique et par conséquent, la formation des produits sulfatés. Ces derniers vont à leur tour conduire à l'apparition de fissures, qui vont constituer des chemins préférentiels pour la diffusion des ions, amplifiant la lixiviation et la précipitation des espèces expansives. Ainsi, la maîtrise de la RSE se révèle complexe étant donné qu'elle nécessite de connaître précisément le lien entre l'ensemble des processus physico-chimiques et mécaniques engagés dans la réaction.

II.2.2. Investigation expérimentale de la RSE

Afin d'élaborer des outils numériques permettant de prédire le comportement et la performance des bétons subissant des attaques sulfatiques externes, des essais de caractérisation expérimentales sont réalisés. De manière générale, ces essais consistent en l'immersion de matériaux dans une solution de SO_4^{2-} et le suivi de la dégradation par l'emploi d'outils de caractérisation expérimentale (Planel, 2002; Yu et al., 2013; Boudache, 2019). Ils ont pour vocation l'amélioration de la compréhension du mécanisme chemo-mécanique de la RSE et l'identification des formulations résistantes à de telles attaques. L'objectif est de considérer une gamme de valeur de concentrations sulfatiques représentative des conditions réelles de la survenue d'une attaque sulfatique en milieu naturel tout en ayant un temps de réponse permettant d'obtenir des résultats dans un temps raisonnable. En effet, les conséquences peuvent se manifester après plusieurs années d'exposition, des tests accélérés sont donc parfois élaborés (Chabrelié, 2010).

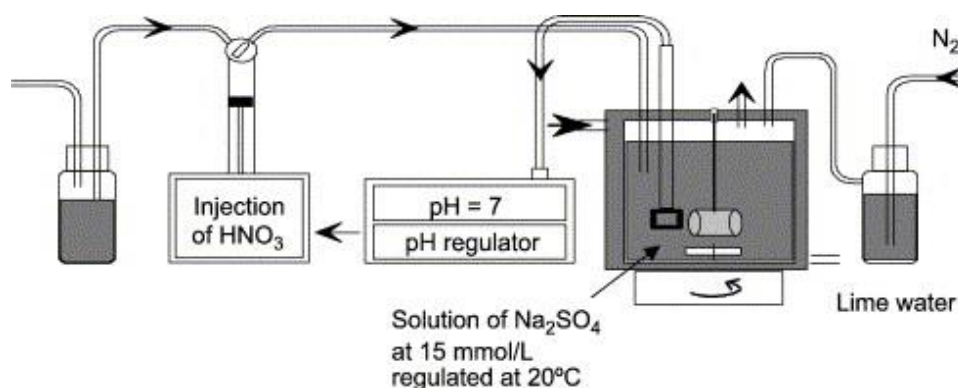


Figure 1-14 : Exemple d'un dispositif expérimental : les échantillons sont immergés dans une solution de Na_2SO_4 de pH 7. Le pH est régulé par ajout d'acide nitrique, de l'azote est injecté en continu dans le réservoir pour éviter la carbonatation des échantillons (Planel et al., 2006).

Des indicateurs de suivi sont employés afin d'identifier de manière pertinente les conséquences de la RSE. Ils permettent d'évaluer la variation des caractéristiques du matériau durant la dégradation, soit par un suivi temporel soit par comparaison avec l'état sain de l'échantillon. La technique la plus utilisée consiste en la mesure de l'allongement de l'échantillon tout au

long de l'essai. L'augmentation de la longueur de l'échantillon indique la formation de produits expansifs. Le suivi de la masse est également une méthode non destructive (les échantillons sont pesés au cours de l'essais) qui révèle d'une part, l'effet de la lixiviation par la perte de masse et d'autre part, l'effet de la formation de nouvelles espèces par l'augmentation de masse (Girardi and Di Maggio, 2011; Boudache, 2019). Cependant, ces observations s'effectuent à l'échelle macroscopique et ne permettent pas de caractériser les perturbations à l'échelle de la microstructure.

L'emploi d'outils tels que le MEB, la DRX, l'ATG ou la microtomographie permettent d'étudier les processus à l'échelle microscopique. Ces analyses ont l'avantage de fournir des informations fines sur l'évolution de la minéralogie, de la chimie ou l'initiation de la fissuration avant la détérioration considérable de l'échantillon. Cependant, elles nécessitent l'identification a priori de la zone la plus significative à observer. Par ailleurs, les étapes de préparation de l'échantillon avant sa caractérisation peuvent modifier son état et donc fausser les interprétations. Les résultats obtenus ne peuvent être transposables à l'ensemble de l'échantillon au vu de l'hétérogénéité du matériau. Néanmoins, la plupart de ces méthodes sont qualitatives et limitent la description complète des processus.

Le choix des paramètres de l'étude est central étant donné que le mécanisme de la RSE dépend fortement des conditions environnementales (pH, température, teneur en sulfates...) et des paramètres inhérents au matériau (composition chimique, rapport E/C...). Ces paramètres peuvent affecter un ou plusieurs processus mis en jeu et se recouper entre eux. Les essais sont donc généralement réalisés en fixant les paramètres afin d'identifier précisément leur impact.

Cependant, malgré la diversité des conditions expérimentales et des techniques expérimentales employées, la phénoménologie de la RSE reste sujette à de nombreuses interrogations. Les processus couplés et leur forte dépendance vis-à-vis de multiples facteurs n'ont pas permis à ce jour de prédire de manière exacte le comportement du béton face à ces attaques. Les principales sources d'incertitudes sont énumérées dans la section suivante.

II.3. Bilan

La dégradation chimique des matériaux cimentaires a pour origine la perturbation de l'équilibre thermodynamique existante entre la solution interstitielle et les phases solides. Elle se traduit par la dissolution et/ou la précipitation des hydrates du matériau sous le mécanisme de diffusion des ions entre la solution porale et le milieu extérieur. En fonction des conditions d'exposition, plusieurs réactions de dégradation peuvent être rencontrées.

- **Lixiviation**

Cette réaction intervient lors du contact de la pâte de ciment avec une eau faiblement chargée. Elle conduit à la dissolution de ses hydrates. La progression de la dégradation conduit à l'apparition de plusieurs fronts de minéralogies différentes. Les principales altérations du matériau sont causées par la dissolution totale de la portlandite et la décalcification des C-S-H, qui donnent lieu à un accroissement considérable de la porosité et une réduction des propriétés mécaniques.

- **RSE**

Enfin, la **RSE** est caractérisée par la précipitation de composés expansifs, l'ettringite et le gypse, causée par la diffusion des SO_4^{2-} dans le milieu poreux. La formation de ces minéraux est combinée à la dissolution et l'hydrolyse des hydrates de la pâte de ciment. Les conséquences de cette réaction sont l'expansion macroscopique et la fissuration. Cette dernière représente un chemin préférentiel pour la diffusion ionique, accélérant les processus de dégradation. Le lien étroit existant entre les différents processus multi-physiques impliqués rendent la compréhension et la prédiction de son mécanisme complexe. Celui-ci est influencé par de nombreux facteurs inhérents au matériau ou à son environnement.

III. Complexités de la RSE

Ce chapitre détaille les points majeurs de la RSE qui font encore l'objet de débats et recherches. Les principales théories sont énumérées afin d'identifier les paramètres les plus influents.

III.1. Théories sur le mécanisme d'expansion

Il est usuellement considéré que l'ettringite est responsable de l'expansion macroscopique de part son volume molaire significatif et ainsi sa capacité à provoquer une fissuration du matériau. Or, les opinions sur les mécanismes d'expansion ne font pas consensus au sein de la communauté scientifique en raison d'observations contradictoires. Ceci peut conduire à un foisonnement de théories décrivant ce phénomène ; dans la suite les mécanismes les plus abordés dans la littérature sont détaillés.

III.1.1. Gonflement de l'ettringite colloïdale

Mehta et Hu (Mehta and Hu, 1978) sont les premiers à mettre en place une théorie d'expansion de l'ettringite par adsorption d'eau. Cette théorie relie l'expansion aux propriétés colloïdales de l'ettringite : la très petite taille de ses cristaux couplée à leur grande surface spécifique leur confère la capacité d'adsorber un grand nombre de molécules d'eau. Selon Mehta et Hu, ceci conduit à une augmentation des distances entre particules d'ettringite et à une diminution des forces de cohésion, ce qui entraîne le gonflement sans modification dans la matrice cristalline d'ettringite.

Afin de mettre en évidence ce phénomène, Li et al. (1996) ont étudié la formation de l'ettringite sur des éprouvettes immergées en présence et en absence de chaux. Ils observent une expansion significative de l'échantillon en présence de chaux, et pas d'expansion notable en son absence. Une étude de la minéralogie en profondeur par DRX met en évidence la formation d'ettringite différente pour les deux éprouvettes. Dans le cas de l'échantillon présentant une expansion, la structure minéralogique de l'ettringite est de type colloïdale, uniforme, massive et mal cristallisée et présente un caractère expansif certain ; la présence de chaux (pH et concentration en Ca^{2+} élevés) favorise la précipitation d'ettringite colloïdale (Li et al., 1996). Dans l'autre cas, la morphologie de l'ettringite est uniforme et les cristaux se présentent sous forme d'aiguilles fines et bien cristallisées sans caractère expansif. Aussi, cela suggère une influence de la morphologie de l'ettringite sur le caractère expansif : lorsqu'elle est mal cristallisée et en présence de chaux, Li et al. (1996) émettent l'hypothèse que l'expansion se produirait par répulsion électrostatique entre particules d'ettringite colloïdales. Toutefois, en absence de chaux, l'ettringite bien cristallisée n'a pas de caractère expansif. Par la suite, ce mécanisme a été remis en question étant donné que l'expansion due à la formation d'ettringite a été observée dans le cas de systèmes dépourvus de chaux (Yu et al., 2013).

III.1.2. Croissance topochimique

Une réaction est dite topochimique lorsqu'elle a lieu sur la surface ou dans des matériaux solides. Dans le cas de l'ettringite, il n'y a donc pas de dissolution et précipitation en solution. Cette théorie est la plus ancienne et a été développée par Lafuma (1930). Elle décrit la croissance de la couche d'ettringite comme une propagation vers l'intérieur des grains de ciment demeurant anhydres dans la pâte de ciment. Cette propagation se produit sous l'effet de la diffusion d'ions sulfate, calcium et de molécules d'eau à travers une couche d'ettringite

initialement formée provoquant ainsi une nouvelle précipitation d'ettringite en réaction avec l'anhydre. Le volume d'ettringite étant plus important que le volume de l'aluminate tricalcique anhydre, une pression interne est présente et fissure la pâte de ciment durcie environnante. Le gonflement mesuré est directement associé à la formation de l'ettringite. Cette hypothèse, contestée par Ping et Beaudoin (1992), manque d'éléments expérimentaux démontrant le réarrangement et le mouvement des ions dans une phase afin d'en former une nouvelle. Par ailleurs, la structure cristalline de l'ettringite étant très différente de celle des phases à partir de laquelle elle se forme, il apparaît plus probable que la conversion se produise en solution.

III.1.3. Dilatation chimique

Cette théorie suppose que l'expansion a pour origine la différence de volume occupé par les réactifs et les produits expansifs de la réaction (Clifton et Pommersheim, 1994 ; Tixier et Mobasher, 2003b). Ces derniers sont définis comme les phases occupant plus d'espace que les réactifs consommés pour sa formation. L'expression donnée par l'Eq.1-13 est usuellement adoptée pour quantifier un facteur d'expansion v (Clifton et Pommersheim, 1994 ; Ikumi et Segura, 2019) :

$$v = \frac{\sum \text{volume des produits} - \sum \text{volume des réactifs}}{\sum \text{volume des réactifs}} \quad (1-13)$$

Seuls les volumes occupés par les réactifs et les produits solides sont considérés. A ce jour, ce mécanisme d'expansion est l'un des plus utilisés (Tixier and Mobasher, 2003b ; Sarkar et al., 2010 ; Socié, 2019). La déformation volumique résultante entraîne une pression dans la matrice environnante. Lorsque les sollicitations deviennent supérieures à la résistance en traction du matériau, la structure commence à se fissurer. Toutefois, à l'heure actuelle, d'après Kunther et al. (2013) il n'existe aucune preuve expérimentale attribuant l'expansion macroscopique du matériau au volume supplémentaire généré par la formation d'ettringite ou de gypse. Par ailleurs, d'après Lothenbach et al. (2010) ce volume additionnel reste en général inférieur à la porosité disponible.

III.1.4. Pression de cristallisation

Selon cette théorie, la formation du cristal a lieu à la surface interne d'un pore. La sursaturation de la solution interstitielle provoque la précipitation du cristal et, dès lors qu'il se trouve confiné, engendre le développement d'une pression de cristallisation et, par conséquent, l'expansion (Ping et Beaudoin, 1992 ; Scherer, 1999 ; Scherer, 2004 ; Flatt et Scherer, 2008). Celle-ci n'est donc pas liée à la quantité de cristaux formés mais à l'augmentation des activités des ions dans la phase liquide. La topologie de la porosité dans laquelle se produit la précipitation joue un rôle important : la formation des cristaux exerce une pression d'autant plus importante lorsqu'elle a lieu dans des pores de petite taille.

La pression p exercée par un cristal de volume molaire V_m (m^3/mol) peut être exprimée selon :

$$p = \frac{RT}{V_m} \ln \frac{Q}{K} \quad (1-14)$$

avec R la constante des gaz parfaits (J/(mol.K)), T la température (K), Q le produit des activités ioniques et K la constante d'équilibre du cristal.

Ainsi, il existe deux conditions nécessaires pour générer l'expansion. La croissance du cristal doit avoir lieu, d'une part, dans une solution sursaturée ($Q > K$), et, d'autre part, dans un milieu confiné. Selon cette condition, tous les cristaux formés ne sont pas expansifs, mais uniquement ceux évoluant dans un milieu confiné.

En d'autres termes, le moteur de la croissance du cristal est le degré de sursaturation. Dès lors que le cristal atteint la surface du pore, il exerce une contrainte supérieure à la résistance locale du matériau. Une fine couche de solution existe entre le cristal et la paroi du pore, qui est suffisamment saturée pour permettre la poursuite de la cristallisation et de la contrainte exercée (Scherer, 2004). Ce film de solution est maintenu grâce aux forces de répulsion moléculaire.

Certains auteurs ont évalué l'influence de la taille et de la forme des cristaux sur la pression de cristallisation (Scherer, 1999 ; Scherer, 2004 ; Müllauer et al., 2013). Les petits cristaux sont en équilibre avec une solution plus concentrée que les grands cristaux. Par conséquent, les petits cristaux génèrent potentiellement des pressions de cristallisation plus élevées tant que l'approvisionnement en sulfate est assuré. L'expansion développée pendant l'attaque sulfatique dépend donc principalement de l'emplacement des cristaux dans la microstructure plutôt que du volume total formé.

Cette théorie est l'une des plus citées à l'heure actuelle. Toutefois, des preuves expérimentales claires de ce mécanisme n'ont pas été fournies. Ces dernières nécessiteraient notamment la mesure de la composition locale de la solution porale, ce qui n'est pas encore réalisable (Yu et al., 2013 ; Ikumi and Segura, 2019). En outre certaines études ont souligné que les pressions de cristallisation obtenues avec l'Eq.1-14, ne dépassant pas 50 MPa (Kunther et al., 2013), ne sont pas suffisamment élevées pour produire les expansions macroscopiques observées (Yu et al., 2013 ; Bary et al., 2014). Enfin, la pression de cristallisation ne peut être prise en compte que dans une résolution cinétique des réactions chimiques. Une résolution thermodynamique (où $Q = K$) entraîne une pression nulle avec l'Eq.1-14.

III.2. Rôle du gypse

Les principales théories infirmant ou confirmant le rôle actif du gypse dans la dégradation du matériau sont précisées dans cette sous-section.

III.2.1. Théories contestant l'impact du gypse dans l'expansion macroscopique

Le gypse peut être initialement intégré au ciment en tant que retardateur de prise, mais peut également se former lors d'une RSE à partir du Ca^{2+} fournit par la dissolution de la portlandite et des SO_4^{2-} externes (Eq.1-12). L'impact de sa précipitation sur la dégradation est masqué par la formation d'ettringite et est donc difficile à qualifier ou à quantifier. De ce fait, aucun consensus sur l'influence de sa formation n'a encore émergé au sein de la communauté scientifique.

D'après Hansen (1966), les mécanismes de dissolution et de précipitation engendrant la formation du gypse ne seraient pas en mesure de créer de l'expansion. En effet, pour obtenir une expansion, la source devrait être l'augmentation du volume due à la réaction entre la portlandite et les sulfates pour former le gypse. Or le gypse ne pourrait pas occuper un volume

plus important que celui de la cavité dans laquelle il précipite et la place laissée par la dissolution de la portlandite.

Gollop et Taylor (1992) ont étudié l'évolution de la microstructure des pâtes de ciment Portland immergées durant 6 mois dans des solutions de sulfate de sodium ou de sulfate de magnésium. Ils supposent que la croissance de cristaux massifs de gypse est peu susceptible de produire des contraintes suffisantes pour être une cause primaire d'expansion mais pourrait contribuer à celle d'un matériau déjà très fragile.

En lien avec la théorie de la pression de cristallisation, certains auteurs (Schmidt et al., 2009 ; Yu et al., 2013 ; Feng et al., 2015) affirment que l'expansion est principalement attribuée à la formation de cristaux d'ettringite dans un environnement confiné, c'est-à-dire dans le gel de C-S-H ou dans des pores de dimensions nanométriques. Selon Yu et al. (2013), le gypse se forme après la fissuration et l'expansion est causée par la formation de cristaux d'ettringite qui ont précipité dans le gel C-S-H. Ils suggèrent que les SO_4^{2-} pénètrent dans les microfissures générées par l'expansion et réagissent ensuite avec la portlandite pour former du gypse dans les fissures. La formation de gypse n'est donc pas considérée comme un facteur important régissant l'expansion.

Cependant, Bizzozero et al. (Bizzozero et al., 2014) ont constaté une expansion des pâtes de ciment d'aluminate de calcium mélangées à diverses fractions massiques de gypse, qui ne contiennent pas de C-S-H. La même observation est effectuée par Bui (2016). Par ailleurs, comme spécifié précédemment, les pressions de cristallisation générées ne permettent pas d'expliquer l'ampleur des expansions macroscopiques observées.

Müllauer et al. (2013) divisent l'expansion libre du mortier en trois étapes. Dans la première étape, les sulfates ayant diffusé réagissent avec les AFm pour former de l'ettringite AFt qui augmente la pression de cristallisation contre les parois des petits pores (10-50 nm), qui s'accompagne d'une faible extension et aucun dommage. Lorsque la pression dépasse la résistance à la traction de la matrice du liant, une expansion rapide et une fissuration macroscopique distincte se produisent à l'étape 2. L'expansion atteint des valeurs maximales dans une troisième étape où presque tout le monosulfoaluminate a été consommé. Les auteurs ont également proposé que la formation de gypse au cours de la deuxième étape dans l'échantillon détérioré contribue à leur expansion et favorise leur endommagement.

III.2.2. Théories confirmant l'impact du gypse dans l'expansion macroscopique

Afin d'exclure l'effet de l'ettringite, Mehta et al. (1979) ont étudié la résistance aux sulfates de mortiers et bétons sans C_3A , composés uniquement de C_3S . Ils observent que l'immersion à long-terme de ces matériaux dans un milieu sulfaté conduit à leur desquamation et une perte de résistance significative qu'ils attribuent à la formation du gypse détecté à la DRX.

Gonzales et Irassar (1997) ont également effectué des essais de dégradation en environnement sulfaté sur des ciments contenant peu ou pas de C_3A (0% et 1%). La teneur en C_3S variait entre 40 et 74%. Ils mettent en évidence la formation d'ettringite pour tous les ciments utilisés à partir du C_4AF du ciment mais surtout, leurs données ont montré une plus grande expansion pour les mortiers de ciment avec une teneur plus élevée en C_3S , dans lesquels la présence de gypse avait été détectée, confirmant le rôle du gypse dans le mécanisme d'expansion. Dans leur étude, le gypse s'était formé à partir de la dissolution de portlandite autour des agrégats lors de la

désagrégation du ciment. La cristallisation préférentielle du gypse dans la zone de transition est attribuée à la disponibilité de la portlandite et à la plus grande porosité de cette zone.

Sur la base de ses données expérimentales sur des pâtes de ciment Portland exposées à une solution de sulfate de sodium, Wang (1994) a suggéré que la contribution du gypse est bien plus importante que celle de l'ettringite sur l'expansion, qui s'était formée en très petite quantité.

Une étude bibliographique effectuée par Tian et Cohen (2000) synthétise l'ensemble des résultats confirmant et infirmant le caractère expansif de la formation du gypse, et les essais expérimentaux associés réalisés par les différents auteurs. Ils ont observé que les pâtes contenant du C_3S , et en l'absence de C_3A , qui ont été exposées à des solutions de sulfate présentent une expansion significative attribuée à la formation de gypse. Bien que le mécanisme d'expansion ne soit pas connu précisément, les auteurs suggèrent que les contraintes de traction associées à la formation de gypse peuvent également entrer en jeu.

Selon Ping et Beaudoin (1992), la cristallisation du gypse peut également contribuer à l'expansion des matériaux si la croissance des cristaux de gypse se produit dans des petits pores et que la solution est sursaturée par rapport au gypse.

Santhanam et al. (2003) ont étudié l'attaque au sulfate de sodium sur des mortiers C_3S et des mortiers de ciment Portland (PC). Ils observent que les quantités de gypse et d'ettringite augmentent avec la durée d'immersion dans la solution de sulfate. Une augmentation de la longueur des spécimens de mortier a également été mesurée en lien avec l'accroissement de la quantité de gypse, suggérant le caractère expansif du gypse. Une expansion considérable, bien que retardée par rapport aux mortiers PC, a été observée dans les mortiers C_3S . Ainsi, ils concluent que l'expansion des mortiers PC s'est produite en raison de l'effet combiné de la formation de gypse et d'ettringite, tandis que l'expansion des mortiers C_3S s'est produite en raison de la formation de gypse (Figure 1-15).

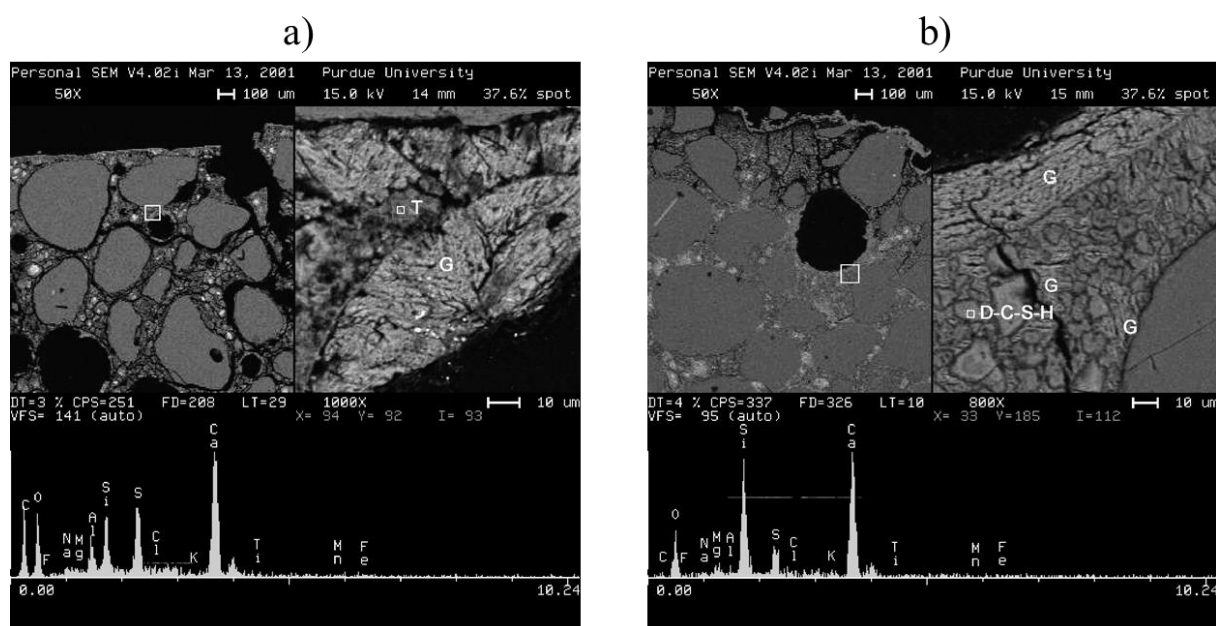


Figure 1-15 : (a) Mortier de ciment Portland après 32 semaines d'immersion dans la solution de Na_2SO_4 , montrant une formation importante de gypse (G) avec un mélange de thaumasite et

d'ettringite (T), dans une zone très fissurée. (b) Mortier de C_3S après 41 jours d'immersion dans la solution de sulfate, montrant la formation de gypse (G) dans un vide d'air, dans la pâte et autour de l'agrégat (Santhanam et al., 2003).

Dans la même ligne de pensée, les travaux de Bui (2016) montrent que l'expansion est fonction du volume combiné de l'ettringite et du gypse formés. Les deux minéraux semblent contribuer de façon similaire au phénomène.

III.3. Paramètres influençant la RSE

Les paramètres physico-chimiques influençant la RSE, inhérents au matériau cimentaire et à la solution d'attaque, sont détaillés dans cette sous-section.

III.3.1. Paramètres inhérents au matériau

Teneur en C_3A

La quantité de phase aluminatée contenue dans la pâte de ciment dépend principalement de la teneur initiale en C_3A du clinker. En effet, le C_4AF est peu soluble et donc peu disponible pour la précipitation des aluminates. La résistance du matériau face aux attaques sulfatiques diminue lorsque le taux de C_3A augmente. En effet, avec l'augmentation du taux de C_3A , des expansions importantes sont mesurées et une formation plus importante d'ettringite est détectée (Ouyang et al., 1988 ; El Hachem et al., 2011 ; El-Hachem et al., 2012a ; Müllauer et al., 2013). Dans ce cas, il est considéré que les propriétés expansives de l'ettringite sont en grande partie responsables de l'expansion (Figure 1-16).

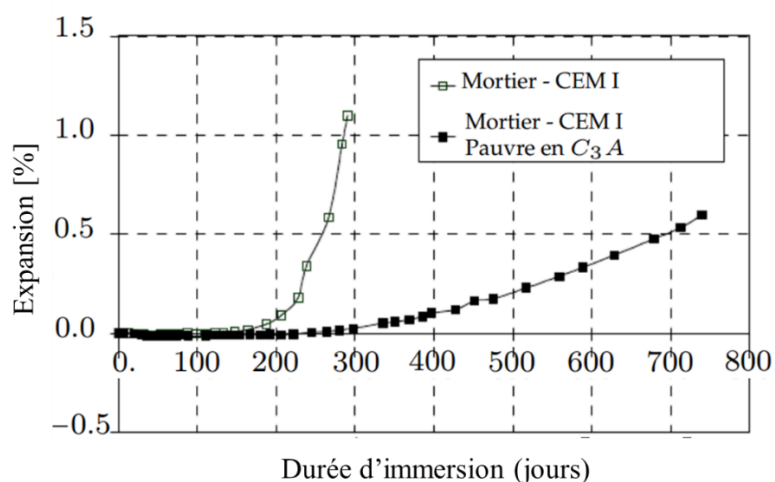


Figure 1-16 : Influence de la teneur en C_3A sur l'expansion mesurée pour des mortiers CEM I (El Hachem et al., 2011).

Rapport E/C

Dans les travaux de Ragoug et al. (2019), des pâtes de ciment de différentes valeurs du rapport E/C sont soumises à la RSE afin d'évaluer l'influence du rapport sur la cinétique de dégradation. Pour une valeur de 0,6, la perte de cohésion et l'endommagement apparaissent au bout de 3 mois (Figure 1-17a) alors que pour une valeur de 0,4, cette dégradation se produit pour un temps plus important avec une perte de cohésion totale observée au bout de 8 mois (Figure 1-17c et

d). Les auteurs concluent que la dégradation est d'autant plus rapide que la valeur du rapport E/C est élevée, c'est-à-dire que la porosité et le coefficient de diffusion sont élevés.

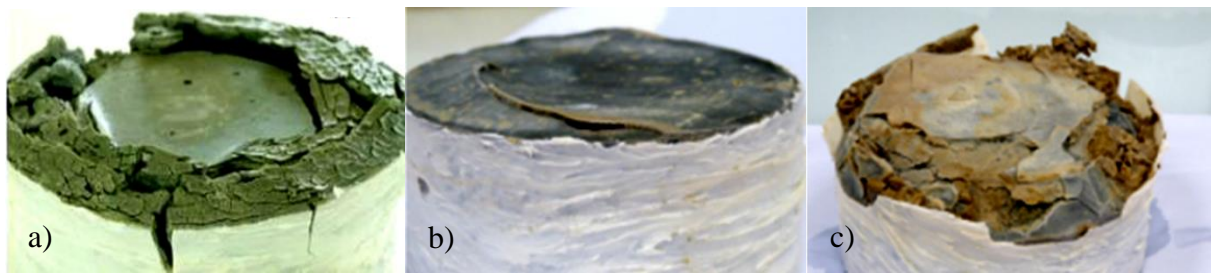


Figure 1-17 : Pâte de ciment de E/C de 0,6, dégradation au bout de 3 mois (a), pâte de ciment de rapport E/C de 0,4, dégradation au bout de 6 mois (b) et 8 mois (c) (Ragoug et al., 2019).

Rôle des C-S-H

Les C-S-H ont plusieurs rôles dans l'expansion. De nombreux éléments tels que l'aluminium et le soufre peuvent être sorbés au sein des C-S-H (Planel, 2002). Combinés à la présence de gypse, ils offrent une stabilité à l'ettringite en fournissant le Ca^{2+} , le SO_4^{2-} voire l' Al^{3+} de manière à permettre sa précipitation.

Irbe et al. (2019) ont observé la formation d'ettringite à partir de C-A-S-H synthétiques sous l'effet d'une attaque au sulfate. Ils prouvent ainsi la disponibilité de l' Al^{3+} dans les C-A-S-H pour la précipitation de l'ettringite à condition que le pH soit supérieur au pH de saturation de la portlandite. Dans un matériau cimentaire classique, le pH de stabilité de l'ettringite est compris entre 10,4 et 12,5 à 25°C (Damidot et Glasser, 1993). Ils concluent que la formation d'ettringite à partir de l' Al^{3+} dans le C-A-S-H exposé à des solutions de Na_2SO_4 est contrôlée par la disponibilité du Ca^{2+} .

Plus récemment, les travaux de Liu et al. (2021) révèlent que l'attaque au sulfate a des effets significatifs sur la composition et la structure des C-S-H. Les SO_4^{2-} jouent un rôle significatif dans l'accélération de la décalcification des C-S-H. En effet, en comparant les résultats entre le cas de l'eau pure et le cas d'une solution de sulfate à faible pH, ils constatent que les ions calcium dans l'intercouche des C-S-H immergés dans l'eau pure sont plus nombreux que ceux de l'échantillon soumis à une attaque au sulfate, ce qui indique que la présence d'ions sulfate exacerbe l'élimination des ions calcium de la structure des C-S-H.

III.3.2. Chimie de la solution externe

Concentration en sulfate

La plupart des auteurs s'accordent à dire qu'une forte concentration en SO_4^{2-} accélère l'avancée du front de dégradation et accroît l'altération de l'échantillon (Bellmann et al., 2006 ; El-Hachem et al., 2012a ; Yu et al., 2013 ; Müllauer et al., 2013).

Yu et al. (2013) se sont intéressés à la dégradation de mortiers immergés dans des solutions plus ou moins concentrées en sulfate. Ils constatent que l'expansion des échantillons est similaire jusqu'à 80 jours, puis que les échantillons contenus dans la solution la plus concentrée présente une expansion bien plus importante que les autres (Figure 1-18). Ils expliquent ces observations en stipulant que le SO_4^{2-} réagit dans un premier temps avec les phases aluminates dans les grands pores de la pâte de ciment pour former de l'ettringite sans expansion. Pendant

ce processus, la composition de la solution est tamponnée par la précipitation de solides de sorte que le taux de pénétration ne dépende pas fortement de la composition de la solution. Puis, une fois que tout l'aluminate disponible ait réagi, la concentration des SO_4^{2-} dans la solution des pores augmente, comme l'indique l'augmentation du SO_4^{2-} absorbé par les C-S-H. Lorsque la concentration de la solution atteint un niveau critique, elle permet la précipitation des cristaux d'ettringite dans les petits pores à l'intérieur des C-S-H. En outre, une valeur élevée de la concentration en sulfate accélérera la sursaturation des petits pores. Du fait du confinement et de la sursaturation de la solution, cette formation d'ettringite entraîne l'expansion de la pâte par pression de cristallisation.

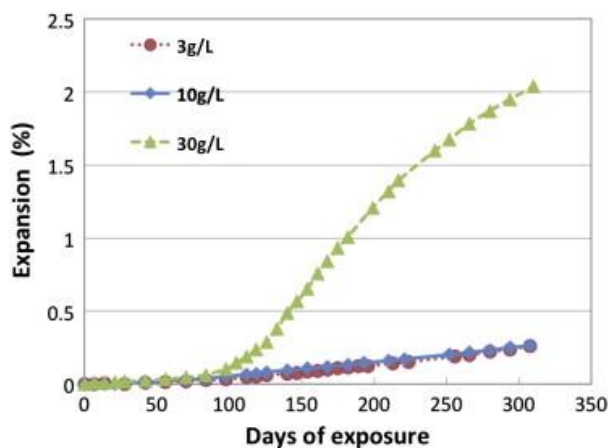


Figure 1-18 : Expansion des mortiers contenus dans des solutions de Na_2SO_4 de 3 g/L, 10 g/L et 30 g/L (Yu et al., 2013).

Les travaux de Barbarulo (2002) et Barbarulo et al., (2007) montrent également une augmentation de la quantité de sulfates absorbés par les C-S-H avec la concentration en SO_4^{2-} de la solution dans le milieu réactionnel. Cependant, ils observent également la formation de gypse au-delà d'une valeur seuil de concentration en sulfate. D'après les diagrammes de phase déterminés par Damidot et Glasser (1993), cette valeur seuil est de 11,4 mmol/L dans le système $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-CaSO}_4\text{-H}_2\text{O}$ at 25°C. Ainsi, la formation de gypse est favorisée pour de fortes concentrations en SO_4^{2-} et l'accroissement de la détérioration de l'échantillon peut être imputée à sa précipitation plus abondante (Bellmann et al., 2006).

Cation associé au sulfate

Les réactions chimiques déclenchées pendant la RSE varient en fonction du sel de sulfate présent dans le milieu extérieur. En effet, le cation associé au sulfate influence la solubilité du sel et présente des interactions différentes avec les autres composés du système. Les principaux sels associés à la RSE sont le sulfate de sodium (Na_2SO_4), le sulfate de calcium (CaSO_4) et le sulfate de magnésium (MgSO_4) (Alexander et al., 2013).

Le contre ion Na^+ interagit chimiquement peu avec les phases cimentaires. Par contre, la RSE causée par le MgSO_4 est fortement influencée par la présence d'ions Mg^{2+} en solution à partir du sel de sulfate. La formation d'hydroxyde de magnésium abaisse le pH de la solution des pores, favorisant la transformation du gel C-S-H en une phase M-S-H sans propriétés de liaison, entraînant la désintégration de la matrice (Al-Amoudi, 2002), témoignant de l'agressivité d'une solution de MgSO_4 (Gollop et Taylor, 1992)

pH de la solution

L'ettringite étant stable pour une valeur de pH comprise entre 10,4 et 12,5 (Damidot et Glasser, 1993), la précipitation d'ettringite et donc son expansion devrait être moindre pour un pH plus faible. Afin de vérifier cette assertion, Brown (1981) a travaillé sur des mortiers de type CEM I à fort taux de C₃A qu'il a mis en dégradation dans une solution de Na₂SO₄ à pH contrôlé (6, 10 et 11,5) par de l'acide sulfurique. Il a observé que l'expansion maximale se produit pour un pH de la solution de conservation ne correspondant a priori pas à celui de stabilité de l'ettringite, ce qui contredit l'affirmation initiale (Figure 1-19). En outre, il constate que la quantité totale d'ions sulfate consommée avant le début de l'expansion est clairement liée au pH auquel chaque solution est maintenue. Dans le milieu à pH 11,5, la quantité de sulfate consommée avant l'initiation de l'expansion est plus faible que dans le cas où le pH est de 6 et 10 ; cependant, après son début, l'expansion ne montre qu'une faible dépendance au pH de la solution.

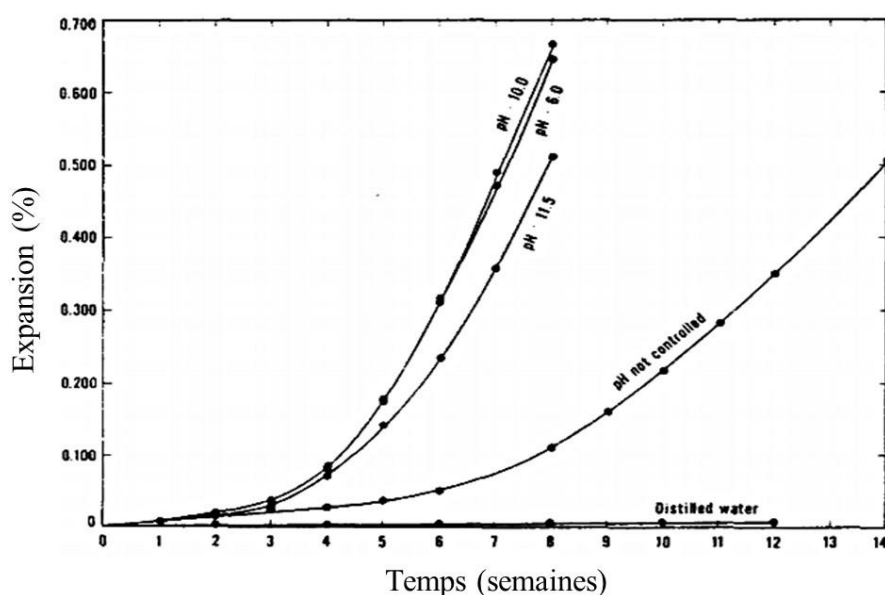


Figure 1-19 : Pourcentage d'expansion des mortiers immergés dans une eau pure, dans une solution de sulfate de sodium sans régulation du pH et dans 0,35 mol/L de sulfate de sodium à pH contrôlé de 6, 10 et 11,5 (Brown, 1981).

Cao et al. (Cao et al., 1997) ont plongé des cubes de mortiers dans des solutions de Na₂SO₄ à 5 % avec un pH contrôlé et maintenu à 12, 7 et 3. Ils ont relevé que plus le pH de la solution de conservation était faible, plus la résistance à la compression mesurée sur les échantillons exposés était faible. Ils attribuent ce phénomène à la décalcification des C-S-H qui est d'autant plus importante que le pH de la solution de conservation est faible. Par la même, ils supposent que cette décalcification entraîne un assouplissement du matériau, contribuant à ce que l'expansion générée soit moins importante. Ils constatent en effet que l'expansion diminue lorsque le pH de la solution est réduit de 12 à 7.

Plus récemment, Zhang et al. (2021) ont étudié la dégradation de pâtes de ciment Portland exposées à une solution de Na₂SO₄ pour différentes valeurs de pH (13,8 et 5). Ils constatent que la réduction du pH de la solution favorise la précipitation de cristaux de gypse et inhibe la formation d'ettringite.

Enfin, Liu et al. (2021) se sont intéressés au comportement des C-S-H après une attaque sulfatique à différents pH. Ils ont observé les morphologies des C-S-H pour chaque valeur de pH de la solution d'exposition (Figure 1-20). Ils constatent qu'un pH plus faible entraîne une détérioration plus importante des C-S-H. Lorsque le pH est égal à 12, de grands pores sont observés à la surface des particules de C-S-H. Lorsque le pH est inférieur à 11, les grands pores sont visibles non seulement à la surface mais aussi dans la structure interne des C-S-H, ce qui donne une structure relativement fragile. Dans une gamme de pH aussi basse, la structure des C-S-H semble être sévèrement détruite et décomposée en un certain nombre de petites particules. Ainsi, la densité de la structure des particules de C-S-H est bien plus faible pour de bas pH.

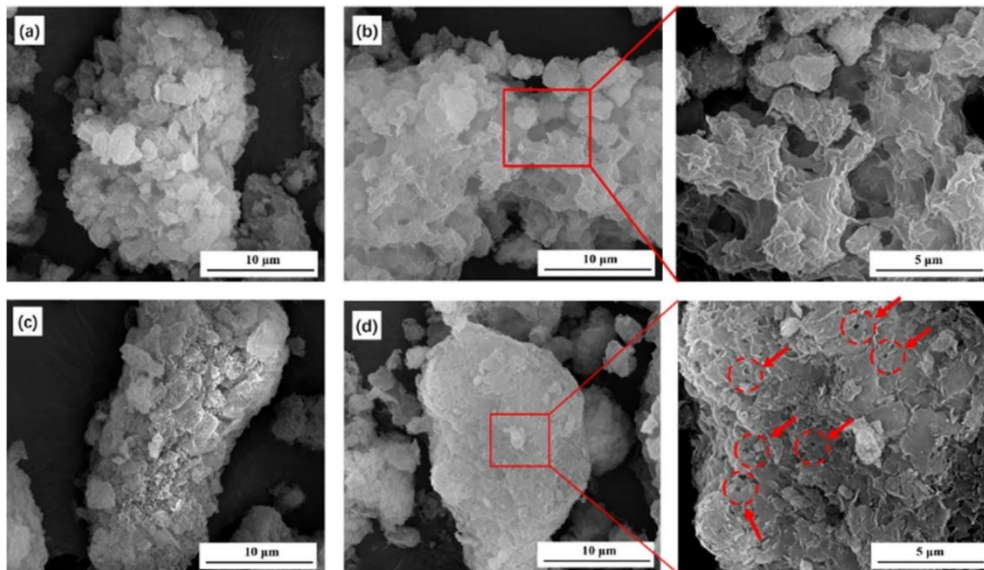


Figure 1-20 : Morphologie des C-S-H après une attaque sulfatique à pH 10 (a), 11 (b), 12 (c) et 13,5 (d) (Liu et al., 2021).

III.4. Impact de la fissuration

L'état de fissuration d'un matériau cimentaire va fortement impacter ses propriétés de transport facilitant le transport des éléments intrusifs dans la matrice. Améliorer la compréhension des effets couplés entre la RSE et la fissuration du matériau nécessite de connaître les facteurs ayant un impact prépondérant sur le coefficient de diffusion du matériau.

III.4.1. Impact de l'ouverture de fissure sur le coefficient de diffusion

Ismail et al., (2004) ont étudié la diffusion de chlorure dans une fissure afin d'évaluer l'influence de son ouverture sur le coefficient de diffusion du matériau. Les essais ont été menés sur des briques chimiquement inertes. L'objectif était d'éviter les phénomènes d'auto-cicatrisation, c'est-à-dire la fermeture des fissures du fait de la reformation progressive d'hydrates sur les lèvres de la fissure. Les résultats montrent que pour des ouvertures de fissure de 53 μm ou moins, il n'y a pas de pénétration significative de chlorure (Figure 1-21). Ceci suggère qu'en dessous de cette valeur, le processus de diffusion dans la fissure est négligeable.

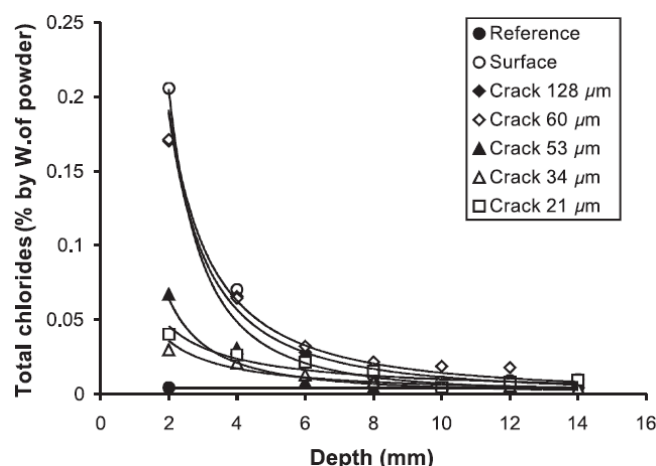


Figure 1-21 : Profils de pénétration des ions chlorures dans les échantillons de briques chimiquement inertes après immersion pendant 10h dans une solution contenant du chlorure (Ismail et al., 2004).

Afin d'évaluer la réponse du matériau en termes de fissuration, un test mécanique en traction uni-axial a été réalisé sur des échantillons entaillés. Cet essai permet de d'estimer l'endommagement mécanique critique caractéristique de l'ouverture de fissure pour laquelle les surfaces fracturées sont complètement séparées, c'est-à-dire sans cohésion entre elles. Les résultats de cet essai indiquent que cette ouverture est de 50 μm .

L'ouverture de fissure mécanique critique (50 μm) est similaire à l'ouverture pour laquelle la diffusion des chlorures est négligeable (53 μm). Aussi, les auteurs concluent que la réduction de la capacité de diffusion des chlorures pourrait être expliquée par ces interactions mécaniques.

Une étude similaire a été menée sur des mortiers : certaines éprouvettes ont été fissurées au bout de 28 jours et d'autres au bout de 2 ans (Ismail et al., 2008). Les essais de diffusion mettent en évidence plusieurs phénomènes : pour des fissures de 80 à 100 μm , les processus de diffusion sont diminués d'un facteur deux par rapport aux plus grandes ouvertures de fissure, quel que soit l'âge du matériau à sa fissuration (Figure 1-22). Dans le cas où le mortier a été fissuré à 28 jours, il n'y a pas de diffusion pour des ouvertures inférieures à 55 μm , tandis qu'elle est observée pour des fissures avec des ouvertures de 29 μm dans les matériaux âgés de 2 ans (Figure 1-23). Cette observation montre que l'auto-cicatrisation d'un matériau jeune impacte potentiellement la diffusion des ions chlorure dans la fissure.

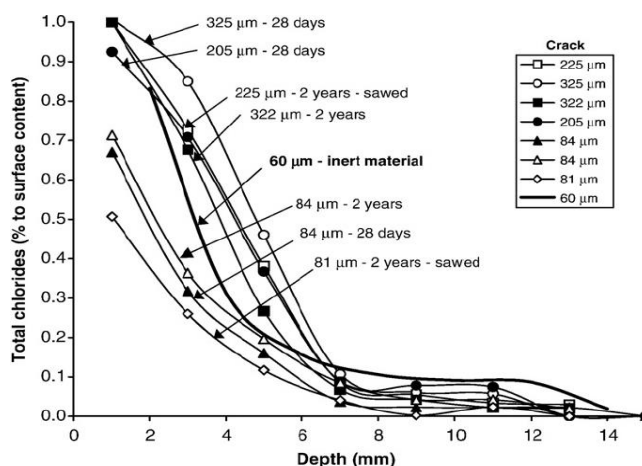


Figure 1-22 : Profils de pénétration des ions chlorures obtenus pour des mortiers âgés de 28 jours et de 2 ans (Ismail et al., 2008).

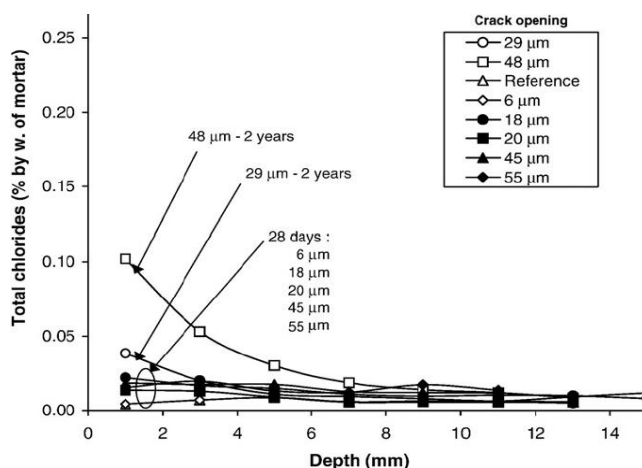


Figure 1-23 : Profils de pénétration des ions chlorures dans les fissures fines de mortiers à 28 jours et 2 ans (Ismail et al., 2008).

Les essais mécaniques de fissuration sur mortier conduisent à évaluer l'ouverture mécanique critique à 30 μm . Cette valeur étant différente de celle mesurée pour les briques chimiquement inertes, il est évident qu'il s'agit d'une propriété intrinsèque au matériau. Les essais de diffusion montrent que pour une ouverture de fissure inférieure à la valeur mécanique critique, il y a peu de diffusion des ions chlorures, quel que soit l'âge auquel le mortier a été fissuré. Ces études ont montré que l'état de fissuration d'un matériau a un impact sur les processus de diffusion d'une espèce au sein de celui-ci.

III.4.2. Impact de la fissuration sur la RSE

Les travaux effectués par Escadeillas et al. (2007) ont porté sur l'influence de la préexistence de microfissures au sein de mortiers fabriqués à partir de ciment Portland CEM I sur la formation d'ettringite différée. Ils observent que l'expansion mesurée dans les mortiers ayant subi un pré endommagement est similaire à celle mesurée dans les mortiers sains. Toutefois, ils notent que la dégradation se développe plus rapidement en présence de microfissures. Aussi, ils concluent que la préexistence de fissures au sein du matériau a pour conséquence l'accélération de la réaction. Ces observations ont été confirmées par les travaux de Leklou (2008). Toutefois, ces essais portent sur la formation d'ettringite différée. A notre connaissance,

il ne semble pas y avoir dans la littérature d'essais expérimentaux sur le développement de la RSE dans un milieu fissuré.

III.5. Bilan

Les principales incertitudes liées à la RSE portent sur les facteurs impactant ses mécanismes et les véritables origines de l'expansion.

Les **mécanismes d'expansion** les plus cités sont :

- **la pression de cristallisation** avec la cristallisation d'un minéral à partir d'une solution sursaturée dans un espace confiné exerçant une pression sur la surface des pores et se traduisant pas une expansion ;
- **La dilatation chimique**, attribuant l'expansion à la différence de volume entre les produits sulfatés et les réactifs.

Néanmoins, il semble y avoir un consensus sur le fait que l'ettringite secondaire cristallisant dans la porosité confinée des C-S-H génère de l'expansion.

Le **rôle du gypse** suscite encore des interrogations bien que de nombreuses études suggèrent son impact sur la dégradation. Il semblerait que le gypse et l'ettringite agissent de manière conjointe sur l'expansion.

La **contribution de la lixiviation** sur la dégradation est liée notamment à l'augmentation de la porosité causée par la dissolution de la portlandite et la décalcification des C-S-H. L'effet du pH est double ; il agit sur la décalcification mais également sur la nature des produits formés (ettringite ou gypse).

Une forte **concentration en SO_4^{2-}** favoriserait la sursaturation de la solution interstitielle et, de ce fait, l'expansion causée par l'hypothèse de pression de cristallisation. La formation de gypse est également privilégiée et l'altération considérable du matériau observée dans ces conditions peut être imputée à sa formation.

Enfin, la présence d'une **fissure** au sein du matériau accélère les processus de diffusion au sein de la matrice et, par conséquent, les cinétiques de gonflement. La formation de produits expansifs peut générer à son tour la propagation de la fissure. Toutefois, aucune donnée expérimentale ne permet de décrire précisément cette rétroaction.

In fine, les mécanismes mis en jeu lors d'une RSE demeurent mal connus. La modélisation permet d'apporter des éléments complémentaires utiles à la compréhension des processus impliqués. Ce point est abordé dans la section suivante.

IV. Modélisation de la RSE

Les processus associés à l'attaque par les sulfates évoluent lentement dans les ouvrages en béton. De ce fait, la modélisation de la RSE se révèle indispensable afin de prédire l'évolution de leur comportement et leur pérennité lors de leur exposition aux sulfates. Plusieurs modélisations des dégradations chimiques et mécaniques sont présentées dans cette section et certains modèles de RSE sont décrits.

IV.1. Modélisation du transport réactif

Les matériaux cimentaires sont dotés d'une structure poreuse complexe, c'est-à-dire, d'un réseau de porosité capillaire et de microporosité permettant le transport des espèces chimiques au sein de la matrice cimentaire. Les propriétés de transport sont liées d'une part à la porosité et d'autre part à la fissuration. Elles sont caractérisées par deux paramètres physiques qui sont, d'une part, la perméabilité qui décrit un écoulement ayant pour origine un gradient de pression et, d'autre part, la diffusion qui consiste en un transport sous gradient de concentration. Ces deux grandeurs permettent de rendre compte de la capacité d'un matériau à s'opposer à la circulation d'espèces chimiques pouvant causer sa dégradation : elles représentent donc des critères physiques de durabilité. Dans le contexte industriel inhérent à cette thèse, c'est-à-dire le stockage en roche argileuse, le transport peut être considéré seulement diffusif étant donné la faible perméabilité de la couche de roche hôte. Par conséquent, seul le transport par diffusion sera abordé dans ce document.

IV.1.1. Transport dans un milieu poreux

Dans des conditions de saturation en eau et en l'absence de gradients de pression, les flux ioniques sont principalement dirigés par des gradients de potentiel électrochimique (potentiel chimique et électrique). La différence de potentiel chimique, généralement appelée diffusion, transfère les solutés chargés des zones de forte concentration vers les zones de plus faible concentration. Les gradients de potentiel électrique sont générés dans la solution des pores en raison des différentes vitesses des solutés chargés, assurant l'électroneutralité du milieu. Ainsi, la variation temporelle de chaque espèce ionique i de concentration C_i (mol.L⁻¹) dans la solution peut être exprimée par l'Eq. 1-15, où le premier terme fait référence aux effets électrochimiques et le second terme quantifie le transport ionique dû au mouvement de la solution aqueuse :

$$\frac{\partial \omega C_i}{\partial t} = \nabla \cdot \left(\frac{D_i C_i}{RT} \nabla \mu_i \right) + r_i \quad (1-15)$$

avec ω la porosité, D_i (m².s⁻¹) et μ_i le coefficient de diffusion et le potentiel électrochimique de l'ion i respectivement (J.mol⁻¹), r_i le terme source correspondant à l'impact de la chimie (mol.L⁻¹.s⁻¹), R la constante universelle des gaz parfaits (J.K⁻¹.mol⁻¹) et T la température (K).

Le potentiel électrochimique μ_i est défini selon :

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln(\gamma_i C_i) + z_i F V \quad (1-16)$$

avec z_i , μ_i^0 , γ_i la valence, le potentiel électrochimique à l'état standard et le coefficient d'activité de l'espèce i , F la constante de Faraday et V le potentiel électrique.

En substituant l'Eq.1-16 à l'Eq.1-15 on obtient l'équation de Nernst-Planck dans le cas d'un milieu isotherme :

$$\frac{\partial \omega C_i}{\partial t} = \nabla \cdot \left(D_i \nabla C_i + D_i C_i \nabla \ln(\gamma_i) + \frac{D_i C_i F z_i}{RT} \nabla V \right) + r_i \quad (1-17)$$

Lorsque que l'impact du coefficient d'activité est négligeable dans la répartition des concentrations (Samson and Marchand, 1999) et que le potentiel électrique n'est pas pris en compte car l'électroneutralité est assurée (Van der Lee, 1998a), l'Eq. 1-17 se simplifie en l'équation de Fick avec terme source :

$$\frac{\partial \omega C_i}{\partial t} = \nabla \cdot (D_i \nabla C_i) + r_i \quad (1-18)$$

Outre les gradients de potentiel électrochimique, il existe d'autres mécanismes de transport qui peuvent affecter le mouvement des espèces dans des conditions de saturation. Dans les systèmes non isothermes, les gradients de température favorisent le flux ionique par un phénomène généralement appelé effet Soret (Rahman and Saghir, 2014). Enfin, dans des conditions non saturées en eau, le transport ionique peut se produire aussi par le mouvement de liquide depuis les milieux externes vers le réseau de pores. Typiquement, la pénétration de sulfate causée par le flux d'humidité ne peut pas être négligée dans un béton partiellement saturé soumis à des cycles de séchage-humidification à la surface (Ikumi, 2019).

IV.1.2. Couplage chimie-transport : le transport réactif

La pénétration des espèces chimiques par diffusion dans un matériau cimentaire modifie la composition de la solution interstitielle avec laquelle les hydrates étaient initialement en équilibre. Ceci conduit à leur dissolution et à la précipitation d'autres phases moins solubles. Ces phénomènes impactent le volume poreux et la distribution de la taille des pores, qui eux même influent sur les propriétés de transport par diffusion. Le couplage entre les processus de diffusion et les interactions avec les éléments du milieu est désigné sous le terme de transport réactif.

Dans le cas du transport avec la prise en compte de réactions chimiques, la loi de Fick est ici écrite en fonction de la concentration totale (Lagneau, 2000). Cette dernière correspond au rapport du nombre de mole et du volume du milieu poreux.

En diffusion, le couplage entre la chimie et le transport multi-espèce est assuré par l'équation suivante :

$$\frac{\partial \omega C_i}{\partial t} = \nabla \cdot (D_e(\omega) \nabla C_i) - \frac{\partial \omega \bar{C}_i}{\partial t} \quad (1-19)$$

où C_i et \overline{C}_i représentent respectivement les concentrations totales (mol.L^{-1}) des espèces mobiles i en solution et les concentrations fixées par sorption ou dans les phases solides, et D_e est le coefficient de diffusion effectif ($\text{m}^2.\text{s}^{-1}$).

Par ailleurs, l'effet de la variation de porosité due aux variations de concentration des minéraux sur le transport peut être prise en compte à partir de lois empiriques telle la loi d'Archie :

$$D_e(\omega) = D_e(\omega_0) \left(\frac{\omega - \omega_c}{\omega_0 - \omega_c} \right)^\alpha \quad (1-20)$$

avec ω_0 la porosité au temps initial, ω_c la porosité critique en dessous de laquelle le transport par diffusion est négligeable, α un coefficient empirique, généralement égal à 3 pour les matériaux cimentaires (De Windt and Devillers, 2010).

Réactions solides

- Modèle thermodynamique :

Le modèle thermodynamique suppose un équilibre thermodynamique des réactions chimiques. Les données thermodynamiques de toutes les espèces solides, aqueuses et gazeuses présentes dans le système sont utilisées pour prédire les concentrations des constituants en fonction de l'état d'équilibre chimique.

La méthode la plus couramment utilisée pour le calcul de l'équilibre chimique consiste à résoudre le système d'équation de la loi d'action de masse. Les réactions de dissolution/précipitation sont décrites par l'Eq.1-21 :

$$K_m = \prod_{i=1}^{N_i} (C_i \gamma_i)^{\nu_{mi}} \quad (1-22)$$

Où K_m correspond à la constante de solubilité de la phase solide m , $m = 1, \dots, M$ avec M est le nombre de phases solides, C_i sont les concentrations en solution des espèces i constitutives de la phase m et ν_{mi} sont les coefficients stoechiométriques. Le terme γ_i correspond au coefficient d'activité chimique. Si le produit d'activité des ions en solution impliqués dans la réaction est supérieur au produit de solubilité, la précipitation se produit pour diminuer l'activité ionique des réactifs, sinon il y a dissolution. Si M nombre d'espèces sont considérées comme étant en équilibre avec la solution, alors M équations simultanées doivent être résolues pour déterminer la concentration de chaque espèce à l'équilibre. Un modèle de correction d'activité peut être utilisé pour le calcul des coefficient d'activité chimique des espèces en solution telle que la formule de Davies tronqué qui est une extension empirique du modèle de Debye-Hückel, valable pour les solutions à force ionique élevée, ou la correction b-dot qui prend en compte la température (Van der Lee, 1998).

Le couplage entre la chimie et le transport est réalisé en deux étapes. La première concerne la résolution des équations de transport. Les nouvelles concentrations des espèces dissoutes sont ensuite corrigées dans une deuxième étape pour assurer l'équilibre chimique entre la solution interstitielle et les phases solides de la pâte de ciment. Ces dernières se dissolvent ou précipitent en conséquence. L'hypothèse d'équilibre local suppose que la vitesse de la réaction est grande

par rapport à celle des processus de transport. Cette méthode est largement utilisée dans la littérature par la description complète qu'elle fournit quant aux espèces présentes dans le système tout au long de l'attaque (Planel, 2002 ; Maltais et al., 2004 ; Lothenbach et al., 2010 ; Sarkar et al., 2010; Bary et al., 2014 ; Yu et al., 2015 ; Socié, 2019). Néanmoins, l'inconvénient de cette méthode réside dans la nécessité de prendre en compte tous les constituants ; ce qui peut résulter en des temps de calcul importants.

- Modélisation cinétique

Les modèles fondés sur les lois de la cinétique chimique utilisent des constantes de vitesse de réaction empiriques pour estimer la précipitation des produits et la consommation des réactifs. En général, les processus chimiques sont simplifiés à une ou deux réactions chimiques, telles que la formation du gypse à partir de la portlandite et sulfates, et/ou la formation de l'ettringite à partir de l'interaction des sulfates avec les phases aluminates.

La plupart des modélisation de la RSE utilisant cette approche ne prennent en compte que la consommation de sulfates et d'aluminates (Tixier and Mobasher, 2003b ; Idiart et al., 2011 ; Ikumi et al., 2014 ; Cefis and Comi, 2017). La précipitation de gypse par des lois cinétiques est réalisée dans les travaux de (Shazali et al., 2006), (Bary, 2008).

Pour des raisons de temps de calcul, ces modèles présentent des limites dans le sens où elles ne prennent généralement pas en compte l'ensemble des espèces pouvant avoir un impact sur la dégradation. Par ailleurs, la quantification de la vitesse de formation des produits sulfatés par des lois cinétiques du premier ordre implique que le Ca^{2+} et l' Al^{3+} ne sont pas des facteurs limitant la réaction, or, l'épuisement de ces réactifs pourrait avoir lieu à certains endroits. Pour parer à ce problème, le modèle de Bary (2008) introduit des restrictions sur la quantité maximale d'ettringite formée en fonction de la teneur initiale en aluminate.

IV.1.3. Transport réactif dans un milieu poreux fissuré

Les résultats expérimentaux de Ismail et al. (Ismail et al., 2004), (Ismail et al., 2008) décrits précédemment ont montré que la capacité d'un élément à diffuser à travers une fissure va dépendre, d'une part, de l'ouverture, et, d'autre part, du potentiel d'auto-cicatrisation du matériau. Dans le premier cas, il convient de définir l'ouverture de fissure mécanique critique qui représente la taille de la fissure à partir de laquelle il n'y a plus de transfert d'effort entre les surfaces fracturées. Cette valeur dépend du matériau. Pour une ouverture inférieure à la valeur critique, les processus de diffusion le long de la fissure sont limités.

A partir des résultats expérimentaux, Šavija et al., (2013) ont proposé les Eqs. 1-23, reliant le coefficient de diffusion à l'ouverture de fissure dans le cas de mortiers (w pour *width*) :

$$D_{CR} = 2.10^{-11} w - 4.10^{-10} m^2/s, \quad 30 \mu m \leq w < 80 \mu m$$

$$D_{CR} = 1,4 \cdot 10^{-9} m^2/s \quad w \geq 80 \mu m$$
(1-23)

Idiart et al. (2011) se sont quant à eux basé sur l'étude expérimentale de Djerbi et al. (2008), portant sur les effets des fissures traversantes dans le béton sur la diffusion du chlorure, pour modéliser la diffusion dans la fissure dans le cas d'attaques sulfatiques externes en considérant une ouverture de fissure critique de $100 \mu m$:

$$D_{CR} = K_{cr} w^2 (m^2 \cdot s^{-1}), w < w_{crit} = 100 \mu m \quad (1-24)$$

$$D_{CR} = K_{cr} w_{crit} w (m^2 \cdot s^{-1}) \quad w \geq w_{crit}$$

avec $K_{cr} \cong D_f / w_{crit} \approx 10^{-5} m \cdot s^{-1}$ et D_f le coefficient de diffusion en solution libre.

Les auteurs supposent que les principales conclusions tirées pour la diffusion des chlorures s'appliquent au cas des sulfates, puisque les diffusivités en solution libre sont proches pour les deux types d'ions : $1,2 \times 10^{-9} m^2 \cdot s^{-1}$ pour les chlorures et $1 \times 10^{-9} m^2 \cdot s^{-1}$ pour les sulfates (Samson et al., 2003).

Les travaux de Socié (2019) et Socié et al. (2021a) se basent sur les résultats d'Idiart et al. (2011) et Segura et Carol (2008) pour décrire l'influence de la fissure sur la diffusion, comme il sera explicité par la suite.

IV.2. Modélisation de la mécanique

Dans le cadre de la RSE, les processus de transport se déroulant au niveau des pores conduisent à une dégradation chimique et à la génération de forces expansives dans la matrice du matériau. La modélisation du comportement mécanique a pour objectif de quantifier les conséquences mécaniques associées à l'évolution de la minéralogie. Plusieurs méthodes sont mises en œuvre afin de décrire le mécanisme d'expansion et la réponse mécanique du matériau face à ces dégradations chimiques et physiques.

IV.2.1. Modélisation des forces expansives

Les mécanismes d'expansion ont été décrits dans la section III.1. Dans la suite, la modélisation des expansions par dilatation chimique et pression de cristallisation sont détaillées.

Expansion par dilatation chimique

Dans la théorie de dilatation chimique, la structure porale peut accueillir une certaine quantité de produits expansifs sans exercer de pression sur les parois des pores, de ce fait, tous les aluminates qui réagissent ne génèrent pas d'expansion. Lorsque le volume occupé par les cristaux devient plus important que l'espace disponible, ils exercent une pression sur les parois des pores.

Scellier et Multon (2018) ont proposé une relation pour décrire la pression d'ettringite P_{ett} en fonction de sa fraction volumique reprise par Socié (Socié, 2019) :

$$P_{ett} = M_g \langle \varphi_{ett} - \langle \varphi_{ett}^0(P_{ett}, \sigma_T) + btr(\varepsilon) \rangle_+ \rangle_+ \quad (1-25)$$

où M_g est le module de Biot (Pa), $\varphi_{ett}^0(P_{ett}, \sigma_T)$ est la valeur de la fraction volumique seuil en dessous de laquelle les pores ne sont pas mis en pression qui évolue avec l'état de dégradation du matériau représenté ici par la contrainte seuil en traction σ_T (Pa), b et ε sont respectivement le coefficient de Biot du solide et le tenseur de déformations et $\langle x \rangle_+ = (x + |x|)/2$.

Usuellement, les contraintes expansives sont uniquement quantifiées par l'augmentation de volume associée à la formation d'ettringite. La variation de volume causée par d'autres produits n'est pas généralement pas considérée.

Dans la littérature, cette théorie pour décrire l'expansion est la plus utilisée (Tixier and Mobasher, 2003b ; Sarkar et al., 2010 ; Idiart et al., 2011 ; Bary et al., 2014a ; Ikumi et al., 2014 ; Yu et al., 2015 ; Cefis and Comi, 2017 ; Socié, 2019).

Le modèle de Cefis et Comi (2017) diffère des autres modèles de la littérature étant donné qu'ils considèrent que l'ettringite se forme à travers une réaction topochimique se produisant entre les phases solides du ciment et le SO_4^{2-} . L'ettringite étant produite directement à la surface des réactifs, toute variation de volume causée par sa formation est traduite en forces expansives. De ce fait, ce modèle néglige la capacité tampon du pore dans le calcul des forces expansives. Toutefois, la théorie de l'expansion par réaction topochimique est généralement contestée (cf. III.1.2).

Expansion par pression de cristallisation

Dans ce modèle, la pression générée par la formation d'ettringite dépend de la sursaturation des activités des réactifs a_i selon la théorie de la pression de cristallisation (Bary, 2008 ; Bary et al., 2014) :

$$P_{ett} = \frac{RT}{V_{ett}} \ln \left(\frac{\prod_{i=1}^{N_{species}^{aq}} (a_i)^{S_{ett,i}^{sol}}}{K_{ett}} \right) \quad (1-26)$$

où V_{ett} est le volume molaire de l'ettringite ($m^3 \cdot mol^{-1}$).

En général, ce modèle est moins utilisé que le précédent. En effet, la théorie de la pression de cristallisation exige la définition complète des activités des espèces ioniques en contact avec les cristaux d'ettringite, ce qui n'est possible que par des calculs d'équilibre chimique. Or, l'algorithme doit être capable de calculer la croissance de l'ettringite dans des solutions sursaturées, ce qui n'est pas compatible avec les calculs d'équilibre chimique qui garantissent que la solution n'est jamais sursaturée par rapport à une phase solide de la microstructure.

Bary (2008) utilise une version modifiée de l'Eq.1-26 qui est définie uniquement par les concentrations en SO_4^{2-} et en Ca^{2+} :

$$P_{ett} = \frac{RT}{V_{ett}} \ln \left(\frac{[C_{Ca^{2+}}]^2 [C_{SO_4^{2-}}]^2}{[C_{Ca^{2+}}^0]^2 [C_{SO_4^{2-}}^0]^2} \right) \quad (1-27)$$

Ce modèle permet de calculer les pressions de cristallisation grâce au module chimique basé sur la cinétique et non sur les hypothèses d'équilibre thermodynamique. Le modèle permet de prédire l'initiation de la fissuration observée dans les travaux de Planel (2002). Cependant, les déformations macroscopiques obtenues sont faibles comparées aux données expérimentales. Une autre approche a été proposée par Bary et al. 2014, dans laquelle ils considèrent que les expansions sont générées à la fois par le volume supplémentaire causée par la formation d'ettringite et les pressions de cristallisation exercées sur les parois des pores. Les résultats obtenus sont similaires aux résultats expérimentaux en termes d'expansion.

IV.2.2. Modélisation de la réponse mécanique

Les modèles mécaniques permettent de retrouver les dégradations macroscopiques à partir des processus de dégradation. La réponse mécanique locale tient compte des dommages générés dans la zone directement affectée par la pénétration du sulfate, associées aux forces expansives et à la décalcification des phases solides.

La première approche présentée par Tixier et Mobasher (2003b) a été largement mise en œuvre et a servi de base à la plupart des modèles développés. Dans ce cas, la réponse constitutive du matériau est simulée par une loi simple de contrainte-déformation uniaxiale qui relie les déformations locales aux dommages générés. L'endommagement est quantifié par une variable scalaire isotrope allant généralement de 0 à 1, basée sur un paramètre de densité de fissures. Trois régions sont définies :

- une région dans laquelle la réponse est linéaire-élastique. Le matériau est considéré comme non endommagé ;
- une région dans laquelle l'initiation de microfissures conduit à une diminution linéaire des propriétés mécaniques et/ou à une augmentation de la diffusivité ;
- une région post-pic. Les microfissures fusionnent en une seule fissure principale et la déformation est représentée comme l'ouverture d'une seule fissure.

Toutefois, ces approches présentent d'importantes limitations pour la prédiction des effets d'écaillage et de fissuration.

Le modèle présenté par Idiart et al. (2011) prend en compte l'impact de la fissuration et sa propagation durant le processus de dégradation. La fissuration est estimée via un modèle d'interface d'épaisseur nulle qui modifie la résolution du transport. Les résultats mettent en évidence l'accélération de la dégradation causée par la diffusion des sulfates dans la fissure.

Enfin, la modélisation chemo-mécanique proposée par Socié (2019) considère l'impact de la fissuration sur les processus de transport via un Modèle de Zones Cohésives (Péralès, 2005) et l'impact de la mise sous pression des fissures.

La Figure 1-24 montre les résultats de la modélisation de Socié (2019) basé sur les essais expérimentaux de RSE de Planel (2002). La propagation de la fissuration est décrite selon 4 étapes :

- durant la 1^{ère} étape, le différentiel de contraintes entre la zone saine et la zone endommagée conduit à l'initiation de la 1^{ère} fissure ;
- la propagation de la fissure a lieu vers le cœur du matériau ;
- une fissure parallèle au front d'attaque apparaît puis une seconde fissure se propage vers le centre de l'éprouvette ;
- enfin, la fissure parallèle se propage et plusieurs fissures apparaissent et se propagent vers le cœur du matériau perpendiculairement à la surface d'attaque.

Ces résultats mettent en avant la capacité du modèle à prédire l'écaillage du système et sa fissuration par gonflement différencié. La fissuration s'amorce jusqu'à l'interface entre la zone saine et la zone attaquée, révélant une prise en compte des effets de cisaillement mécanique adéquate.

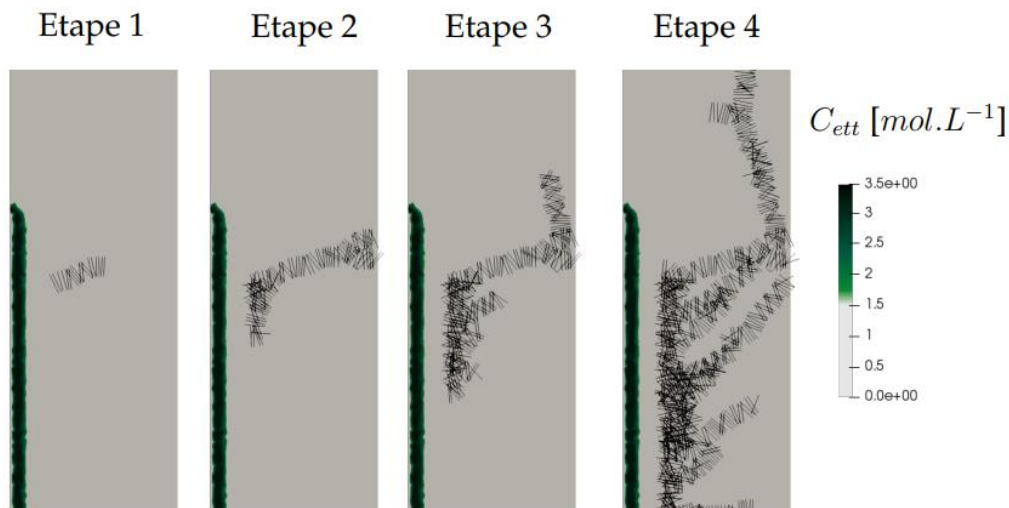


Figure 1-24 : Résultats de la simulation chemo-mécanique de la RSE utilisant le modèle de zones cohésives simulant le faciès de rupture à différentes étapes (Socié, 2019).

L'avantage de ce modèle est qu'il permet d'estimer l'ouverture de fissure et de prendre en compte les conséquences de la diffusion ionique dans les fissures, ainsi que la mise sous pression de la fissuration impactant le faciès de fissuration. Cependant, l'emploi d'éléments cohésifs engendre des coûts de calcul important.

IV.3. Synthèse des modèles de RSE

Une synthèse des principaux modèles de RSE est donnée dans le Tableau 1-6. Ces modèles sont classés en fonction de la modélisation de la chimie, de l'expansion et de la fissuration.

Tableau 1-6 : Synthèse des modèles de RSE de la littérature.

| Modèle | Modélisation chimique | | Modélisation de l'expansion | | Modélisation des dégradations | |
|----------------------------|-----------------------|-----------|-----------------------------|-----------------------------|-------------------------------|-------------|
| | Thermodynamique | Cinétique | Dilatation chimique | Pression de cristallisation | Endommagement | Fissuration |
| Planel, 2002 | × | | × | | × | |
| Tixier and Mobasher, 2003b | | × | × | | × | |
| Maltais et al., 2004 | × | | | | | |
| Shazali et al., 2006 | | × | | | | |
| Bary, 2008 | | × | | × | × | |
| Lothenbach et al., 2010 | × | | | | | |
| Sarkar et al., 2010 | × | | × | | × | |
| Idiart et al., 2011 | | × | × | | | × |
| Ikumi et al., 2014 | | × | × | | × | |
| Bary et al., 2014a | × | | × | × | × | |
| Yu et al., 2015 | × | | × | | × | |
| Cefis and Comi, 2017 | | × | × | | × | |
| Socié, 2019 | × | | × | | | × |

IV.4. Bilan

La modélisation de la RSE implique la prise en compte des processus de diffusion, de la chimie et de la réponse mécanique du système subissant une attaque sulfatique. Les divergences sur les mécanismes impliqués durant cette réaction ont conduit au développement d'un nombre considérable de modèles numériques, se distinguant par les approches choisies pour la description des phénomènes.

Chimie :

La diffusion d'une espèce chimique est généralement décrite par la loi de Fick, dépendant uniquement des gradients de concentration. Les réactions solides peuvent être calculées selon :

- un **modèle thermodynamique**, dans lequel les concentrations des constituants sont estimées en fonction de l'état d'équilibre chimique ;
- un **modèle cinétique** qui considère les constantes de vitesse de réaction empiriques pour estimer la précipitation des produits et la consommation des réactifs.

L'approche thermodynamique est la plus utilisée étant donné qu'elle facilite la prise en compte de l'ensemble des espèces contenues dans le système durant l'attaque sulfatique.

Expansion :

La pression exercée par les minéraux lors de leurs précipitations peut être calculée en fonction :

- de leur **fraction volumique** selon le modèle de dilatation chimique. Les réactifs exercent une pression dès lors que leurs volumes dépassent une valeur seuil de porosité ;
- de la **sursaturation des activités des réactifs**, selon la théorie de la pression de cristallisation.

Le mécanisme de dilatation chimique est fréquemment employé pour décrire le mécanisme de gonflement. En général, pour les réactions sulfatiques, les modèles ne considèrent que la fraction volumique d'ettringite.

Dégradation :

La dégradation peut être modélisée via l'**endommagement**, qui est quantifié par une variable étant de 0 si le matériau est sain et de 1 s'il est rompu. Afin de prendre en compte l'influence de la fissuration sur les processus de transport, le **modèle de zones cohésives** est employé et permet de simuler la rétroaction de la fissuration sur la RSE.

V. Conclusion

La RSE est une dégradation mettant en jeu deux processus couplés : la dissolution et l'hydrolyse des hydrates lors de la réaction de lixiviation, puis la précipitation de composés sulfatés, l'ettringite et le gypse. La formation de ces deux minéraux dans un béton durci engendre des contraintes importantes se traduisant par l'expansion macroscopique du matériau. Le couplage fort entre les phénomènes chimiques, de transports et mécaniques entraîne des difficultés de prédiction et de validation. La réponse du matériau à de telles contraintes va dépendre de ses propriétés initiales (composition chimique, porosité) et des conditions d'exposition (teneur en sulfates, pH du milieu, température...). La dégradation causée par l'attaque sulfatique progresse graduellement de la surface externe vers le cœur du matériau car les ions pénètrent et réagissent avec les composés de la pâte de ciment. De ce fait, la dégradation n'est pas uniforme avec une zone saine et une zone endommagée. La réponse mécanique locale ne peut être représentative du comportement macroscopique de la structure. En effet, les contraintes expansives générées au niveau des pores dans la région attaquée ne peuvent pas être entièrement relaxées par les déformations dû à la présence de la zone saine.

La prise en compte de ces processus lors d'une modélisation chemo-mécanique est complexe et a conduit à la mise en place de différentes approches. Des estimations fiables de la réponse mécanique pendant la RSE exigent une quantification précise des mécanismes générés à l'échelle microscopique (dommages chimiques et forces expansives) et leurs effets à l'échelle macroscopique.

L'ensemble des études effectuées à ce sujet reconnaissent la génération de forces expansives au niveau des pores comme le principal mécanisme de dégradation. L'absence de consensus sur le mécanisme par lequel la formation des cristaux provoque l'expansion globale et la fissuration s'est traduite par deux théories. La théorie de la dilatation chimique a été adoptée par la plupart des chercheurs pour simuler l'expansion du matériau. Les estimations fournies par cette approche sont fortement influencées par la capacité du réseau de pores du matériau à accueillir des phases expansives. Toutefois, il n'existe pas de quantification fiable de ce paramètre. La théorie de la pression de cristallisation semble plus adaptée pour la description des phénomènes expansifs, cependant les résultats des modèles basés sur cette approche ne sont en accord avec les résultats expérimentaux.

En outre, l'influence du gypse sur la dégradation et l'expansion du matériau reste encore incertaine.

Enfin, la fissuration est susceptible d'avoir un effet considérable sur les propriétés de transport du matériau par l'augmentation du coefficient de diffusion macroscopique et de ce fait, à l'accélération des processus de dégradation. Par ailleurs, la diffusion d'espèces chimiques dans la fissure peut engendrer la formation de produits au sein de celle-ci et impacter le coefficient de diffusion. Cette rétroaction de la fissuration sur la RSE reste encore peu étudiée expérimentalement.

Ainsi, ces principaux points relevés dans la présente revue bibliographique amènent aux verrous scientifiques ci-après :

- Quels sont les phénomènes chimiques et mécaniques à l'origine de l'expansion ?
- Notamment, quel est l'impact de la formation de gypse sur la dégradation du matériau ?

- Quelle est la contribution de la lixiviation par décalcification sur la perte de résistance du matériau et en quoi influence-t-elle l'expansion ?
- Quel est l'effet de la fissuration initiale ou induite par la RSE sur son développement ?

Dans le cadre de cette thèse, des essais expérimentaux couplés à des simulations sont réalisés afin d'apporter des éléments pour la compréhension des phénomènes chemo-mécaniques induits par la RSE.

Chapitre 2 – Démarches expérimentales et numériques

La synthèse bibliographique met en évidence le manque de données expérimentales conclusives sur le comportement des matériaux cimentaires en environnement sulfatique, en particulier dans le cas de matériaux fissurés. Dans le but de comprendre les mécanismes en jeu et d'acquérir des données fiables et robustes de l'action des SO_4^{2-} sur les propriétés physico-chimiques de la pâte de ciment durcie, des dispositifs expérimentaux ont été conçus. L'objectif des essais expérimentaux est d'identifier les mécanismes de dégradation des matériaux cimentaires sains et pré-fissurés en milieu sulfaté. Des caractérisations multi-techniques sont réalisées et permettent ainsi d'acquérir des informations sur les évolutions minéralogiques, microstructurales et mécaniques du matériau cimentaire. Basées sur ces données expérimentales, des simulations numériques à l'aide du code de transport réactif HYTEC et du code chemo-poro-mécanique XPER sont effectuées. Ce chapitre est dédié d'une part à la description des dispositifs expérimentaux, ainsi que les moyens d'analyse et d'autre part à la présentation des codes de simulation numérique.

I. Conception des matériaux et des dispositifs expérimentaux

Afin d'améliorer la compréhension des mécanismes de la RSE, des essais de caractérisation expérimentale sont mis en place. Le suivi de la dégradation chimique (décalcification et précipitation d'espèces sulfatées) et de la réponse mécanique (suivi de la fissuration et de ses conséquences sur la pâte de ciment) est primordial pour identifier les phénomènes mis en jeu. L'objectif est d'identifier les influences externes ou internes à la pâte de ciment pouvant perturber le mécanisme d'attaque, ainsi que le comportement du matériau vis-à-vis de celui-ci.

Dans ce contexte, un premier point clef de la campagne expérimentale développée dans cette thèse consiste en la mise en dégradation de pâtes de ciment durcie dans une solution de Na_2SO_4 selon deux configurations différentes : une première dans laquelle le volume de solution est faible et le pH non régulé, une seconde qui au contraire consiste en un volume de solution suffisamment important et une régulation du pH autour de 7, permettant de limiter la variation de la chimie de la solution. Un second point est de prendre en compte deux formulations se distinguant par leur teneur en C_3A pour la confection des échantillons. Les quantités d'ettringite et de gypse formées au cours de l'attaque sulfatique dépendent de la teneur initiale en C_3A du matériau. En effet, cette dernière conditionne la quantité d'Al disponible pour la formation d'ettringite. Ainsi, la précipitation d'ettringite sera favorisée dans le cas de matériaux riches en C_3A au dépend de celle du gypse, et inversement pour les matériaux pauvres en C_3A . Par conséquent, la comparaison de la dégradation des échantillons en fonction de leurs teneurs en C_3A permettra de différencier l'impact du gypse et de l'ettringite sur la dégradation. Un troisième mode expérimental consiste à soumettre à la RSE certains échantillons préalablement fissurés afin d'étudier l'influence de la fissure sur la propagation de la dégradation.

I.1. Confection des échantillons des pâtes de ciment riche et pauvre en C₃A fissurés

I.1.1. Formulation et fabrication des pâtes de ciment

Les essais sont réalisés sur des pâtes de ciment durcies à base de CEM I de rapport E/C de 0,5. Les pâtes de ciment durcies permettent d'étudier la dégradation à l'échelle du micron afin d'être dans l'ordre de grandeur des changements minéralogiques. En outre, elles présentent l'avantage d'une réalisation plus aisée des essais de caractérisation par MEB et DRX, contrairement aux cas des mortiers et bétons au vu des hétérogénéités induites par la présence de granulats.

Deux formulations à base de CEM I ont été utilisées, se distinguant par leurs quantités en C₃A. Le ciment employé dans le cas de la pâte de ciment pauvre en C₃A est le ciment CEM I 52.5 NSR 5 CEM PM-CP2 NF (nommé « Le Teil », C₃A = 4%). Pour le riche, il s'agit du ciment CEM I 52.5 N CE CP2 NF (nommé « Beffes », C₃A = 11%). Leurs compositions sont données dans le Tableau 2-1. Les fiches produit de ces ciments sont données en Annexe A (Figure A-1 et Figure A-2 respectivement). L'utilisation d'un ciment 100% Portland permet de faire abstraction de l'influence des additions minérales sur le mécanisme de l'attaque sulfatique. Les échantillons ont été conservés dans des sacs étanches à une température constante de 20°C pendant 28 jours.

Tableau 2-1 : Compositions chimiques des pâtes de ciment riche et pauvre en C₃A.

| | Pauvre en C ₃ A | Riche en C ₃ A |
|--|----------------------------|---------------------------|
| <i>Composition élémentaire (g/100 g)</i> | | |
| SiO ₂ | 22,8 | 19,3 |
| Al ₂ O ₃ | 2,7 | 5,3 |
| Fe ₂ O ₃ | 1,8 | 2,6 |
| CaO | 67,4 | 63,2 |
| SO ₃ | 2,23 | 3,5 |
| Na ₂ O | 0,14 | 0,08 |
| K ₂ O | 0,37 | 0,94 |
| <i>Phases anhydres (g/100 g)</i> | | |
| C ₃ A | 4 | 11 |
| C ₃ S | 66 | 66 |
| C ₂ S | 18 | 10 |
| C ₄ AF | 7 | 8 |
| <i>Eau</i> | | |
| E/C (massique) | 0,5 | 0,5 |

La périphérie des pâtes de ciment est protégée par une époxy Resoltech 3030, de sorte que seules les deux plus grandes faces parallèles sont exposées au milieu extérieur (Figure 2-1). Ce dispositif permet de forcer une diffusion unidirectionnelle dans l'échantillon. La forme des échantillons diffère selon le dispositif expérimental ; il s'agit d'échantillons cylindriques dans la cadre des essais en milieu ouvert, de 3 cm de diamètre et de 1cm d'épaisseur. Les pâtes de

ciment fabriquées pour les essais en milieu confiné sont parallélépipédique rectangle, de 4 cm de côté (longueur et largeur) et d'épaisseur 1 cm.

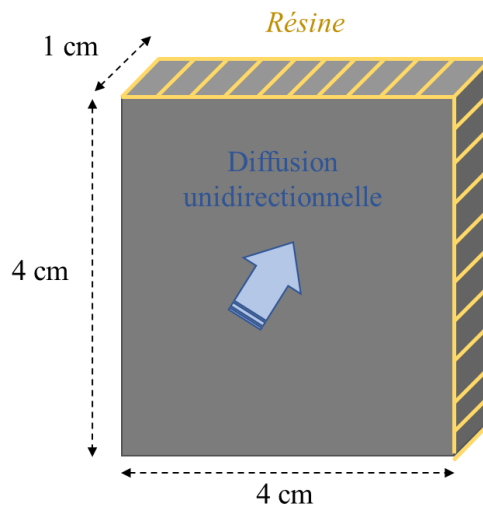


Figure 2-1 : Schéma d'une pâte de ciment enrésinée permettant de forcer une diffusion unidirectionnelle dans l'échantillon.

I.1.2. Protocoles de pré-fissuration

Deux méthodes ont été testées afin d'obtenir une fissure présentant une ouverture relativement homogène sur toute sa longueur au sein de l'échantillon : la méthode dite du « cœur expansif » (Masse et al., 1998) et celle de la fissuration par fendage. Une presse mécanique de 300 kN est employée dans les deux cas (Figure 2-2).

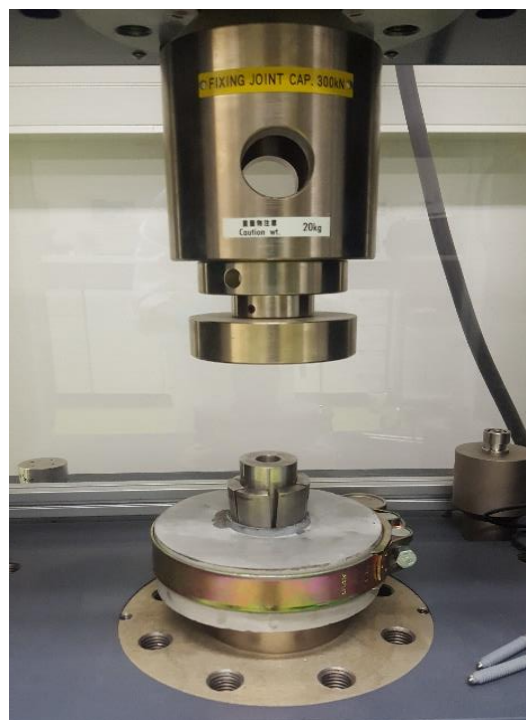


Figure 2-2 : Banc d'essai de pré-fissuration selon la méthode du cœur expansif réalisé via une presse mécanique de 300kN.

Méthode du « cœur expansif »

Ce dispositif a été développé initialement par Masse et al (1998) et mis en œuvre par Ismail et al. (2004) pour l'étude de la diffusion des chlorures dans les matériaux fissurés. Il est utilisé pour créer des fissures au sein d'un échantillon en forme d'anneau cylindrique. Le « cœur expansif » est basé sur la pénétration d'un système mécanique conique au centre d'un anneau de matériau fissurable (Figure 2-3). Le dispositif permet d'imposer une déformation radiale qui engendre un champ de contraintes de traction provoquant la fissuration de l'éprouvette. L'objectif du dispositif est de créer des fissures traversantes au sein de l'échantillon en contrôlant l'ouverture de fissure.

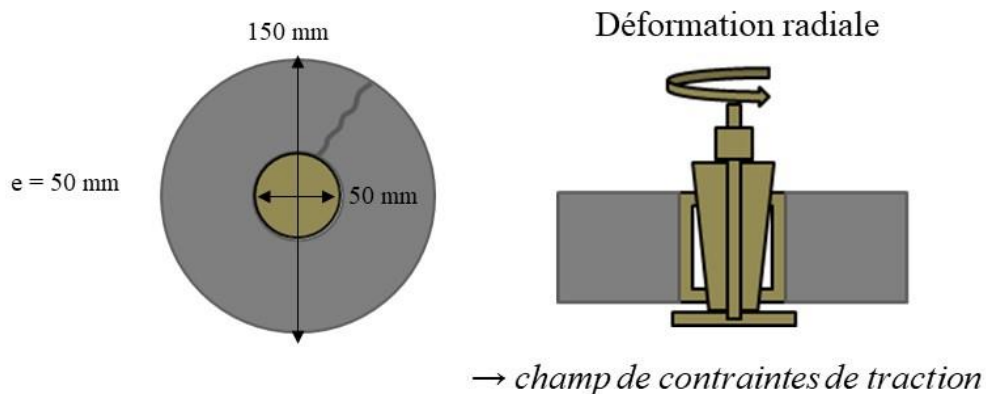


Figure 2-3 : Schéma du mécanisme du « cœur expansif » de pré-fissuration de la pâte de ciment.

Afin de tester cette méthode de fissuration, une pâte de ciment de rapport E/C de 0,5 a été fabriquée. La fissuration à l'aide de ce dispositif a engendré trois fissures au sein de l'éprouvette (Figure 2-4). Les fissures sont traversantes et présentent des ouvertures de fissure très différentes. En outre, le démontage du dispositif ne permet pas de conserver l'ouverture de fissure initiale, ce qui le rend inadapté à nos besoins.

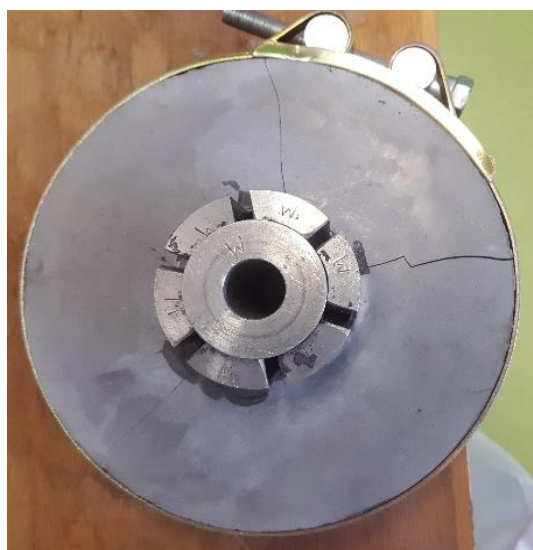


Figure 2-4 : Image de l'éprouvette de pâte de ciment CEM I, E/C 0,5 après fissuration par la méthode du « cœur expansif ».

Fissuration par fendage ou essai brésilien

Lors de l'essai de fendage, l'éprouvette cylindrique est placée horizontalement entre les plateaux de la presse. La charge est alors augmentée jusqu'à la rupture par traction indirecte apparaissant sous forme de fendage le long du diamètre vertical du cylindre. Les éprouvettes sont armées à l'aide d'un grillage positionné sur trois hauteurs différentes. La présence d'armature au sein de l'échantillon permet de contenir les deux faces fissurées l'une contre l'autre. La fissure obtenue est visuellement rectiligne (Figure 2-5) et l'analyse au microtomographe montre une ouverture de fissure relativement constante sur toute la longueur du matériau, de l'ordre de 150 μm (Figure 2-6).

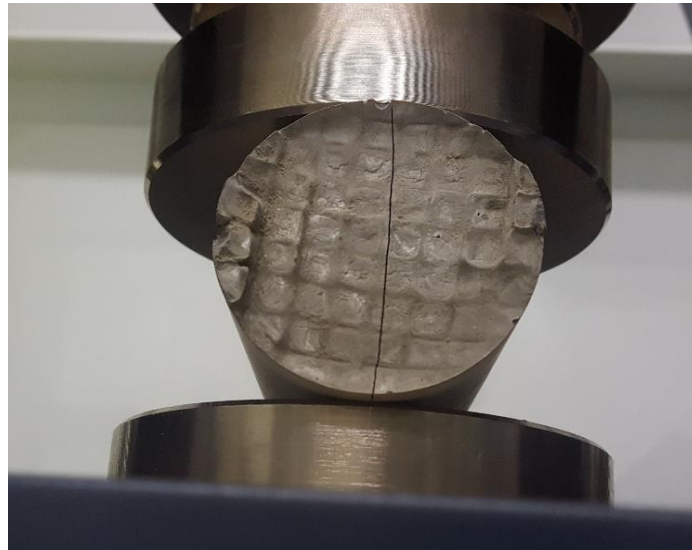


Figure 2-5 : Image de l'échantillon cylindrique armé après fissuration.

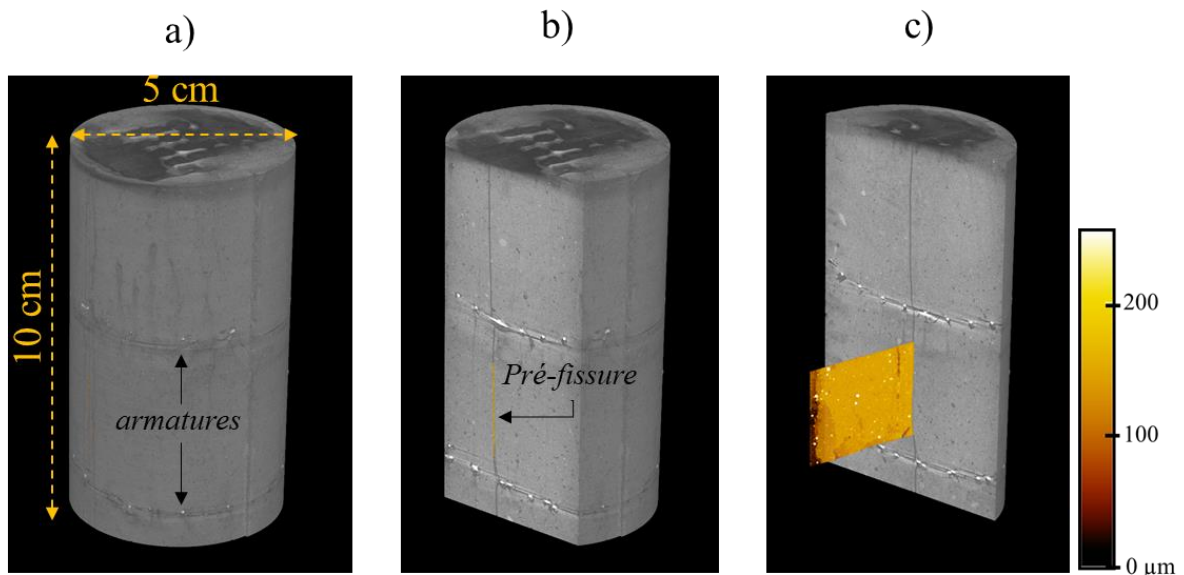


Figure 2-6 : Analyse par microtomographie d'une pâte de ciment CEM I pré-fissurée (a). La pré-fissure est traversante sur toute la hauteur de l'échantillon (b) et la cartographie en (c) montre la valeur de l'ouverture de fissure dans toute la zone analysée.

La fissuration par fendage est la méthode de fissuration retenue pour la suite des expériences au vu de sa simplicité de mise en œuvre et du faciès des fissures obtenu. Les essais sont réalisés sur des pâtes de ciment cylindriques de 3 cm de diamètre.

Après sa fissuration, la pâte de ciment cylindrique est recouverte de résine Resoltech 3030 sur toute sa hauteur. Puis, afin d'éviter la séparation des deux faces fissurées lors de la découpe des sections permettant d'obtenir des échantillons de 1 cm d'épaisseur, l'éprouvette est au préalable noyée dans une résine époxy. Une fois la résine durcie, les coupes sont réalisées (Figure 2-7).

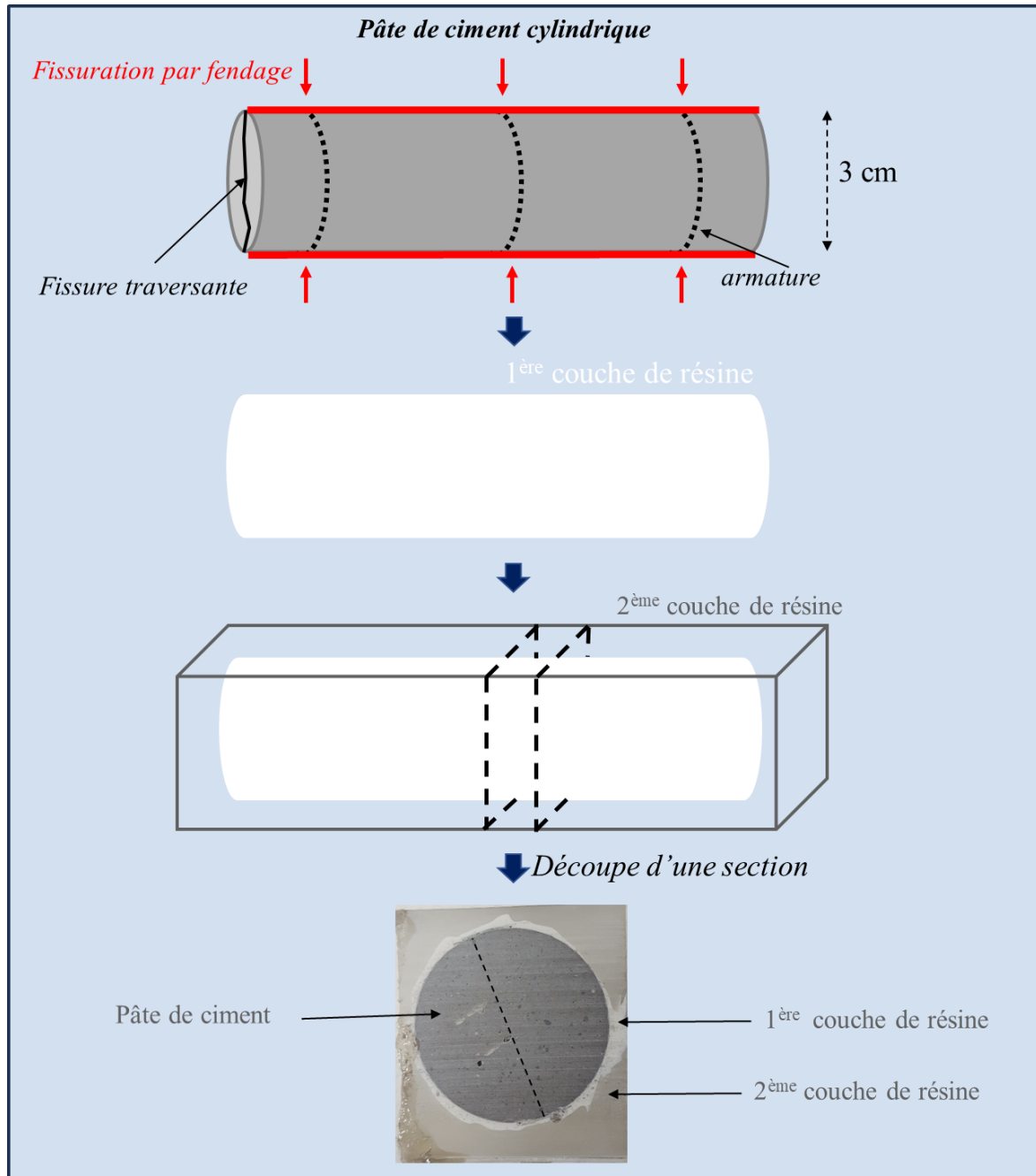


Figure 2-7 : schéma décrivant les opérations réalisées afin d'obtenir des échantillons pré-fissurés.

I.2. Dispositifs expérimentaux

Deux montages ont été développés : un premier dans lequel les pâtes de ciment sont immergées dans une solution de Na_2SO_4 sans renouvellement et sans régulation de pH (nommé « essai en milieu confiné ») ; et un second dans lequel le pH est régulé et le volume de solution est suffisamment important pour que la chimie reste constante (nommé « essai en milieu ouvert »). La comparaison des résultats obtenus pour chaque configuration permettra de statuer sur l'impact du pH et de la chimie de la solution d'attaque sur la dégradation du matériau.

I.2.1. Essais en milieu confiné

Les échantillons sont de forme parallélépipédique rectangle de base carré de côté 4 cm et d'épaisseur 1 cm (Figure 2-8). 4 échantillons sont immergés dans deux bacs différents selon leur formulation, contenant 8 L d'une solution de 30 mmol/L de Na_2SO_4 avec un pH initial de 7. Le ratio volume de solution sur volume de l'échantillon est de 125, sachant qu'il y a 2 L de solution par pâte de ciment et que le volume de chaque pâte est de 16 cm^3 . La solution n'étant pas renouvelée, le pH augmente rapidement atteignant 11 une heure après l'immersion des pâtes de ciment, puis 12 après une semaine. La solution est agitée manuellement et peu fréquemment, environ une fois toutes les deux semaines. Les échantillons sont caractérisés après 15 jours, 2 mois et 4 mois afin de suivre l'évolution de la dégradation.

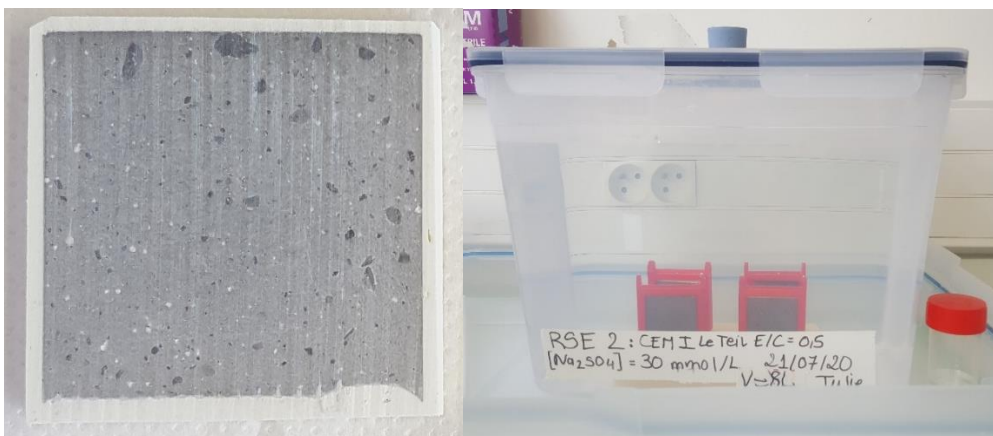


Figure 2-8 : Essai en milieu confiné : à gauche, pâte de ciment CEM I pauvre en C_3A de dimensions $4 \times 4 \times 1 \text{ cm}^3$ enrésinée. À droite, bac de dégradation des échantillons pauvres en C_3A dans une solution de Na_2SO_4 de concentration 30 mmol/L et de volume 8 L. Le même dispositif est utilisé pour les pâtes de ciment riches en C_3A .

I.2.2. Essais en milieu ouvert

Les échantillons sont cylindriques de diamètre 3 cm et d'épaisseur 1 cm. La forme cylindrique a été requise pour la réalisation de la pré-fissuration par fendage (Figure 2-7). L'influence de cette pré-fissuration sur la RSE a été étudiée uniquement dans le cadre des essais en milieu ouvert.

Les échantillons sont disposés dans des bacs de 60 L contenant 30 mmol/L de solution de Na_2SO_4 . Le rapport volume de solution ($12 \times 10^{-3} \text{ m}^3$ par échantillon) sur volume de l'échantillon ($7 \times 10^{-6} \text{ m}^3$) est de 1714. Le volume de solution est suffisamment important pour considérer une chimie constante. Le pH est régulé par ajout manuel d'acide nitrique et est maintenu entre 7 et 9. Afin d'éviter la carbonatation des échantillons, les bacs sont étanches (Figure 2-9) et de

l'azote est injecté grâce aux entrées et sortie d'air situées sur le couvercle. Cette opération est effectuée après chaque régulation du pH ou prélèvement d'échantillon, qui nécessitent l'ouverture du bac. Les éprouvettes sont caractérisées après 15 jours, 2, 4, 6 et 8 mois de dégradation.



Figure 2-9 : Essais à volume infini : bac étanche contenant 60 L d'une solution de Na_2SO_4 de concentration 30 mmol/L. Le couvercle a été conçu de manière à injecter de l'azote à l'intérieur afin d'éviter la carbonatation des échantillons.

Régulation du pH

La régulation du pH est manuelle et suit un protocole élaboré afin de le maintenir à 7, avec un maximum toléré à 9. Tout d'abord, le pH de la solution de sulfate est mesuré. En fonction de sa valeur, la quantité d'acide à ajouter pour obtenir la valeur souhaitée est calculée. L'ajout d'acide se fait de manière progressive, en utilisant des solutions d'acide de moins en moins concentrées au fur et à mesure des ajouts et en mesurant le pH entre chaque opération. En effet, cette étape est primordiale du fait des incertitudes de mesure importantes (pH, volume d'acide mesuré...) pouvant conduire très rapidement à un pH bien inférieur à 7. Le protocole de régulation du pH est donné dans l'annexe B.

Le pH plus faible de la solution d'attaque par rapport à celui des essais en volume fini contribue à l'amplification du phénomène de lixiviation et donc de la décalcification du matériau. Ainsi, la comparaison des résultats obtenus dans le cadre des deux essais permettra d'identifier la contribution de l'hydrolyse des hydrates sur la dégradation.

1.2.3. Choix de la faible concentration en sulfate de la solution d'attaque

Des solutions très concentrées en sulfates (par exemple, 0,15 à 0,70 mol/L) sont fréquemment utilisées pour accélérer les processus de dégradation (Yu et al., 2013 ; Schmidt et al., 2009 ; Ragoug et al., 2019). Cependant, les résultats de ces essais ne sont pas représentatifs des conditions réelles de la présente étude. En effet, les concentrations en SO_4^{2-} des eaux

souterraines sont généralement plus faibles ; par exemple les teneurs des formations argileuses des possibles sites de stockage de déchets radioactifs varient entre 10 et 30 mmol/L (Gaucher et al., 2009; Tremosa et al., 2012; Wersin et al., 2022). De plus, de fortes concentrations en sulfate peuvent conduire à une distribution minéralogique et une initiation de l'expansion différentes de celles rencontrées dans le contexte du stockage des déchets radioactifs (Le Bescop et Solet, 2006). Par ailleurs, elles conduisent également à une destruction rapide et complète de la matrice cimentaire, complexifiant une caractérisation détaillée des fronts de dégradation.

De ce fait, une solution de Na_2SO_4 de concentration modérée (30 mmol/L) est employée dans le cadre des essais menés dans ce travail de thèse, garantissant une dégradation progressive de l'échantillon et permettant un suivi détaillé de l'évolution de ses propriétés.

I.3. Techniques de caractérisation

Après avoir été prélevé, l'échantillon est découpé en plusieurs sections, une pour chaque outil de caractérisation expérimentale qui seront présentés ci-après. Ces outils permettent de décrire la dégradation en identifiant les espèces, en localisant leur précipitation et en fournissant les variations de la microstructure et des propriétés mécaniques. Certaines de ces méthodes de caractérisation sont qualitatives et d'autres quantitatives, les analyses doivent être recoupées entre elles pour croiser les informations.

I.3.1. Caractérisation chimique et minéralogique

Microscopie électronique à balayage et spectrométrie à dispersion d'énergie (MEB-EDS)

La caractérisation par MEB permet de décrire l'échantillon à l'échelle du micromètre. Elle renseigne sur les épaisseurs dégradées et les éléments en présence, tout en identifiant les enrichissements et les appauvrissements en éléments chimiques dans les zones altérées. Cette technique est basée sur le principe des interactions électron-matière.

Le microscope électronique à balayage (MEB) Hitachi S3500N a été employé, équipé de deux détecteurs de spectrométrie à dispersion d'énergie (EDS) Bruker 5030 XFLASH SDD. Les échantillons ont d'abord été imprégnés sous vide avec une résine époxy. Puis, des sections polies ont été préparées et une métallisation carbone a été appliquée. Les analyses ont été réalisées sous une tension de 15 keV à une distance de travail de 16,7 mm. Le logiciel ESPRIT (Bruker) a été utilisé pour l'acquisition des spectres et des cartes EDS. L'acquisition des images hyperspectrales via le logiciel ESPRIT (Bruker) a été faite à $8\mu\text{s}$ par pixel avec une résolution de $3\mu\text{m}$.

A partir des outils fournis par le module python Hyperspy (De La Peña et al., 2019), un script développé en interne à l'IRSN a permis un post-traitement des images hyperspectrale. Le script analyse un spectre de chaque pixel et le compare aux autres afin de regrouper les spectres similaires en phase. Cette reconnaissance de phases s'appuie uniquement sur l'intensité des raies Ka des éléments chimiques de chaque spectre. Dans cette étude, au vu des caractéristiques chimiques des matériaux étudiés seul l'aluminium, le calcium, l'oxygène, le soufre et le silicium ont été considérés. Lorsque l'ensemble des phases se trouvant dans l'image hyperspectrale a été déterminé, le script regroupe les phases par familles d'éléments chimiques. A titre d'exemple, les phases dont le spectre ne contient que du Calcium et du Silicium sont regroupées dans la famille Ca-Si. L'objectif de cette étape est de rassembler des phases correspondant au

même minéral mais ayant des spectres différents dus soit à des soucis de planéité de l'échantillon soit à des variations stœchiométriques mineures.

En particulier, les spectres du gypse et de l'ettringite sont utilisés pour leur détection au sein de la pâte de ciment (Figure 2-10).

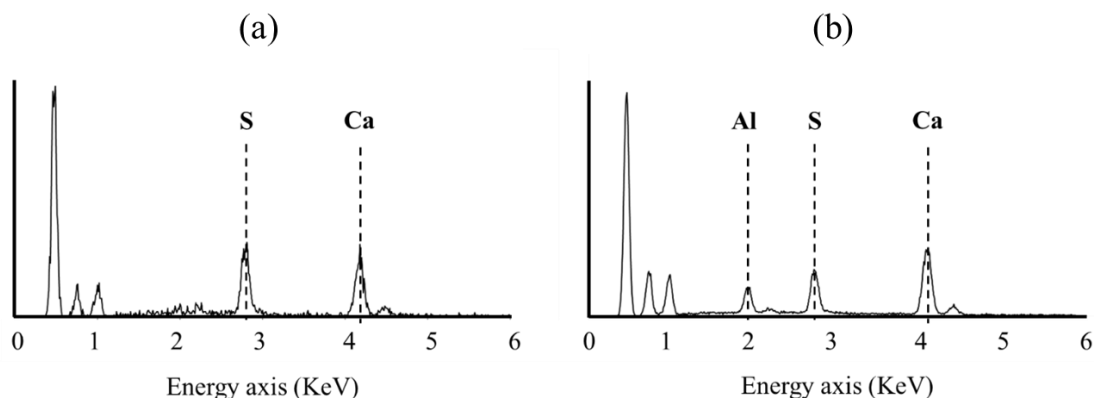


Figure 2-10 : Spectres du gypse (a) et de l'ettringite (b).

Diffraction aux rayons X (DRX)

Des analyses par diffraction des rayons X (DRX) ont été réalisées pour suivre la variation minéralogique en fonction de la profondeur et du temps. Cette technique s'appuie sur la diffraction des rayons X sur la matière. Un faisceau de rayons X est envoyé sur l'échantillon, et un détecteur faisant le tour du matériau mesure l'intensité du faisceau diffracté dans la direction du détecteur. L'enregistrement des données permet d'obtenir un diffractogramme caractéristique de la structure cristalline analysée.

L'acquisition a été faite directement sur le solide (Barbieri-Albert, 2002 ; Le Saout et al., 2007) en acquérant des profils selon la profondeur. Entre chaque mesure, une couche d'environ 150 μm d'épaisseur a été enlevée avec du papier abrasif depuis la surface externe jusqu'au centre de la pâte, parallèlement à la surface attaquée. L'épaisseur de la couche grattée a été contrôlée à l'aide d'un comparateur. Un diffractomètre Malvern PANalytical Aeris Research Edition a été utilisé pour collecter les données cristallographiques en utilisant la radiation $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1.5405 \text{ \AA}$), avec une tension de travail de 40 kV et une intensité égale à 15 mA. Les diagrammes DRX ont été obtenus en exposant directement la surface polie au faisceau de rayons X, pour une plage angulaire de 5° à 70° avec un pas de $0,01^\circ$ et un temps par pas de 48 s. La base de données COD a été utilisée pour l'identification des phases (Vaitkus et al., 2021).

Analyse des solutions aqueuses

Le pH de la solution est mesuré à l'aide d'une sonde pH étalonnée à 25°C , avec des solutions tampons à pH 4,01, 7,00 et 9,21. Les concentrations en anions sont mesurées par chromatographie, tandis que les concentrations en cations et en silicium sont obtenues par ICP-OES (Inductively Coupled Plasma - Optical Emission Spectroscopy : couplage plasma induit par haute fréquence / spectrométrie optique).

1.3.2. Caractérisation de la microstructure et des propriétés mécaniques

Microtomographie aux rayons X

La microtomographie aux rayons X est une technique de tomographie non-destructrice utilisée pour retranscrire une image en trois dimensions d'un échantillon. La méthode consiste en la reconstitution d'une image volumique de l'échantillon à partir de radiographie X sur 360°. En chaque point de l'espace, une valeur liée au coefficient d'absorption du matériau est retournée et la compilation de ces données permet de reconstituer l'objet suivant un contraste de densité. Cette technique permet de mettre en évidence le faciès des micro-fissures ou la porosité du matériau. La résolution de l'image obtenue dépend de la taille de l'échantillon observé.

Les analyses ont été réalisées directement après le prélèvement de l'échantillon de la solution, sans séchage et sans imprégnation avec la résine. Un scanner de tomographie par ordinateur Bruker SkyScan 1272 a été utilisé, équipé d'un détecteur de 2k pixels travaillant à 100 keV et 100 μ A. Les acquisitions ont été réalisées avec une rotation de 360° avec un pas de 0,1°, une moyenne de 16 images, une taille de voxel de 4 μ m. Un filtre médian de rayon 2 a été appliqué après la reconstruction des données. Une déconvolution de type K-means (Hartigan et Wong, 1979) a été réalisée pour seuiliser les données reconstruites en 3D, afin de distinguer les zones de différentes densités au sein de l'échantillon.

Un microtomographe Brucker Skyscan 1173 a également été employé pour l'analyse d'échantillons de taille plus importante. Les paramètres de fonctionnement sont de 130 KeV et de 61 μ A, avec une taille de voxel de 23,1 μ m. Les acquisitions ont été réalisées avec une rotation de 360° avec un pas de 0,1°.

Microtomographie par synchrotron

Le microtomographie par synchrotron a également été utilisée pour analyser la pâte de ciment pauvre en C₃A dégradée pendant 8 mois avec la ligne de faisceau Anatomix du synchrotron français Soleil (Weitkamp et al., 2017). Le synchrotron est une source très puissante de rayons X, produits par des électrons de haute énergie circulant dans un anneau de stockage. Il permet ainsi l'observation de la matière à des échelles très petites, inférieures au micron.

L'acquisition a été faite sur un cylindre de 2048 pixels de diamètre et de hauteur avec une taille de pixel de 0,65 μ m. Le pas de rotation était de 0,09° et un filtre paganin a été appliqué en post-traitement.

Autoradiographie

La porosité totale connectée a été estimée par la technique d'autoradiographie ¹⁴C-PMMA. Cette dernière est basée sur la mesure du rayonnement provenant du composé traceur marqué au ¹⁴C, le ¹⁴C-MMA (MéthylMéthAcrylate), imprégné dans l'échantillon et remplissant la porosité connectée (Gaboreau et al., 2011 ; Robinet et al., 2015). À cette fin, des échantillons cubiques de 1 cm de largeur, de hauteur et de profondeur ont été coupés, lyophilisés pendant 2 jours et imprégnés sous vide. Le traceur a pénétré dans l'espace poreux de l'échantillon pendant 1 mois. La polymérisation en PMMA (PolyMéthylMéthAcrylate) a été réalisée par irradiation gamma à partir d'une source de ⁶⁰Co. Les échantillons ont été exposés sur un film photographique sensible au rayonnement β (Sammaljärvi et al., 2016) après avoir été découpés et polis. Les analyses ont été réalisées au département de chimie de l'université d'Helsinki (Finlande). Les images obtenues par ce procédé ont une résolution de 10 μ m.

Microindentation

L'essai d'indentation permet d'évaluer les propriétés mécaniques des zones saine et dégradée du matériau. Il consiste à faire pénétrer une pointe appelée indenteur de géométrie et de propriétés mécaniques connues dans un matériau pour en déduire ses propriétés mécaniques. La profondeur de pénétration est enregistrée en fonction de la charge. La courbe correspondante affichant le déplacement en fonction de la charge est interprétée afin de calculer le module d'élasticité des zones indentées, connaissant la valeur du coefficient de Poisson.

L'analyse par microindentation a été réalisée à l'aide du nanoindenteur Anton Paar NHT3 équipé d'un pénétrateur en diamant Berkovich et couplé à une plateforme de stabilisation Step 700. L'objectif était de déterminer l'évolution du module de Young de la pâte dégradée en fonction de la profondeur. L'acquisition a été réalisée sur les sections polies préparées pour l'analyse MEB-EDS. Les valeurs du module élastique du matériau dans la zone indentée ont été estimées par l'approche d'Oliver et Pharr (1992). Les paramètres d'indentation ont été choisis de manière à prendre en compte les différences de rugosité entre les zones saines et dégradées qui pourraient conduire à des valeurs de module élastique non fiables. La charge a d'abord été augmentée de 0 à 100 mN, puis maintenue constante pendant 10 sec à la valeur maximale pour limiter les phénomènes de fluage et enfin, diminuée à 0. Les vitesses de chargement et de déchargement ont été fixés à 100 mN/min. Le taux d'acquisition était de 15 Hz, la distance et la vitesse d'approche étaient respectivement de 8500 nm et 24000 nm/min. Une grille de 8×8 points d'indentation a été adoptée avec une distance entre chaque point de 50 µm pour les échantillons en milieu confiné et de 300 µm pour les échantillons en milieu ouvert pour effectuer une analyse statistique des valeurs mécaniques mesurées. Cette différence s'explique par des valeurs de profondeurs de dégradation plus élevées en milieu ouvert, il était donc nécessaire d'augmenter l'espacement entre chaque point de mesure dans ce cas afin d'en limiter le nombre et par conséquent, la durée d'acquisition.

I.4. Bilan

Les essais de RSE sont réalisés sur des pâtes de ciment CEM I riche et pauvre en C₃A afin de distinguer les effets du gypse et de l’ettringite sur la dégradation. Les dispositifs expérimentaux utilisés se différencient notamment par la valeur du pH de la solution d’attaque. Dans les essais à volume fini, le pH est très rapidement tamponné à 12, tandis que dans ceux à volume infini, le pH est régulé entre 7 et 9. Dans ce dernier cas, la décalcification du matériau sera donc plus marquée. La solution d’attaque est une solution de Na₂SO₄ faiblement concentrée (30 mmol/L). Des échantillons pré-fissurés sont mis en dégradation afin d’étudier l’influence de la fissuration sur la RSE. Un schéma synthétique de la campagne expérimentale réalisée est proposé en Figure 2-11. Enfin, les outils utilisés pour la caractérisation expérimentale permettent de suivre l’attaque sulfatique à l’échelle microscopique :

- le **MEB-EDS** fournit l’évolution de la composition chimique ;
- la **DRX** renseigne sur l’évolution de la minéralogie ;
- la **microtomographie** permet de suivre l’évolution de la porosité et de la fissuration ; en particulier, le **synchrotron** permet une analyse bien plus précise, à une très petite échelle ;
- la **microindentation** fournit des informations sur l’évolution des propriétés mécaniques ;
- l’**autoradiographie** permet de quantifier la porosité totale.

L’objectif de la campagne expérimentale est de fournir des éléments permettant d’appréhender les différentes perturbations physico-chimiques induites par la RSE et d’alimenter les modèles numériques de l’attaque sulfatique externe.

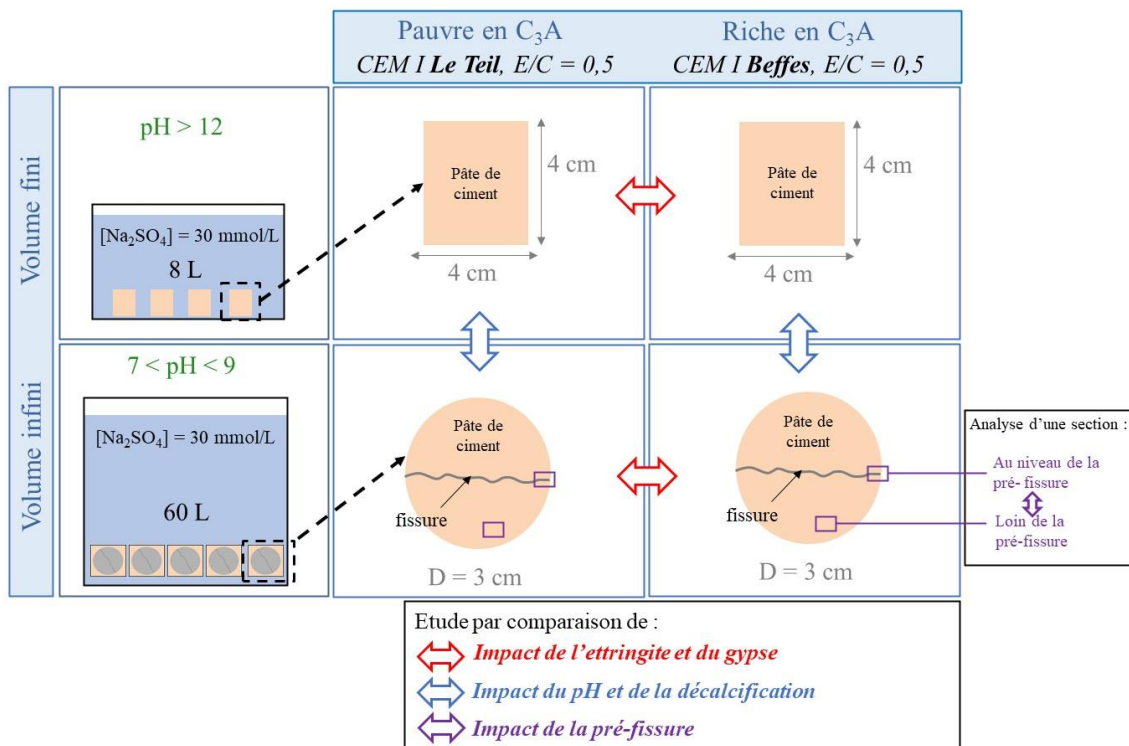


Figure 2-11 : Schéma synthétisant la campagne expérimentale développée dans la thèse.

II. Modélisation du transport réactif et de la mécanique

Cette partie s'attache à présenter les outils et les méthodes de modélisation mis en œuvre pour construire un modèle de RSE reproduisant les mécanismes mis en évidence expérimentalement. Ces simulations numériques servent également d'appui pour l'interprétation des processus observés durant les essais expérimentaux, en apportant des informations supplémentaires sur les phénomènes observés.

II.1. Simulation du transport réactif avec HYTEC

II.1.1. Transport réactif

Le code de calcul HYTEC est développé par le pôle Géochimie-Transport du Centre de Géosciences de MINES Paris-PSL. HYTEC est un code de transport réactif parallélisé permettant de modéliser le couplage entre les processus chimiques et de transport en milieu saturé ou insaturé (van Der Lee et al., 2003). HYTEC comprend un module géochimique (nommé CHESS) et un module de transport (nommé R2D2) (advection-dispersion et diffusion) résolu par la méthode des volumes finis en 1D-3D. Le couplage entre les deux modules s'effectue selon une approche séquentielle itérative.

Dans nos conditions expérimentales, le transport se résume à la diffusion sous conditions saturée en eau. Pour rappel, le couplage entre la chimie et le transport multi-espèce en diffusion pure est assuré par l'équation suivante (Eq. 1-19 du chapitre 1).

$$\frac{\partial \omega C_i}{\partial t} = \nabla \cdot (D_e(\omega) \nabla C_i) - \frac{\partial \omega \bar{C}_i}{\partial t} \quad (2-1)$$

où D_e représente le coefficient de diffusion effectif, ω la porosité, C_i et \bar{C}_i (mol.L^{-1}) correspondent respectivement aux concentrations totales des espèces mobiles i , en solution, et les concentrations totales fixées par sorption ou dans les phases solides.

La rétroaction des transformations minéralogiques peut modifier la porosité en tenant compte des volumes molaires, et la modification de la porosité peut augmenter (ouverture de porosité) ou diminuer (fermeture de la porosité) le coefficient de diffusion par l'intermédiaire d'une loi de type Archie (Eq. 1-20 du chapitre 1) :

$$D_e(\omega) = D_e(\omega_0) \left(\frac{\omega - \omega_c}{\omega_0 - \omega_c} \right)^\alpha \quad (2-2)$$

avec ω_0 la porosité au temps initial, ω_c la porosité critique sous laquelle le transport par diffusion est négligeable, α un coefficient empirique, en général égal à 3 pour les matériaux cimentaires (De Windt et Devillers, 2010).

II.1.2. Module géochimique

Le module géochimique CHESS de HYTEC (Van der Lee, 1998) modélise les réactions en solution (acide-base, complexation et oxydoréduction) mais simule aussi les interactions de la solution avec une phase gazeuse ou des phases minérales : précipitation, dissolution, sorption, avec ou sans cinétique, etc.

Les équilibres chimiques sont décrits par une loi d'action de masse où les activités des réactifs et des produits d'un système réactionnel sont liées par une constante K_i dite constante d'équilibre. Elle caractérise l'équilibre thermodynamique entre les réactifs et les produits d'une réaction chimique :



$$K_i(T) = \frac{(C)^{n_C}(D)^{n_D}}{(A)^{n_A}(B)^{n_B}} = \exp\left(\frac{-\Delta_R G^0}{RT}\right) \quad (2-4)$$

où les (X) représentent l'activité de l'espèce X et $\Delta_R G^0$ est l'enthalpie libre de la réaction, T la température (K) et R la constante universelle des gaz parfaits (8,31 J.mol⁻¹.K⁻¹).

Différents modèles de correction d'activité existent en fonction de la force ionique solution. La formule de Davies permet d'estimer le coefficient d'activité lorsque la force ionique reste inférieure à 0,3 mol.kg⁻¹. Les modèles B-dot ou SIT peuvent être utilisés dans le cas de solutions plus concentrées. Le modèle de correction B-dot applicable jusqu'à une force ionique de 1 mol.kg⁻¹ est utilisé au cours des simulations HYTEC de cette thèse.

Les cinétiques hétérogènes de dissolution et précipitation de phases cimentaires peuvent également être modélisées par CHESS, de même que la sorption des sulfates et autres ions sur des solides tels que les C-S-H par un modèle de complexation de surface en double couche.

II.1.3. Paramètres initiaux et configuration des modélisations HYTEC

La même configuration est employée pour la modélisation HYTEC de la dégradation chimique en milieu ouvert et confiné. Il s'agit d'une demi-configuration 1-D puisque les échantillons sont protégés latéralement par de la résine et que les conditions sont identiques des deux côtés. Dans la pâte de ciment, la grille est composée de 25 mailles rectangulaires dans les premiers 0,1 cm, et de 50 mailles de ce point à 0,5 cm. La solution externe est considérée explicitement dans le modèle ; en effet, la prise en compte de cette dernière est supposée être plus représentative que les simples conditions limites de Dirichlet (Soive et al., 2016). De ce fait, la longueur de la zone de solution du réservoir de la grille est déterminée afin de conserver le rapport expérimental entre le volume de solution et le volume de l'échantillon (125 et 1714 pour les essais en milieu confiné et ouvert respectivement). La grille dans le réservoir est plus raffinée dans la zone proche de la frontière avec le ciment. La composition minéralogique initiale et la porosité des pâtes de ciment ont été estimées au cours des calculs d'hydratation détaillés en chapitre 3. Le pH initial de 13,5 est fixé par les concentrations de NaOH et KOH dans la solution interstitielle.

Pour la modélisation des essais en milieu ouvert, le coefficient de diffusion dans la solution du réservoir est égal à 10⁻⁹ m²/s dans une zone de 1 mm près de la pâte de ciment, et augmente progressivement à jusqu'à 10⁻⁵ m²/s pour simuler l'agitation de la solution. La chimie initiale de la solution est fixée à 30 mmol/L de Na₂SO₄ et peut varier librement dans le temps. Seul le pH de la solution du réservoir est constamment fixé à 7. Le coefficient de diffusion effectif initial est de 1.10⁻¹¹ m²/s pour les deux pâtes de ciment (riche et pauvre en C₃A) et est dans la gamme des valeurs mesurées sur les pâtes hydratées CEM I avec un rapport E/C de 0.5 (Bary and Béjaoui, 2006).

La modélisation des essais en milieu confiné considère également un coefficient dans la solution externe égal à 10⁻⁹ m²/s dans une zone de 1 cm près de la pâte de ciment, augmentant progressivement jusqu'à 10⁻⁵ m²/s pour simuler la faible agitation de la solution. En effet, dans

ce cas, la solution n'a pas été agitée fréquemment (une fois toutes les deux semaines). La solution dans le réservoir contient initialement 30 mmol/L de Na₂SO₄; le pH et les concentrations des espèces chimiques dans la solution sont libres de varier avec le temps. En ce qui concerne la pâte de ciment, son coefficient de diffusion effectif initial est fixé à 8.10⁻¹² m²/s pour s'adapter précisément aux fronts de dégradation expérimentaux. Cette valeur reste très proche de celle employée pour la simulation des essais en milieu ouvert et est également dans la gamme des valeurs mesurées pour la diffusion de l'eau tritiée dans une pâte de ciment CEM I avec un rapport E/C de 0,5 (Bary et Béjaoui, 2006).

II.2. Méthode d'homogénéisation analytique

II.2.1. Présentation de la méthode

L'homogénéisation analytique a pour but la détermination des propriétés d'élasticité macroscopiques d'un matériau hétérogène à partir de la connaissance de ses caractéristiques microscopiques. Le matériau considéré est constitué de plusieurs phases, chaque phase est considérée homogène. L'application d'un schéma d'homogénéisation à ce matériau permet d'estimer ses propriétés mécaniques à partir de celles des différentes phases le composant. L'homogénéisation suit trois grandes étapes (Heukamp, 2003) :

Représentation

La première étape consiste à acquérir des informations sur la répartition spatiale des phases. Une description mathématique du matériau hétérogène est donnée en termes de comportement, de forme et de proportion de chacune des phases. Il est nécessaire de définir les dimensions d'un « volume représentant correctement la microstructure du matériau pour un paramètre donné », désigné sous le nom de volume Élémentaire Représentatif (VER). Ce volume est supposé contenir suffisamment d'informations sur les différentes hétérogénéités présentes dans le matériau.

A l'échelle de la pâte de ciment, le VER correspond à une matrice de C-S-H contenant des inclusions représentant chacune des autres phases constitutives. Le comportement micromécanique d'une phase r est caractérisé par les lois des équations (2-5), satisfaisant l'hypothèse d'élasticité linéaire (loi de Hooke) :

$$\begin{aligned}\sigma_r &= \mathbb{C}_r : \varepsilon_r \\ \varepsilon_r &= \mathbb{S}_r : \sigma_r\end{aligned}\tag{2-5}$$

avec, σ_r le tenseur des contraintes, ε_r le tenseur des déformations, \mathbb{C}_r la matrice de rigidité et \mathbb{S}_r la matrice de souplesse.

Localisation

L'étape de localisation consiste à déterminer un lien entre les quantités à l'échelle microscopique et celles à l'échelle macroscopique. Deux types de conditions aux limites peuvent être considérées (Heukamp, 2003) :

- conditions de contraintes homogènes appliquées sur les frontières du VER : la contrainte macroscopique peut être exprimée en fonction de la contrainte microscopique moyennée sur le volume selon :

$$\Sigma = \langle \sigma(x) \rangle_V\tag{2-6}$$

avec x les coordonnées d'un point du VER ;

- conditions de déformations homogènes sur les frontières du VER : la contrainte macroscopique peut être considérée selon :

$$E = \langle \varepsilon(x) \rangle_V \quad (2-7)$$

On définit deux nouvelles expressions, la déformation et la contrainte moyennes locales pour chaque phase selon :

$$\begin{aligned} \langle \varepsilon(x) \rangle_r &= \frac{1}{V_r} \int_{V_r}^r \varepsilon_r dV \\ \langle \sigma(x) \rangle_r &= \frac{1}{V_r} \int_{V_r}^r \sigma_r dV \end{aligned} \quad (2-8)$$

avec V_r le volume de la phase considérée.

Il est alors possible de définir deux tenseurs afin de relier les champs moyens de chaque phase aux champs macroscopiques du VER :

- le tenseur de localisation des déformations $A(x)$;
- le tenseur de concentration des contraintes $B(x)$.

Dans le cas d'un problème élastique linéaire, les contraintes Σ et les déformations E macroscopiques appliquées aux limites sont liées aux contraintes et aux déformations microscopiques (σ et ε) par des relations de localisation du type de celle donnée selon le couple d'équations :

$$\begin{aligned} \langle \varepsilon(x) \rangle_r &= A_r(x) : E \\ \langle \sigma(x) \rangle_r &= B_r(x) : \Sigma \end{aligned} \quad (2-9)$$

Pour évaluer A_r et B_r , la méthode consistant à résoudre le problème d'inclusion d'Eshelby (Eshelby and Peierls, 1957) : on considère un milieu élastique homogène et infini dans lequel une zone ellipsoïdale, appelée inclusion est soumise à une déformation libre de contrainte. La solution de référence procure une estimation du tenseur de localisation d'une phase r noté A_r (Heukamp, 2003) et est donnée par l'équation :

$$A_r = [I + S_r^{Esh} : (C_0^{-1} : C_r - I)]^{-1} : \langle [I + S_r^{Esh} : (C_0^{-1} : C_r - I)]^{-1} \rangle^{-1} \quad (2-10)$$

avec C_0 le tenseur d'élasticité du milieu de référence, C_r le tenseur d'élasticité de la phase r et S_r^{Esh} le tenseur d'Eshelby de la phase r qui dépend du milieu de référence, de la géométrie et de l'orientation de la phase. Ce dernier point a pour corolaire que le choix du schéma d'homogénéisation dépend du milieu étudié.

Homogénéisation

La troisième étape est l'homogénéisation. Elle sert à déterminer les propriétés du matériau homogène équivalent. Elle implique d'exprimer les déformations et les contraintes macroscopiques en tant que fonction des contraintes et des déformations à l'échelle microscopique. La contrainte à l'échelle microscopique peut être écrite selon l'équation :

$$\sigma_r(x) = (C : A) : E \quad (2-11)$$

Ce qui conduit à l'expression du tenseur d'élasticité macroscopique homogénéisé qui s'exprime aussi selon la fraction volumique de la phase r , notée f_r , selon :

$$\mathbb{C}_{hom} = \langle \mathbb{C} : A \rangle = \sum_r f_r \mathbb{C}_r : A_r \quad (2-12)$$

Enfin, on obtient l'expression de la contrainte macroscopique suivante :

$$\Sigma = \mathbb{C}_{hom} : E \quad (2-13)$$

II.2.2. Schéma de Mori-Tanaka (Mori et Tanaka, 1973)

Ce schéma considère un ensemble d'inclusions dans une matrice infinie. L'estimation de $A(x)$ est obtenue par la solution du problème d'Eshelby en considérant la matrice comme le milieu de référence ($\mathbb{C}_0 = \mathbb{C}_m$). Chaque inclusion est considérée individuellement.

On prend l'hypothèse d'une inclusion sphérique et d'une élasticité isotrope. L'hypothèse d'élasticité permet de diviser le tenseur élastique de chaque inclusion comme la somme d'une partie volumique et d'une partie déviatorique tel que :

$$C_I = 3k_I K + 2g_I J \quad (2-14)$$

L'hypothèse de l'inclusion sphérique entraîne que le tenseur d'Eshelby peut s'écrire comme suit :

$$C_m = 3k_m K + 2g_m J \quad (2-15)$$

On obtient l'expression du tenseur élastique macroscopique :

$$S_I^{Esh} = \beta^m J + \alpha^m K \quad (2-16)$$

avec :

$$\beta^m = \frac{6(k_m + 2g_m)}{5(3k_m + 4g_m)}$$

$$\alpha^m = \frac{3k_m}{3k_m + 4g_m}$$

A partir des relations précédentes, on obtient l'expression des coefficients de cisaillement et de compressibilité :

$$\frac{k_{hom}^{est}}{k_m} = 1 + f_I \frac{k_I - k_m}{1 + \alpha^m (1 - f_I) \left(\frac{k_I}{k_m - 1} \right)}$$

$$\frac{g_{hom}^{est}}{g_m} = 1 + f_I \frac{g_I - g_m}{1 + \beta^m (1 - f_I) \left(\frac{g_I}{g_m - 1} \right)}$$
(2-17)

A l'échelle de la pâte de ciment, on considère que la matrice continue de référence est la matrice de C-S-H :

$$k_m = k_{C-S-H} \quad g_m = g_{C-S-H} \quad (2-18)$$

Pour les inclusions, qui, pour rappel, correspondent aux autres phases d'hydrates que les CSH, et aux anhydres, on obtient les expressions (2-19) et (2-20), avec N^{ph} le nombre de phases et φ_i la fraction volumique de la phase i :

$$k_{pdc\ homo}^{est} = \frac{k_{C-S-H} + \frac{4g_{C-S-H}}{3} \sum_{i=1}^{N^{ph}} \varphi_i \frac{k_i - k_{C-S-H}}{k_i + \frac{4}{3}g_{C-S-H}}}{1 - \sum_{i=1}^{N^{ph}} \varphi_i \frac{k_i - k_{C-S-H}}{k_i + \frac{4}{3}g_{C-S-H}}} \quad (2-19)$$

$$g_{pdc\ homo}^{est} = \frac{g_{C-S-H} + H_{C-S-H} \sum_{i=1}^{N^{ph}} \varphi_i \frac{g_i - g_{C-S-H}}{g_i + H_{C-S-H}}}{1 - \sum_{i=1}^{N^{ph}} \varphi_i \frac{g_i - g_{C-S-H}}{g_i + H_{C-S-H}}} \quad (2-20)$$

avec :

$$H_{C-S-H} = \frac{g_{C-S-H} \left(\frac{3}{2} k_{C-S-H} + \frac{4}{3} g_{C-S-H} \right)}{(k_{C-S-H} + 2g_{C-S-H})}$$

On peut alors en déduire le module d'élasticité (2-21) et le coefficient de Poisson homogénéisés (2-22) grâce aux expressions :

$$E_{hom}^{est} = \frac{9k_{pdc\ homo}^{est} g_{pdc\ homo}^{est}}{3k_{pdc\ homo}^{est} + g_{pdc\ homo}^{est}} \quad (2-21)$$

$$\nu_{hom}^{est} = \frac{3k_{pdc\ homo}^{est} - 2g_{pdc\ homo}^{est}}{6k_{pdc\ homo}^{est} + 2g_{pdc\ homo}^{est}} \quad (2-22)$$

Ces grandeurs présentent l'avantage d'être mesurables expérimentalement. Il sera donc possible de les valider.

II.2.3. Application à partir des résultats HYTEC

Les propriétés micromécaniques ont été calculées à partir de la minéralogie obtenue par les simulations HYTEC, sur la base du schéma de Mori-Tanaka (Pouya et al., 2022). On considère une pâte de ciment composée de C-S-H de différents rapports Ca/Si et d'inclusions distribuées aléatoirement dans l'orientation et l'espace. Les inclusions correspondent aux hydrates, à la porosité capillaire et aux phases anhydres. La porosité totale ω obtenue dans HYTEC comprend deux familles de pores, les pores de gel et les pores capillaires, respectivement notés ω_{C-S-H} et ω_{cap} dans l'équation suivante :

$$\omega = \omega_{C-S-H} + \omega_{cap} \quad (2-23)$$

La porosité de gel est estimée à partir de la fraction volumique des C-S-H, basé sur les travaux de Jennings et Tennis (1994) :

$$\omega_{C-S-H} = \alpha_{C-S-H} \varphi_{C-S-H} \quad (2-24)$$

où α_{C-S-H} est un coefficient égal à 0,28 (Jennings and Tennis, 1994) et φ_i la fraction volumique de la phase i .

A l'échelle de la pâte de ciment, l'équation suivante doit être satisfaite :

$$1 = \omega_{cap} + \sum_i^{Nph} \varphi_i \quad (2-25)$$

où Nph est le nombre de phases.

La porosité capillaire et la fraction volumique des C-S-H sont calculées à partir des équations précédentes, données par les équations (2-26) et (2-27), respectivement :

$$\omega_{cap} = \frac{\omega - \alpha_{C-S-H} (1 - \sum_i^{Nph-1} \varphi_i + \omega_{C-S-H})}{1 - \alpha_{C-S-H}} \quad (2-26)$$

$$\omega_{C-S-H} = \frac{(1 - \sum_i^{Nph-1} \varphi_i) - \omega}{1 - \alpha_{C-S-H}} \quad (2-27)$$

Les propriétés mécaniques de chaque inclusion considérée dans le calcul d'homogénéisation sont issues des travaux d'Haecker et al. (2005). Les propriétés mécaniques des C-S-H sont déterminées à partir des travaux de Constantinides et Ulm (2004). Ils ont estimé les modules d'élasticité du C-S-H sain et dégradé à 23,8 et 4,3 GPa, respectivement. Par la suite, ces valeurs ont été utilisées pour déterminer l'évolution du module de Young des C-S-H décalcifiées en fonction du rapport Ca/Si selon l'équation suivante (Stora et al., 2009) :

$$\begin{cases} \text{if } \frac{C}{S} > 0.8, & E_{CSH} = \left(1 - \frac{C/S - 0.8}{1.65 - 0.8}\right) E_{CSH}^{UL} + \frac{C/S - 0.8}{1.65 - 0.8} E_{CSH}^S \\ \text{if } \frac{C}{S} \leq 0.8, & E_{CSH} = E_{CSH}^{UL} \end{cases} \quad (2-28)$$

où E_{CSH}^{UL} et E_{CSH}^S sont les modules d'Young des C-S-H lixiviés (soit UL : « uniformly leached ») et des C-S-H sains (soit S : « sound ») respectivement. Le coefficient de Poisson est considéré non affecté par la décalcification (Constantinides and Ulm, 2004).

II.3. Modélisation chemo-mécanique avec XPER

II.3.1. Le code de chemo-poro-mécanique XPER

XPER est un outil numérique parallélisé développé dans le cadre du laboratoire commun IRSN-CNRS MIST (micromécanique et intégrité des structures) pour l'étude de la rupture dynamique en trois dimension de matériaux, de l'amorçage de multi-fissures jusqu'à la ruine des structures ainsi que des interactions complexes post-ruptures (Perales et al., 2010).

XPER repose sur une représentation d'un milieu poreux fissuré dont la fissuration est traitée à l'aide de Modèle de Zones Cohésives. La modélisation repose sur un couplage faible entre la diffusion d'espèces chimiques, la résolution chimique et la mécanique. Les spécificités de l'approche numérique développée est d'une part, la prise en compte des discontinuités dans les diffusions d'espèces chimiques, normales (à travers la fissure) et longitudinales (dans la fissure)

et d'autre part, la prise en compte du gonflement dû aux précipitations de minéraux dans le comportement mécanique. Une fissuration peut ainsi s'initier dans le matériau et se propager avec la prise en compte de la pression exercée sur les lèvres des fissures (Socié, 2019; Socié et al., 2021a).

II.3.2. Modélisation chemo-poro-mécanique

Hypothèses du modèle

La modélisation chemo-poro-mécanique repose sur un couplage faible entre le transport réactif et la réponse mécanique du système, en prenant en compte l'impact de la fissuration sur les processus de transport et la rétroaction de la précipitation de minéraux sur le comportement mécanique. Les hypothèses du modèle sont les suivantes (Socié, 2019) :

- une approche thermodynamique chimique est employée, non impactée par la mécanique du système ;
- le transport au sein de la matrice et dans la fissure suit la loi de diffusion de Fick ;
- la diffusion est principalement pilotée par la microstructure et la fissuration ;
- l'expansion induite par la précipitation des minéraux est modélisée par une dilatation chimique hydrostatique..

Une représentation schématique du milieu poreux considéré par le logiciel XPER est donnée en Figure 2-12.

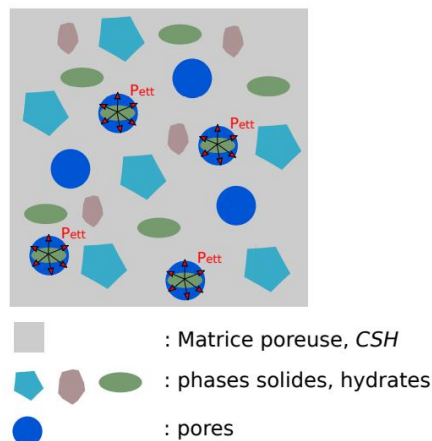


Figure 2-12 : Schéma du milieu poreux pris en compte par le code XPER (Socié, 2019).

Ainsi, tout d'abord la diffusion est résolue, puis les fractions volumiques des minéraux sont estimées connaissant les espèces en solution. Ces volumes sont des paramètres du modèle de pression, qui estime le gonflement de la matrice à l'aide d'un modèle de Biot (Ulm et al., 2004). La fissuration est résolue par un modèle de zones cohésives prenant en compte une pression post-rupture. Chaque phénomène est résolu successivement.

Transport réactif

Le transport d'espèces dans le milieu poreux et dans la fissure est résolu par la loi de diffusion de Fick. L'originalité de la méthode est la prise en compte des discontinuités du milieu (Socié et al., 2021a). En particulier, ce modèle prend en compte le transport diffusif à travers et dans la fissure, via le flux normal $\underline{\phi}_n^c$ traversant les fissures et le flux tangentiel $\underline{\phi}_{t_s}^c$ (Figure 2-13).

Le flux normal représente l'impact résistif des fissures sur le transport des espèces chimiques. Le coefficient de diffusion effectif D_i^c (m²/s) dépend de l'ouverture de fissure U_n (m) selon le modèle proposé par Idiart et al. (2011). Lorsque l'ouverture de fissure devient supérieure à une valeur seuil U_{ref} qui est égale à 100 μm, le transport ionique dans la fissure est équivalent à celui dans l'eau. $[C_i^{aq}]$ représente le saut de concentration de l'espèce i aqueuse, l_c est la longueur caractéristique pour définir un gradient.

$$\begin{cases} \underline{\phi}_n^c = -D_i^c \frac{[C_i^{aq}]}{l_c} = D^c \frac{(C^{aq})^+ - (C^{aq})^-}{l_c} \underline{n} \\ \begin{cases} D_i^c = D_{eau} \frac{U_n}{U_{ref}}, \text{ si } U_n < U_{ref} \\ D_i^c = D_{eau} \end{cases} \end{cases} \quad (2-29)$$

Le flux tangentiel prend en compte le transport réactif dans les fissures tel que (Segura et Carol, 2008) :

$$\underline{\phi}_{ts}^c = -D^c \cdot \nabla(C^{aq})^c \cdot (\mathbf{I} - \underline{n} \otimes \underline{n}), \quad \text{avec } (C^{aq})^c = \frac{(C^{aq})^+ + (C^{aq})^-}{2} \quad (2-30)$$

Avec \mathbf{I} la matrice d'identité et \underline{n} le vecteur normal.

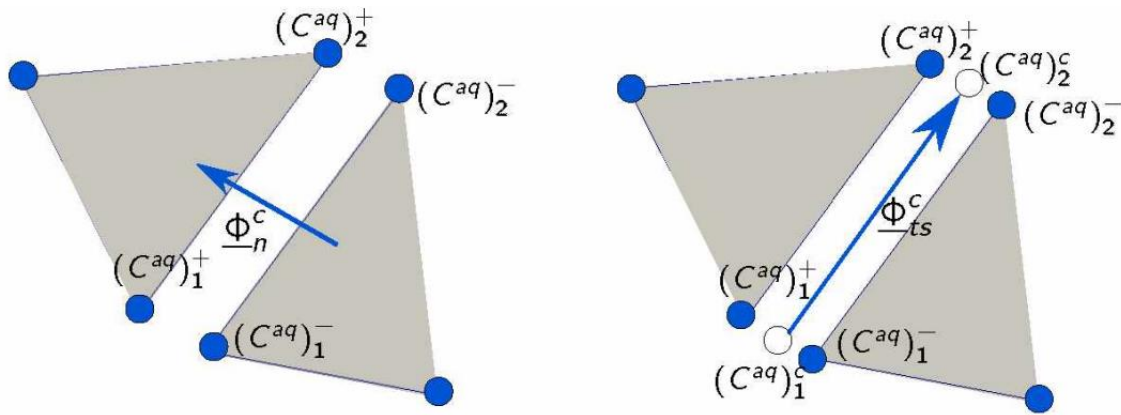


Figure 2-13 : Illustration de la prise en compte des flux normal et tangentiel dans la fissure (Socié et al., 2021b).

Enfin, la résolution du système s'effectue en considérant l'ensemble des réactions chimiques (réactions aqueuses, solides et de sorption) à l'équilibre thermodynamique avec le modèle de correction d'activité de Davies, tout en assurant les lois de conservation de masse.

Mécanique

Le comportement du matériau est découpé en une partie volumique durcissante décrivant le comportement sans endommagement et un comportement surfacique adoucissant décrivant la fissuration, qui est modélisée par une approche cohésive volumique (Socié, 2019).

L'impact de la pression exercée par les minéraux sulfatés (ettringite et gypse) au sein des pores P_{min} (MPa) dépend de leurs fractions volumiques φ_{min} , de la déformation ε , du coefficient et du module de Biot, respectivement b et N , selon :

$$P_{min} = N \langle \varphi_{min} - \langle \varphi_{min}^0 + btr(\varepsilon) \rangle_+ \rangle_+ \quad (2-31)$$

avec $\langle x \rangle_+ = (x + |x|)/2$. Seules les pressions positives sont prises en compte.

Le modèle cohésif décrit la fissuration du milieu par déformation différentiée et l'impact de la mise sous pression des fissures. Pour une fissure, le vecteur contrainte cohésif \underline{R}^{adh} dépend d'une variable d'intensité adhésive surfacique β ($\beta = 1$ interface saine, $\beta = 0$, interface rompue) via un tenseur d'élasticité surfacique endommageable $\underline{K}(\beta)$, avec $\alpha \geq 0$.

$$\underline{R}^{adh} = \underline{K}(\beta) \cdot \underline{U}_n - (1 - \beta)^\alpha P \underline{n} \quad (2-32)$$

P dépend de la fraction volumique d'ettringite et de gypse qui précipitent au sein de la fissure, de la longueur caractéristique de la zone cohésive h (m), de l'ouverture de fissure U_n et du coefficient de compressibilité du milieu k_{mat} .

La fraction volumique du gypse et de l'ettringite dans la fissure, $\varphi_{min}^{fissure}$, est estimée sachant que la concentration des espèces chimique au sein de la fissure est égale à la moyenne de celles des milieux poreux à proximité de la fissure. Les minéraux qui se forme dans le réseau poral avoisinant la fissure précipitent au sein de celle-ci. La fraction volumique de ces minéraux résultante de cette précipitation alimente le modèle de pression de la zone cohésive et n'impacte plus l'évolution de la porosité des milieux poreux.

II.4. Base de données thermodynamique et mécanique

La base de données thermodynamique Thermoddem (Blanc et al., 2012) – version 2019 - a été sélectionnée dans le cadre de travail de thèse tant pour HYTEC que XPER. La base Thermoddem comprend en effet de nombreuses phases cimentaires hydratées et des phases secondaires formées pendant les dégradations cimentaires. Le Tableau 2-2 indique les phases solides considérées durant les simulations. Les C-S-H sont exprimés sous forme d'une série discrète de rapports Ca/Si décroissants. Le gypse, le monosulfoaluminate, l'hémicarboaluminate, la calcite, la silice amorphe et la gibbsite, qui pourraient également se former au cours de la RSE, ont été inclus en plus des phases solides primaires.

Le Tableau 2-2 comprend aussi le module de Young et le coefficient de Poisson des phases anhydres considérées (C_3S , C_2S , C_3A et C_4AF), qui étaient respectivement de 117,6 GPa et 0,314 (Haecker et al., 2005). Les propriétés mécaniques de chaque phase sont renseignées à partir de Haeckar et al. (2005), sauf pour les C-S-H. Le module de Young de cette phase a été calculée en fonction de son rapport Ca/Si selon l'équation 2-28.

Tableau 2-2 : Constantes de formation thermodynamiques à l'équilibre chimique, densité et propriétés mécaniques des phases solides considérées dans la modélisation géochimique.

| Phase solide | Réaction de formation | Log K ^(a) 25°C | Densité ^(a) (kg.m ⁻³) | Mod. Young ^(b) (GPa) | Coeff. Poisson ^(b) |
|----------------------|---|------------------------------|---|------------------------------------|-------------------------------|
| <i>Hydrates</i> | | | | | |
| C1.6SH | $3.2\text{Ca}^{2+} + 2\text{H}_4\text{SiO}_4 + 2.6128\text{H}_2\text{O} - 6.4\text{H}^+$ $\rightarrow (\text{CaO})_{3.2}(\text{SiO}_2)_2(\text{H}_2\text{O})_{3.4128}$ | -55.99 | 2506 | 23.8 ⁽¹⁾ | 0.24 |
| C1.5SH | $3\text{Ca}^{2+} + 2\text{H}_4\text{SiO}_4 + 2.2631\text{H}_2\text{O} - 6\text{H}^+$ $\rightarrow (\text{CaO})_3(\text{SiO}_2)_2(\text{H}_2\text{O})_{3.2631}$ | -51.44 | 2478 | 21.4 ⁽¹⁾ | 0.24 |
| C1.4SH | $2.8\text{Ca}^{2+} + 2\text{H}_4\text{SiO}_4 + 1.9144\text{H}_2\text{O} - 5.6\text{H}^+$ $\rightarrow (\text{CaO})_{2.8}(\text{SiO}_2)_2(\text{H}_2\text{O})_{3.1144}$ | -46.93 | 2447 | 18.9 ⁽¹⁾ | 0.24 |
| C1.3SH | $2.6\text{Ca}^{2+} + 2\text{H}_4\text{SiO}_4 + 1.5659\text{H}_2\text{O} - 5.2\text{H}^+$ $\rightarrow (\text{CaO})_{2.6}(\text{SiO}_2)_2(\text{H}_2\text{O})_{2.9659}$ | -42.47 | 2415 | 16.5 ⁽¹⁾ | 0.24 |
| C1.2SH | $2.4\text{Ca}^{2+} + 2\text{H}_4\text{SiO}_4 + 1.1895\text{H}_2\text{O} - 4.8\text{H}^+$ $\rightarrow (\text{CaO})_{2.4}(\text{SiO}_2)_2(\text{H}_2\text{O})_{2.7895}$ | -38.09 | 2389 | 14.1 ⁽¹⁾ | 0.24 |
| C1.1SH | $2.2\text{Ca}^{2+} + 2\text{H}_4\text{SiO}_4 + 0.7491\text{H}_2\text{O} - 4.4\text{H}^+$ $\rightarrow (\text{CaO})_{2.2}(\text{SiO}_2)_2(\text{H}_2\text{O})_{2.5491}$ | -33.76 | 2380 | 11.7 ⁽¹⁾ | 0.24 |
| C1SH | $2\text{Ca}^{2+} + 2\text{H}_4\text{SiO}_4 + 0.3978\text{H}_2\text{O} - 4\text{H}^+$ $\rightarrow (\text{CaO})_2(\text{SiO}_2)_2(\text{H}_2\text{O})_{2.3978}$ | -29.47 | 2358 | 9.2 ⁽¹⁾ | 0.24 |
| C0.9SH | $1.8\text{Ca}^{2+} + 2\text{H}_4\text{SiO}_4 + 0.1062\text{H}_2\text{O} - 3.6\text{H}^+$ $\rightarrow (\text{CaO})_{1.8}(\text{SiO}_2)_2(\text{H}_2\text{O})_{2.3062}$ | -25.25 | 2327 | 6.7 ⁽¹⁾ | 0.24 |
| C0.8SH | $1.6\text{Ca}^{2+} + 2\text{H}_4\text{SiO}_4 - 0.218\text{H}_2\text{O} - 3.2\text{H}^+$ $\rightarrow (\text{CaO})_{1.6}(\text{SiO}_2)_2(\text{H}_2\text{O})_{2.182}$ | -21.18 | 2299 | 4.3 ⁽¹⁾ | 0.24 |
| C0.7SH | $1.4\text{Ca}^{2+} + 2\text{H}_4\text{SiO}_4 - 0.6724\text{H}_2\text{O} - 2.8\text{H}^+$ $\rightarrow (\text{CaO})_{1.4}(\text{SiO}_2)_2(\text{H}_2\text{O})_{1.9276}$ | -17.80 | 2292 | 4.3 ⁽¹⁾ | 0.24 |
| Ettringite | $2\text{Al}^{3+} + 6\text{Ca}^{2+} + 3\text{SO}_4^{2-} + 38\text{H}_2\text{O}$ $\rightarrow \text{Ca}_6\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3(\text{OH})_{12} \cdot 26\text{H}_2\text{O} + 12\text{H}^+$ | -57.00 | 1770 | 22.4 | 0.25 |
| Portlandite | $\text{Ca}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ca}(\text{OH})_2 + 2\text{H}^+$ | -22.81 | 2241 | 42.3 | 0.324 |
| Monocarboaluminate | $2\text{Al}^{3+} + 4\text{Ca}^{2+} + \text{HCO}_3^- + 16.7\text{H}_2\text{O}$ $\rightarrow \text{Ca}_4\text{Al}_2(\text{CO}_3)(\text{OH})_{12} \cdot 5\text{H}_2\text{O} + 13\text{H}^+$ | -80.55 | 2148 | 42.3 | 0.324 |
| Hemicarboaluminate | $4\text{Al}^{3+} + 8\text{Ca}^{2+} + \text{HCO}_3^- + 35\text{H}_2\text{O}$ $\rightarrow \text{Ca}_8\text{Al}_4(\text{CO}_3)(\text{OH})_{26} \cdot 18\text{H}_2\text{O} + 27\text{H}^+$ | -183.65 | 1921 | - | - |
| Monosulfoaluminate | $2\text{Al}^{3+} + 4\text{Ca}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} + 18\text{H}_2\text{O}$ $\rightarrow \text{Ca}_4\text{Al}_2(\text{SO}_4)(\text{OH})_{12} \cdot 6\text{H}_2\text{O} + 12\text{H}^+$ | -73.06 | 2000 | 42.3 | 0.324 |
| <i>Autres phases</i> | | | | | |
| Gypsum | $\text{Ca}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CaSO}_4(\text{H}_2\text{O})_2$ | 4.61 | 2305 | 45.7 | 0.33 |
| Calcite | $\text{Ca}^{2+} + \text{HCO}_3^- \rightarrow \text{CaCO}_3 + \text{H}^+$ | -1.85 | 2710 | 79.6 | 0.31 |
| Gibbsite | $\text{Al}^{3+} + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Al}(\text{OH})_3 + 3\text{H}^+$ | -7.73 | 2441 | - | - |

| | | | | | |
|------------------|---|------|------|---|---|
| Amorphous silica | $\text{SiO}_2(\text{aq}) \rightarrow \text{SiO}_2(\text{am})$ | 2.69 | 2072 | - | - |
|------------------|---|------|------|---|---|

(a) (Blanc et al., 2012), (b)(Haecker et al., 2005). (1) Densité ajustée à celle des C-S-H dans les simulations en transport réactif (section résultats); (2) Valeurs calculées selon l'équation 2-28.

II.5. Bilan

La modélisation de la RSE est réalisée sur la base des résultats des essais expérimentaux.

Pour les simulations de transport réactifs et chemo-poro mécaniques, les logiciels suivants sont utilisés :

- **HYTEC** est un code de transport réactif qui permet de simuler la dégradation chimique des pâtes de ciment. Les calculs sont réalisés à l'équilibre thermodynamique ;
- **XPER** est un logiciel couplant le transport réactif et le comportement mécanique avec la fissuration du système.

Dans un premier temps, les évolutions de la minéralogie et de la porosité sont simulées à l'aide d'HYTEC. La modélisation mise en place dans ces simulations sera ensuite simplifiée pour être utilisée dans le cadre du transport réactif de XPER. Pour cela, HYTEC étant le code de référence pour la résolution de la chimie, les calculs en transport réactifs réalisés sur XPER sont validés par comparaison avec les résultats des simulations HYTEC.

Dans XPER, la fissuration est décrite par un modèle de zones cohésives et a lieu lorsque la pression induite par la précipitation d'espèces dépasse une valeur seuil. La rétroaction de la diffusion et la précipitation minérale dans la fissure sur la dégradation est considérée.

Enfin, basés sur la minéralogie calculée par HYTEC, les propriétés mécaniques de la pâte de ciment sont estimées par homogénéisation analytique. La démarche numérique est synthétisée dans la Figure 2-14.

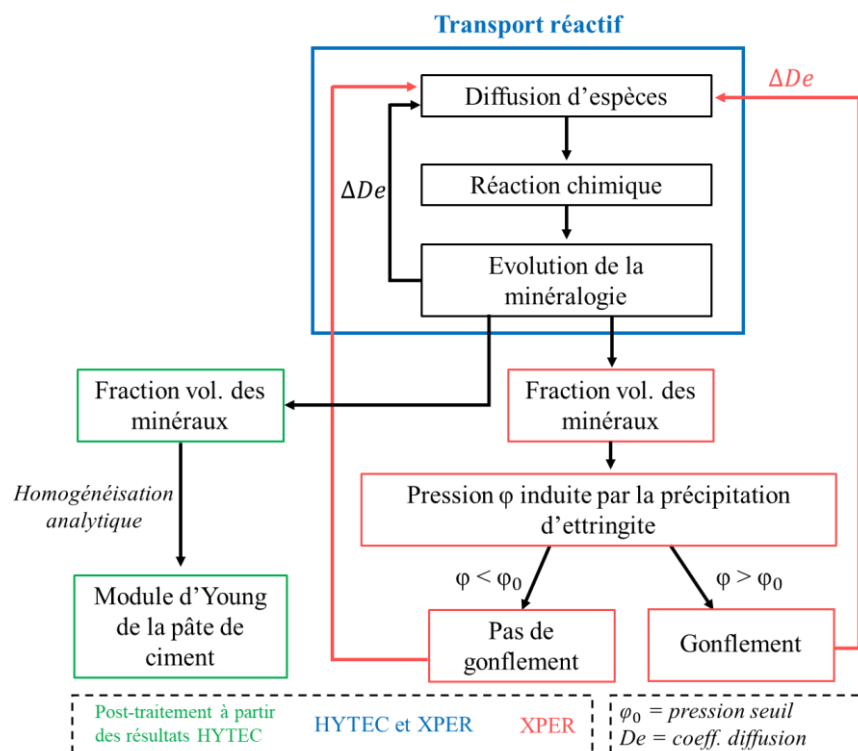


Figure 2-14 : Schéma illustrant les étapes de la résolution numérique par HYTEC, XPER et la méthode d'homogénéisation analytique.

III. Conclusion

La finalité de cette thèse est d'étudier l'évolution chemo-mécanique des pâtes de ciment CEM I durant la RSE en combinant des analyses minéralogiques et mécaniques avec les modélisations du transport réactif et mécanique. En particulier, la présente étude se focalise sur les rôles du gypse et de l'ettringite sur l'expansion, l'influence de la décalcification sur l'endommagement du matériau et l'impact de la fissuration sur les processus de dégradation.

La campagne expérimentale consiste en la dégradation de pâtes de ciment en milieu sulfaté de faible concentration (30 mmol/L de Na_2SO_4), en diversifiant les facteurs de dégradation. Une caractérisation multi-technique est privilégiée afin de décrire au mieux l'évolution des propriétés chimiques et mécaniques du matériau. La Figure 2-11 synthétise la démarche expérimentale mise en œuvre.

A partir des résultats expérimentaux, une modélisation de la dégradation chimique de la pâte de ciment mis au contact d'un milieu sulfaté est réalisée. Les simulations sont effectuées avec le code de transport réactif HYTEC afin d'estimer la minéralogie de l'échantillon et l'évolution de la porosité au cours du temps. Les propriétés mécaniques locales associées à la précipitation et à la dissolution des minéraux sont ensuite estimées par des méthodes d'homogénéisation analytique.

Afin d'étudier la fissuration du matériau avec la prise en compte de la diffusion des espèces dans les fissures, des simulations chemo-mécaniques reposant sur la plateforme numérique XPER sont réalisées. La modélisation de la fissuration repose sur un modèle couplant le transport réactif et un comportement mécanique permettant la fissuration dans un milieu poreux discontinu (modèle de zones cohésives). Le transport réactif d'XPER est validé par comparaison avec les résultats des simulations HYTEC.

Le chapitre suivant détaillera les résultats expérimentaux et de modélisation obtenus au cours des essais de dégradation à volume fini.

Chapitre 3 – Dégradation sulfatique en milieu confiné

Ce chapitre détaille les résultats des essais visant à étudier les effets d'un milieu sulfaté confiné. Ces essais de dégradation combinent des teneurs faibles en sulfate et un pH non régulé conduisant rapidement à des conditions de pH élevés. L'objectif est double ; dans un premier temps, il s'agit d'étudier la RSE à pH élevé, soit la condition représentative des milieux confinés tels que dans le cas du stockage profond des déchets radioactifs ou du stockage de classe I (déchets dangereux) pour lequel l'environnement immédiat est tamponné par le déchet lui-même alors que les sulfates continuent de pénétrer au sein du matériau. Par ailleurs, l'attaque sulfatique (en particulier par Na_2SO_4) résulte de la combinaison de l'attaque d'hydrolyse et de la perturbation sulfatique, aussi, le pH élevé de la solution agressive permet de minimiser le premier phénomène et d'avoir une meilleure idée de l'impact de la précipitation des produits sulfatés sur la matrice cimentaire.

A cette fin, des pâtes de ciment CEM I riches et pauvres en C_3A sont immergées dans une solution de faible volume (2 L par pâte de ciment) de 30 mmol/L de Na_2SO_4 , jamais renouvelée. Le pH de la solution, non contrôlé, atteint rapidement 12 après une semaine. Cela amène à considérer des mécanismes de dégradation ayant lieu dans un milieu de pH proche d'un pH cimentaire. Des acquisitions par DRX, MEB-EDS et microindentation sont réalisées pour suivre l'évolution des propriétés chimiques, minéralogiques et mécaniques durant la dégradation. La modélisation du transport réactif complète l'interprétation des résultats expérimentaux. A partir de ces résultats numériques, le module de Young de la zone dégradée est estimé par homogénéisation analytique.

I. Minéralogie des pâtes de ciment saines et dégradées

Afin de décrire l'endommagement subi par les pâtes de ciment exposées aux sulfates, l'évolution minéralogique du matériau est qualifiée par comparaison de sa composition à l'état sain avec celle résultante de sa dégradation.

I.1. Composition minéralogique initiale des pâtes de ciment

La nature des hydrates composant la pâte de ciment est déterminée expérimentalement. Puis, leurs fractions volumiques initiales sont estimés à l'aide de calculs d'hydratation effectués avec le logiciel CHESS (Van der Lee, 1998), module géochimique du code HYTEC (van der Lee et al., 2003). Les calculs sont réalisés pour les deux formulations de pâte de ciment (riche et pauvre en C_3A).

I.1.1. Identification de la minéralogie du matériau sain

Afin d'identifier les minéraux présents dans la pâte de ciment avant sa dégradation, des analyses DRX sur poudre ont été effectuées sur les pâtes de ciment riche et pauvre en C_3A saines. Les diffractogrammes obtenus sont présentés dans la Figure 3-1 :

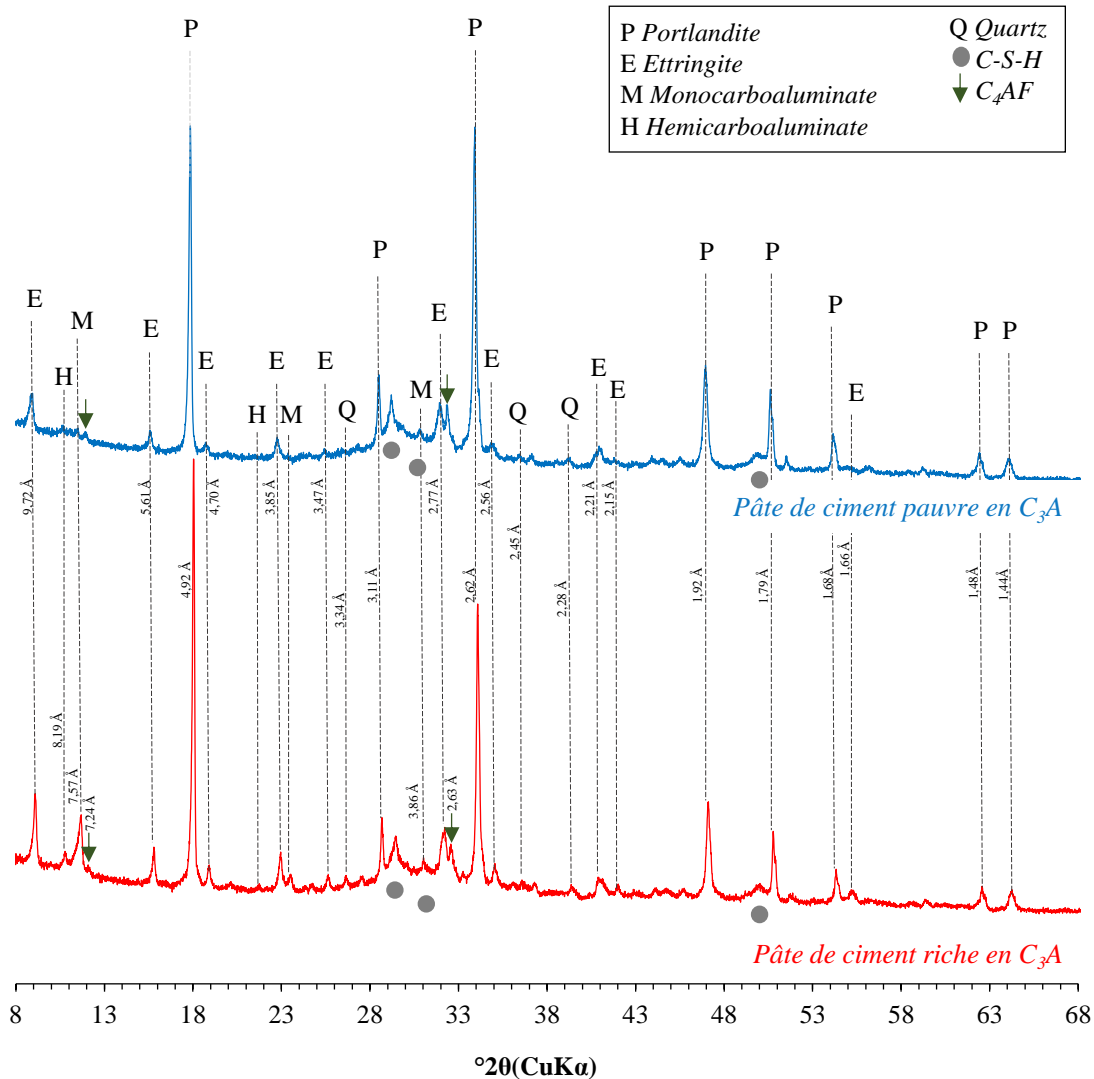


Figure 3-1 : Diffractogrammes de rayon X des pâtes de ciment riche et pauvre en C₃A saines. Analyses réalisées sur poudre.

Les minéraux identifiés communs aux deux pâtes de ciment sont l’ettringite, la portlandite, les C-S-H, le monocarboaluminate et l’hémicarboaluminate. Dans une moindre mesure, le quartz est également détecté dans les échantillons. Les diffractogrammes montrent que la principale différence entre les deux pâtes de ciment réside dans l’intensité des pics des phases AFm (monocarboaluminate et hémicarboaluminate) : celui de la pâte riche en C₃A est plus important que celui de la pâte pauvre en C₃A, ce qui est cohérent avec les formulations des ciments utilisées. Quelques anhydres sont également identifiés tels que le C₄AF.

1.1.2. Modélisation du cœur sain du matériau

Par la suite, des calculs d’hydratation sont réalisés afin d’estimer la concentration initiale des principales phases (ettringite, portlandite, C-S-H, monocarboaluminate) à partir de la composition du ciment. L’hémicarboaluminate a été volontairement négligé en raison de l’incertitude liée à sa présence dans la pâte pauvre en C₃A et pour des problèmes de convergence numérique. En outre, les essais en milieu ouvert ont été réalisés 28 jours après la confection des échantillons ; les essais en milieu confiné ont débuté après 60 jours d’hydratation des

éprouvettes. Ainsi, la composition minéralogique initiale du matériau est estimée à 28 et 60 jours d'hydratation pour la simulation des deux essais de RSE.

Calcul de la quantité de phases anhydres s'étant hydraté

Dans un premier temps, les quantités des phases anhydres ayant réagi au cours de l'hydratation du ciment sont estimées à l'aide du modèle de Parrot et Killoh (Parrot, 1984). Ce dernier permet de connaître la quantité d'anhydres restante à partir de la teneur initiale pour 100 g de ciment, donné dans le Tableau 2-1 du chapitre 2. La quantité d'anhydre ayant réagi pour former les phases hydrates est donc déduite par différence entre la quantité initiale et la quantité restante dans le ciment (Tableau 3-1).

Tableau 3-1 : Quantités calculées d'anhydres ayant réagi après 28 et 60 jours d'hydratation.

| | 28 j | | | | 60 j | | | |
|---|------------------|------------------|------------------|-------------------|------------------|------------------|------------------|-------------------|
| | C ₃ S | C ₂ S | C ₃ A | C ₄ AF | C ₃ S | C ₂ S | C ₃ A | C ₄ AF |
| Riche en C ₃ A (g/100g de ciment) | 54 | 6 | 9 | 4,3 | 58 | 7 | 9,5 | 6 |
| Pauvre en C ₃ A (g/100g de ciment) | 55 | 10,8 | 3,3 | 3,8 | 61 | 13,6 | 3,6 | 5,7 |

Calcul de la teneur en composés élémentaires dans 1 L de pâte

Connaissant la part du clinker contribuant à la formation des hydrates, il est possible de déduire la concentration correspondante des composés élémentaires (Ca, Si, Al, SO₄, HCO₃⁻) à partir des bilans d'hydratation suivants :



Tout d'abord, la masse du ciment contenue dans 1L (1000 cm³) de pâte de ciment ayant un rapport E/C donné est déterminée à l'aide de l'expression suivante (Planel, 2002):

$$m_{ciment} = \frac{1000}{\frac{E}{C} + \frac{1}{\rho_{ciment\ anhydre}}} \tag{3-1}$$

avec $\rho_{ciment\ anhydre}$ la masse volumique du ciment anhydre (en g/cm³), qui vaut 3,17 g/cm³ et 3,11 g/cm³ pour les pâtes de ciment pauvre et riche en C₃A respectivement. Pour E/C = 0,5, la masse de ciment est de 1226 g pour l'échantillon pauvre en C₃A et de 1217 g pour la pâte riche en C₃A. La concentration des composés élémentaires en mol/L de pâte est calculée à partir de cette valeur et de la relation précédente et les valeurs sont listées dans le Tableau 3-2.

Tableau 3-2 : Nombre de moles de composé élémentaire ayant réagi par litre de pâte, préparée pour un rapport massique E/C de 0,5.

| | 28 j | | | | | 60 j | | | | |
|---|-------|------|------|------|-------------------------------|-------|------|------|------|-------------------------------|
| | Ca | Si | Al | SO4 | HCO ₃ ⁻ | Ca | Si | Al | SO4 | HCO ₃ ⁻ |
| Riche en C ₃ A (mol.L ⁻¹ de pâte) | 12,07 | 3,30 | 1,02 | 0,47 | 0,49 | 13,5 | 3,6 | 1,1 | 0,47 | 0,49 |
| Pauvre en C ₃ A (mol.L ⁻¹ de pâte) | 11,67 | 3,67 | 0,5 | 0,23 | 0,37 | 13,42 | 4,25 | 0,61 | 0,23 | 0,37 |

Calcul de la concentration des minéraux dans 1L de pâte

Les concentrations des hydrates (portlandite, C-S-H, ettringite, monocarboaluminate) contenus dans 1L de pâte à 25°C sont ensuite estimées par des simulations avec le logiciel CHESS à partir des données du Tableau 3-2 et de la base de données Thermoddem 2019 (Blanc et al., 2012). Les résultats des calculs sont indiqués dans le Tableau 3-3.

Tableau 3-3 : Teneurs estimées en minéraux exprimées en mol/L de pâte.

| | 28 j | | | | 60 j | | | |
|---|-------------|-----------|------------|------|-------------|-----------|------------|------|
| | Portlandite | C-S-H 1.6 | Ettringite | AFm | Portlandite | C-S-H 1.6 | Ettringite | AFm |
| Riche en C ₃ A (mol.L ⁻¹ de pâte) | 4,20 | 1,65 | 0,15 | 0,35 | 5,54 | 1,80 | 0,15 | 0,35 |
| Pauvre en C ₃ A (mol.L ⁻¹ de pâte) | 4,35 | 1,83 | 0,07 | 0,17 | 5,15 | 2,12 | 0,08 | 0,20 |

Les quantités calculées d'ettringite et de monocarboaluminate (AFm) contenues dans la pâte de ciment riche en C₃A sont supérieures à celles contenues dans la pâte pauvre en C₃A, en accord avec les formulations des pâtes.

Cortège minéralogique considéré pour les simulations RSE en milieu confiné

Dans le cadre des essais à volume fini, la simulation de la dégradation des pâtes de ciment riches en C₃A est réalisée. Les fractions volumiques des phases solides sont calculées à partir de leurs concentrations après 60 jours d'hydratation (Tableau 3-4). La porosité ω de la pâte de ciment est calculée à partir des fractions volumiques φ des phases solides i , avec N_{ph} le nombre de phases solides (hydrates et anhydres) :

$$\omega = 1 - \sum_i^{N_{ph}} \varphi_i \quad (3-2)$$

La concentration en alcalins dans l'eau porale est estimée à partir de la composition du ciment; les teneurs initiales en Na⁺ et K⁺ sont respectivement de 0.06 mol/L et 0.5 mol/L et sont comparables aux valeurs mesurées dans la solution interstitielle d'une pâte de ciment CEM I après 3 mois d'hydratation (Dauzères, 2010). Le pH initial calculé de la solution interstitielle est de 13,5.

Tableau 3-4 : fractions volumiques des phases hydrates et anhydres estimées dans une pâte de ciment riche en C₃A de rapport E/C de 0,5, après 60 jours d'hydratation.

| Fractions volumiques | |
|------------------------|-------|
| <i>Minéraux</i> | |
| Portlandite | 0.18 |
| C1.6SH | 0.26 |
| Ettringite | 0.11 |
| Monocarboaluminate | 0.09 |
| <i>Phases anhydres</i> | |
| C ₃ S | 0.03 |
| C ₂ S | 0.01 |
| C ₃ A | 0.006 |
| C ₄ AF | 0.006 |
| <i>Porosité</i> | 0.31 |

Dans le cadre des simulations de la RSE, les données d'entrées dans HYTEC sont les quantités des minéraux exprimées en mol par litre de solution.

I.2. Evolution minéralogique des pâtes de ciment dégradées

L'attaque externe par les sulfates se caractérise par l'avancée d'un front réactionnel dans le matériau (Gollop and Taylor, 1992; Wang, 1994; Yu et al., 2013). L'évolution minéralogique résultante a été identifiée dans une pâte de ciment riche en C₃A dégradée durant 60 jours par caractérisation expérimentale et simulation numérique.

I.2.1. Identification de la zonation minéralogique

Les cartes élémentaires de S et Ca obtenues par MEB-EDS sont illustrées sur la Figure 3-2 a et c. A partir des analyses DRX, le pic principal de l'ettringite (3,85 Å), du gypse (4,28 Å), de la portlandite (2,62 Å) et du monocarboaluminate (7,57 Å) sont tracés en fonction de la profondeur et sont superposés sur les cartes élémentaires du Ca²⁺ et S (Figure 3-2a et c). Chaque pic est normalisé par rapport au pic de la portlandite dans la zone saine qui correspond au maximum. Les diagrammes DRX à partir desquels les hauteurs de pic sont tracées sont donnés en annexe (Figure C-1). Ces profils expérimentaux sont comparés aux résultats de simulations de la dégradation chimique tracés dans les Figure 3-2b et d.

Les résultats MEB-EDS indiquent que l'intensité du signal du Ca est plus faible dans la zone dégradée et diminue d'autant plus au niveau de la surface exposée, de 0 à 50 µm (Figure 3-2a). Cet appauvrissement en calcium découle de la dissolution de la portlandite selon les résultats DRX. Les pics ne sont plus détectés de 0 à 400 µm sur la Figure 3-2a, en accord avec la profondeur calculée du front de dissolution de la portlandite (Figure 3-2b).

Les résultats des simulations mettent en évidence une dissolution partielle de la portlandite à 800 μm puis une dissolution totale à 400 μm (Figure 3-2b). Ce profil est également retrouvé dans les résultats expérimentaux ; toutefois, les résultats DRX montrent une diminution continue des pics à partir de 800 μm . L'appauvrissement en Ca de la pâte de ciment est également causé par la décalcification des C-S-H, au vu de la diminution progressive de leur rapport Ca/Si de 1,6 à 1,1, comme le montrent les résultats de la simulation (Figure 3-2b).

La précipitation du gypse a lieu entre 300 et 500 μm selon les résultats DRX qui sont en adéquation avec la localisation de la zone fortement enrichie en S (Figure 3-2c). La position du front de gypse obtenus par les résultats numériques (300 μm) est en accord avec les résultats expérimentaux, toutefois l'épaisseur calculée de la bande de gypse est sous-estimée. Le front de précipitation de l'ettringite secondaire débute à 900 μm selon les résultats numériques (Figure 3-2d). Néanmoins, le début de la précipitation de l'ettringite secondaire ne peut être identifié à partir de la carte élémentaire du soufre. Il n'y a pas de différence significative de l'intensité du S entre la zone saine et la zone dégradée, à l'exception de la zone fortement enrichie en S, qui est liée à la formation de gypse. En conséquence, le front d'ettringite est déduit de la profondeur du front de dissolution du monocarboaluminate (profondeur à partir de laquelle les pics ne sont plus détectés par DRX) qui est de 800 μm (Figure 3-2c). Ainsi, le front d'ettringite simulé est proche de la valeur mesurée (Figure 3-2d). Le pH calculé de l'eau porale du ciment est initialement de 13,5 en raison de la forte concentration d'alcalins (NaOH, KOH). Puis, une fois ces alcalins lessivés, il diminue pour atteindre 12,2.

Par conséquent, les résultats expérimentaux et numériques révèlent deux fronts de dissolution successifs. Le premier (le plus profond) a pour origine la diffusion de SO_4^{2-} de la solution du réservoir dans la pâte de ciment, perturbant l'équilibre du monocarboaluminate ($3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaCO}_3 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$), générant la précipitation d'ettringite ($3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$) et la dissolution partielle de la portlandite. Le second front correspond à la dissolution complète de la portlandite due à la diffusion des ions Ca^{2+} et OH^- vers la solution externe. La dissolution de la portlandite est possible puisque la solution du réservoir reste sous-saturée en portlandite pendant toute la durée des expériences. Une tendance similaire est trouvée dans des études précédentes (Maltais et al., 2004; Soive et al., 2016) qui prédisent deux fronts de dissolution de la portlandite avec un premier front plus profond menant à la précipitation de l'ettringite.

La formation d'ettringite entraîne une baisse locale de la porosité, malgré la dissolution des monocarboaluminates, illustrant l'effet colmatant de la précipitation de l'ettringite. Sa formation peut imposer une pression de gonflement significative sur la microstructure (Hime et Mather, 1999), étant donné que l'ettringite a un volume molaire environ deux fois plus grand que celui du monocarboaluminate (Hime et Mather, 1999; Blanc et al., 2012). Les résultats numériques prédisent également la formation de calcite (Figure 3-2b) due à la dissolution du monocarboaluminate, mais ni ce minéral ni ses polymorphes n'ont été détectés dans les échantillons par analyse DRX. Cela pourrait être dû à une inhibition cinétique de la précipitation de la calcite, où les cristaux pourraient avoir été formés à une échelle trop fine pour être détecté par DRX.

La formation d'ettringite cesse lorsque l' Al^{3+} fourni par la phase AFm est insuffisant, en accord avec la littérature (Irassar et al., 2003; Feng et al., 2015). Par conséquent, la concentration en SO_4^{2-} augmente dans la solution porale (Figure 3-2d), tandis que la dissolution continue de la

portlandite augmente la concentration en Ca^{2+} dans la solution interstitielle (Figure 3-2b). Ceci conduit à une zone intermédiaire dans laquelle l'eau interstitielle devient saturée par rapport au gypse ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), qui précipite en conséquence (Gollop et Taylor, 1992; Irassar et al., 2003; Feng et al., 2015). Cette distribution minéralogique a également été retrouvée dans les travaux de Planel (Planel, 2002; Planel et al., 2006) et de Gollop et Taylor (Gollop et Taylor, 1992). L'augmentation importante de la porosité à partir de 500 μm est provoquée par la dissolution massive de la portlandite puis par la décalcification de C-S-H.

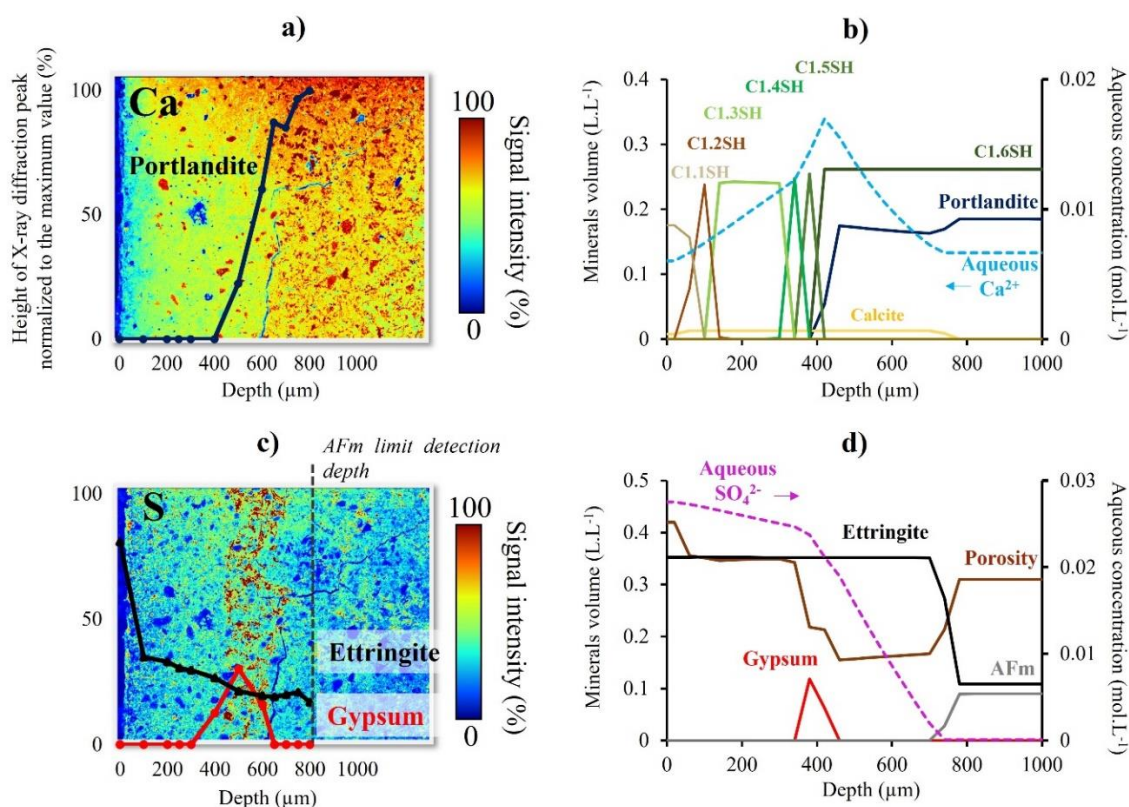


Figure 3-2 : (a) Carte élémentaire du Ca^{2+} (MEB-EDS) et profil minéralogique de la portlandite obtenu par DRX, (c) Carte élémentaire du S et profils de l'ettringite et du gypse obtenus par DRX après 60 jours de dégradation. Résultats des simulations de la décalcification de la pâte de ciment riche en C_3A (b) et de la précipitation des produits sulfatés (d) à 60 jours.

1.2.2. Détection de la précipitation d'ettringite et de gypse

L'ettringite secondaire est formée par la réaction entre le SO_4^{2-} et la phase AFm (monocarboaluminate dans le cadre de cette étude) présente dans la pâte de ciment. Ainsi, comme le suggèrent les résultats de la simulation, la quantité d'ettringite dans la zone dégradée est plus élevée que dans la partie saine (Figure 3-2d). Cependant, il n'y a pas de différence significative entre la quantité de S de la zone dégradée et celle de la zone saine liée à la précipitation d'ettringite secondaire (Figure 3-2c). Une augmentation des pics DRX est néanmoins observée depuis la zone saine jusqu'à la surface exposée. L'ettringite secondaire et le gypse sont identifiés à partir des résultats MEB-EDS en utilisant leur spectre donné dans la Figure 2-10 (chapitre 2). La Figure 3-3 montre la carte obtenue dans laquelle seuls les pixels contenant des cristaux d'ettringite ou de gypse d'une taille supérieure à 3 μm sont représentés.

Une formation massive d'ettringite est détectée à la surface, où l'intensité du pic DRX est la plus élevée. L'ettringite est peu ou pas détectée dans le reste de la zone dégradée de l'échantillon, excepté proche de la surface exposée. Toutefois, les résultats numériques indiquent une quantité constante d'ettringite formée dans toute la zone dégradée. Cela suggère une précipitation de cristaux d'ettringite des tailles inférieures à la résolution du MEB-EDS ($3\mu\text{m}$). L'identification de l'ettringite secondaire se révèle complexe du fait de la nature submicroscopique de ses cristaux qui se développent dans le gel de C-S-H, à une échelle trop petite pour être détectés par DRX (Gollop et Taylor, 1992; Yan et al., 2001) et, par conséquent, par MEB-EDS. La précipitation de l'ettringite pourrait être liée à la transformation de l'AFm enrobé dans le gel de C-S-H, comme proposé par Yu et al (Yu et al., 2013). La quantité plus abondante d'ettringite détectée à la surface peut être la conséquence de l'évolution de ses cristaux vers une forme bien cristallisée, résultant de la diminution du pH et de la concentration en Ca^{2+} (Le Bescop et Solet, 2006).

D'autre part, le gypse est bien détecté dans toute la zone enrichie en S (Figure 3-3) et l'épaisseur de la bande de gypse est proche de celle identifiée à partir des résultats DRX, indiquant que le gypse précipite principalement sous forme de cristaux massifs. La précipitation du gypse semble se produire principalement dans la porosité capillaire, remplissant les vides laissés par la dissolution de la portlandite, comme observé par Lothenbach et al. (2010).

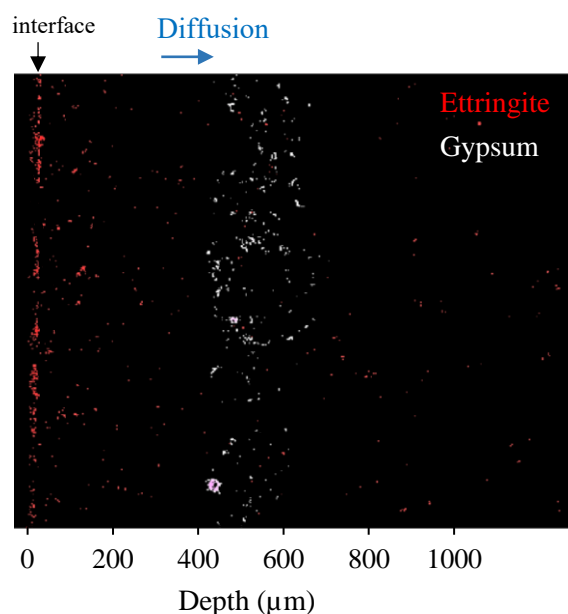


Figure 3-3 : Détection de la précipitation de gypse et d'ettringite dans la pâte de ciment riche en C_3A dégradée durant 60 jours, à l'aide des spectres donnés dans le chapitre 2 (Figure 2-10).

I.2.3. Impact de la quantité initiale en C_3A sur la dégradation

Afin de comparer l'évolution de la dégradation subie en fonction du taux initial de C_3A du matériau, une pâte de ciment pauvre en C_3A est immergée dans la solution de Na_2SO_4 durant 60 jours. Les résultats sont présentés en Figure 3-4.

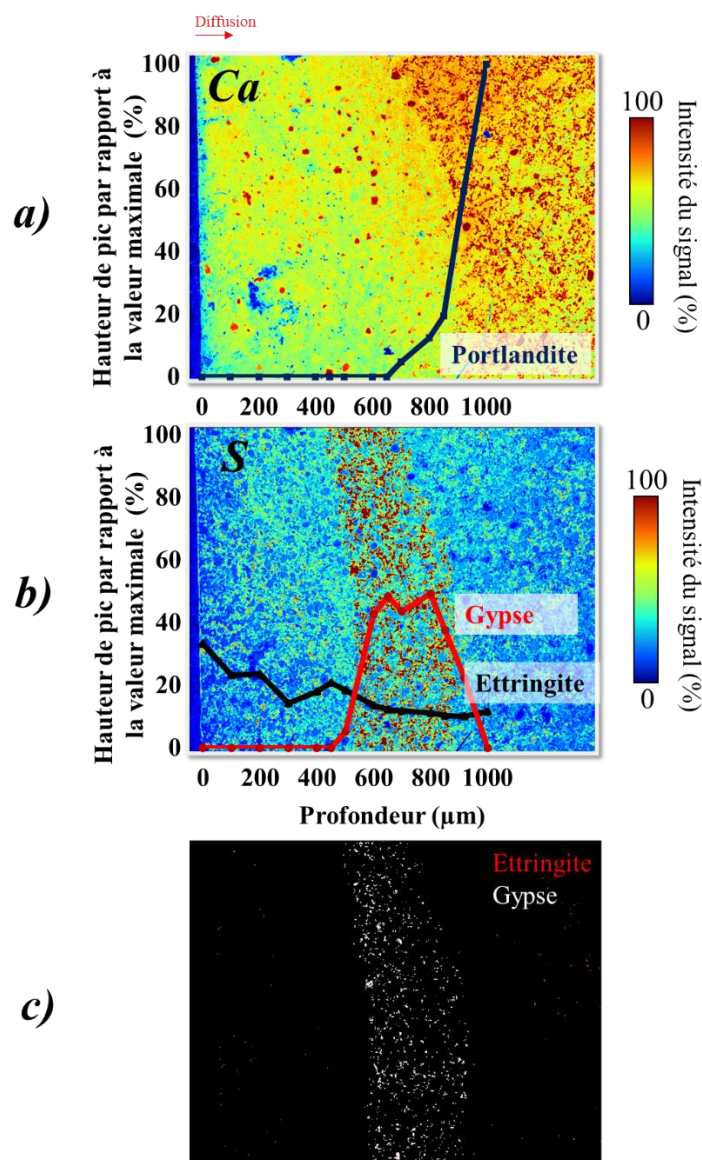


Figure 3-4 : (a) Carte élémentaire du Ca (MEB-EDS) et profil de la portlandite (DRX) ;(b) Carte élémentaire du S (MEB-EDS) et profils du gypse et de l'ettringite (DRX) en fonction de la profondeur ;(c) détection du gypse et de l'ettringite dans la pâte de ciment pauvre en C_3A dégradée durant 60 jours.

La zone dégradée présente une distribution minéralogique similaire à celle identifiée dans la pâte de ciment riche en C_3A ; un appauvrissement en calcium de la pâte de ciment est mis en évidence sur la carte élémentaire du Ca (Figure 3-4a), causé en partie par la dissolution de la portlandite de 0 à 600 μm de profondeur. La précipitation d'ettringite secondaire est révélée par les résultats DRX, l'intensité de ses pics augmente depuis la zone saine jusqu'à la surface exposée (Figure 3-4b). La formation de gypse est détectée entre environ 400 et 900 μm par DRX (Figure 3-4b) et par les analyses MEB-EDS (Figure 3-4c), correspondant à la zone fortement enrichie en S (Figure 3-4b).

Une différence notable existe entre les pâtes riche et pauvre en C_3A concernant les produits sulfatés formés. En effet, la bande de gypse identifiée dans le matériau pauvre en C_3A est plus épaisse (Figure 3-4b et c), indiquant une formation plus abondante de gypse dans ce cas. Par

ailleurs, très peu de cristaux d'ettringite ont été détectés dans la zone dégradée (Figure 3-4c), suggérant une précipitation d'ettringite secondaire moins importante. En outre, les pics DRX de l'ettringite dans la zone dégradée de la pâte pauvre en C_3A sont plus bas que ceux identifiés dans le cas de la pâte riche en C_3A . Bien qu'une comparaison quantitative directe ne puisse être possible, ce résultat va dans le sens de la plus faible quantité d'ettringite détectée dans la pâte pauvre en C_3A . Enfin, la fissure visible sur les cartes élémentaires du Ca et S de la pâte riche n'est pas observée sur celles de la pâte pauvre en C_3A . Cette fissure est parallèle à la surface d'attaque, située à la limite de la zone décalcifiée, dans la zone de précipitation du gypse. Elle pourrait correspondre à des artefacts liés à la préparation de l'échantillon ; toutefois sa survenue témoignerait de la fragilisation de la pâte de ciment riche en C_3A en son endroit, non observée dans le cas de la pâte de ciment pauvre en C_3A .

I.3. Bilan

Les pâtes de ciment riches et pauvres en C_3A ont été caractérisées expérimentalement avant leur mise en dégradation et après 60 jours d'exposition aux sulfates. Les phases solides principales initialement présentes dans les échantillons sont l'**ettringite**, la **portlandite**, les **C-S-H** et le **monocarboaluminate**. Les calculs d'hydratation effectués à l'aide du logiciel CHES ont permis d'estimer les concentrations des hydrates de la pâte à partir de la composition cimentaire.

Après 60 jours de dégradation, les analyses MEB-EDS et DRX mettent en évidence deux fronts de dissolution successifs ; un premier front de précipitation d'ettringite se crée à partir de la dissolution du monocarboaluminate et d'une faible quantité de portlandite. Un deuxième front apparaît correspondant à la dissolution totale de la portlandite accompagnée de la formation du gypse. La décalcification des C-S-H est mise en évidence par les résultats numériques, via la réduction progressive du rapport Ca/Si de 1,6 à 1,1.

La détection de l'ettringite secondaire dans le matériau s'est révélée complexe, au vu de la faible taille des cristaux, potentiellement enrobés dans le gel de C-S-H. Inversement, le gypse semble précipiter sous la forme de cristaux massifs, facilement détectables.

Bien qu'une distribution minéralogique similaire soit identifiée dans les deux pâtes de ciment, une quantité plus importante d'ettringite est détectée dans la pâte contenant le plus d'aluminium. A l'inverse, une précipitation plus abondante de gypse est identifiée dans la pâte pauvre en C_3A . Enfin, une fissure parallèle à la surface d'attaque est observée uniquement dans la pâte de ciment riche en C_3A . Cette fissure se situe dans une petite zone dans laquelle la portlandite, l'ettringite et le gypse coexistent.

Par la suite, l'avancée de ces fronts de dégradation en fonction du temps est étudiée, ainsi que l'évolution des propriétés mécaniques causée par les variations minéralogiques.

II. Evolution temporelle de la dégradation chemo-mécanique

L'évolution des fronts minéralogiques est étudiée en fonction du temps d'exposition aux sulfates. De plus, l'impact des variations de la minéralogie et de la microstructure sur la tenue mécanique du matériau est mis en évidence.

II.1. Evolution de la dégradation chimique

Afin de connaître le niveau de dégradation du matériau en fonction de la durée de l'attaque sulfatique, l'évolution de la minéralogie est qualifiée à plusieurs instants de la dégradation et la variation de la chimie du réservoir est simulée.

II.1.1. Avancée des fronts de dégradation

La Figure 3-5 présente l'évolution du profil de la portlandite obtenu par analyse DRX et les simulations numériques effectuées à l'aide d'HYTEC après 15, 60 et 120 jours de dégradation. Le front de dissolution de la portlandite se déplace plus en profondeur avec le temps, comme indiqué par les résultats numériques et expérimentaux. La profondeur du front de dissolution est de 150 μm à 15 jours, puis 400 μm et 600 μm après respectivement 60 et 120 jours d'immersion (Figure 3-5).

L'évolution du front de précipitation du gypse détecté par DRX et simulé est également tracé en fonction du temps. La bande de formation de gypse se déplace vers le cœur sain du matériau par un processus de précipitation suivant le front de dissolution de la portlandite, puis de redissolution. La simulation permet de suivre la migration de la bande de gypse qui se redissout et s'élargit avec le temps, ainsi que la stabilité relative de l'ettringite par rapport au gypse au cours de la dégradation. Cependant, l'épaisseur calculée de la bande de gypse est significativement plus petite que celle mesurée. Ce résultat est également souligné par Lothenbach et al. (2010), déclarant que les fronts de dissolution et de précipitation sont moins abrupts dans les expériences que dans les calculs numériques. La dissolution expérimentale de la portlandite semble se produire de manière plus graduelle comparée à la simulation, permettant ainsi au gypse de précipiter sur une plus grande profondeur.

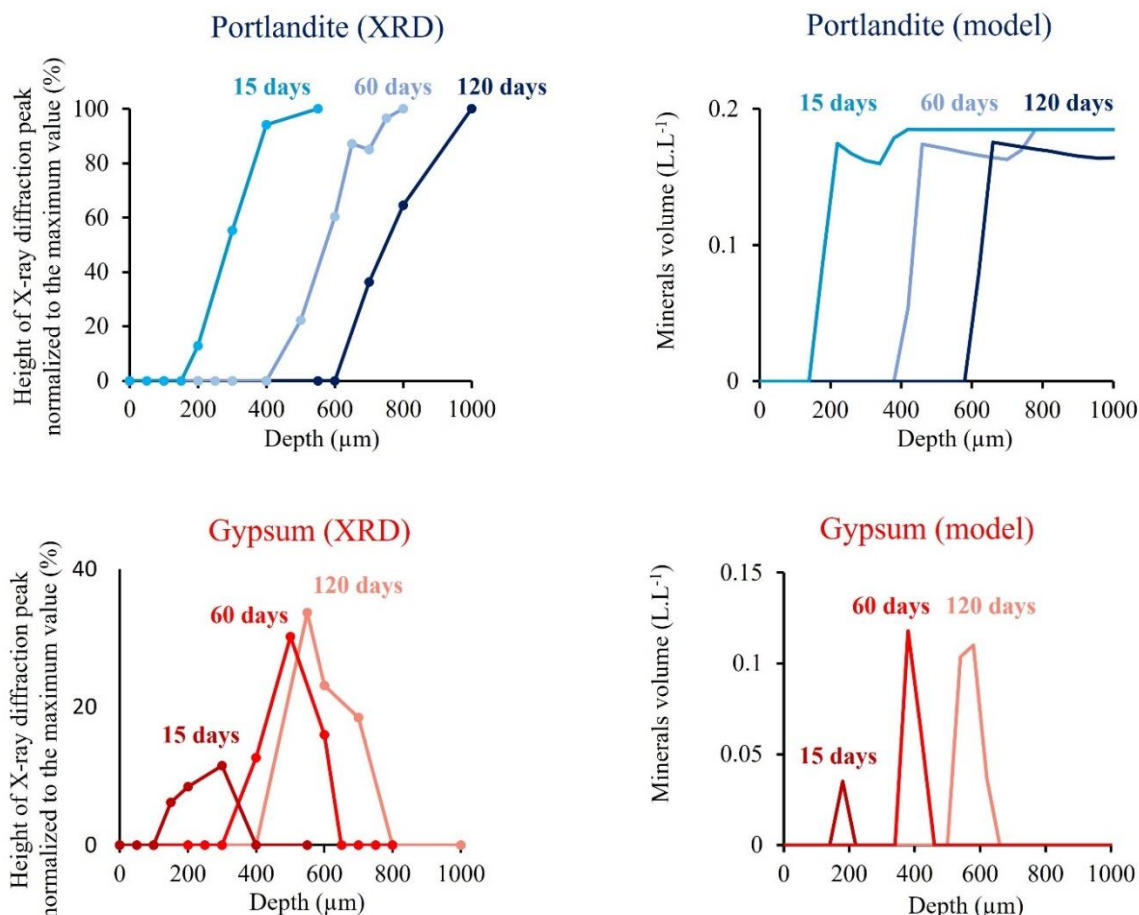


Figure 3-5 : Évolution temporelle du front de dissolution de la portlandite et du front de précipitation du gypse en fonction de la profondeur obtenue par DRX et par simulation numérique. Les profils d'intensité DRX sont tracés en utilisant le pic principal de la portlandite (2,62 Å) et du gypse (4,28 Å).

La profondeur de précipitation de l'ettringite secondaire déduite à partir des résultats DRX est comparée à celle calculée (Tableau 3-5). Les résultats numériques et expérimentaux sont globalement en accord excepté pour l'échantillon dégradé durant 120 jours. Le découplage entre le front de transformation AFm/Aft et le front de précipitation du gypse à partir de la dissolution de la portlandite semble être plus important avec le temps, le déplacement du front d'ettringite étant plus rapide que le déplacement du front de lixiviation (Lothenbach et al., 2010; El-Hachem et al., 2012a).

Tableau 3-5 : Comparaison de la profondeur limite de détection du monocarboaluminate déduite des résultats DRX avec la profondeur calculée de la précipitation de l'ettringite obtenue par la simulation HYTEC.

| | HYTEC | DRX |
|-----------|---|--|
| | Profondeur de précipitation de l'ettringite secondaire (μm) | Profondeur de détection des monocarboaluminates (μm) |
| 15 jours | 480 | 550 |
| 60 jours | 900 | 800 |
| 120 jours | 1300 | 950 |

II.1.2. Evolution de la chimie de la solution externe

La Figure 3-6 montre l'évolution des concentrations totales calculées de Ca^{2+} , SO_4^{2-} et du pH dans la solution externe en fonction du temps. L'augmentation de Ca^{2+} (Figure 3-6a) et de OH^- dans la solution résulte principalement de la dissolution de la portlandite et, dans une moindre mesure, de la décalcification des C-S-H (Gollop et Taylor, 1992; Adenot et al., 1997). Une légère diminution de la concentration en SO_4^{2-} dans la solution a lieu sur la durée de 120 jours, passant de 30 à 28 mmol/L (Figure 3-6a), due au transfert des ions sulfate dans la pâte de ciment pour la formation d'ettringite et de gypse. La réduction de SO_4^{2-} de la solution externe non renouvelée a également été obtenue par Lothenbach et al. (2010) et Soive et al. (2016).

Le pH calculé est initialement égal à 7 et atteint rapidement 11 la première semaine (Figure 3-6b). Puis, son augmentation est plus lente et atteint une valeur autour de 12. Le pH mesuré présente la même allure. L'augmentation rapide du pH est causée par le transfert des alcalins dans la solution du réservoir, principalement le KOH (Figure 3-6b) initialement présent dans l'eau porale à une concentration élevée. Le lessivage du sodium est plus faible puisque la solution externe en contient initialement. Cette diffusion d'alcalins vers la solution externe se déroule en parallèle de la dissolution de la portlandite. Cependant, une fois que tous les alcalins sont lixiviés, les ions OH^- provenant principalement de la dissolution de la portlandite contribuent à l'augmentation du pH.

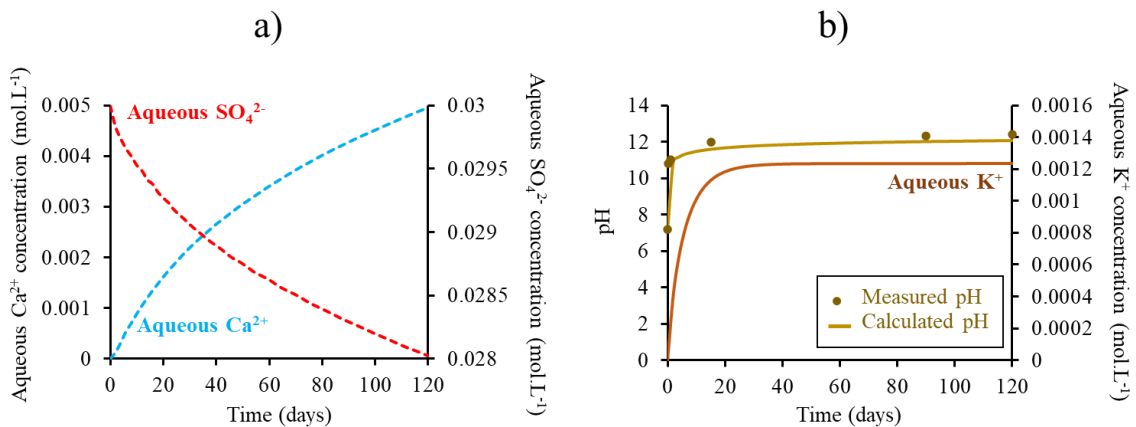


Figure 3-6 : Calcul de l'évolution temporelle des concentrations totales de (a) Ca^{2+} , SO_4^{2-} et (b) K^+ et du pH en fonction de la profondeur dans la solution du réservoir. Le pH est comparé aux valeurs mesurées.

II.1.3. Comparaison avec la pâte de ciment pauvre en C_3A

La Figure 3-7 montre les cartes élémentaires du Ca^{2+} et S des pâtes de ciment riche et pauvre en C_3A après 15, 60 et 120 jours de dégradation. Pour l'ensemble des pâtes de ciment, la carte élémentaire du Ca met en évidence une décalcification plus ou moins importante, assimilée à la zone dégradée. Comme expliqué précédemment, la carte élémentaire du S révèle une zone très enrichie en soufre correspondant à la formation de gypse. La répartition des phases minéralogiques dans l'épaisseur du matériau évolue au cours du temps. En premier lieu, l'épaisseur de la zone décalcifiée, qui débute au contact de la surface d'attaque, s'accroît avec le temps, ce qui traduit une avancée du front de dégradation. En second lieu, la profondeur de la bande de gypse suit le front de dégradation en se propageant vers l'intérieur de l'éprouvette

entre 15 jours et 120 jours. Par ailleurs, la bande de gypse présente un élargissement perceptible entre 15 jours et 60 jours.

Des différences sont constatées selon la formulation de la pâte de ciment. Les fronts de dégradation (décalcification et formation du gypse) de la pâte de ciment pauvre en C_3A sont localisés plus en profondeur à 15 et 60 jours, comparés à ceux de la pâte riche en C_3A . Ceci pourrait être lié à l'action colmatante de l'ettringite qui se forme plus abondamment dans la pâte riche en C_3A , ralentissant l'avancée des fronts. Cependant, cet écart est rattrapé à 120 jours, probablement en raison de la présence de fissures observées à 60 et 120 jours, accélérant la dégradation. Par ailleurs, la bande de gypse est plus épaisse dans le cas du matériau pauvre en C_3A .

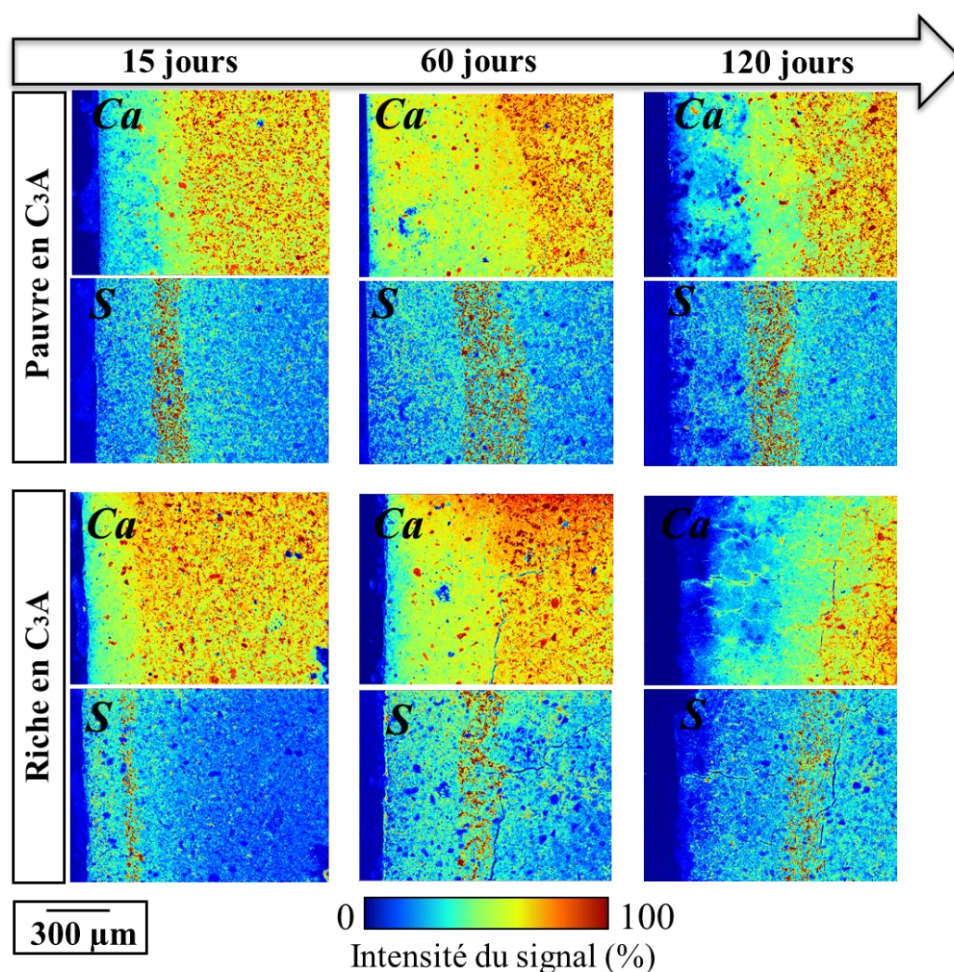


Figure 3-7 : Cartes élémentaires du Ca et S des pâtes de ciment riche et pauvre en C_3A après 15, 60 et 120 jours de dégradation.

II.2. Impact de l'évolution de la minéralogie sur les propriétés mécaniques

Les phases solides composant le matériau ont un effet significatif sur sa rigidité. L'évolution de la concentration de ces phases générée par la perturbation sulfatique impacte les propriétés mécaniques de la pâte. Pour les caractériser, des analyses par microindentation ont été réalisées.

II.2.1. Effet de la décalcification

Les résultats des analyses de microindentation des pâtes de ciment riches en C_3A dégradées durant 15 et 120 jours sont présentés dans la Figure 3-8c. Les cartes du module de Young sont comparées aux analyses MEB-EDS effectuées dans la même zone (Figure 3-8a et b). Après 15 jours de dégradation, la zone décalcifiée s'étend sur les 200 premiers μm à partir de l'interface (Figure 3-8b). Les modules de Young mesurés dans cette zone sont inférieurs à ceux mesurés dans la zone saine de l'échantillon (21 GPa). L'état le plus décalcifié est atteint au niveau de la surface exposée ; le module de Young atteignant des valeurs relativement basses, autour de 5 GPa. Cette diminution du module de Young en fonction du niveau de décalcification est d'autant plus accentuée dans l'échantillon dégradé durant 120 jours, qui comporte trois états de décalcification (Figure 3-8b) : le premier est situé entre 600 et 800 μm , le second entre 200 et 600 μm et le dernier est compris entre 0 et 200 μm . Le module de Young diminue significativement dans chacune de ces zones (Figure 3-8c).

La décalcification du matériau est engendrée par la dissolution de la portlandite et par la décalcification des C-S-H. Par conséquent, ces résultats mettent en évidence l'impact considérable de la disparition de ces deux minéraux sur la perte des propriétés mécaniques de la pâte (Choi et Yang, 2013; Jebli et al., 2016; Phung et al., 2016). En outre, l'image MEB-EDS de l'échantillon dégradé durant 120 jours (Figure 3-8a) suggère une porosité plus importante dans la zone appauvrie en calcium, en particulier près de la surface exposée.

La précipitation des produits sulfatés (ettringite et gypse) n'a pas d'impact mesurable sur le module de Young mesuré. Selon les résultats DRX, la formation de gypse a lieu entre 100 et 400 μm (Figure 3-5c) et la précipitation d'ettringite débute à 550 μm après 15 jours (Tableau 3-5). Toutefois, le module de Young mesuré ne présente pas de variation significative (Figure 3-8c), ce qui met en évidence la prépondérance de la décalcification sur l'évolution des propriétés mécaniques.

Une fissure verticale est observée autour de 800 μm , ce qui correspond à la profondeur de précipitation du gypse (Figure 3-5c) et de dissolution de la portlandite (Figure 3-5b). Ce même processus est observé à 600 μm pour l'échantillon dégradé durant 60 jours (Figure 3-2a et b). Bien que cette fissure pourrait être due à la préparation de l'échantillon, sa présence révèle la nature fragile de cette zone liée au gonflement induit par la formation des produits sulfatés. Un faciès similaire de fissuration et sa localisation sont observés expérimentalement par Planel et al. (2006) et simulés par Bary (2008), les fissures étant initiées dans ce cas par la formation de produits expansifs dans la zone dégradée.

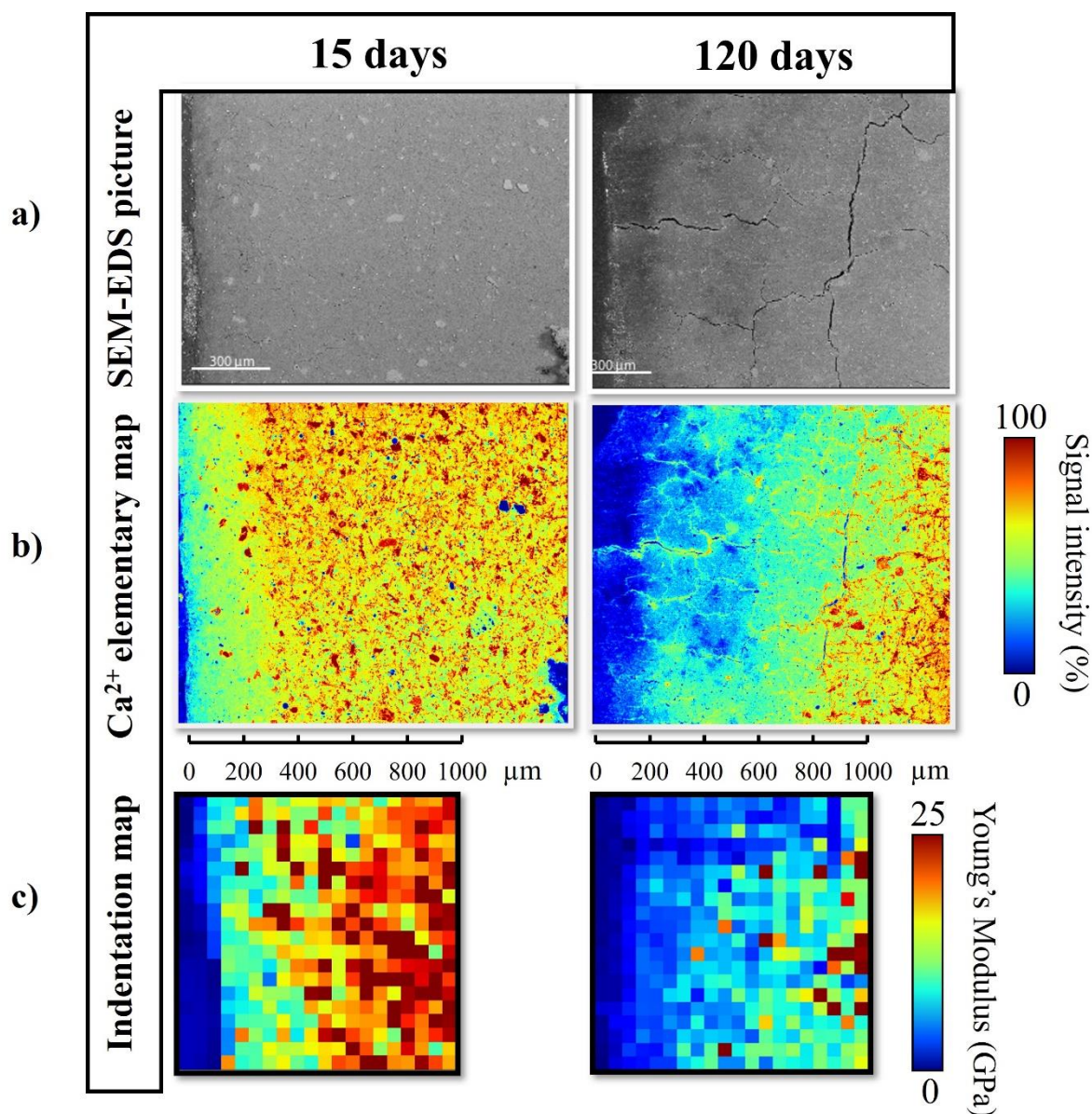


Figure 3-8 : (a) Image MEB-EDS, (b) cartes élémentaires du Ca et (c) cartes du module de Young des pâtes de ciment riches en C_3A dégradées durant 15 et 120 jours.

II.2.2. Estimation du module de Young par homogénéisation analytique

La Figure 3-9a et b affichent les profils des minéraux et de la porosité calculés en fonction de la profondeur après 15 jours de dégradation. Ces résultats confirment que la zone décalcifiée de 200 μm de profondeur observée sur la carte élémentaire du Ca (Figure 3-8) correspond à la zone de dissolution de la portlandite et de décalcification des C-S-H. A l'instar de l'échantillon dégradé durant 60 jours (Figure 3-2d), la précipitation d'ettringite conduit à la réduction de la porosité tandis que la dissolution de la portlandite entraîne son augmentation (Figure 3-9b). L'augmentation de la porosité est également causée par la décalcification progressive des C-S-H, mais dans une moindre mesure.

Les propriétés micromécaniques sont ensuite calculées à partir de la porosité totale et des fractions volumiques des minéraux par homogénéisation analytique (cf. Chapitre 2II.2). La calcite n'est pas considérée dans les calculs étant donné que sa formation n'a pas été validée

par les résultats expérimentaux. Les résultats numériques sont comparés aux données expérimentales (Figure 3-9c). La pâte de ciment étant un matériau hétérogène, la variation des valeurs mesurées observées pour une même profondeur peut être liée à la coexistence de plusieurs phases. Les valeurs mesurées dans la zone saine (à partir de 500 μm) sont de l'ordre de 20 GPa, ce qui correspond aux valeurs trouvées dans la pâte de ciment durcie saine CEM I pour un rapport E/C de 0,5 (Haecker et al., 2005). Puis, une diminution progressive du module de Young se produit pour atteindre des valeurs inférieures à 5 GPa à proximité de la surface exposée.

Le module de Young calculé dans la partie saine est proche de celui mesuré (21 GPa). Une légère augmentation de cette valeur calculée est observée à partir de 450 μm qui atteint un maximum de 24 GPa, puis une diminution a lieu à partir de 200 μm pour atteindre 10 GPa à l'interface. Ces variations sont causées par l'évolution de la porosité. En particulier, la diminution de la porosité résultant de la précipitation d'ettringite entraîne un module de Young plus élevé, non observé expérimentalement. Par ailleurs, même si une diminution du module de Young a lieu dans la zone de dissolution totale de la portlandite, les valeurs calculées demeurent supérieures aux valeurs mesurées. Ceci pourrait être lié à la microfissuration induite par le lessivage de la pâte (Rougelot et al., 2010) et à la formation de produits sulfatés (ettringite et/ou gypse) qui ne sont pas pris en compte dans les simulations.

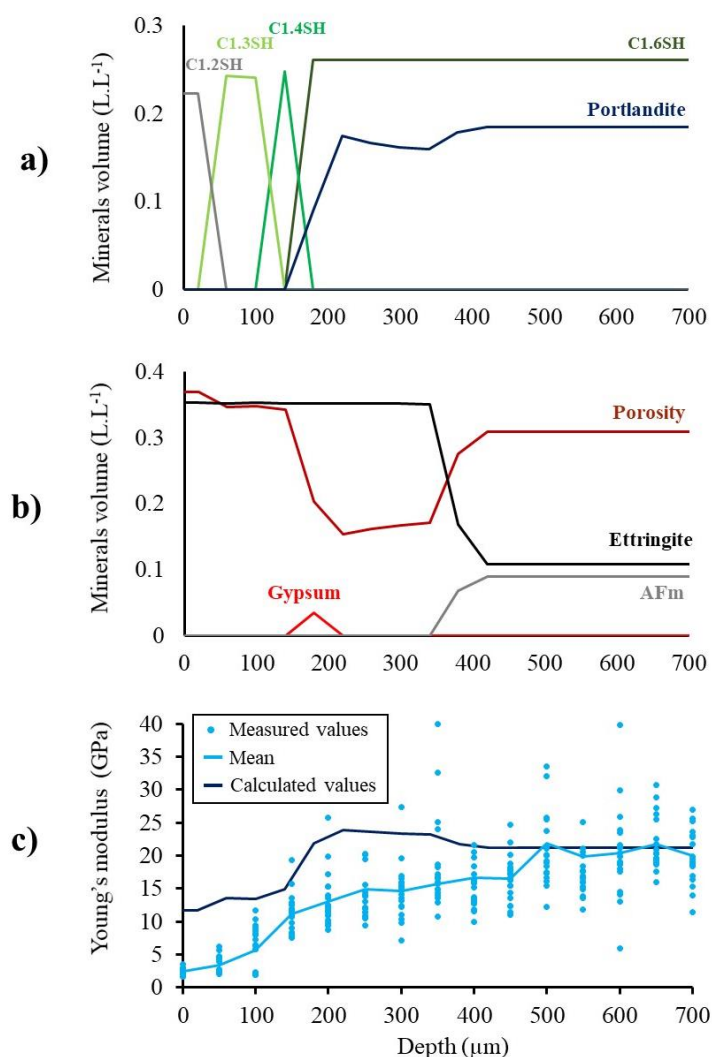


Figure 3-9 : Profils calculés(a,b) des minéraux et de la porosité obtenus à 15 jours considérés pour (c) le calcul du module de Young par homogénéisation.

II.2.3. Fissuration macroscopique et gonflement des échantillons

Les échantillons riches en C₃A présentent des fissures macroscopiques après 60 et 120 jours d'immersion dans la solution de sulfate de sodium (Figure 3-10). La dégradation s'est produite à la périphérie des échantillons, tandis que le cœur ne semble pas être affecté. En effet, la fissuration s'initie dans cette zone spécifique bien que le gonflement demeure homogène à chaque profondeur de dégradation. Cela pourrait s'expliquer par la forte concentration de contraintes ayant lieu au niveau du bord de l'échantillon, en raison de sa singularité géométrique et de la différence de comportement mécanique entre la résine et la pâte de ciment.

La propagation des fissures vers le cœur de l'échantillon est visible sur l'échantillon dégradé durant 60 jours. En outre, le gonflement de la pâte dans la direction perpendiculaire à la diffusion est mis en évidence sur la vue de profil (Figure 3-10a). En effet, la résine blanche appliquée sur l'échantillon sain avant sa dégradation représente un bon indicateur de sa géométrie initiale, et donc, de la déformation générée par son gonflement. Cette dernière est causée par l'évolution microstructurale et la pression exercée par la formation d'ettringite et/ou

de gypse (Ragoug et al., 2019). Par ailleurs, les analyses MEB-EDS des échantillons révèlent des microfissures (Figure 3-2 et Figure 3-8) qui pourraient être un indice sur les phénomènes précédant la dégradation macroscopique. Bien que l'impact de la préparation de l'échantillon sur l'apparition de ces fissures ne puisse être exclu, elles révèlent une zone fragilisée par la déformation différentielle liée à la précipitation des produits expansifs et du matériau sain. La propagation de la fissure dans l'échantillon serait donc probablement dû au gonflement local induit par la réaction chimique ainsi qu'au gonflement macroscopique. De ce fait, les pâtes de ciment présentent un endommagement significatif après seulement quelques mois de dégradation et ce, en dépit de la faible concentration en sulfate de la solution externe. En revanche, les pâtes de ciment pauvres en C_3A ne présentent aucune fissuration ou expansion macroscopique (Figure 3-11).

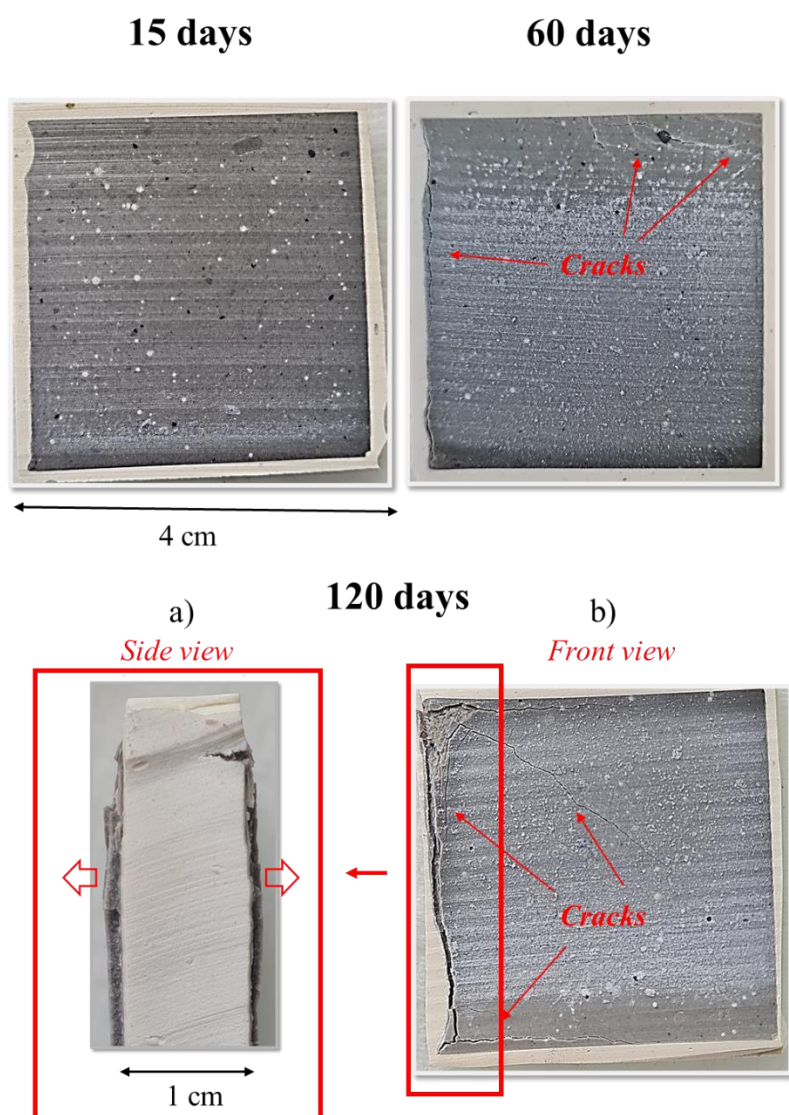


Figure 3-10 : Photos de la dégradation de la pâte de ciment riche en C_3A après 15, 60 et 120 jours. Vue de profil de l'échantillon dégradé durant 120 jours (a) et de face (b). Des fissures macroscopiques sont visibles sur les échantillons à 60 jours et l'expansion après 120 jours de dégradation s'est produite dans la direction perpendiculaire à la diffusion (vue latérale).

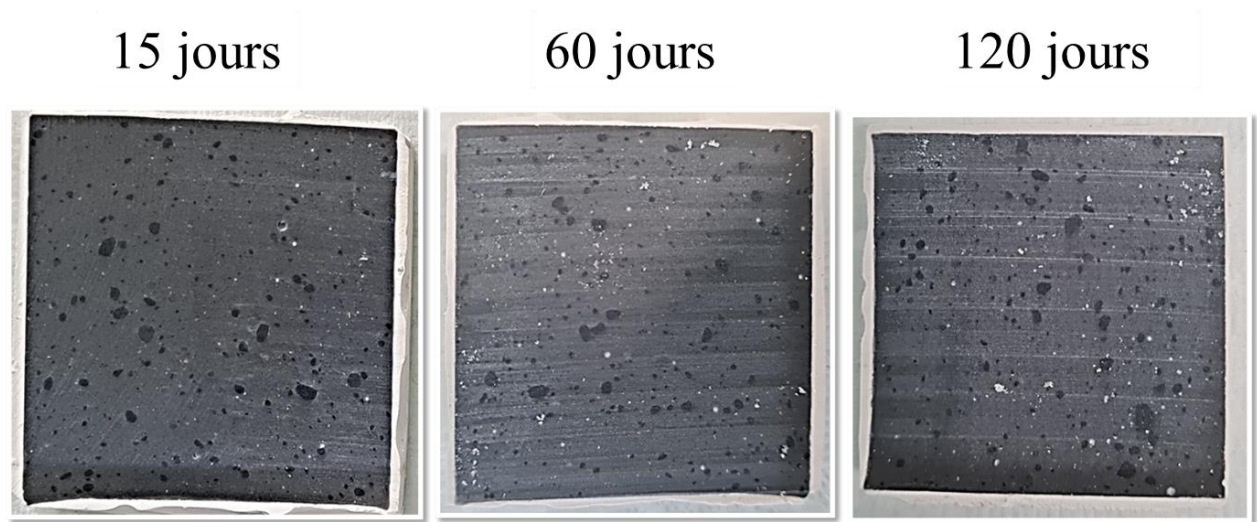


Figure 3-11 : Photos des pâtes de ciment pauvres en C_3A dégradées durant 15, 60 et 120 jours.

II.3. Bilan

La distribution minéralogique de la zone dégradée évolue au cours du temps, se traduisant par l'accroissement de la zone décalcifiée liée à l'avancée du front de dissolution de la portlandite et de décalcification des C-S-H. La bande de gypse suit le front de dégradation en se propageant vers le cœur du matériau et en s'élargissant avec le temps. Le déplacement du front de précipitation d'ettringite étant plus rapide que celui du front d'hydrolyse, l'écart entre ces deux fronts augmente au cours du temps.

La décalcification engendre une diminution considérable des propriétés mécaniques de la pâte, témoignant de l'impact prépondérant de la disparition de la portlandite et des C-S-H sur les propriétés mécaniques. A l'inverse, la précipitation des produits sulfatés (ettringite et gypse) n'a pas d'impact mesurable sur le module de Young mesuré.

En outre, l'avancée de la décalcification entraîne l'augmentation de la teneur en Ca^{2+} de la solution externe tandis que la teneur en SO_4^{2-} diminue légèrement, du fait de sa consommation pour la formation de gypse et d'ettringite. Le lessivage des alcalins de la pâte vers la solution externe engendre la rapide augmentation du pH autour de 12, qui était initialement de 7.

Les pâtes de ciment riche en C_3A présentent un gonflement et une fissuration macroscopique après 60 et 120 jours de dégradation, non observé dans le cas des pâtes pauvres en C_3A . Ce phénomène peut être lié à la quantité plus importante d'ettringite détectée dans les échantillons riches en C_3A .

III. Conclusion

Les expériences présentées dans ce chapitre ont contribué à une meilleure compréhension de l'impact d'un environnement sulfaté confiné sur les matériaux cimentaires, par l'emploi d'une faible concentration en sulfates (30 mmol/L) combiné à un pH élevé non régulé, représentatifs des conditions rencontrées dans le cadre du stockage géologique de déchets radioactifs dans des formations argileuses.

Il est possible de déterminer une zonation minéralogique commune à l'ensemble des pâtes de ciment, évoluant de la zone d'attaque vers la profondeur du matériau : une première zone de forte décalcification dans laquelle seule l'ettringite est détectée ; une seconde zone de précipitation du gypse à partir de la dissolution de la portlandite, et d'ettringite ; puis une zone saine. La profondeur de décalcification à 120 jours est d'environ 1 mm, malgré le pH élevé de la solution externe, liée à la dissolution de la portlandite et à la décalcification partielle des C-S-H. Cette décalcification est causée par la diffusion du Ca^{2+} vers la solution externe, d'après les résultats de la modélisation.

La précipitation d'ettringite secondaire est bien mise en évidence ; en revanche, sa quantité et sa localisation dans la zone dégradée n'ont pu être précisément identifiées. Toutefois, les processus de précipitation/redissolution du gypse sont clairement observés et modélisés, bien que la précipitation du gypse fût incertaine au vu des conditions d'exposition (teneurs faibles en sulfate et pH élevé).

La décalcification de la pâte de ciment génère une perte significative des propriétés mécaniques de l'échantillon, étant donné que le module de Young mesuré passe de 20 GPa dans la partie saine à 5 GPa dans la zone la plus décalcifiée. La surestimation du module de Young calculé pourrait refléter une microfissuration induite par le lessivage de l'échantillon et par la formation de produits expansifs qui affaiblissent localement l'échantillon et qui ne sont pas pris en compte dans les simulations.

Enfin, des microfissures sont observées dans les pâtes de ciment riche en C_3A dégradées durant 60 et 120 jours. Dans les deux cas, ces fissures sont parallèles à la zone d'attaque et situées à l'interface entre la zone décalcifiée et non décalcifiée, dans la zone de précipitation du gypse, d'ettringite et de dissolution de la portlandite. En outre, une fissuration et un gonflement macroscopiques de ces mêmes échantillons sont observés après 60 et 120 jours de dégradation. Même si une relation directe entre ces microfissures et la dégradation macroscopique ne puisse être établie, ces deux phénomènes sont très probablement liés.

En revanche, les pâtes de ciment pauvres en C_3A ne présentent pas de fissuration. Cette observation suggérerait ainsi l'existence d'un lien entre la quantité d'ettringite précipitée et l'apparition de fissures et met en avant le rôle prédominant de l'ettringite dans l'expansion. Toutefois, l'impact du gypse dans la fissuration n'est pas à exclure dans la mesure où la fissuration se produit systématiquement dans la zone où le gypse coexiste avec l'ettringite et la portlandite. Ce point sera étudié plus en détail dans le chapitre suivant, ainsi que la contribution de l'hydrolyse sur la dégradation du matériau.

Ainsi, la faible teneur en sulfate et le pH élevé de la solution du réservoir conduisent à une détérioration significative du matériau.

Chapitre 4 – Dégradation sulfatique en milieu ouvert

Ce chapitre s'attache à décrire les résultats des essais de dégradation en milieu sulfaté ouvert ; ces expériences consistent en l'immersion de pâtes de ciment riches et pauvres en C₃A dans une solution de Na₂SO₄ à faible concentration (30 mmol/L), à pH régulé entre 7 et 9, et de volume suffisamment important pour que la chimie de la solution d'attaque puisse être considérée constante.

Afin de permettre une description précise et détaillée de la dégradation des échantillons, de multiples outils de caractérisation expérimentales sont employés (DRX, MEB-EDS, microtomographie à rayons X, microindentation, autoradiographie) dont la microtomographie synchrotron aux rayons X. L'évolution des propriétés chimiques, minéralogiques, microstructurales et mécaniques des pâtes de ciment est suivie durant 8 mois.

La modélisation du transport réactif de la dégradation chimique est réalisée et un schéma d'homogénéisation analytique est appliqué. Ces résultats numériques ont enrichi l'interprétation des résultats expérimentaux. Une étude de sensibilité est effectuée sur HYTEC en amont de la campagne expérimentale afin d'estimer l'impact de certains facteurs sur la dégradation.

Les conséquences de la précipitation du gypse sur la fissuration sont étudiées ainsi que la contribution de l'hydrolyse sur la détérioration du matériau, notamment par comparaison avec les résultats des essais en milieu confiné.

I. Etude de sensibilité en amont des essais expérimentaux

Une étude de sensibilité a été réalisée sur HYTEC avant la mise en œuvre de la campagne expérimentale. Les conclusions de cette étude ont permis d'identifier les facteurs de dégradation à considérer durant les essais expérimentaux.

I.1. Configuration et paramètres de la modélisation

I.1.1. Modélisation de l'état initial de la pâte de ciment

Les propriétés initiales sont celles de la pâte de ciment CEM I saine employée dans le cadre des essais de RSE de Planel (2002) :

- Les analyses DRX ont révélé la présence de portlandite, de monosulfoaluminate, d'ettringite et de C-S-H ;
- La porosité mesurée au mercure était de 26% ;
- Les essais de diffusion à l'eau tritiée ont permis d'évaluer son coefficient de diffusion effectif à $2.10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$.

Le ciment utilisé est un ciment CPA-CEM I 52.5 de l'Usine Couvrot (Planel, 2002). Le choix est motivé par sa mauvaise résistance aux attaques sulfatiques externes. La composition minéralogique est estimée à partir de la fiche produit du ciment suivant la démarche explicitée dans le Chapitre 3I.1.2. Les résultats sont similaires à ceux calculés par Planel et sont exposés

dans le Tableau 4-1. La porosité totale calculée à partir de la somme des fractions volumiques des phases solides est égale à 0,243, qui est proche de la porosité mesurée de 0,26. Le coefficient de diffusion effectif est de $2.10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$.

Tableau 4-1 : Teneurs en minéraux initiales exprimés en mol/L de pâte et en mol/L de solution calculées.

| Teneurs en minéraux | Mol.L ⁻¹ de pâte | Mol.L ⁻¹ de solution |
|--------------------------|-----------------------------|---------------------------------|
| C-S-H 1,65 | 4,72 | 19,42 |
| Ettringite (AFt) | 0,08 | 0,32 |
| Monosulfoaluminate (AFm) | 0,40 | 1,66 |
| Portlandite | 5,40 | 22,22 |

La longueur de l'échantillon modélisé est de 0,5 cm, correspondant à la ½ épaisseur de nos échantillons. La concentration en Na₂SO₄ de la solution d'attaque est celle de nos essais RSE, à savoir 30 mmol/L. Les conditions aux limites sont appliquées sur le bord gauche de l'échantillon : il s'agit d'une solution de Na₂SO₄ à pH 7 dont la chimie reste constante au cours du temps.

La version 2017 de la base de données Thermoddem a été utilisée. Les C-S-H considérés correspondent à une série discrète de C-S-H obtenue par le CEA (Codina, 2007) qui été incorporée à la base Thermoddem. Le Tableau 4-2 détaille les phases cimentaires prises en compte dans le cadre de cette étude de sensibilité numérique, ainsi que leur réaction de formation et les constantes d'équilibres associées. Il est à noter que la composition stœchiométrique des C-S-H de la série du CEA est normalisée à 1 Si (Tableau 4-2), tandis que Thermoddem considère 2 Si (Tableau 2-2). Les concentrations des C-S-H exprimées en mole diffèrent donc d'un facteur 2 ; leurs teneurs massiques ou volumiques sont par contre directement comparables.

Tableau 4-2 : Tableau récapitulatif des phases solides, de leur réaction de formation et des constantes d'équilibres associées utilisées pour l'étude de sensibilité réalisée sur HYTEC.

| Phase | Réaction de formation | LogK 25°C | Densité (kg.m ⁻³) |
|--------------------|--|--------------|----------------------------------|
| C-S-H 1,65 | $1,65\text{Ca}^{2+} + \text{H}_4\text{SiO}_4 + 1,3\text{H}_2\text{O} - 3,3\text{H}^+ \rightarrow 1,65\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot 1,65\text{H}_2\text{O}$ | -28,56 | 2450 |
| C-S-H 1,5 | $1,5\text{Ca}^{2+} + \text{H}_4\text{SiO}_4 + 1\text{H}_2\text{O} - 3\text{H}^+ \rightarrow 1,5\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$ | -25,15 | 2400 |
| C-S-H 1,4 | $1,4\text{Ca}^{2+} + \text{H}_4\text{SiO}_4 + 0,8\text{H}_2\text{O} - 2,8\text{H}^+ \rightarrow 1,4\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot 1,4\text{H}_2\text{O}$ | -22,91 | 2350 |
| C-S-H 1,3 | $1,3\text{Ca}^{2+} + \text{H}_4\text{SiO}_4 + 0,6\text{H}_2\text{O} - 2,6\text{H}^+ \rightarrow 1,3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot 1,3\text{H}_2\text{O}$ | -20,71 | 2350 |
| C-S-H 1,2 | $1,2\text{Ca}^{2+} + \text{H}_4\text{SiO}_4 + 0,4\text{H}_2\text{O} - 2,4\text{H}^+ \rightarrow 1,2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot 1,2\text{H}_2\text{O}$ | -18,57 | 2350 |
| C-S-H 1,1 | $1,1\text{Ca}^{2+} + \text{H}_4\text{SiO}_4 + 0,2\text{H}_2\text{O} - 2,2\text{H}^+ \rightarrow 1,1\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot 1,1\text{H}_2\text{O}$ | -16,4 | 2350 |
| C-S-H 1 | $1\text{Ca}^{2+} + \text{H}_4\text{SiO}_4 + 3\text{H}_2\text{O} - 2\text{H}^+ \rightarrow \text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ | -14,59 | 2350 |
| C-S-H 0,8 | $0,8\text{Ca}^{2+} + \text{H}_4\text{SiO}_4 + 2,74\text{H}_2\text{O} - 1,6\text{H}^+ \rightarrow 0,8\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot 3,94\text{H}_2\text{O}$ | -10,60 | 2350 |
| Gypse | $\text{Ca}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ | 4,607 | 2305 |
| Ettringite | $2\text{Al}^{3+} + 6\text{Ca}^{2+} + 3\text{SO}_4^{2-} + 38\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ca}_6\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3(\text{OH})_{12} \cdot 26\text{H}_2\text{O} + 12\text{H}^+$ | -56,95 | 1767 |
| Monosulfoaluminate | $2\text{Al}^{3+} + 4\text{Ca}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} + 18\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ca}_4\text{Al}_2(\text{SO}_4)(\text{OH})_{12} \cdot 6\text{H}_2\text{O} + 12\text{H}^+$ | -73,06 | 2000 |
| Portlandite | $\text{Ca}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ca}(\text{OH})_2 + 2\text{H}^+$ | -22,80 | 2241 |
| Calcite | $\text{Ca}^{2+} + \text{HCO}_3^- \rightarrow \text{CaCO}_3 + \text{H}^+$ | -1,85 | 2710 |

I.2. Résultats de l'étude de sensibilité

Les résultats de la modélisation sont présentés sous la forme de graphiques (Figure 4-1 et Figure 4-2) comparant les résultats de la simulation de référence (en trait plein) avec ceux de la

simulation dans laquelle un paramètre varie (en trait pointillé). Chaque paramètre est étudié de manière indépendante. Au cours de chaque simulation, seul un paramètre est modifié.

1.2.1. Impact de la quantité initiale des phases sulfatées et de la teneur en Na_2SO_4

L'étude de l'influence de la concentration initiale en ettringite (AFt) et monosulfoaluminate (AFm) contenue dans le matériau, ainsi que la teneur en sulfate de la solution externe sur la dégradation mène aux observations suivantes (Figure 4-1) :

- La quantité d'ettringite (AFt) contenue initialement dans la pâte de ciment n'a pas de conséquence sur la cinétique de dégradation ou la quantité de produits secondaires formés lors de la simulation. En effet, la simulation effectuée avec une concentration initiale en ettringite 10 fois plus faible que celle de référence (trait plein) présente un profil de dégradation similaire, bien que la concentration en ettringite secondaire formée soit légèrement plus faible.
- La concentration initiale en monosulfoaluminate (AFm) a un impact significatif sur les quantités d'espèces secondaires formées. Une quantité initiale élevée conduit à une formation plus importante d'ettringite mais moins de gypse et vice versa. En effet, une teneur plus faible en AFm implique moins d' Al^{3+} disponible pour la précipitation d'ettringite et, ainsi, plus de sulfate pour la formation de gypse. Par ailleurs, une teneur en AFm initiale plus faible génère une accélération de la dissolution de cette phase étant donné que l'aluminium nécessaire pour la formation d'ettringite est présent en moins grande quantité. Le front de transformation AFm/ettringite est donc situé plus en profondeur.
- Enfin, une augmentation de la concentration en Na_2SO_4 de la solution externe entraîne une nette augmentation de la quantité de gypse formée, sans conséquence sur la quantité d'ettringite secondaire précipitée. En outre, la dissolution de l'AFm a lieu un peu plus en profondeur comparé au cas de référence.

Ainsi, la stabilité du gypse est fortement conditionnée par la concentration en sulfate de l'eau porale. Des observations expérimentales ont montré que le gypse avait tendance à se dissoudre dans la solution porale dès lors que la source externe de sulfate était supprimée. Un calcul HYTEC (non montré) où les conditions aux limites en solution Na_2SO_4 sont supprimées après 12 semaines (conduisant à un système fermé) conduit à la redissolution du gypse en une dizaine de jours tandis que l'ettringite reste stable.

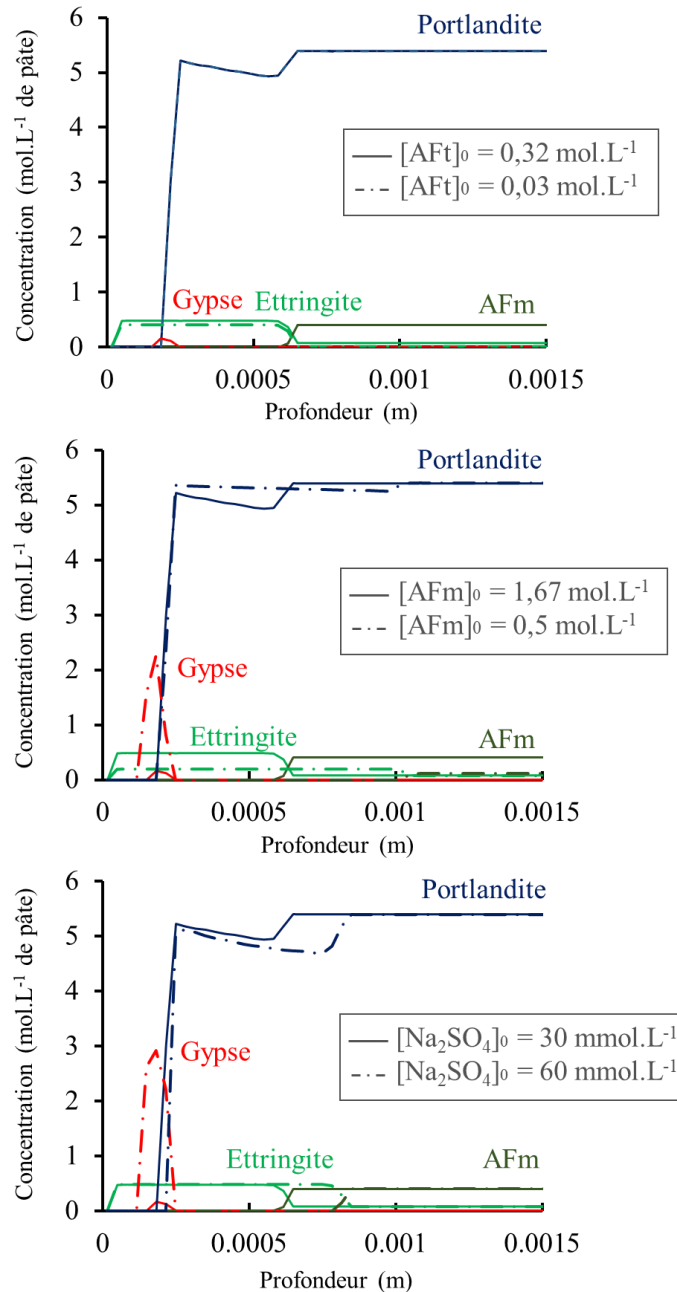


Figure 4-1 : Modélisation de la dégradation sulfatique après 30 jours d’une pâte de ciment CEM I de E/C 0,4. L’impact de la variation de la concentration initiale en AFt, AFm et Na₂SO₄ est démontrée par comparaison avec l’état de référence, indiqué en trait plein.

1.2.2. Prise en compte de la porosité variable

Les calculs précédents ont été faits à porosité constante. En porosité variable, le coefficient de diffusion est une fonction de la porosité qui évolue à partir de sa valeur initiale selon les minéraux présents. Le coefficient d’Archie est de 3 dans les calculs. L’introduction de la porosité variable ne modifie par la quantité d’ettringite secondaire formée et la dissolution de la portlandite continue de se produire en deux étapes (Figure 4-2). Toutefois, sa prise en compte impacte le positionnement des fronts :

- Le pic de gypse est de plus forte amplitude ;

- La précipitation d’ettringite secondaire a lieu moins en profondeur, le découplage entre les fronts de transformation AFm/AFt et portlandite/gypse est moins marqué.

Ainsi, la prise en compte de la rétroaction des précipités sur les propriétés de transport modifie le profil de dégradation. La précipitation d’ettringite secondaire engendre une forte baisse de la porosité et donc du coefficient de diffusion. A l’inverse, la dissolution de la portlandite augmente la porosité. Le contraste des valeurs du coefficient de diffusion entre la zone saine et la zone décalcifiée délocalise les équilibres chimiques. La diffusion des sulfates dans le cœur sain est fortement ralentie comme en témoigne le profil de SO_4^{2-} en solution (Figure 4-2), du au colmatage de la porosité par l’ettringite, ce qui influence la profondeur de précipitation de l’ettringite secondaire.

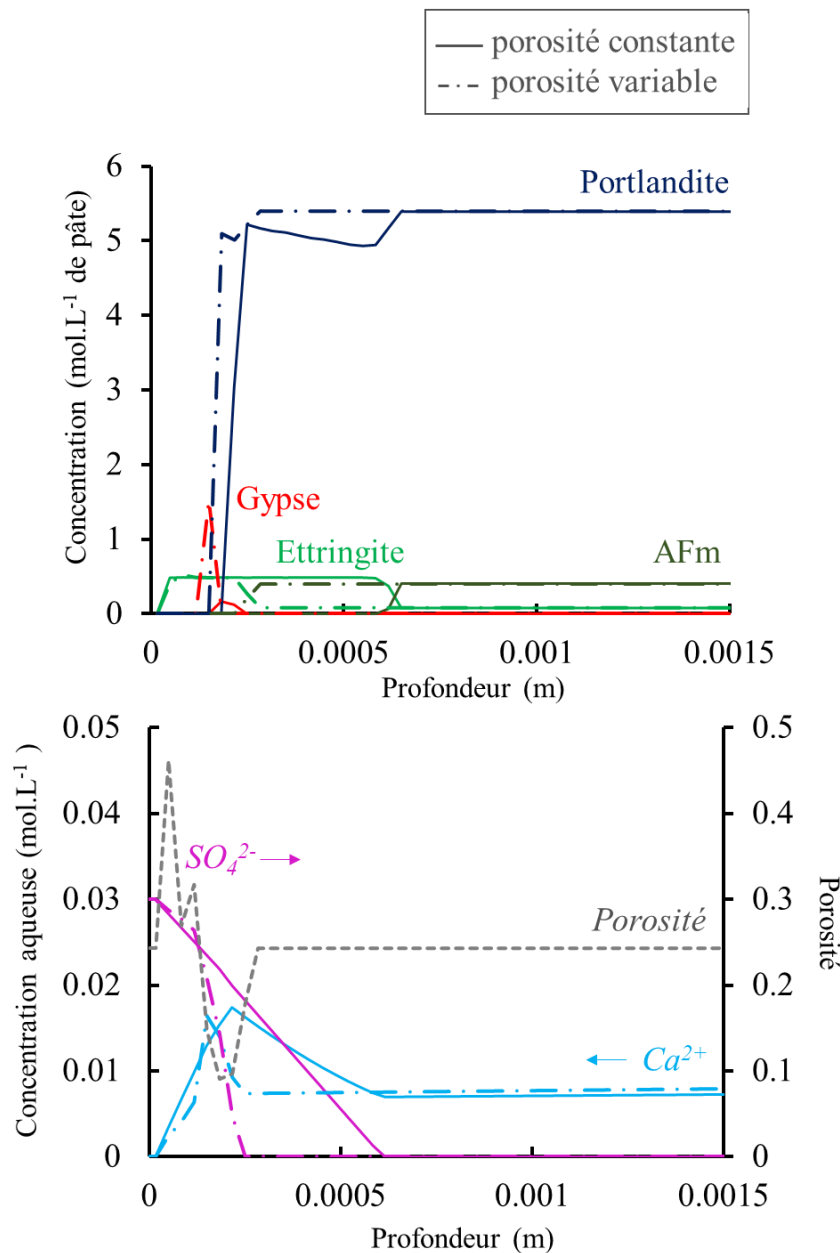


Figure 4-2 : Modélisation de la dégradation sulfatique après 30 jours d’une pâte de ciment CEM I de E/C 0,4. Prise en compte de la porosité variable (trait pointillé), avec une porosité initiale de 0,243, D_e initial = 2.10^{-12} m²/s, coeff. d’Archie = 3.

I.3. Bilan

L'impact de plusieurs facteurs sur l'évolution des propriétés physico-chimiques d'une pâte de ciment CEM I soumise à une RSE a été étudiée via des simulations HYTEC. Cette étude a été effectuée avant le début de la campagne expérimentale, elle s'est donc appuyée sur les données issues de la caractérisation de la pâte de ciment entreprise par Planel (2002), permettant de définir une composition minéralogique et des propriétés de transport du matériau validés expérimentalement. Dans l'ensemble des cas, le profil de dégradation présente un premier front de dissolution de la portlandite simultanément avec la dissolution du monosulfoaluminate pour former l'ettringite secondaire, puis un second front de dissolution totale de la portlandite au niveau duquel a lieu la précipitation de gypse. La variation des paramètres génère une différence dans la quantité des produits secondaires formés et la profondeur des fronts de dégradation. En particulier :

- Une **teneur initiale importante en AFm** favorise la formation de l'ettringite secondaire au détriment de celle du gypse ; au contraire, une faible teneur permet une formation plus importante de gypse, l'ettringite étant limité par la disponibilité de l' Al^{3+} en solution, les sulfates sont donc consommés pour la formation de gypse.
- Une **teneur en Na_2SO_4** élevée génère une formation accrue de gypse mais n'a aucun impact sur la quantité d'ettringite formée.

Ainsi, il est primordial de connaître la composition minéralogie initiale de la pâte de ciment, en particulier la teneur en phase AFm, qui conditionne la quantité d'ettringite et de gypse formé. Par ailleurs, les résultats démontrent l'importance de la prise en compte de la rétroaction de la formation des minéraux sur la porosité lors de la démarche de modélisation, permettant une représentation plus réaliste de la dégradation.

Cette étude a fourni une première base pour la compréhension des phénomènes régissant la RSE. Toutefois, elle se limite à l'analyse des processus chimiques. L'influence de la quantité d'ettringite et de gypse formé sur la tenue mécanique du matériau sera investiguée par la suite, dans le cadre des essais en milieu ouvert.

II. Essais en milieu ouvert : résultats expérimentaux et modélisation associée

Cette section présente les résultats expérimentaux et numériques concernant la dégradation des pâtes de ciment en milieu ouvert. Dans un premier temps, une description de l'évolution temporelle des fronts de dégradation chimique est donnée. Puis, l'impact de la variation de la minéralogie sur la microstructure et sur les propriétés mécaniques est évalué. Les résultats de la simulation du transport réactif et de l'homogénéisation analytique sont présentés et comparés aux résultats expérimentaux.

II.1. Evolution temporelle de la minéralogie

II.1.1. Minéralogie des pâtes de ciment saines

Les pâtes de ciment riches et pauvres en C_3A sont immergées dans la solution de Na_2SO_4 après 28 jours d'hydratation. Leurs compositions minéralogiques avant la dégradation sont déterminées à partir de leurs compositions cimentaires selon la démarche décrite dans le Chapitre 3I.1.2. Les fractions volumiques des phases solides et la porosité sont données dans le Tableau 4-3.

La porosité totale est de 0,34 pour l'échantillon riche en C_3A et de 0,40 pour l'échantillon pauvre en C_3A . Les porosités calculées correspondent bien aux porosités mesurées par autoradiographie qui sont comprises entre 0,35 et 0,40 pour les deux pâtes (Tableau 4-3). Le pH initial de 13,5 est fixé par les concentrations d'hydroxyde de Na^+ et de K^+ dans l'eau interstitielle.

Tableau 4-3 : Porosité totale calculée à partir des fractions volumiques des minéraux et du clinker non hydraté et mesure de la porosité totale par autoradiographie, pour des pâtes de ciment riches en C₃A et pauvres en C₃A.

| | Pâte de ciment riche en C ₃ A | Pâte de ciment pauvre en C ₃ A |
|---|---|--|
| Fractions volumiques des minéraux | | |
| Portlandite | 0.14 | 0.15 |
| C1.6SH | 0.24 | 0.27 |
| Ettringite | 0.11 | 0.05 |
| Monocarboaluminate | 0.09 | 0.04 |
| Fractions volumiques des phases anhydres | | |
| C ₃ A | 0.008 | 0.003 |
| C ₃ S | 0.04 | 0.05 |
| C ₂ S | 0.02 | 0.03 |
| C ₄ AF | 0.01 | 0.01 |
| Porosité totale calculée (HYTEC) | 0.34 | 0.4 |
| Porosité totale mesurée (autoradiographie) | 0.35 à 0.40 (incertitude de 10%) | |

Pour rappel, des fissures sont présentes au centre de chaque échantillon (cf. chapitre 2), afin d'étudier ultérieurement l'impact de la pré-fissuration sur la propagation de la dégradation, qui fera l'objet du chapitre 5. Ce chapitre ne traite que de l'étude de la RSE dans une zone non pré-fissurée. De ce fait, des zones situées à une distance suffisamment éloignée de la fissure initiale sont analysées, de manière à ne pas être impactées par celle-ci, comme montré par le schéma de la Figure 4-3.

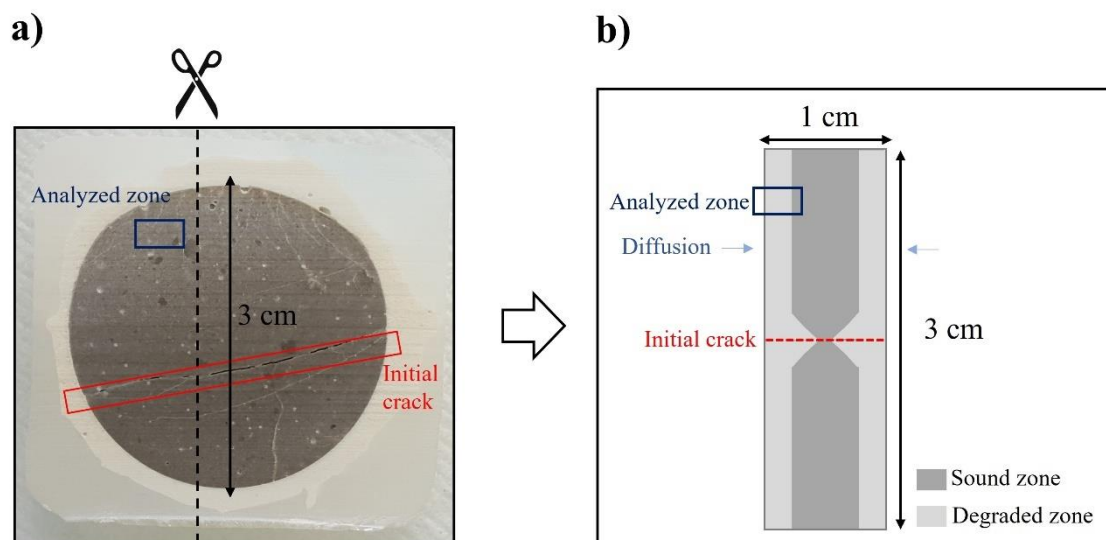


Figure 4-3 : Échantillon pré-fissuré dégradé (a). L'échantillon est coupé perpendiculairement à la fissure initiale pour obtenir une section polie comme indiqué en (b). La zone caractérisée expérimentalement est située à une distance suffisamment éloignée de la fissure initiale pour ne pas être impactée par celle-ci.

II.1.2. Distribution des phases dans la zone dégradée

Des analyses DRX sont réalisées sur les échantillons pauvres en C_3A après 2 mois, 4 mois et 6 mois de dégradation. L'acquisition des diagrammes DRX des pâtes de ciment riches en C_3A n'a été possible qu'après 2 et 4 mois de dégradation, étant donné que l'échantillon dégradé après 6 mois était fortement endommagé. Les angles de diffraction des rayons X permettant de caractériser la minéralogie correspondent au pic principal de l'ettringite (3,85 Å), du gypse (4,28 Å), de la portlandite (2,62 Å) et des monocarboaluminates (7,57 Å). Une détection précise des pics du monocarboaluminate fut possible pour la pâte de ciment riche en C_3A , contrairement au cas de l'échantillon pauvre en C_3A . En effet, dans ce dernier, peu de phases aluminates se sont formées durant l'hydratation en raison de la faible quantité en Al^{3+} , rendant ces pics difficilement détectables.

Les hauteurs des pics (Figure 4-4) sont tracées en fonction de la profondeur après normalisation par rapport à la valeur maximale qui correspond au pic de la portlandite dans la zone saine. La composition minéralogique dans la zone dégradée est commune à tous les échantillons. Depuis la surface attaquée jusqu'au centre, une première zone est identifiée, dans laquelle l'ettringite est le principal minéral détecté. Plus en profondeur, la précipitation de gypse et d'ettringite est révélée ; enfin, la coexistence d'ettringite, de portlandite et de gypse est mise en évidence dans la dernière zone précédant la partie saine. Cette distribution minéralogique est en accord avec les résultats expérimentaux de Gollop et Taylor (1992), de Le Bescop & al. (2006) et de Planel (2002) ainsi qu'avec la zonation minéralogique identifiée dans les échantillons dégradés en milieu confiné (chapitre 3).

Le front de précipitation du gypse présente un élargissement progressif au cours du temps tout en migrant vers l'intérieur de l'échantillon. L'épaisseur de la couche de formation de gypse est plus importante pour la pâte de ciment pauvre en C_3A , approximativement 600 μm à 2 mois et

800 μm à 6 mois, par rapport à 400 μm et 700 μm pour l'échantillon riche en C_3A . Une précipitation secondaire d'ettringite a lieu dans la zone décalcifiée. En effet, l'intensité des pics associés augmente du centre de l'échantillon vers la zone extérieure, puis diminue fortement à proximité de la surface. La limite de la zone dégradée est supposée correspondre à la profondeur à laquelle le monocarboaluminate est détecté. Dans le cas de l'échantillon pauvre en C_3A , la détection du monocarboaluminate s'avère ambiguë et peut être confondue avec le bruit de fond en raison de la faible taille des pics. De ce fait, pour des raisons de clarté, la profondeur de détection du monocarboaluminate n'a pas été indiquée pour l'échantillon pauvre en C_3A . Les diagrammes DRX des pâtes riches en C_3A mettent en évidence que le gypse n'est pas détecté dans la zone où le monocarboaluminate est encore présent, ce qui suggère un écart entre le front de transformation monocarboaluminate/ettringite et le front de précipitation du gypse.

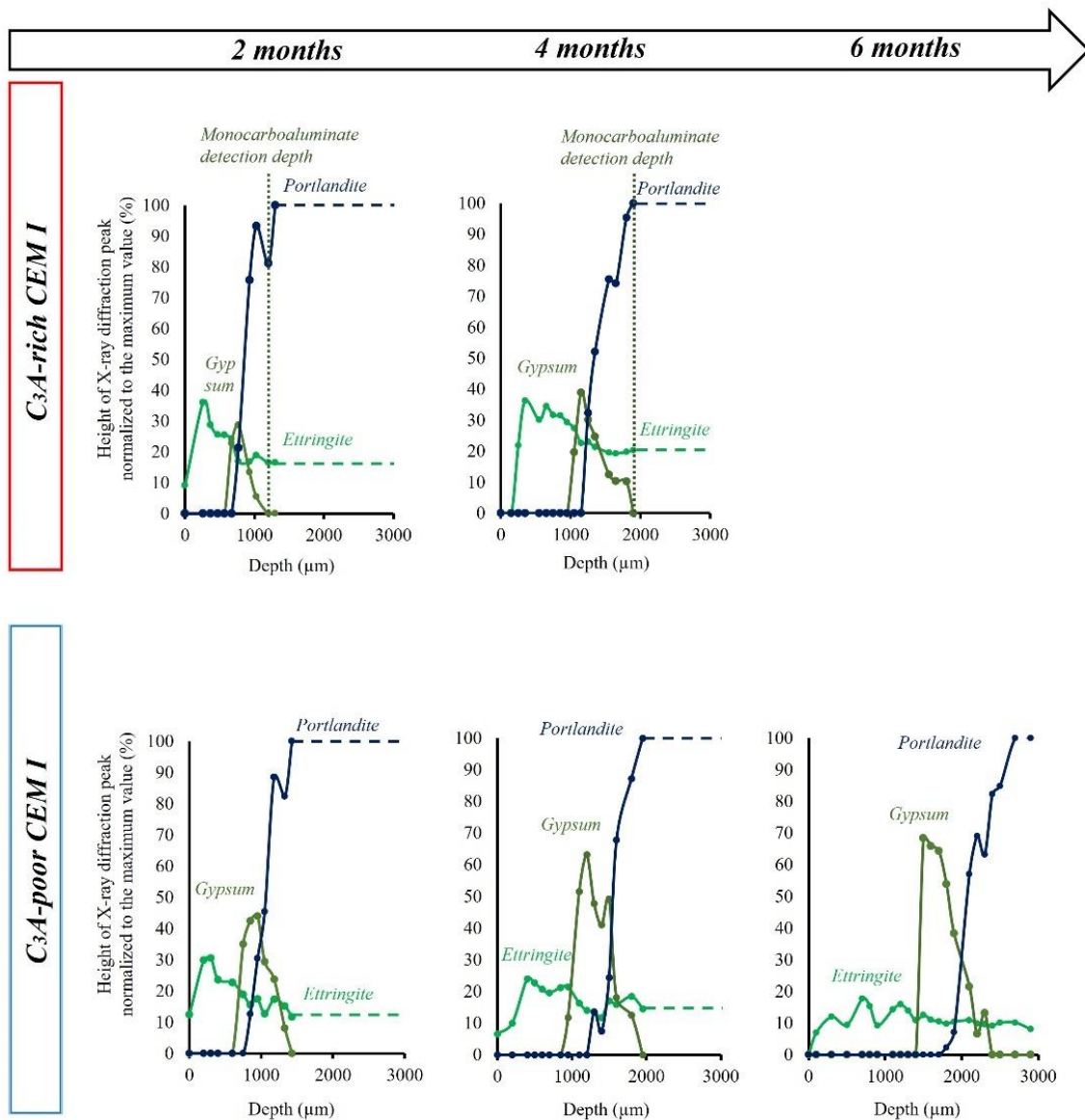


Figure 4-4. Evolution temporelle des profils d'intensité DRX de la portlandite (2.62 Å), de l'ettringite (3.85 Å) et du gypse (4.28 Å), et profondeur à partir de laquelle le monocarboaluminate (7.57 Å) est détecté.

II.1.3. Décalcification de la pâte de ciment

La zone décalcifiée est également identifiée à l'aide des résultats MEB-EDS. La limite de la décalcification (Tableau 4-4) correspond à la profondeur à partir de laquelle l'intensité du signal du Ca^{2+} diminue par comparaison avec la valeur trouvée au centre de l'échantillon (correspondant au cœur sain). Ces limites sont cohérentes avec les profondeurs de dissolution de la portlandite obtenues par DRX (Figure 4-4). La progression temporelle des profondeurs de décalcification sont assez similaires pour les deux pâtes de ciment. Toutefois, après 6 mois, la profondeur de décalcification du ciment riche en C_3A est supérieure de plus de 1000 μm .

Tableau 4-4. Valeurs expérimentales et calculées de la profondeur de dissolution de la portlandite en fonction du temps.

| | Limite de décalcification exp. (MEB-EDS) | Prof. exp. dissolution portlandite (DRX) | Prof. calculée dissolution portlandite (HYTEC) |
|--|--|--|--|
| Riche en C_3A | | | |
| 15 jours | 500 μm | - | 500 μm |
| 2 mois | 1000 | 800 | 950 |
| 4 mois | 1400 | 1200 | 1400 |
| 6 mois | 3000 | - | 1700 |
| Pauvre en C_3A | | | |
| 15 days | 500 μm | - | 500 μm |
| 2 mois | 800 | 800 | 900 |
| 4 mois | 1500 | 1300 | 1300 |
| 6 mois | 2100 | 1800 | 1700 |

II.2. Evolution de la microstructure dans la zone décalcifiée

II.2.1. Identification des niveaux de décalcification et de précipitation minérale

Une attention particulière est accordée aux échantillons dégradés durant 6 mois. L'acquisition MEB-EDS est réalisée sur toute l'épaisseur de la pâte de ciment afin de caractériser les deux faces dégradées des échantillons. La Figure 4-5 présente les cartes élémentaires du Ca et du S. Une légère différence est constatée concernant l'épaisseur des deux échantillons ; le riche en C_3A présente une épaisseur de 0,9 cm tandis que celle du pauvre en C_3A est de 1 cm. Cette différence a été générée lors de la découpe des échantillons.

Les cartes élémentaires de Ca des deux échantillons mettent en évidence la zone appauvrie en Ca ; en effet, plusieurs niveaux de décalcification sont visibles, l'intensité du signal du Ca diminuant progressivement du centre de l'échantillon vers la surface exposée. Les cartes élémentaires de S révèlent une faible concentration de soufre dans la zone la plus décalcifiée, près de la surface attaquée. Une section fortement enrichie en S est identifiée à environ 1800 μm de la surface attaquée, qui se termine à la limite de la zone appauvrie en Ca pour les deux pâtes de ciment. Selon les résultats DRX effectués sur la pâte de ciment pauvre en C_3A (Figure 4-5), cette section dans laquelle le signal S est le plus élevé correspond à la précipitation du gypse et s'arrête à proximité du front de dissolution de la portlandite. Les analyses effectuées

sur les deux faces des échantillons démontrent une symétrie de la dégradation dans le sens de la diffusion.

Une différence significative se manifeste par l'existence de zones parallèles à la surface attaquée, dépourvues en Ca et S pour la pâte de ciment riche en C_3A . Ces sections sont situées à l'interface entre les zones saines et dégradées, ainsi qu'à 1800 μm près de la limite de la zone enrichie en S.

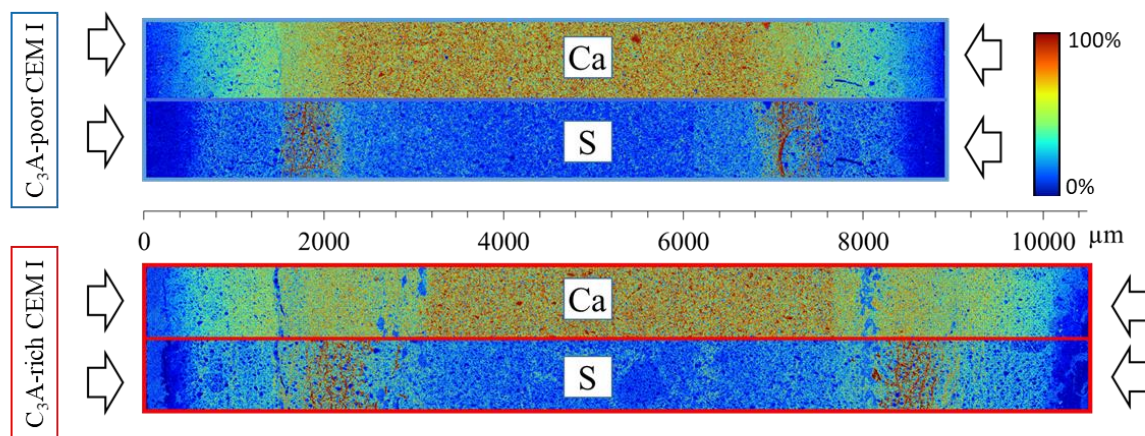


Figure 4-5. Cartes élémentaires EDS du Ca et de S. L'échelle de la carte élémentaire indique le pourcentage de l'élément dans chaque pixel, de 0% en bleu à 100% en rouge. La diffusion de la solution de Na_2SO_4 est indiquée par des flèches.

II.2.2. Evolution de la macroporosité

Les analyses de microtomographie présentent l'ouverture de la macroporosité dans les zones appauvries en Ca pour les échantillons riches en C_3A (Figure 4-6a) et pauvres en C_3A (Figure 4-6b) respectivement. La densité moyenne relative est extraite et comparée aux rapports d'intensité Ca/Fe et S/Fe obtenus à partir des analyses MEB-EDS (Figure 4-6c). Une diminution linéaire de l'intensité du rapport Ca/Fe simultanément avec la diminution de la densité moyenne relative est observée pour les deux pâtes. Une légère augmentation de la densité est révélée pour la pâte riche en C_3A à environ 2200 μm , où l'intensité en S/Fe est la plus élevée. Ce phénomène est également observé pour l'échantillon pauvre en C_3A , bien qu'une diminution de la pente de la courbe de densité soit constatée. De plus, une diminution considérable de l'intensité du Ca est observée dans la pâte de ciment riche en C_3A de 2700 μm de la surface externe à 3000 μm après l'augmentation du rapport d'intensité de S. Cette diminution intervient aux profondeurs au niveau desquelles les sections rectilignes parallèles à la surface d'attaques sont observées sur les analyses MEB-EDS (Figure 4-5). Cette observation combinée à la forte baisse de la densité constatée indiquerait que ces sections correspondent à la localisation de fissures.

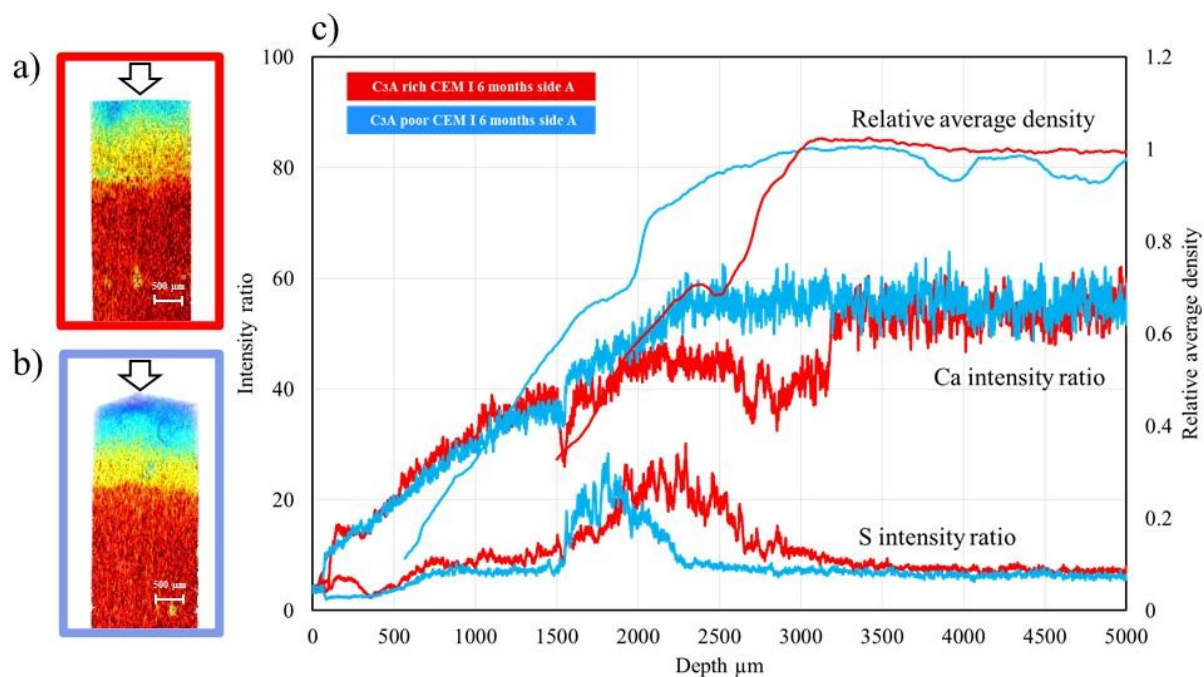


Figure 4-6. Images obtenues par microtomographie de la pâte de ciment riche en C_3A (a) et de la pâte de ciment pauvre en C_3A (b) après 6 mois de dégradation, illustrant l'ouverture de la macroporosité. Le graphique de droite (c) montre la superposition de la densité moyenne relative construite à partir des données de microtomographie et des rapports d'intensité Ca/Fe et S/Fe déterminés à partir des cartes EDS.

II.3. Modélisation du transport réactif

La simulation de la dégradation chimique des échantillons après 4 et 6 mois d'exposition aux sulfates est réalisée ; les profils de dégradations calculés sont comparés aux résultats expérimentaux.

II.3.1. Ajustement de la modélisation

La densité de l'ettringite a dû être ajustée dans l'optique d'une modélisation correcte des profondeurs des fronts de dégradation chimique. La densité a été augmentée de 1770 kg/m^3 à 2500 kg/m^3 (Tableau 2-2 du chapitre 2). Cet ajustement n'a pas de signification physique en soi mais permet de corriger certains artefacts de la modélisation. En particulier, un pic transitoire de précipitation d'ettringite est calculé sur le côté droit de la zone où l'ettringite s'est entièrement dissoute (Figure 4-7 et Figure 4-8). Ce pic conduit à une diminution considérable et transitoire de la porosité et du coefficient de diffusion effectif. D'un point de vue plus physique, une seule porosité est considérée dans la présente modélisation HYTEC sans aucune procédure d'homogénéisation des différents types de porosité. En réalité, le colmatage de la porosité aurait pu être réparti entre les différents types de porosité, en gardant les voies de diffusion plus ouvertes. La réduction de la densité (ou de manière équivalente la réduction du volume molaire) atténue le colmatage par la formation d'ettringite par la loi d'Archie (Eq. 2-2). La formation d'ettringite dans les pores aurait également pu induire des microfissures localisées qui auraient amélioré localement la diffusion. Un tel effet n'a pas pu être pris en compte dans la modélisation HYTEC.

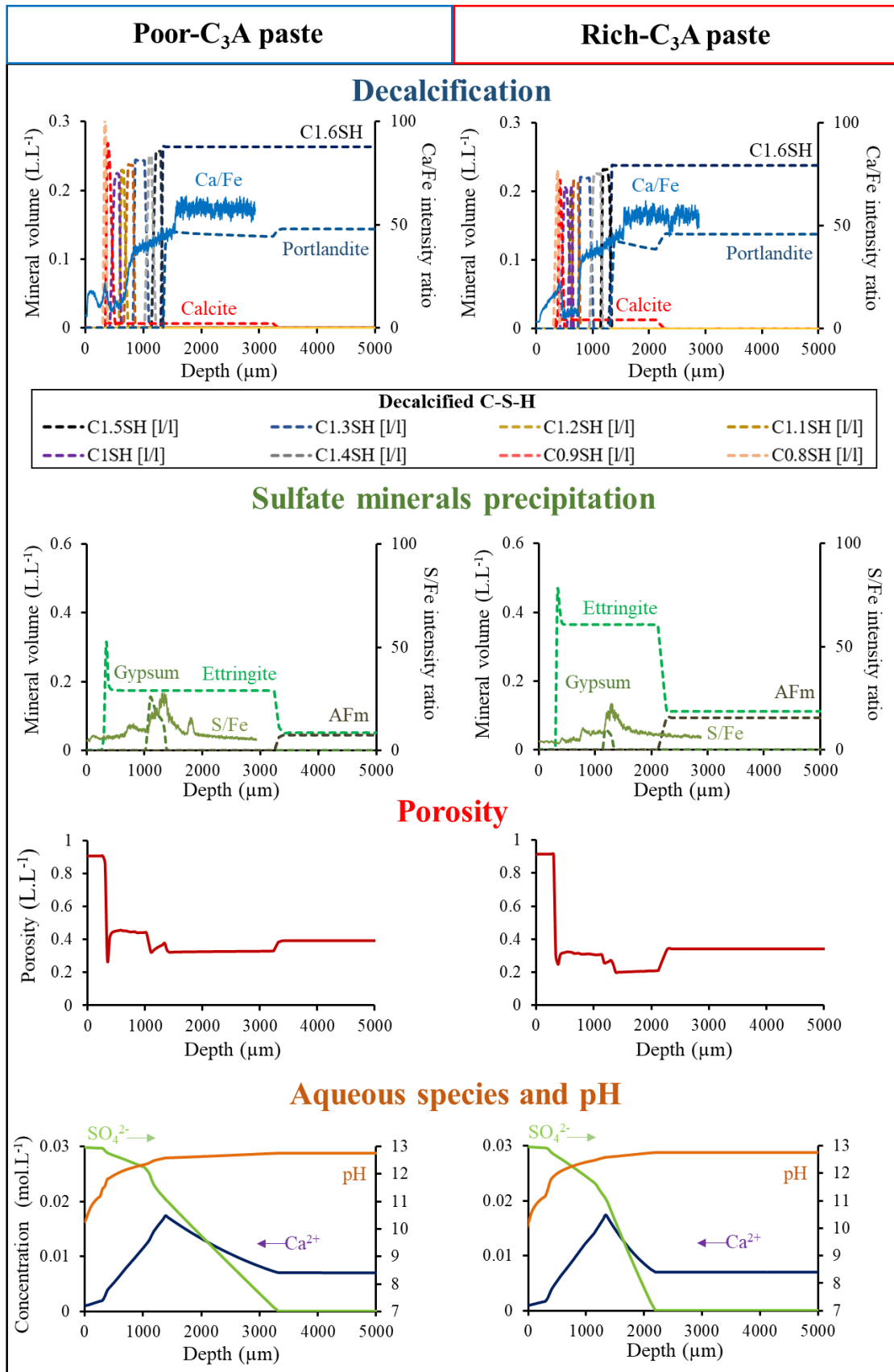


Figure 4-7 : Modélisation HYTEC à 4 mois montrant les profils des minéraux (fractions volumiques), de la porosité totale, du pH, et des concentrations totales en Ca²⁺ et SO₄²⁻. Les rapports d'intensité expérimentaux de Ca/Fe et S/Fe (EDS) sont donnés à titre de comparaison.

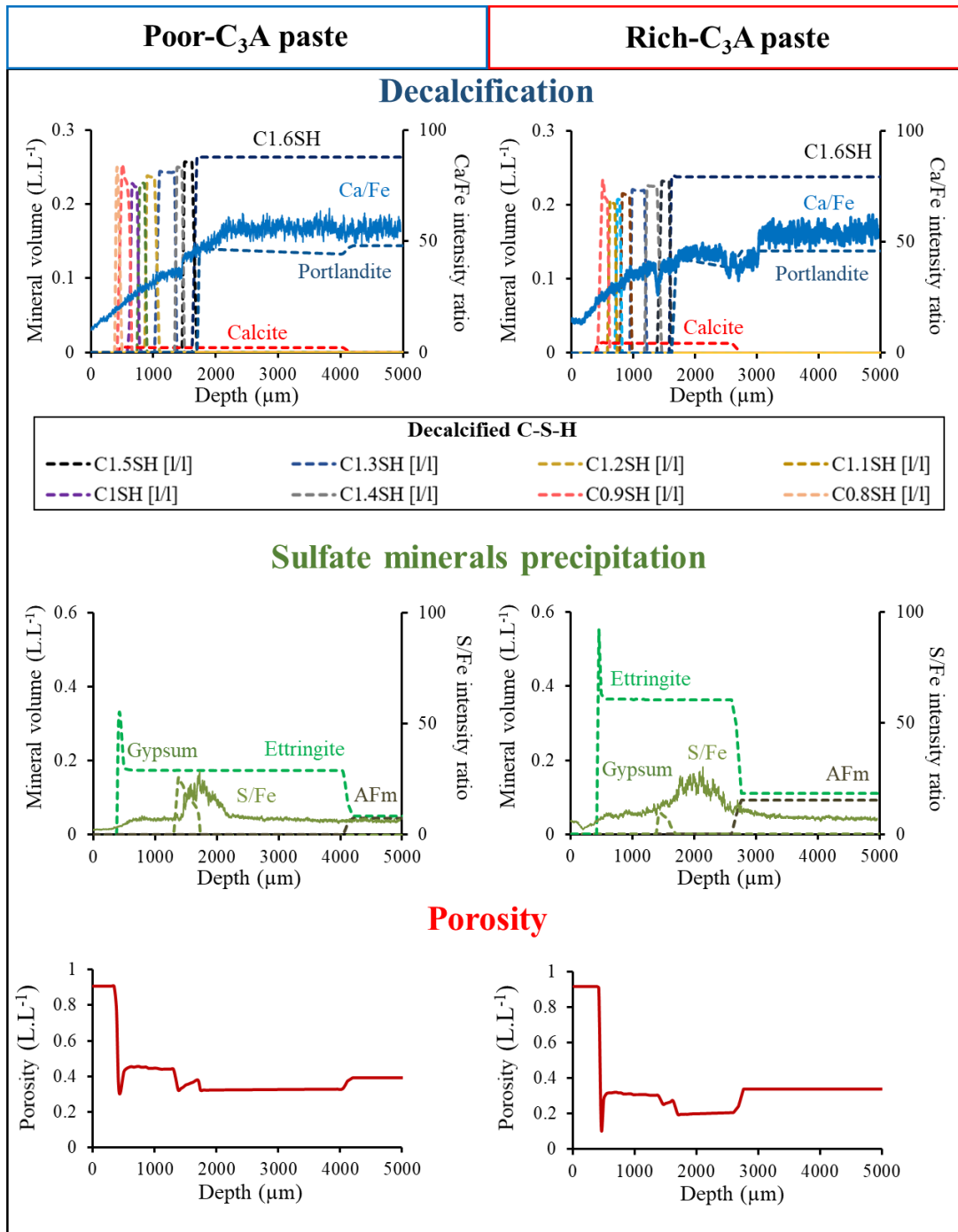


Figure 4-8 : Modélisation HYTEC à 6 mois montrant les profils des minéraux (fractions volumiques), de la porosité totale, du pH, des concentrations totales de Ca²⁺ et de SO₄²⁻. Les rapports d'intensité expérimentaux de Ca/Fe et S/Fe (EDS) sont donnés à titre de comparaison.

II.3.2. Profils minéralogiques calculés

Les Figure 4-7 et Figure 4-8 indiquent trois fronts de dissolution successifs dans la modélisation du transport réactif des deux types de ciment. Le premier front se situe dans la zone la plus éloignée de la surface exposée, où la diffusion de SO₄²⁻ conduit à la précipitation d'ettringite aux dépens de la dissolution de monocarboaluminate et d'une petite fraction de portlandite. Le second front se produit plus près de la surface exposée, ce qui correspond à une bande de

formation de gypse associée à une dissolution massive de portlandite. La bande de gypse se déplace avec le temps, comme le souligne la comparaison des résultats de la modélisation après 4 et 6 mois de dégradation. En revanche, l'ettringite secondaire ne se redissout pas, sauf près de la surface exposée, ce qui constitue un troisième front montrant une dissolution complète des hydrates de ciment à plus de 200 μm de la surface attaquée. Les simulations des Figure 4-7 et Figure 4-8 indiquent une dissolution de la portlandite suivie d'une décalcification progressive du C-S-H avec un rapport Ca/Si diminuant de 1,6 à 0,8. Un tel mécanisme d'hydrolyse est en bon accord avec la diminution mesurée du rapport d'intensité du Ca depuis le cœur du matériau vers la zone la plus externe. Les données expérimentales ont indiqué une nette diminution du Ca et du S au niveau de l'interface des pâtes de ciment dégradées, sans aboutir à un appauvrissement total de ces composés. L'analyse MEB-EDS a mis en évidence la présence d'un gel Si-Al (non présenté ici) qui n'a pas pu être modélisé en raison du manque de données thermodynamiques. Ni la gibbsite, ni la silice amorphe n'ont précipité dans la modélisation HYTEC. Néanmoins, le désaccord entre le modèle et l'expérience ne s'est produit qu'aux toutes premières centaines de microns, sans conséquence significative sur la modélisation globale de l'attaque sulfatique.

II.3.3. Différences entre les échéances 4 mois et 6 mois

Après 4 mois de dégradation (Figure 4-7), les profondeurs de dissolution de la portlandite calculées avec HYTEC sont en très bon accord avec les résultats expérimentaux (Tableau 4-4). Les profondeurs calculées de précipitation du gypse sont également en bon accord avec les données expérimentales (Figure 4-4). Le front de gypse est situé au niveau de la zone expérimentale enrichie en S, c'est-à-dire juste avant le front de dissolution de la portlandite. L'épaisseur calculée de la bande de gypse est également en cohérence avec les mesures, bien que légèrement sous-estimée numériquement dans la pâte de ciment pauvre en C_3A . Comme prévu, les simulations HYTEC conduisent à une plus faible quantité d'ettringite et une plus grande formation de gypse dans l'échantillon pauvre en C_3A que dans l'échantillon riche en C_3A . En effet, la diffusion de sulfate externe dans le matériau maintient la formation de gypse tandis que l'élimination de Ca^{2+} par diffusion vers le réservoir provoque sa dissolution. Le gypse stocke le SO_4^{2-} au fur et à mesure de sa formation, qui est disponible plus tôt dans la pâte de ciment pauvre en C_3A , entraînant une formation de gypse plus conséquente (Figure 4-7 et Figure 4-8).

Les analyses MEB-EDS montrent aussi une épaisseur expérimentale de la zone enrichie en S plus importante. Toutefois, ces analyses ne permettent pas de différencier le gypse de l'ettringite, ainsi que les petits cristaux d'ettringite contenus dans la matrice des C-S-H. Néanmoins, les analyses DRX (Figure 4-4) mettent bien en évidence une proportion plus élevée de gypse que d'ettringite dans la pâte pauvre en C_3A . La comparaison de la Figure 4-4 (DRX) et de la Figure 4-7 (modélisation) révèle une divergence entre la modélisation et l'expérience. La modélisation conduit à un découplage plus important entre le front de formation du monocarboaluminate/ettringite et le front de formation du gypse. Ce point, également trouvé dans d'autres modélisations de la littérature (Planel et al., 2006; Lothenbach et al., 2010; Bary et al., 2014; Soive et al., 2016), sera discuté plus en détail dans la partie III.1.2.

Après 6 mois de dégradation (Figure 4-8), les résultats de la simulation sont globalement en accord avec les données expérimentales concernant la dissolution de la portlandite (Tableau 4-4), la zone de décalcification et la profondeur de formation du gypse dans la pâte pauvre en

C₃A. Cependant, le modèle n'aboutit pas à une simulation correcte des données expérimentales pour la pâte riche en C₃A. La profondeur de dissolution de la portlandite, l'épaisseur de la bande de gypse et la zone appauvrie en Ca²⁺ sont sous-estimées de manière significative. La raison de cet écart entre les résultats est dû au fait que le modèle ne prend pas en compte les fissures qui ont sûrement accéléré la diffusion du SO₄²⁻ et la redissolution du gypse.

II.3.4. Porosité totale, chimie de l'eau porale et de la solution externe

Les fractions volumiques tracées en fonction de la profondeur dans les Figure 4-7 et Figure 4-8 mettent en évidence l'impact de la précipitation de phases sur les propriétés de transport (coefficient de diffusion et porosité). Tout d'abord, la porosité diminue légèrement dès que l'ettringite précipite, malgré la dissolution du monocarboaluminate. Ceci illustre l'action colmatante de l'ettringite due à son volume molaire élevé, en dépit de sa réduction dans les simulations en transport réactif. Inversement, la dissolution totale de la portlandite provoque une augmentation de la porosité. Une diminution localisée de la porosité est alors observée au niveau du pic de gypse pour les deux pâtes, bien que plus prononcée dans le cas de la pâte pauvre en C₃A. La porosité augmente modérément en fonction des niveaux de décalcification des C-S-H, pour atteindre approximativement 0,9 dans la zone de gel Si-Al très proche de la surface exposée. Le clinker non hydraté représente la fraction volumique restante ; la porosité n'atteint pas 1 dans le modèle malgré la dissolution complète des hydrates. La forte augmentation de la porosité dans les zones lessivées est en accord avec les données de la microtomographie de la Figure 4-6.

Concernant la chimie de la solution interstitielle de la pâte de ciment (Figure 4-7), la concentration totale en Ca²⁺ augmente après le premier front de dissolution de la portlandite, puis atteint sa valeur maximale au niveau du front de dissolution complète de la portlandite et diminue finalement jusqu'à zéro aux conditions limites. Les sulfates diffusent depuis la solution externe vers le noyau sain pour être intégrés dans le gypse et l'ettringite secondaire. Le pH calculé diminue rapidement de 13,5 à 12,75 en raison de la diffusion de NaOH, KOH. Le pH est par la suite tamponné autour de 12,75 dans la zone de transformation du monocarboaluminate en ettringite, et diminue progressivement tout le long de la zone décalcifiée.

La chimie de la solution du réservoir (non représentée) n'est que légèrement modifiée par la dissolution des hydrates en raison de son grand volume, tant dans la modélisation que dans l'expérience. Dans la modélisation, la concentration totale de SO₄²⁻ est passée de 30 mmol/L à 29 mmol/L après 6 mois. La plus forte évolution a été calculée pour la concentration totale de Ca²⁺ de 0 à 1 mmol/L en raison de la lixiviation des phases hydratées contenant du Ca²⁺. La concentration en Na⁺ est restée constante à 60 mmol/L, et la concentration en K⁺ est de 0,1 mmol/L. Le pH reste fixé à 7 durant toute l'attaque. Expérimentalement, les concentrations de Ca²⁺, SO₄²⁻, Na⁺ et K⁺ mesurées dans la solution après 6 mois sont respectivement de 1.2, 28.5, 62 et 0.06 mmol/L avec une incertitude variant entre 2 et 6% selon l'ion mesuré.

II.3.5. Pistes d'amélioration de la modélisation

Double porosité

Les calculs HYTEC ont considéré une seule porosité homogène de la pâte de ciment., variable ou pas. A titre exploratoire, un modèle de double porosité qui est encore en cours de

développement sur HYTEC a été utilisé afin de distinguer la porosité capillaire et la porosité intra C-S-H. Ce module à porosité variable permet de différencier les réactions chimiques et les coefficients de diffusion dans le gel de C-S-H et dans la porosité capillaire. Les paramètres initiaux de chaque type de porosité sont spécifiés (porosité, taille, coefficient de diffusion effectif, coefficient d'Archie), ainsi que les teneurs des phases présentes initialement dans chaque porosité. Des premiers cas tests ont été effectués selon les paramètres donnés en annexe (Tableau D-1 et Tableau D-2 de l'annexe D), en supposant que le monocarboaluminate et l'ettringite sont présents initialement uniquement dans le gel de C-S-H. Les premiers résultats montrent que la précipitation d'ettringite a lieu dans le gel de C-S-H à partir de la dissolution du monocarboaluminate, et la précipitation de gypse a lieu dans la porosité capillaire (Figure D-5-21 en annexe D). Par ailleurs, le découplage entre les deux différents fronts (AFm/AFt et portlandite/gypse) est moins important que dans les calculs avec simple porosité, en accord avec les résultats expérimentaux. Bien qu'il ne s'agisse que d'une étude préliminaire, ce modèle permettrait une représentation plus réaliste des phénomènes, sans avoir recours à la réduction du volume molaire de l'ettringite.

Sorption des sulfates sur les C-S-H

Une étude de sensibilité a été réalisée sur la sorption des sulfates par complexation de surface. Les constantes et densités de site de sorption sur les C-S-H primaires et décalcifiés proviennent de l'article de Soive et Tran (2017) dédié à l'analyse de la prise en compte de ces processus sur la simulation des mécanismes de la RSE. Ces réactions de surface concernent les protons, les ions sodium et calcium, et les sulfates. Les résultats sont donnés en annexe. L'intégration de la sorption des sulfates sur les C-S-H entre en partie en compétition avec la formation de gypse dans les simulations HYTEC mais ne l'empêche pas ; d'autre part, la fraction sorbée de sulfates compte pour environ 10 – 15 % du stock de sulfate piégés dans les phases solides néoformées dans le cas du ciment riche en C₃A (Figure D-5-22 en annexe D). Les mécanismes et paramètres de sorption sur les C-S-H ne sont encore que partiellement bien définis expérimentalement (contrairement aux constantes de formation des phases minérales qui font plus consensus dans la littérature). Pour cette raison et l'effet au second ordre de la sorption des C-S-H en RSE, les calculs HYTEC de référence de cette thèse ont été réalisés sans sorption.

Cinétique de dissolution/précipitation des phases cimentaires

Seigneur et al. (2022) ont récemment étudié l'effet de la cinétique sur la carbonatation de pâtes de ciments modèles avec HYTEC. De manière similaire à la sorption, les cinétiques de dissolution des autres phases cimentaires ne font pas encore consensus et augmentent nettement le nombre de paramètres des modélisations HYTEC. La cinétique n'a donc pas été prise en compte dans les calculs de la thèse. Dans notre étude, la prise en compte d'une cinétique de dissolution sur la portlandite permet de transformer le front abrupt en un front de type sigmoïdal en meilleur accord avec le profil expérimental (Figure D-23 en annexe).

II.4. Evolution des propriétés mécaniques

L'impact de la RSE sur l'évolution du module de Young du matériau est déterminé d'une part via des mesures de microindentation, et d'autre part, via un schéma d'homogénéisation analytique basé sur les résultats de la modélisation HYTEC.

II.4.1. Mesures de nanoindentation et homogénéisation analytique

Une carte de distribution du module de Young est obtenue à l'issue des acquisitions par microindentation sur chaque échantillon en allant d'une surface exposée à l'autre (Figure 4-9).

Le module de Young diminue depuis le centre de la pâte vers la surface attaquée sur une profondeur de 2000 μm et 3000 μm pour les échantillons pauvres en C_3A et riches en C_3A , respectivement. La valeur mesurée dans la zone saine est approximativement de 20 GPa et diminue pour devenir inférieure à 5 GPa dans la zone la plus externe. Afin de comparer l'évolution des propriétés mécaniques et chimiques, les mesures de microindentation sont superposées avec les rapports d'intensité de Ca/Fe et S/Fe extraits des analyses MEB-EDS (Figure 4-9b). Une légère dispersion des valeurs mesurées est observée à la même profondeur due à la nature hétérogène des pâtes de ciment. Cela peut être dû à la présence simultanée de plus d'une phase dans la zone indentée en raison de l'échelle à laquelle l'indentation a eu lieu. La valeur moyenne du module de Young est calculée pour chaque profondeur de mesure, après l'élimination des valeurs supérieures à 80 GPa attribuées à la présence seule de phases anhydres telles que C_3S , C_2S , C_3A , C_4AF qui ont un module de Young de 117,6 GPa (Haecker et al., 2005).

Dans le cas de l'échantillon pauvre en C_3A , le module d'élasticité mesuré en fonction de la profondeur indique une diminution linéaire dans la zone décalcifiée, de 20 à 5 GPa. De même, les modules d'Young mesurés diminuent lorsque le rapport d'intensité Ca/Fe chute, ce qui suggère une perte de propriétés mécaniques due à la décalcification. En ce qui concerne la pâte de ciment riche en C_3A , une diminution similaire des modules de Young de 20 GPa à moins de 5 GPa près de la surface exposée est également observée et bien corrélée à la réduction du rapport d'intensité du Ca/Fe. Cependant, cette diminution n'est pas linéaire comme pour l'échantillon pauvre en C_3A . Une première chute brutale est mesurée à 3000 μm de la surface exposée, le module de Young passant de 20 GPa dans la zone saine à moins de 15 GPa avant d'atteindre à nouveau 20 GPa. Une diminution linéaire jusqu'à une valeur inférieure à 5 GPa a eu lieu dans les zones les plus lessivées. La comparaison avec le rapport d'intensité Ca/Fe met en évidence que ces baisses se produisent au niveau des fissures observées et résultent d'une microfissuration dans la zone située à proximité des fissures principales. La superposition de ces résultats avec le rapport d'intensité du S/Fe montre que ces chutes (ainsi que les discontinuités du matériau) sont localisées de part et d'autre de la bande de gypse. Pour les deux pâtes de ciment (riche et pauvre en C_3A), la précipitation de minéraux sulfatés, indiquée par l'augmentation du rapport d'intensité du S/Fe dans la Figure 4-9, n'a pas d'impact sur le module de Young mesuré, même dans la zone de précipitation du gypse.

Dans la zone la plus lessivée, située à partir de 200 μm de la surface exposée, la dissolution complète des hydrates s'est produite (Figure 4-8). Dans les calculs d'homogénéisation, nous supposons que les phases anhydres sont également dissoutes et qu'il ne reste qu'un gel de silice ayant les mêmes propriétés mécaniques que le C-S-H avec un rapport Ca/Si inférieur à 0,8. Sa fraction volumique est de 0,1 et est calculée à partir de la teneur en silice de la pâte de ciment et de la densité de la silice amorphe (Blanc et al., 2012). De plus, la densité réelle de l'ettringite est considérée lors des calculs d'homogénéisation (1770 $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$ (Blanc et al., 2012)).

La Figure 4-9c montre qu'une légère diminution du module de Young est calculée pour les pâtes de ciment riche et pauvre en C_3A au niveau du front de transformation du monocarboaluminate en l'ettringite, liée à la dissolution partielle de la portlandite. Une diminution plus importante se

produit au niveau du front de dissolution totale de la portlandite. Cette diminution a lieu en plusieurs étapes, correspondant aux différents fronts de décalcification des C-S-H. Dans la zone la plus décalcifiée où l'ettringite a été complètement dissoute et où seul le gel amorphe est présent, le module de Young calculé atteint une valeur finale de 5 GPa pour les deux pâtes de ciment en bon accord avec les résultats expérimentaux.

Néanmoins, des différences sont calculées entre les deux types de pâtes de ciment. Le module de Young a rapidement atteint des valeurs inférieures à 10 GPa dans la pâte riche en C_3A après une diminution liée à la dissolution totale de la portlandite, alors que dans la pâte pauvre en C_3A le module de Young varie entre 15 GPa et un peu moins de 10 GPa sur toute la zone non entièrement décalcifiée. Ces deux résultats de modélisation sont en bon accord avec les résultats expérimentaux, puisque les propriétés mécaniques mesurées dans la pâte riche en C_3A au niveau des zones non fissurées sont également plus élevées que celles dans la pâte pauvre en C_3A . Cependant, la diminution rapide des propriétés mécaniques mesurée expérimentalement en raison de la présence de fissures ne peut être représentée dans les résultats d'homogénéisation, puisque la fissuration n'est pas prise en compte dans la modélisation du transport réactif et dans le modèle micromécanique.

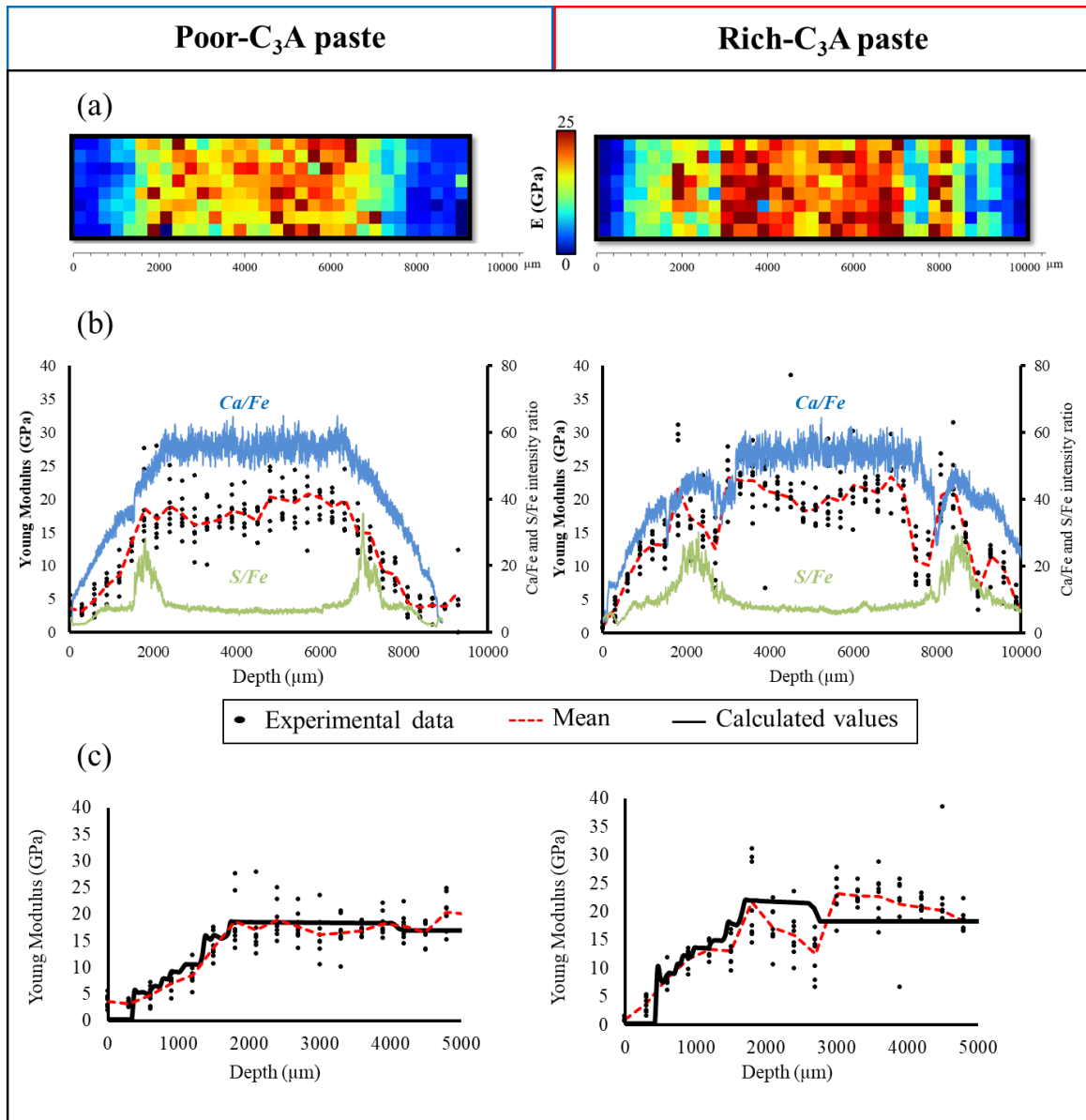


Figure 4-9 : (a) Cartographie du module de Young dans la pâte de ciment. (b) Evolution du module de Young en fonction de la profondeur obtenue par microindentation combinée aux rapports d'intensité Ca/Fe et S/Fe des analyses MEB-EDS. (c) Comparaison des propriétés élastiques entre les valeurs homogénéisées et les résultats expérimentaux.

II.4.2. Corrélation entre la fissuration et la minéralogie

L'emplacement du gypse a été identifié à partir des cartes élémentaires du Ca et du S en utilisant le spectre de référence de la Figure 2-10 du chapitre 2. Les profils de fissuration sont extraits des résultats de l'acquisition MEB-EDS et leurs emplacements sont indiqués sur les cartes (Figure 4-10). Ces résultats sont présentés pour les échantillons pauvre et riche en C₃A après 2 mois, 4 mois et 6 mois de dégradation. Pour les échantillons dégradés durant 6 mois, les deux faces des échantillons ont été analysées, notées face A et face B. Les précipitations de gypse s'est fait sous forme d'une bande qui s'élargie et se déplace avec le temps, en cohérence avec les résultats DRX. Les pâtes de ciment riches en C₃A présentent des fissures parallèles à la surface attaquée, situées des deux côtés de la bande de gypse après 4 et 6 mois de dégradation.

Après 4 mois, la fissure présente une ouverture d'environ 10 μm , tandis qu'après 6 mois, l'épaisseur de la fissure située avant la zone saine est d'environ 300 μm . Les fissures formées avant la zone de précipitation du gypse ont également été observées pour la pâte de ciment pauvre en C_3A après 6 mois (quelques fissures liées à des artefacts ont été observées mais non représentées sur la Figure 4-10).

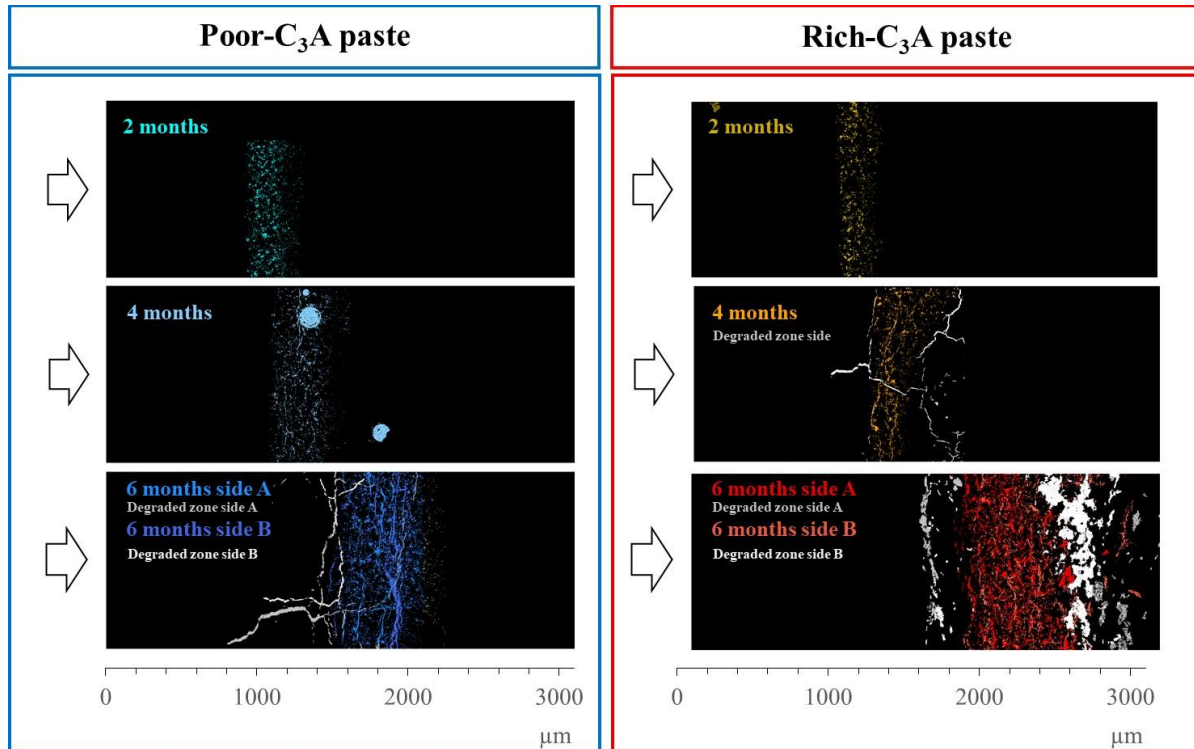


Figure 4-10 : Evolution de la précipitation de gypse et de la fissuration en fonction du temps.

Une attention particulière est portée sur les fissures obtenues à 6 mois dans la pâte de ciment riche en C_3A . Une petite section de la pâte a été analysée par microtomographie directement après son retrait de la solution, sans avoir été mise sous vide, enrobée ou polie, afin d'éviter la formation de fissures liées à la préparation de l'échantillon (Figure 4-11). Une augmentation progressive de la porosité est observée depuis la surface exposée vers le centre de l'échantillon. Cette ouverture de la porosité a eu lieu sur environ 3000 μm et correspond à la profondeur décalcifiée, comme indiqué par les cartes élémentaires de la Figure 4-6. La présence d'une zone rectiligne située entre 2700 et 3000 μm est mise en évidence, dans laquelle la densité est assez faible. La comparaison avec les cartes élémentaires (Figure 4-5) indique que ces fissures sont localisées dans la zone fortement appauvrie en Ca et S. Une partie de la zone dégradée a été séparée du reste du matériau en raison de sa nature fragile. La Figure 4-11b indique les zones de plus faible densité, ainsi que les deux plans de fissures parallèles aux surfaces d'attaque. Ces deux fissures sont situées à la même position dans la zone dégradée, c'est-à-dire juste avant d'atteindre la zone saine. Elles prennent la forme d'un plan parallèle à la surface exposée et ont la même épaisseur des deux côtés, soit environ 300 μm . Ainsi, l'observation de ces fissures dans les analyses issues de la microtomographie confirment qu'elles résultent de l'attaque sulfatique et non par des artefacts de préparation de l'échantillon. Inversement, les fissures situées avant la bande de gypse sont probablement liées à la préparation de l'échantillon

puisqu'elles ne sont visibles que par l'acquisition MEB-EDS (Figure 4-10). Quelques macropores (bulles d'air) sont également observés dans la zone saine (Figure 4-11).

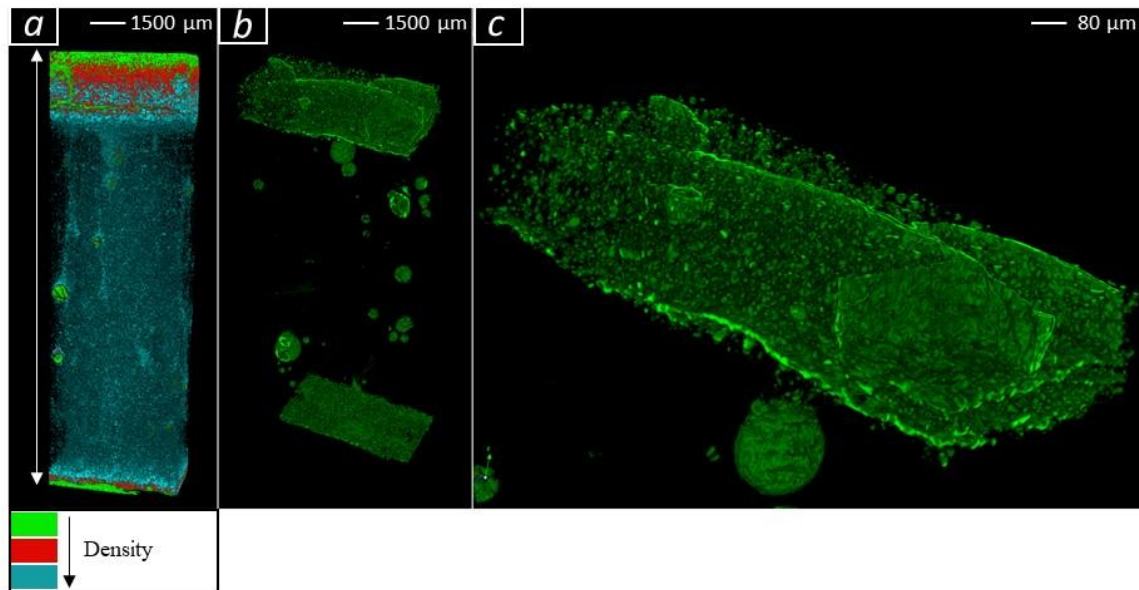


Figure 4-11 : (a) Reconstruction de la macroporosité et de la fissuration dans la pâte riche en C_3A à partir d'analyses de microtomographie après 6 mois de dégradation ; (b) extraction des sections de plus faible densité ; (c) zoom sur la section supérieure fissurée.

La Figure 4-12 présente les résultats de l'analyse par synchrotron de l'échantillon pauvre en C_3A dégradé durant 8 mois. La bande de gypse est localisée de 1,5 mm à 2 mm de profondeur. Les vestiges des fissures sont observables de 1 mm à 1,5 mm. Ces fissures verticales semblent correspondre à d'anciennes zone de formation de gypse et ont des formes et des dimensions similaires aux veines de gypse observées après 6 mois (Figure 4-10). De plus, des microfissures sont détectées dans la bande de gypse près de la limite de la zone décalcifiée, à proximité des cristaux de portlandite. Ces microfissures seraient à l'origine de la fissuration RSE et ont lieu dans des zones présentant une densité différente de celle du gypse. Néanmoins, l'analyse synchrotron ne permet pas de détecter d'assemblage minéralogique présent dans cette zone. Ces résultats montreraient ainsi qu'une dégradation sulfatique peut également avoir lieu dans le cas d'une pâte de ciment contenant peu d'aluminium.

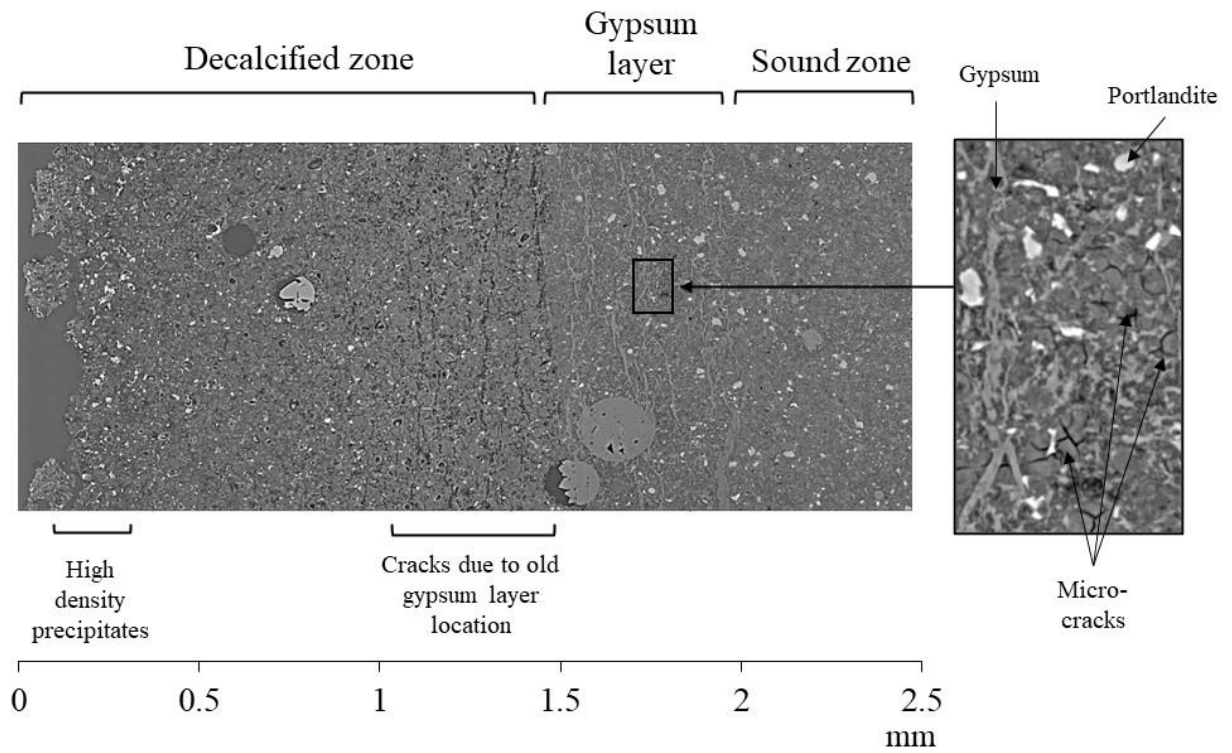


Figure 4-12 : Scan de microtomographie de la pâte pauvre en C_3A après 8 mois de dégradation. La surface exposée est sur le côté gauche.

II.5. Bilan

La caractérisation expérimentale et les simulations numériques de la dégradation RSE à pH régulé des pâtes de ciment riches et pauvres en C_3A ont mis en évidence plusieurs résultats témoignant de la détérioration des échantillons :

- **Evolution des fronts de dégradation**

Une distribution minéralogique commune à l'ensemble des échantillons est mise en évidence dans la zone dégradée. Depuis la surface exposée jusqu'au cœur sain, elle consiste en une zone dans laquelle seule l'ettringite est détectée, puis une zone de précipitation d'ettringite et de gypse et enfin, une zone dans laquelle l'ettringite et le gypse coexistent avec la portlandite partiellement dissoute. Ces résultats (expérimentaux et numériques) montrent également l'élargissement progressif de la bande de gypse migrant vers le cœur de l'échantillon par un processus de redissolution/précipitation, ainsi qu'une quantité plus abondante de gypse dans la pâte de ciment pauvre en C_3A . Les deux pâtes de ciment présentent une profondeur de décalcification proche jusqu'à 4 mois de dégradation, qui est d'environ 1400 et 1500 μm pour la pâte riche et pauvre en C_3A respectivement. Les résultats numériques montrent une diminution de la porosité liée à la précipitation d'ettringite et de gypse. Ce remplissage de la porosité par le gypse se traduit dans les résultats expérimentaux par une augmentation locale de la densité de la pâte de ciment riche en C_3A . La diminution de la densité dans la zone décalcifiée témoigne de l'augmentation de la porosité liée à la dissolution de la portlandite et à la décalcification des C-S-H, en accord avec les résultats numériques.

- **Evolution des propriétés mécaniques**

Les résultats de microindentation et d'homogénéisation montrent une diminution du module de Young depuis la zone saine, qui est d'environ 20 GPa, jusqu'à la surface d'attaque, au niveau de laquelle le module atteint des valeurs inférieures à 5 GPa. Cette réduction se produit en plusieurs étapes correspondant à la dissolution de la portlandite et aux différents niveaux de décalcification des C-S-H. Les résultats expérimentaux et numériques concordent dans le cas de la pâte de ciment pauvre en C_3A ; toutefois, les résultats de microindentation indiquent des chutes ponctuelles du module dans la pâte de ciment riche en C_3A , au niveau des zones de fissuration, non prises en compte dans les résultats d'homogénéisation.

- **Fissuration**

Les pâtes de ciment riches en C_3A présentent des fissures parallèles à la surface exposée, après 4 et 6 mois de dégradation. L'ouverture de fissure est d'environ 10 μm après 4 mois et de 300 μm après 6 mois. Elles sont situées dans la zone de coexistence du gypse, de l'ettringite et de la portlandite. La fissure de 300 μm est clairement observable dans les résultats de microtomographie confirmant qu'elle est causée par l'attaque sulfatique et non par la préparation de l'échantillon. La profondeur de décalcification, qui était similaire pour les deux pâtes de ciment jusqu'à 4 mois de dégradation, est plus importante d'environ 1000 μm par rapport à la pâte de ciment pauvre en C_3A et par rapport aux résultats numériques. La bande de gypse présente une épaisseur plus importante et est située plus en profondeur que ce qui est prévu par la modélisation. Cette divergence de comportement chimique suggère un impact non-négligeable de la fissuration sur la propagation de la réaction, non prise en compte dans les simulations numériques. Enfin, la pâte de ciment pauvre en C_3A présente également des fissures parallèles à la surface exposée et des microfissures localisées dans une zone dans laquelle le gypse et la portlandite sont identifiés.

III. Discussion des résultats des essais en milieu ouvert

A partir des résultats acquis au cours des essais expérimentaux et des simulations numériques de la dégradation, l'interdépendance entre l'hydrolyse, la formation d'ettringite et de gypse est étudiée, ainsi que leur impact sur la dégradation mécanique du matériau.

III.1. Compétition entre hydrolyse, précipitation d'ettringite et précipitation de gypse

III.1.1. Séquence réactionnelle de la RSE

La solution de Na_2SO_4 induit, d'une part, une attaque sulfatique externe modérée et d'autre part, un processus d'hydrolyse étant donné le pH neutre et la faible teneur en Ca^{2+} de la solution d'attaque. La Figure 4-13a montre des résultats complémentaires de modélisation HYTEC d'une pâte de ciment riche en C_3A dans laquelle la solution de lixiviation est constituée d'eau pure à un pH fixe de 7. La principale différence avec l'attaque au Na_2SO_4 réside dans le fait que la formation d'ettringite est plus faible en termes de masse (ou de volume) et qu'il n'y a pas de transformation du monocarboaluminate en ettringite (seulement une dissolution de ces deux phases aluminates). Au contraire, le front de dissolution de la portlandite progresse de manière assez similaire sans aucun couplage chimique avec le front de monocarboaluminate/ettringite dans les deux solutions (la précipitation de l'ettringite a eu un effet physique dans le cas du Na_2SO_4 en réduisant la porosité et le transfert diffusif). La dissolution de l'ettringite près de la surface exposée et de la portlandite à l'intérieur du ciment est principalement déclenchée par l'hydrolyse.

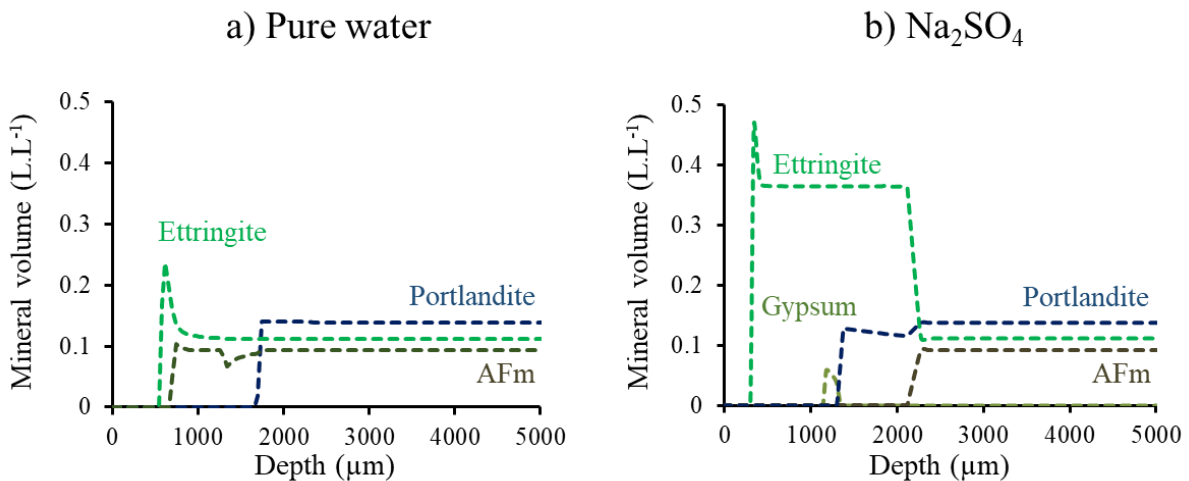
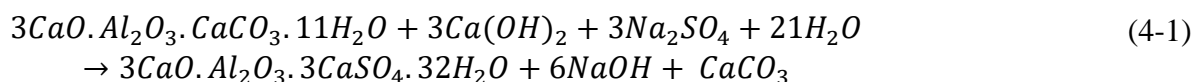


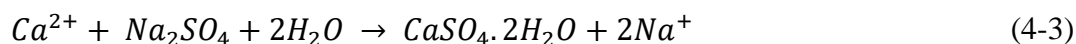
Figure 4-13 : Modélisation HYTEC comparant les fronts de dégradation à 4 mois dus à une attaque de la pâte de ciment riche en C_3A par (a) une solution d'eau pure à pH 7 (hydrolyse) et (b) une solution de Na_2SO_4 de 30 mmol/L à pH 7.

En plus de l'hydrolyse, la diffusion des ions SO_4^{2-} dans la solution interstitielle a induit une série de réactions chimiques dans la pâte de ciment. La première réaction consiste en la transformation du monocarboaluminate en ettringite à condition que le Ca^{2+} soit fourni par la dissolution partielle de la portlandite :



D'après les calculs HYTEC, l'Eq. 4-1 maintient le SO_4^{2-} à une faible concentration aqueuse totale en contraste avec une concentration totale de Ca^{2+} relativement élevée. La modélisation conduit à un pH légèrement supérieur au pH tampon de la portlandite de 0,15 en unité de pH en raison de la libération de OH^- (exprimé en tant que NaOH dans l'Eq. 4-1). Par ailleurs, la modélisation prédit la précipitation de calcite ; toutefois, l'analyse DRX n'a pas mis en évidence la présence de polymorphes de $CaCO_3$ (aragonite, calcite, vaterite) dans les échantillons. Cette absence de $CaCO_3$ peut être due à une limite de détection par DRX élevée ou à une inhibition cinétique. La calcite n'a pas été prise en compte dans les calculs des propriétés élastiques.

La deuxième étape consiste en la dissolution complète de la portlandite (front d'hydrolyse, Eq. 4-2), fournissant des ions Ca^{2+} qui conduisent à la formation de gypse en présence de sulfates (Eq. 4-3) :



En raison de la faible concentration en sulfates de la solution, la force motrice est la réaction d'hydrolyse et non la formation de gypse. La formation de gypse a lieu comme un sous-produit de l'hydrolyse.

III.1.2. Compétition entre la précipitation de gypse et d'ettringite

L'augmentation locale de la porosité due à la dissolution de la portlandite facilite la diffusion du SO_4^{2-} . Selon Damidot et Glasser (1993), dans le cas du système $CaO-Al_2O_3-CaSO_4-H_2O$ à 25°C, le point invariant portlandite/gypse correspond à une concentration totale en SO_4^{2-} de 11,5 mmol/L. Les résultats de la modélisation mettent en avant que ce seuil possible de formation du gypse en présence de portlandite n'est atteint que dans une zone où l'accumulation de sulfate en solution est suffisamment importante, loin du front de transformation monocarboaluminate/ettringite qui consomme du sulfate. Une fois que l'aluminium fourni par la dissolution de la phase AFm est épuisé, la formation d'ettringite se termine, et le SO_4^{2-} réagit avec la portlandite pour former du gypse (Gollop et Taylor, 1992; Yu et al., 2013; Feng et al., 2015).

Un paramètre clé est donc la quantité initiale de phases AFm, telle que mise en évidence par l'étude de sensibilité de la section I, soit sous forme d'hémicarboaluminate, de monocarboaluminate ou de monosulfoaluminate. Dans la pâte de ciment riche en C_3A , plus d' Al^{3+} est fourni par le monocarboaluminate pour précipiter l'ettringite, ce qui réduit la précipitation du gypse sur une durée donnée. Dans la pâte de ciment pauvre en C_3A , une plus grande quantité de gypse est formée en raison de la moindre précipitation de l'ettringite. L'analyse DRX des pâtes de ciment dégradées durant 2 mois et 4 mois montre une épaisseur plus importante de la bande de gypse dans la pâte de ciment pauvre en C_3A par rapport à celle riche en C_3A ; par ailleurs, l'intensité en S issue des analyses MEB-EDS correspondant à la précipitation du gypse est plus élevée pour l'échantillon pauvre en C_3A . Pour revenir à la question du couplage entre l'hydrolyse et la RSE, une différence principale entre les exercices

de titrage thermodynamique (Feng et al., 2015) et la présente modélisation du transport réactif est que la dissolution de la portlandite n'est pas entraînée par l'augmentation de la concentration en SO_4^{2-} pour former du gypse, mais par le processus d'hydrolyse induit par la solution du réservoir à pH 7.

Dans les expériences actuelles, les différentes analyses telles que la DRX ont clairement indiqué que la précipitation de gypse s'est produite près du front de dissolution de la portlandite. Un décalage entre la précipitation de gypse et le front de formation de l'ettringite est observé pour le ciment riche en C_3A , néanmoins ce décalage est plus faible que celui calculé. Le découplage spatial entre les fronts de précipitation AFm/AFt et CH/gypse sur plusieurs centaines de microns a également été obtenu dans d'autres simulations de transport réactif de RSE de pâtes de ciment (Planel et al., 2006; Lothenbach et al., 2010; Bary et al., 2014b; Soive et al., 2016). La modélisation de l'équilibre thermodynamique du titrage (c'est-à-dire sans transport diffusif) des matériaux à base de CEM I par addition de Na_2SO_4 a conduit à la même séquence chimique (Feng et al., 2015). Les ions SO_4^{2-} sont d'abord consommés pour précipiter l'ettringite à partir de tous les types de phases AFm (plus une quantité donnée de portlandite, Eq. 4-1). Dans un deuxième temps, les ions SO_4^{2-} sont consommés pour précipiter le gypse aux dépens de la portlandite (Eq. 4-3), seulement une fois que tous les AFm ont été épuisés. La modélisation HYTEC a pu surestimer la séparation entre les fronts d'ettringite et de gypse étant donné qu'un seul coefficient de diffusion et une seule porosité ont été considérés dans le modèle. La prise en compte d'une approche à double porosité, où les phases AFm sont moins accessibles au SO_4^{2-} par diffusion que les cristaux de portlandite, améliorerait probablement le modèle (Figure D-5-21 en annexe).

Enfin, la modélisation actuelle a permis de simuler la migration de la bande de gypse qui se redissout mais s'agrandit avec le temps, ainsi que la stabilité relative de l'ettringite par rapport au gypse au cours de la dégradation.

III.2. Impact de l'évolution de la minéralogie sur la tenue mécanique du matériau

III.2.1. Cohérence des résultats chimiques et mécaniques

La perte des propriétés mécaniques est liée à la décalcification du C-S-H et à la dissolution de la portlandite, comme montré par les mesures et la modélisation du transport réactif (Figure 4-9c). Des valeurs du module de Young inférieures à 5 GPa sont mesurées dans la zone la plus décalcifiée, en accord avec des valeurs d'environ 3 GPa rapportées dans la littérature (Constantinides et Ulm, 2004). Cette diminution du module d'élasticité est cohérente avec l'augmentation de la porosité dans la zone dégradée, observée à la fois expérimentalement et numériquement. Les modules de Young sont mesurés entre 15 et 20 GPa à la profondeur où la précipitation de gypse est observée expérimentalement pour les deux pâtes de ciment. La plage de 15 à 20 GPa est comparable aux modules de Young obtenus dans la zone saine. Ce résultat s'explique par le faible écart de module de Young entre la portlandite et le gypse (Haecker, 2005).

Les modules plus élevés mesurés dans la pâte riche en C_3A sont pour ainsi dire soutenus par la modélisation qui conduit à une précipitation d'ettringite plus élevée et à une porosité plus faible (Figure 4-7 et Figure 4-8). Ainsi, malgré la difficulté de détecter la précipitation d'ettringite secondaire par MEB-EDS, la présence d'ettringite semble être mise en évidence en comparant

les modules de Young obtenus expérimentalement à ceux calculés à partir des résultats de la modélisation.

Le comblement de la porosité par le gypse contribue probablement davantage à l'augmentation du module de Young du matériau que le module élevé du gypse (45,7 GPa). Un module de Young légèrement plus élevé est calculé au niveau du pic de précipitation du gypse dans la pâte de ciment pauvre en C_3A . Dans la pâte de ciment riche en C_3A , les conséquences de la formation de gypse ne peuvent pas être correctement caractérisées étant donné que la quantité de gypse est sous-estimée dans la modélisation.

III.2.2. Impact de la précipitation de gypse sur l'expansion et la fissuration

Localisation de la fissure dans la zone de gypse, d'ettringite et de portlandite

La fissuration de la pâte est systématiquement observée dans la zone de coexistence du gypse, de l'ettringite et de la portlandite. Ce processus a également été mis en évidence par l'étude de Planel et al. (2006). Le profil de fissuration suggère que son origine est liée à des déformations internes différentielles dues à un gonflement important initié par la précipitation de produits expansifs. Au cours des 6 premiers mois, seules les pâtes de ciment riches en C_3A ont manifesté des signes de fissuration (Figure 4-10). Une plus grande quantité d'ettringite s'est formée dans ces échantillons, comme discuté dans la section précédente. Ainsi, le mécanisme menant à la fissuration pourrait être imputé à la seule formation de l'ettringite. Cependant, les résultats expérimentaux ont démontré que l'initiation de la fissure a lieu dans la zone de formation du gypse, comme observé par Gollop et Taylor (1992) et Planel & al (2006). De plus, la pâte de ciment pauvre en C_3A présente également des microfissures après 8 mois de dégradation, qui semblent s'initier dans la zone de précipitation du gypse, à proximité des cristaux de portlandite (Figure 4-12).

Comme discuté dans la partie III.1, la formation de gypse est observée dans la zone de dissolution de la portlandite dans tous les échantillons bien avant l'apparition de fissures. De plus, la Figure 4-12 suggère la présence de fissures sièges d'une formation antérieure de gypse, qui s'est redissous plus tard pour précipiter plus à l'intérieur, près du front de décalcification. Des microfissures initiées dans cette ancienne zone de formation du gypse sont observées. Ainsi, la précipitation du gypse ne se produirait pas seulement lorsque les fissures se sont formées, comme le suggèrent les études de Yu & al. (2013), mais aussi avant. En outre, étant donné que la dissolution de la portlandite n'est pas complète dans cette zone, la porosité disponible est maintenue à une faible valeur. Par conséquent, la cristallisation du gypse peut également contribuer à l'expansion des matériaux cimentaires si la croissance de ses cristaux a lieu dans les zones de petite porosité, ce qui est proche de la théorie de la pression de cristallisation (Scherer, 1999; Flatt, 2002; Derluyn et al., 2014).

Initiation des fissures plus rapidement dans la pâte de ciment riche en C_3A

L'amplitude des contraintes peut être liée au volume des cristaux résultants (Derluyn et al., 2014; Bui, 2016). L'observation de fissures uniquement dans les pâtes de ciment riches en C_3A au cours des 6 premiers mois s'expliqueraient par la plus grande formation d'ettringite combinée à son volume molaire beaucoup plus élevé que celui du gypse. Ainsi, les pressions internes de gonflement pourraient être apparues plus tôt dans le cas des pâtes riches en C_3A . Inversement, le volume molaire plus faible du gypse justifierait la fissuration plus tardive des pâtes de ciment pauvres en C_3A (après 8 mois), puisqu'une plus grande quantité de gypse serait nécessaire pour

atteindre la limite en traction du matériau. Ceci est en accord avec les expériences d'El-Hachem & al. (El-Hachem et al., 2012b) dans lesquelles la réduction de la quantité de C_3A dans le ciment a permis de réduire la fissuration mais n'a finalement pas empêché le gonflement du matériau. Finalement, l'apparition de fissures uniquement après 4 mois suggère qu'une précipitation minérale suffisante est nécessaire pour atteindre la pression critique de gonflement.

De ce fait, la fissuration du matériau s'est probablement produite lorsqu'un volume critique de minéraux formés a été atteint. La précipitation de gypse augmente avec le temps et finirait par exercer une pression de gonflement supérieure à la limite de traction de la pâte de ciment au bout de 4 mois pour l'échantillon riche en C_3A et après 8 mois pour le pauvre en C_3A (Figure 4-10).

Rétroaction de la fissuration sur la précipitation minérale

Par ailleurs, la fissuration représente une voie préférentielle pour la diffusion des ions et favorise la précipitation ultérieure des minéraux (Socié et al., 2021a). Ce phénomène serait à l'origine de la formation abondante de gypse observée dans la pâte de ciment riche en C_3A , supérieure à celle de l'échantillon pauvre en C_3A après 6 mois. En outre, la fissure après 6 mois présente une ouverture presque 30 fois supérieure à celle observée à 4 mois ; la précipitation accrue de gypse serait à l'origine de l'augmentation de la fissuration, démontrant la rétroaction de la formation minérale sur la fissuration. En plus de la fissuration, la diffusion de sulfates est également favorisée par l'augmentation de la porosité par décalcification.

L'ensemble de ces processus amplifient l'expansion de l'échantillon et l'ouverture des fissures, accélérant la dégradation chemo-mécanique. Globalement, la comparaison des résultats expérimentaux et numériques met en évidence une bonne concordance entre les profondeurs de dégradation, excepté pour l'échantillon riche en C_3A à 6 mois. Dans ce dernier cas, la prise en compte de l'augmentation du coefficient de diffusion dans la zone fissurée aurait amélioré la modélisation du transport réactif (Seigneur et al., 2022).

Rôle de la concentration en SO_4^{2-} de la solution porale

La quantité d'ettringite précipitée en fonction du temps est en théorie limitée à une certaine valeur déterminée par la quantité d' Al^{3+} disponible dans la pâte de ciment. La précipitation du gypse ne dépend que des quantités de Ca^{2+} et de SO_4^{2-} disponibles, le premier résultant de la dissolution de la portlandite tandis que le second est fourni par l'environnement. Une concentration totale de SO_4^{2-} plus élevée conduit à la précipitation d'une plus grande quantité de gypse (Irassar et al., 2003; Bellmann et al., 2006; Müllauer et al., 2013). En ce sens, la quantité de gypse est un marqueur de la concentration de SO_4^{2-} qui a diffusé dans la solution porale à un instant donné. Les présents résultats expérimentaux ont montré que de plus grandes quantités de gypse se sont formées avec le temps, suggérant une diffusion plus importante de SO_4^{2-} dans le milieu poreux liée à la plus grande décalcification du matériau avec le temps. Des niveaux élevés de SO_4^{2-} accélèrent l'expansion et les dommages, ce qui peut donc être une conséquence directe de la plus grande quantité de gypse précipité (Schmidt, 2007).

III.3. Influence des conditions aux limites sur la dégradation

III.3.1. Fronts de dégradation chimique

Afin d'étudier l'impact de la chimie de la solution externe sur la dégradation, les résultats des essais en milieu ouvert sont comparés aux résultats des essais en milieu confiné (chapitre 3). Pour rappel, la différence entre les deux configurations réside dans l'évolution des concentrations des espèces aqueuses et de la valeur du pH de la solution externe. Ces dernières évoluent très peu dans le cadre des essais en milieu ouvert (le pH est régulé et atteint une valeur maximale de 9). Cette configuration est presque équivalente à une configuration dans laquelle la solution est renouvelée en permanence (Soive et al., 2016) ; à l'inverse, le pH de la solution externe est très rapidement de 12 au cours des essais en milieu confiné et les concentrations en solution évoluent de manière plus conséquente. Le Tableau 4-5 compare les profondeurs de décalcification et de précipitation du gypse obtenus dans les deux cas.

Tableau 4-5 : Comparaison des profondeurs de décalcification, de précipitation du gypse et des épaisseurs du front de gypse obtenus lors des essais en milieu ouvert et en milieu confiné.

| | Profondeur de décalcification (µm) | Profondeur de précipitation du gypse (µm) | Épaisseur du front de gypse (µm) |
|--------------------------|------------------------------------|---|----------------------------------|
| Essais en milieu confiné | 900 | 500-800 | 300 |
| Essais en milieu ouvert | 1400 | 800-1300 | 500 |

La profondeur de décalcification du matériau dégradé en milieu ouvert est presque 1,5 fois plus importante. Les gradients de pH et de concentration en Ca^{2+} sont amplifiés, favorisant la lixiviation et l'avancée du front de dissolution de la portlandite. Au cours des essais en milieu confiné, en dépit du gradient chimique important qui existait initialement, le processus de lixiviation est plus lent étant donné que le Ca^{2+} et le pH augmentent rapidement dans la solution externe. Des observations similaires sont faites par Soive et al. (2016) via la simulation numérique d'une solution renouvelée en permanence et d'une solution jamais renouvelée. La pénétration du front de dissolution de la portlandite est bien plus lente dans ce dernier cas.

La chimie de la solution a également un impact sur la formation du gypse. Lorsque le volume de solution est suffisamment important et que le pH est contrôlé, le front de formation du gypse migre plus en profondeur étant donné qu'il suit le front de dissolution de la portlandite. En outre, son épaisseur est plus importante. Cela pourrait être causé par la plus grande décalcification de la pâte qui influence le front de gypse de deux façons ; d'une part en augmentant la porosité locale, facilitant la diffusion des sulfates, et d'autre part, en permettant la libération de davantage de Ca^{2+} .

III.3.2. Dégradation mécanique du matériau

Les pâtes de ciment riche en C_3A présentent des fissurations et une expansion macroscopique après 4 mois de dégradation en milieu confiné et en milieu ouvert. Cependant, il n'est pas possible de comparer la fissuration macroscopique obtenue à l'issue de la dégradation dans les deux configurations. En effet, la forme des échantillons diffère (cylindrique pour les essais en milieu ouvert et parallélépipède rectangle pour le milieu confiné), de ce fait, l'effet de structure sur la fissuration n'est pas négligeable. En outre, les pâtes de ciment pour les essais en milieu ouvert sont pré-fissurées, accélérant la dégradation et la fissuration macroscopique. La

comparaison peut être toutefois réalisée à l'échelle de la microstructure, à partir des analyses MEB-EDS réalisées dans des zones assez éloignées des pré-fissures pour ne pas être impactées par celles-ci et par l'effet de structure.

Les cartes élémentaires obtenues à l'issue de la caractérisation des pâtes de ciment riche en C_3A dégradées durant 4 mois en milieu ouvert et en milieu confinés indiquent dans les deux cas la présence d'une fissure parallèle à la surface exposée, dans la zone de portlandite, ettringite et gypse, juste avant d'atteindre la zone non décalcifiée (Figure 4-10 et Figure 3-2). Cette fissure est située plus en profondeur dans le cas de la dégradation en milieu ouvert, au vu de la décalcification plus importante. Comme énoncé en partie III.2.2, le faciès de fissuration et sa position sont représentatifs d'une fissure liée au gonflement causée par la précipitation des produits sulfatés. L'ouverture de fissure est très proche dans les deux cas (10 μm environ). Cependant, il n'est pas possible de savoir précisément au cours de quel essai la fissuration du matériau intervient en premier, étant donné que la dégradation des pâtes de ciment riche en C_3A est rapide au vu de la quantité importante d'ettringite se formant au sein des pores.

En revanche, l'étude de la dégradation des pâtes de ciment pauvre en C_3A apporte de nouvelles informations concernant les processus de dégradation, étant donné que la fissuration se produit plus tardivement dans ce cas. La Figure 4-14 compare les cartes élémentaires des échantillons dégradés en milieu ouvert et confiné. En accord avec les résultats du Tableau 4-5, la profondeur de décalcification est 1,5 fois plus importante dans le cas du milieu ouvert, et la bande gypse est bien plus épaisse. La différence entre les deux cas se situe également dans la présence de la fissure située avant la bande de gypse dans le cas des essais en milieu ouvert, probablement due à des artefacts de préparation de l'échantillon. Par ailleurs, d'autres microfissures rectilignes sont observables au niveau de la zone de précipitation du gypse sur les cartes élémentaires du Si (et en moindre mesure de l'Al), similaires à celles observées dans l'échantillon pauvre en C_3A dégradée durant 8 mois à partir des scan synchrotron (Figure 4-12). A nouveau, l'impact de la préparation de l'échantillon sur l'apparition de ces fissures ne peut être exclu, cependant, elles révèlent une zone de fragilité de l'échantillon très probablement causée par la précipitation d'ettringite et de gypse. En revanche, aucune fissure n'est présente dans le cas des échantillons dégradés en milieu confiné, probablement en raison de la formation moins importante de gypse dans ce cas.

De ce fait, ces résultats suggèrent que la dégradation du matériau dans un milieu à pH régulé provoquerait un endommagement plus important du matériau en accord avec les conclusions de Brown et al. (1981) et CaO et al. (1997), en raison de la décalcification plus importante qui entraîne d'une part l'augmentation de la porosité, facilitant la diffusion des sulfates dans le matériau et la précipitation des produits expansifs et d'autre part, la réduction de la rigidité du matériau.

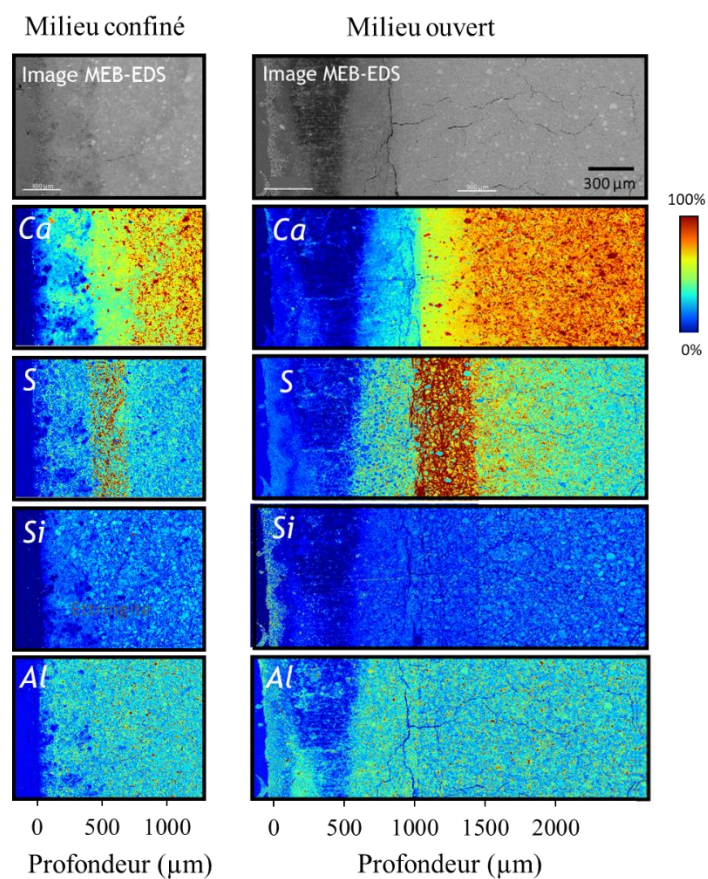


Figure 4-14 : Cartes élémentaire du Ca, S, Si, Al et images MEB-EDS issues de la caractérisation des échantillons pauvres en C₃A dégradés durant 4 mois en milieu ouvert et confiné. L'échelle de couleur indique l'intensité du signal en %.

III.4. Bilan

- **Compétition entre hydrolyse, précipitation d'ettringite et précipitation de gypse**

Les résultats des simulations HYTEC d'une attaque à l'eau pure et au Na_2SO_4 montrent que le front de dissolution de la portlandite progresse de manière assez similaire dans les deux cas ; la principale différence réside dans le fait que l'attaque à l'eau pure induit la dissolution des phases aluminates tandis que l'attaque par les sulfates conduit à la précipitation d'ettringite secondaire et de gypse. La formation de gypse consiste en un sous-produit de l'hydrolyse due à la faible concentration en sulfate de la solution. En outre, sa précipitation est possible uniquement lorsque suffisamment de sulfates se sont accumulés en solution, c'est-à-dire loin du front de transformation AFm/AFt qui consomme du sulfate, générant un découplage entre ces deux fronts.

- **Impact de l'évolution de la minéralogie sur les propriétés mécaniques**

L'application du schéma de Mori-Tanaka et d'une loi donnant la valeur du module de Young des C-S-H en fonction de leur rapport Ca/Si permet de retrouver les valeurs mesurées du module de Young dans la zone dégradée. Les résultats indiquent que la perte des propriétés mécaniques est avant tout liée à la dissolution de la portlandite et à la décalcification des C-S-H, générant une augmentation importante de la porosité, confirmé expérimentalement. En outre, ils mettent en évidence la précipitation d'ettringite secondaire. En effet, les valeurs du module mesurées et calculées dans la pâte riche en C_3A sont plus élevées que celles dans la pâte pauvre en C_3A dans la zone de formation de l'ettringite, dû à sa formation plus importante.

- **Impact de la précipitation de gypse sur l'expansion et la fissuration**

Les fissures observées dans le matériau résultent du gonflement différentiel entre la zone attaquée et la zone saine et sont systématiquement situées dans la zone de coexistence du gypse, de la portlandite et de l'ettringite. Cette zone possède une faible porosité disponible en raison de la dissolution incomplète de la portlandite combinée à la formation de gypse et d'ettringite. La fissuration est observée dans les pâtes de ciment riche en C_3A mais également pauvre en C_3A , bien qu'elles apparaissent plus tardivement dans ce dernier cas. Le gypse possédant un volume molaire plus faible que celui de l'ettringite, doit se former plus abondamment pour fissurer la pâte de ciment pauvre en C_3A dans laquelle moins d'ettringite précipite. La quantité de gypse formée augmente au cours du temps en raison de la diffusion des sulfates dans la solution porale facilitée par la décalcification et par la fissuration qui favorise à son tour la précipitation minérale. De ce fait, la fissuration semble être liée au volume d'ettringite et de gypse formé au sein des pores.

- **Impact du pH et de la chimie de la solution externe sur la dégradation**

La profondeur de décalcification du matériau est environ 1,5 fois plus importante lors de la dégradation en milieu ouvert ($7 < \text{pH} < 9$), comparé à celle en milieu confiné (pH 12), étant donné que le gradient de pH et de Ca^{2+} est plus important, favorisant la lixiviation. Par ailleurs, une plus grande formation de gypse est observée dans le cadre des essais en milieu ouvert, résultant de la décalcification plus importante libérant davantage de Ca^{2+} et augmentant la porosité (facilitant la diffusion des SO_4^{2-}). Le matériau semble présenter une dégradation mécanique plus importante, se manifestant par une perte de rigidité du matériau et la présence de fissures témoignant des zones de faiblesse de l'échantillon.

IV. Conclusion

L'approche multi-technique adoptée (DRX, MEB-EDS, microtomographie, microindentation et autoradiographie) a permis la caractérisation précise de l'évolution temporelle des propriétés chimiques, minéralogiques, microstructurales et mécaniques des pâtes de ciment riche et pauvre en C_3A soumises à une attaque sulfatique externe de faible concentration, à pH régulé. Le large éventail de résultats expérimentaux combiné à la modélisation du transport réactif a révélé deux processus clés.

Tout d'abord, une perte significative des propriétés mécaniques est observée, le module de Young passant de 20 GPa dans la zone saine à moins de 5 GPa dans la zone la plus dégradée. Cette perte de propriétés mécaniques est principalement due à la forte augmentation de la porosité induite par la dissolution de la portlandite et la décalcification du C-S-H, qui est principalement causée par le processus d'hydrolyse.

Dans un second temps, la fissuration est observée pour les pâtes riches en C_3A mais également pour celles qui sont pauvres en C_3A . Elle est initiée dans la zone dans laquelle le gypse, l'ettringite secondaire et la portlandite sont détectés. Dans cette zone, la porosité est faible étant donné que la portlandite n'est pas entièrement dissoute et que l'ettringite secondaire s'est formée. En outre, la précipitation du gypse est thermodynamiquement renforcée par la libération de Ca^{2+} et la diffusion d'ions SO_4^{2-} durant l'attaque sulfatique. Par conséquent, la fissuration du matériau se produirait lorsqu'un volume critique de minéraux se formerait dans la faible porosité disponible, générant une pression de gonflement. Étant donné que la quantité d'ettringite est limitée par la quantité d' Al^{3+} disponible dans la pâte, ce volume critique de minéraux serait atteint lorsque la quantité de gypse et d'ettringite formée est suffisante pour remplir les pores et générer une pression de gonflement.

Chapitre 5 – Dégradation sulfatique en milieu ouvert pré-fissuré

Les pâtes de ciment riches et pauvres en C₃A sont immergées dans la solution de Na₂SO₄ (30 mmol/L) à pH régulé entre 7 et 9. Ces échantillons présentent une ou deux pré-fissures traversantes en leur centre. L'influence de la pré-fissuration sur la dégradation est étudiée par comparaison des analyses MEB-EDS et de microindentation dans la partie pré-fissurée avec celles effectuées dans une zone éloignée de la fissure initiale. Des acquisitions par microtomographie sont réalisées afin de suivre l'évolution de la fissuration au cours de la dégradation. La modélisation de la dégradation RSE en milieu pré-fissuré et non pré-fissuré sont effectuées sur XPER, couplant le transport réactif avec le comportement mécanique. Ces résultats fournissent des éléments de réponse vis-à-vis des phénomènes observés expérimentalement.

I. Etude expérimentale de l'impact de la pré-fissure sur la dégradation RSE

Dans un premier temps, la dégradation des échantillons riches en C₃A est étudiée à l'échelle de la microstructure par analyses MEB-EDS et de microindentation. Puis, les conséquences de cette dégradation sont évaluées à l'échelle macroscopique, se traduisant par l'initiation et la propagation de fissures et l'expansion de l'échantillon. Enfin, une discussion est ouverte à propos de l'altération des échantillons pauvres en C₃A, dans lesquels l'influence de la pré-fissure sur la dégradation n'est pas constatée.

I.1. Impact sur les dégradations chimique et mécanique de la pâte de ciment riche en C₃A à l'échelle de la microstructure

La caractérisation de la dégradation de trois pâtes de ciment riche en C₃A est effectuée ; la première est analysée après 15 jours de dégradation dans la solution de Na₂SO₄ à pH régulé autour de 7 – 9, la seconde après 4 mois et la dernière après 6 mois.

I.1.1. Après 15 jours de dégradation

La Figure 5-1 montre la section polie (découpe dans l'épaisseur) de l'échantillon riche en C₃A après 15 jours d'immersion dans la solution de Na₂SO₄. La partie lixiviée est visible de part et d'autre de l'échantillon sous la forme d'une bande rectiligne parallèle à la surface exposée, plus claire que le reste de l'échantillon, progressant dans le sens de la diffusion. La localisation de la pré-fissure est indiquée par un trait rouge en pointillés. Les analyses MEB-EDS ont été effectuées dans une zone contenant la fissure initiale et dans une seconde zone éloignée de cette fissure, initialement intacte, décrite dans le chapitre 4. Ces deux zones sont encadrées en noir et les résultats de ces acquisitions sont présentées dans la Figure 5-1. Seules les cartes élémentaires du Ca²⁺ et du S issues des analyses MEB-EDS sont présentées au vu de l'absence d'informations apportées par celles des éléments Si et Al.

Au niveau de la zone non pré-fissurée (zone éloignée de la pré-fissure), la carte élémentaire du Ca met en évidence une profondeur de décalcification de l'ordre de 500 µm. La carte élémentaire du S indique à nouveau une bande enrichie en S, caractéristique de la formation du

gypse. En effet, les analyses de la dégradation des échantillons en milieu ouvert et confiné (chapitres 3 et 4) ont montré que cet enrichissement en S correspondait systématiquement à la précipitation de gypse, confirmé par les analyses DRX. Une augmentation de la porosité dans la partie décalcifiée de l'échantillon est observable sur l'image MEB-EDS.

Les analyses effectuées dans la zone pré-fissurée montrent une fissure possédant une ouverture d'environ 150 μm relativement constante, traversante et perpendiculaire à la surface d'attaque. La dégradation observée dans cette zone est assez différente de celle constatée dans la partie non pré-fissurée. Les fronts chimiques ne progressent plus de manière linéaire dans le sens de la diffusion. En effet, un élargissement du front de décalcification jusqu'à 900 μm et du front enrichi en S est constaté à proximité de la fissure principale. Au niveau des zones les plus éloignées de cette fissure, on retrouve les profondeurs de décalcification et de précipitation de gypse observées dans la zone non pré-fissurée (500 μm et 300 μm respectivement).

Ainsi, l'impact de la présence de la fissure sur la dégradation chimique se traduit par une augmentation de la profondeur de dégradation aux alentours de la fissure ; la profondeur maximale de décalcification mesurée est d'environ 1800 μm et la zone enrichie en S se répand jusqu'à 900 μm . Le faciès de propagation en forme de « V » et suivant la fissure principale révèle une diffusion ionique accélérée dans la fissure. Cette forme en « V » de diffusion ionique le long d'une pré-fissure a également été mesurée et simulée par Kato et al. (2005), dans le cadre d'expériences de pénétration d'ions chlorure dans la matrice cimentaire de bétons ($E/C = 0,55$). Leurs calculs considéraient un coefficient de diffusion apparent dans la fissure plus élevée que celui dans la matrice.

En outre, l'image SE montre une augmentation de la porosité suivant le front de décalcification ; dans cette même région, de nombreuses petites fissures sont constatées, révélant la fragilisation de la pâte de ciment dans la zone dégradée. Cette microfissuration n'est cependant pas observée dans les analyses MEB-EDS de la zone non pré-fissurée. De ce fait, la présence de la fissure initiale génère une avancée plus rapide des fronts de dégradation chimique, et par conséquent, de l'augmentation de la porosité pouvant entraîner une détérioration plus importante du matériau.

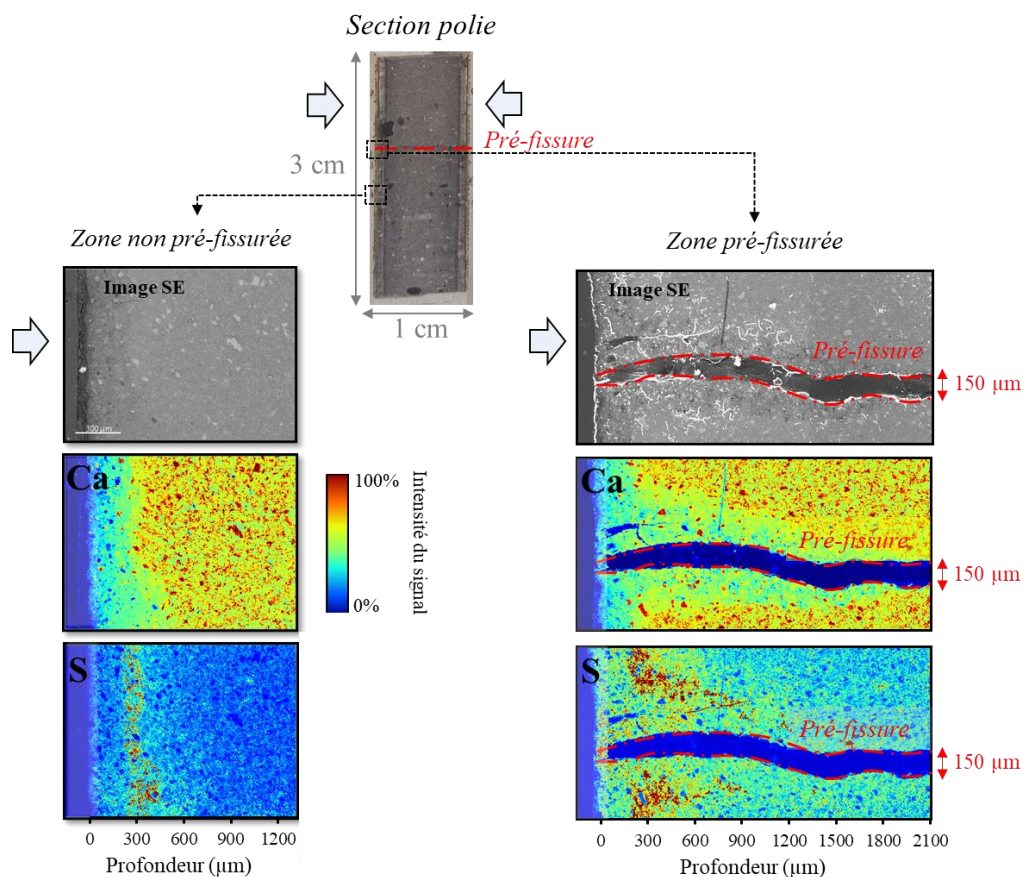


Figure 5-1 : Section polie de l'échantillon riche en C_3A dégradé durant 15 jours ; cartes élémentaires du Ca et du S et images issues des analyses MEB-EDS effectuées dans la zone pré-fissurée et dans une zone éloignée de la pré-fissure.

I.1.2. Après 4 mois de dégradation

Après 4 mois d'exposition aux sulfates, la zone lixiviée est fortement impactée par la pré-fissuration (Figure 5-2). Le réseau de fissure qui s'est créé autour de la fissure initiale ne permet pas de distinguer celle-ci des autres sur la section polie. En revanche, la pré-fissure est mise en évidence par les analyses MEB-EDS effectuées dans cette zone (Figure 5-2). Elle présente une ouverture d'environ 250 μm au centre de l'éprouvette et est plus fermée à proximité des surfaces exposées. L'ouverture de fissure initiale de la fissure dans cette zone étant inconnue, il n'est pas possible de qualifier précisément son évolution depuis le début de l'attaque. La carte élémentaire du Ca^{2+} montre la propagation du front de décalcification depuis la surface d'attaque vers le centre de l'éprouvette qui est plus rapide à proximité de la pré-fissure. Cette propagation se produit de manière quasi-symétrique de chaque côté de l'échantillon, et évolue jusqu'à une distance d'environ 4500 μm par rapport à la surface exposée. Plusieurs niveaux de décalcification sont visibles. En particulier, aux bords de l'échantillon à proximité de la fissure principale, des parties du matériau semblent se détacher du reste de l'échantillon.

La carte élémentaire du S montre les zones fortement enrichies en S, caractéristique de la précipitation de gypse. Loin de la zone d'influence de la fissure, la bande de gypse présente une épaisseur d'environ 400 μm (Figure 5-2). Un élargissement de la bande de gypse est constaté à

proximité de la pré-fissure pour atteindre une épaisseur d'environ 800 μm , déjà observé après 15 jours de dégradation mais plus important ici.

L'image en électron secondaire met en évidence l'initiation de fissures dans la matrice, suivant le front de précipitation du gypse. De même que pour les parties non pré-fissurées (Figure 4-10, chapitre 4), ces nouvelles fissures sont localisées à l'interface entre la zone décalcifiée et non décalcifiée. Elles se propagent au centre de l'échantillon à proximité de la pré-fissure, accompagnant le front de formation du gypse. Des microfissures s'initiant de la fissure principale et suivant le front de décalcification sont également visibles, avec une ouverture de l'ordre de quelques dizaines de μm . Elles peuvent avoir été créées lors de la préparation de l'échantillon ; toutefois, un fort enrichissement en S est constaté dans l'une d'elles (autour de 2000 μm de profondeur), correspondant à la précipitation d'un minéral sulfaté dans la fissure. Ceci suggère ainsi que cette microfissure n'est pas un artefact lié à la préparation de l'échantillon, et qu'elle est apparue lors de la dégradation ou qu'elle était présente initialement dans l'échantillon. Par ailleurs, un enrichissement en S est également observé dans la fissure principale, correspondant à la précipitation d'un produit sulfaté dans la pré-fissure. Ce point sera abordé dans la section I.2.

Ces analyses mettent en évidence une importante dégradation du matériau après 4 mois d'immersion dans la solution de sulfate. Elle se traduit par des fronts de dégradation chimique qui se propagent plus en profondeur, l'apparition de nouvelles fissures dans la matrice et une forte précipitation minérale dans la fissure initiale.

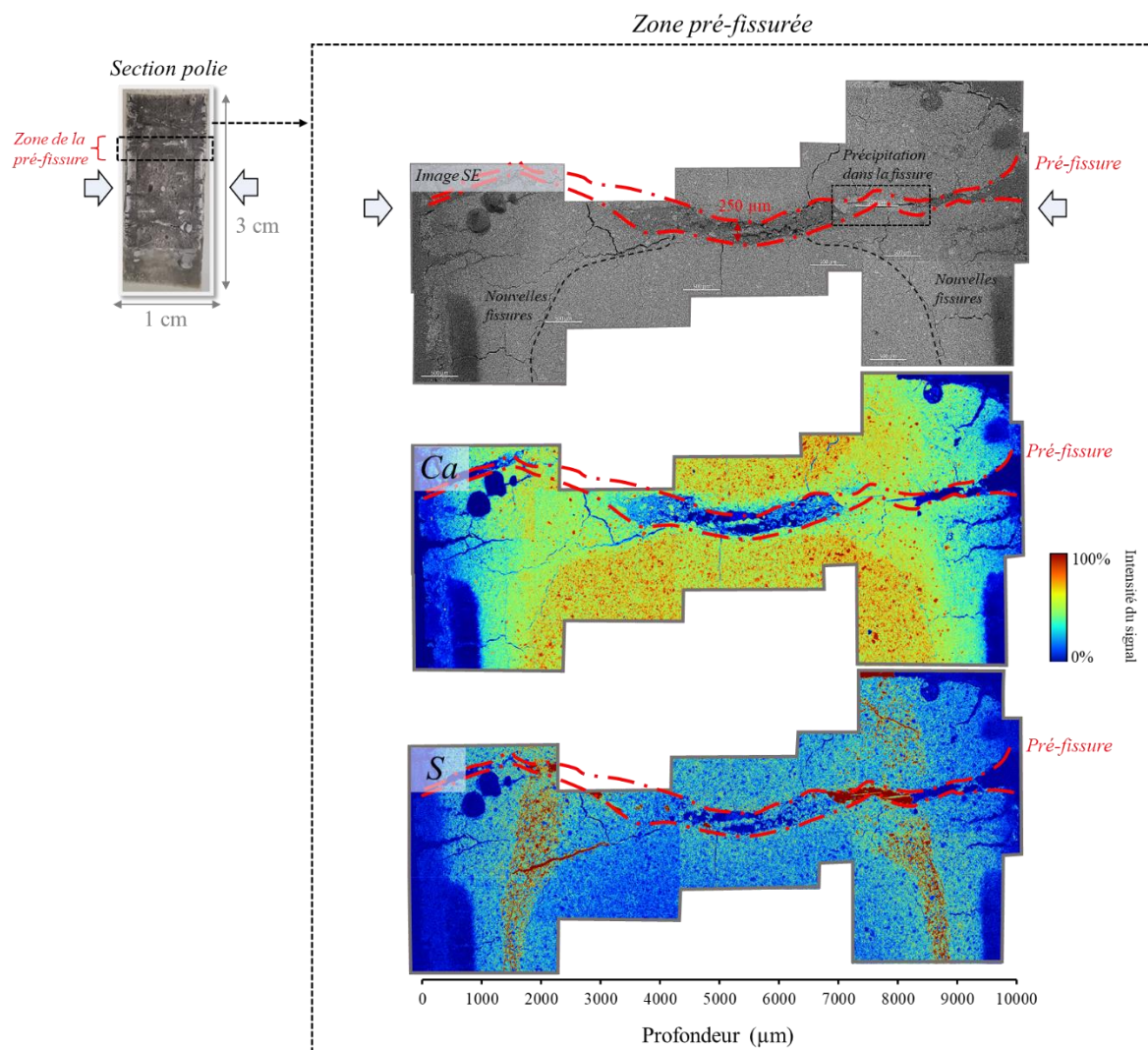


Figure 5-2 : Section polie de l'échantillon riche en C_3A dégradé durant 4 mois ; cartes élémentaires du Ca, S et images issues des analyses MEB-EDS effectuées dans la zone pré-fissurée.

1.1.3. Après 6 mois de dégradation

A 6 mois, l'échantillon est fortement endommagé ; la zone lixiviée s'est détachée de la pâte de ciment, seule une petite partie de cette zone subsiste sur les bords inférieurs et supérieurs de l'échantillon, visible sur la section polie de la Figure 5-3. Une augmentation de l'ouverture de la pré-fissure est constatée, qui mesure plusieurs mm après 6 mois de dégradation. Les fronts de dégradation chimique en forme d'arc de cercle à proximité de la fissure initiale sont visibles à l'œil nu. La pré-fissure semble être remplie, toutefois, il pourrait s'agir du dépôt résultant du polissage de l'échantillon qui se serait incrusté lors de sa préparation. Les acquisitions MEB-EDS et de microindentation ont été effectuées sous le bord inférieur de la pré-fissure (zone encadrée en noir, Figure 5-3).

Les cartes élémentaires du Ca et du S mettent en évidence que les fronts de décalcification et de précipitation du gypse progressant depuis la surface exposée jusqu'au cœur sain finissent par se rejoindre au centre de l'échantillon. L'ensemble de la pâte de ciment est décalcifié, seule une petite zone non décalcifiée subsiste à distance de la pré-fissure, au centre de l'échantillon.

En outre, l'échantillon présente de nombreuses microfissures qui sont le lieu de desquamation, traduisant une perte de cohésion globale du matériau. En particulier, des fissures semblent s'initier à nouveau sur le front de précipitation du gypse situées en amont et en aval de celui-ci. Cette fissuration en amont de la bande de gypse a également été observée dans les échantillons riches en C_3A (Figure 4-10 du chapitre 4) et dans l'analyse synchrotron de la pâte de ciment pauvre en C_3A dégradée en milieu ouvert (Figure 4-12 du chapitre 4). Elles sont localisées au niveau des zones de précipitation antérieure de gypse.

Les mesures de microindentation effectuées dans cette zone montrent des valeurs du module de Young très faibles dans l'ensemble de la zone (généralement inférieures à 5 GPa). Des valeurs plus importantes sont mesurées dans la zone de plus faible décalcification au centre de l'échantillon (autour de 10 à 15 GPa), sans retrouver les valeurs mesurées dans la partie saine pour ce même échantillon, qui sont autour de 20 GPa (Chapitre 4II.4.1). De ce fait, bien que la carte élémentaire du Ca montre une faible décalcification de cette zone, des mesures du module de Young inférieures à 20 GPa suggèrent la présence de microfissures dans cette zone, non visible mais fragilisant le matériau. Ces dernières peuvent résulter de l'initiation de fissures à partir de la fissure principale, tel qu'observé dans l'échantillon dégradé durant 4 mois.

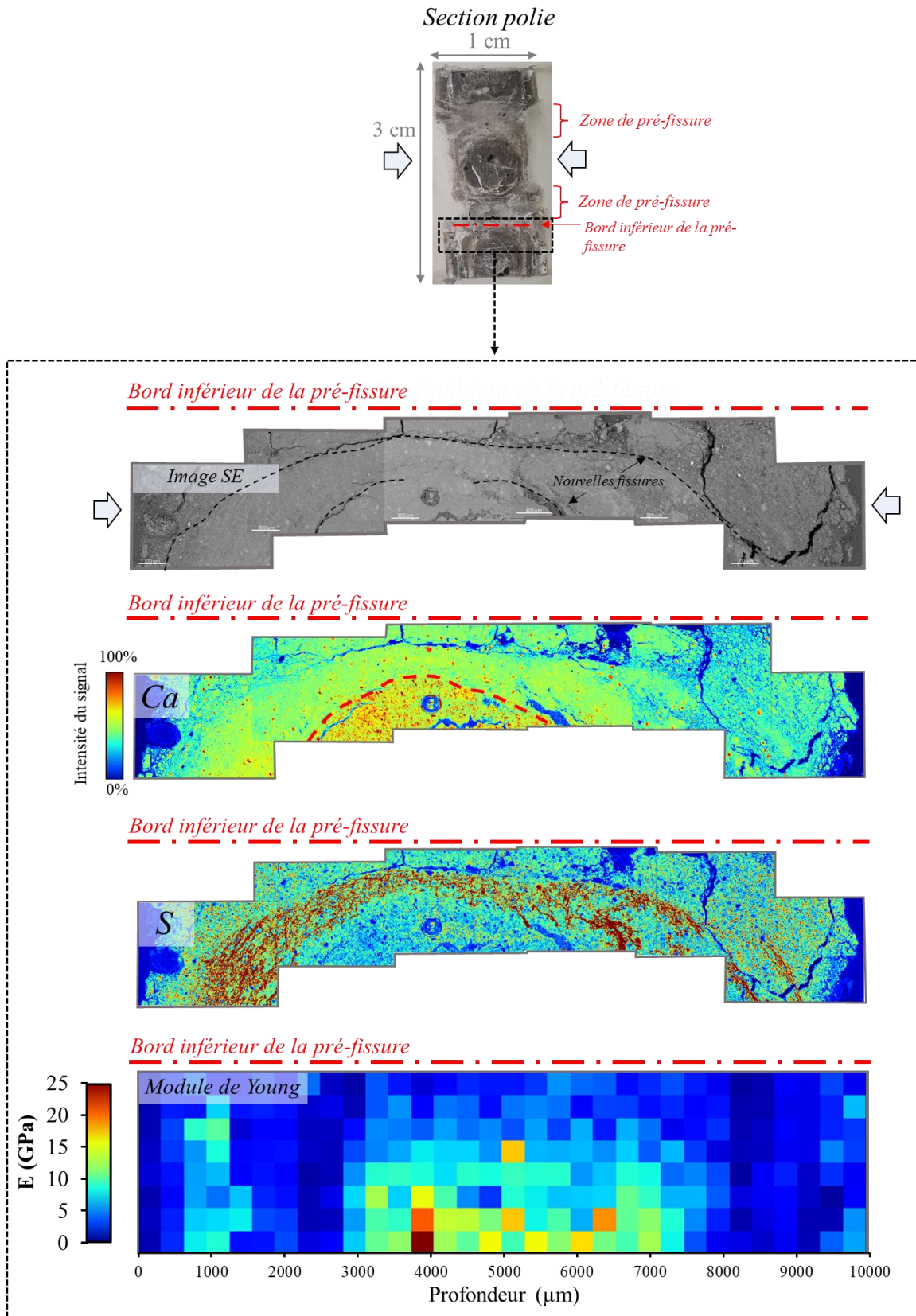


Figure 5-3 : Section polie de l'échantillon riche en C₃A dégradé durant 6 mois ; cartes élémentaires du Ca, S, et images issues des analyses MEB-EDS et carte de distribution du module de Young mesuré par microindentation dans la zone pré-fissurée.

Ainsi, après 6 mois d’immersion en eaux sulfatées, la pâte de ciment est fortement altérée ; la progression des fronts de décalcification et de précipitation de gypse est très importante à proximité de la fissure principale, par comparaison avec les échantillons dégradés durant 15 jours et 4 mois. Toutefois, pour l’ensemble des observations, la localisation de l’ettringite secondaire est difficile à identifier. En effet, sa présence, qui est confirmée par les analyses DRX effectuées dans la partie non pré-fissurée (Figure 4-4 du chapitre 4), ne peut être établie uniquement à partir des cartes élémentaires du Ca, S et Al obtenues par MEB-EDS (aucune zone enrichie en Al n’est observable). Ce point sera abordé dans la sous-section suivante et la précipitation minérale identifiée dans la pré-fissure de l’échantillon dégradé durant 4 mois sera étudiée.

I.2. Précipitation minérale dans la fissure de la pâte de ciment riche en C₃A

Une attention particulière est portée sur la formation des minéraux dans la fissure identifiée dans la pâte de ciment dégradée durant 4 mois (Figure 5-2). Des analyses MEB-EDS supplémentaires ont été réalisées au niveau de la pré-fissure afin de déterminer la nature de cette précipitation minérale et d’en déduire ses conséquences sur la dégradation.

I.2.1. Analyse de la composition chimique

La Figure 5-4 montre les cartes élémentaires du Ca, S, et Al et l’image SE issue des acquisitions MEB-EDS. Plusieurs niveaux de décalcification sont visibles sur la carte élémentaire du Ca²⁺, depuis la surface exposée jusqu’au centre de la pâte de ciment. Le front de décalcification suit la fissuration et atteint une profondeur maximale d’environ 3900 µm. L’image SE met en évidence une porosité plus importante liée à la décalcification le long de la fissure.

Un minéral riche en S et en Ca est détecté dans la pré-fissure. Ce produit étant dépourvu d’Al, il s’agit très probablement du gypse. La formation de ces cristaux est un prolongement de la précipitation de gypse dans la matrice, mise en évidence par les zones très enrichies en S. En effet, la formation du gypse dans la fissure commence à partir de 1600 µm, qui correspond au début du front de précipitation du gypse dans la matrice, et cesse vers 3600 µm. Au total, la formation de ce minéral dans la fissure s’étend sur 2000 µm et occupe entièrement l’épaisseur de la fissure qui présente une l’ouverture d’environ 250 µm.

Des fragments de l’échantillon se détachent du matériau au niveau de la surface d’attaque. La zone la plus externe de la pâte de ciment est dépourvue en Ca et en S. Des microfissures partant de la fissure principale sont également constatées, bien qu’à nouveau leur origine ne soit pas évidente. Il est tout de même intéressant de noter qu’elle se produisent principalement au niveau de la précipitation minérale dans la fissure.

En revanche, le front de formation d’ettringite secondaire demeure indétectable à partir de ces analyses. De ce fait, un post-traitement est effectué pour identifier les phases présentes et en particulier l’ettringite.

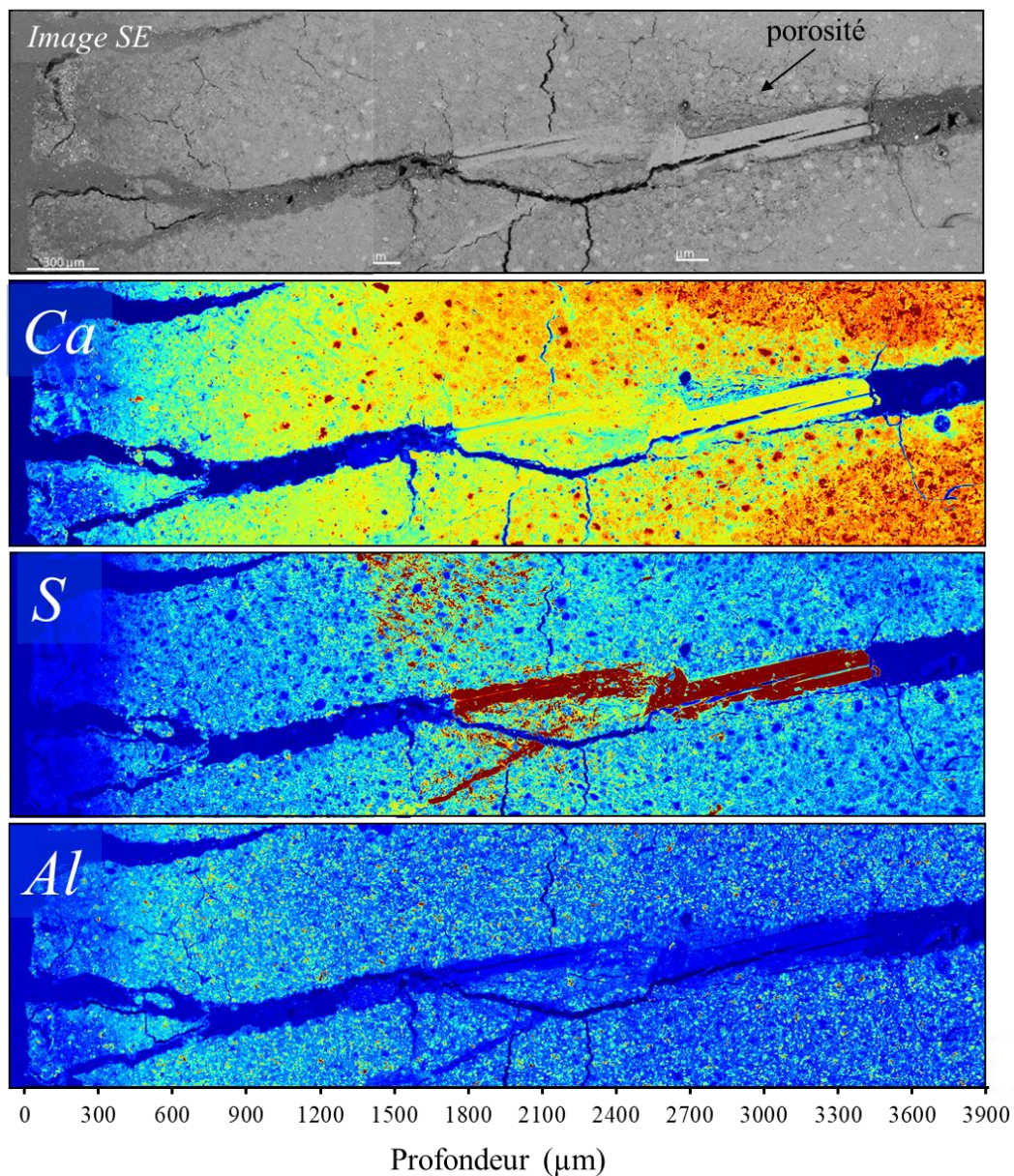


Figure 5-4 : Cartes élémentaires du Ca, S, Al et image MEB-EDS d'une pâte de ciment riche en C_3A pré-fissurée et dégradée durant 4 mois dans une solution de Na_2SO_4 . Un minéral riche en S et Ca est détecté dans la pré-fissure.

I.2.2. Identification des phases

La composition et la localisation des phases identifiées à l'aide du script décrits dans le Chapitre 2I.3.1 sont données dans la Figure 5-5.

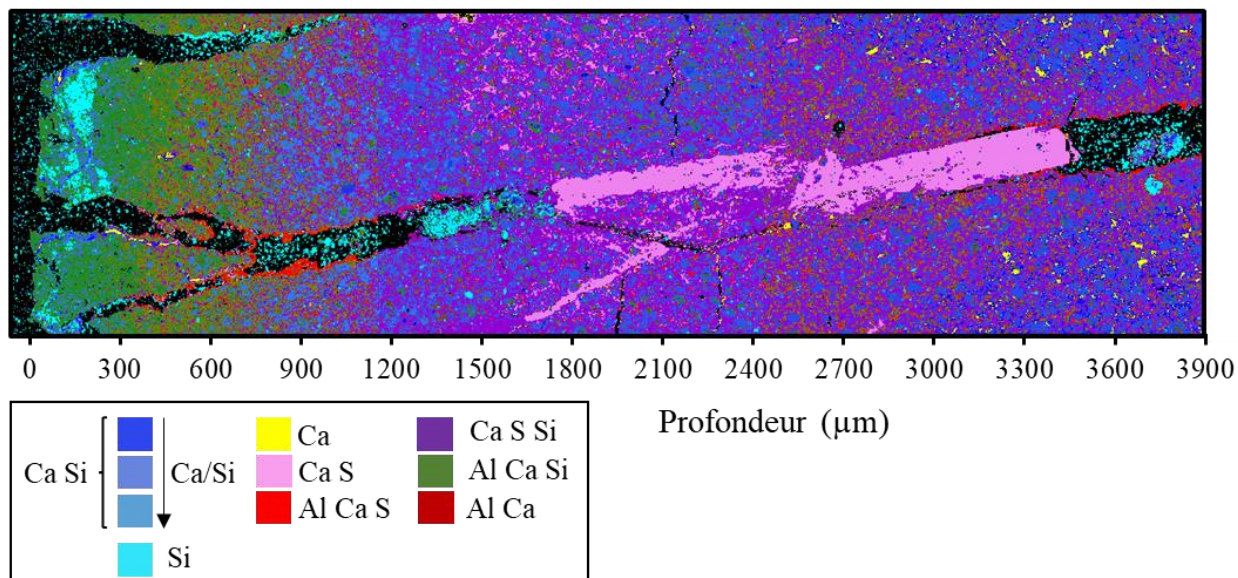


Figure 5-5 : Identification à partir des spectres EDS des phases contenues dans la pâte de ciment riche en C_3A dégradée durant 4 mois.

Il est possible de regrouper les pixels issus de l'analyse EDS en "phases" à partir de leur composition chimique. Dans cette reconnaissance de phase, seul le calcium, le silicium, l'aluminium et le soufre sont considérés, les autres éléments chimiques sont négligés. Ainsi les pixels appartenant à la phase « Ca-Si » ne contiennent dans le spectre EDS que du calcium et du silicium. Cette phase est la phase majoritaire pouvant être associée aux C-S-H. Plusieurs nuances de bleu sont utilisées selon le ratio d'intensité Ca/Si de cette phase pour suivre le degré de décalcification de cette phase. La phase en cyan composée uniquement de Si est située au niveau de la surface exposée, et peut correspondre à un gel de silice amorphe se formant suite à la décalcification des C-S-H. Cette même phase est également retrouvée sporadiquement dans la pré-fissure, provenant probablement du matériau et pénétrant dans la fissure lors du polissage de l'échantillon. La phase en jaune ne contient que du Ca et correspondrait aux cristaux de portlandite supérieurs à la taille du pixel ($3\mu\text{m}$), situés vers le cœur sain de l'échantillon, dans la zone non décalcifiée. En ce qui concerne les phases sulfatées, celle en rose retrouvée massivement dans la fissure et ne comprenant que du Ca et du S serait du gypse, tandis que l'ettringite, possédant également de l'Al, serait décrite par la phase rouge, retrouvée principalement au niveau des lèvres de la pré-fissure.

Enfin, les phases « Ca S Si » et « Al Ca Si » sont des phases « hydrides » qui ont pour origine le fait que plusieurs minéraux peuvent être présents dans un même pixel ce qui conduit à un spectre EDS rassemblant les signaux de l'ensemble de ces minéraux. A titre d'exemple, la phase « Ca S Si » pourrait être un mélange des phases C-S-H et du gypse.

Bien que cette analyse de phases puisse fournir une idée générale de la nature et de la répartition des hydrates en présence, les résultats présentent néanmoins des incertitudes. En effet, dans certains pixels, l'intensité de certains éléments peut être assez faible et être négligée lors du post-traitement ; l'inverse peut également se produire, l'intensité d'un élément peut être prise en compte alors qu'il s'agit du bruit de fond. Par exemple, la phase « Al Ca Si » qui est localisée majoritairement vers la surface d'attaque, se trouve dans une zone où la quantité de Ca est très

faible, voire nulle (Figure 5-4). Par conséquent, le signal du Ca identifié dans la phase pourrait être du bruit, et la phase verte serait uniquement un gel de silice amorphe alumineux.

La question se pose en particulier pour l'ettringite, qui est détectée de manière massive au niveau des lèvres de la fissure mais très peu dans la matrice. La phase « Al Ca » (en rouge carmin) pourrait avoir été identifiée à partir des spectres de l'ettringite dans lequel le signal du S a été négligé. Pour la même raison, le spectre de l'ettringite peut également être contenu dans les phases « Ca S Si », confirmant son mélange avec le gel de C-S-H et la nécessité de réaliser les acquisitions à une échelle plus petite pour permettre de détecter toute l'ettringite formée dans la zone dégradée.

I.2.3. Identification des minéraux sulfatés et morphologie de l'ettringite

Afin de lever l'incertitude sur la localisation de la formation d'ettringite, le spectre de l'ettringite donné en Figure 2-10 (chapitre 2) est employé pour identifier les pixels contenant ce minéral à partir des résultats MEB-EDS de cette zone. La même opération est effectuée pour le gypse (Figure 5-6).

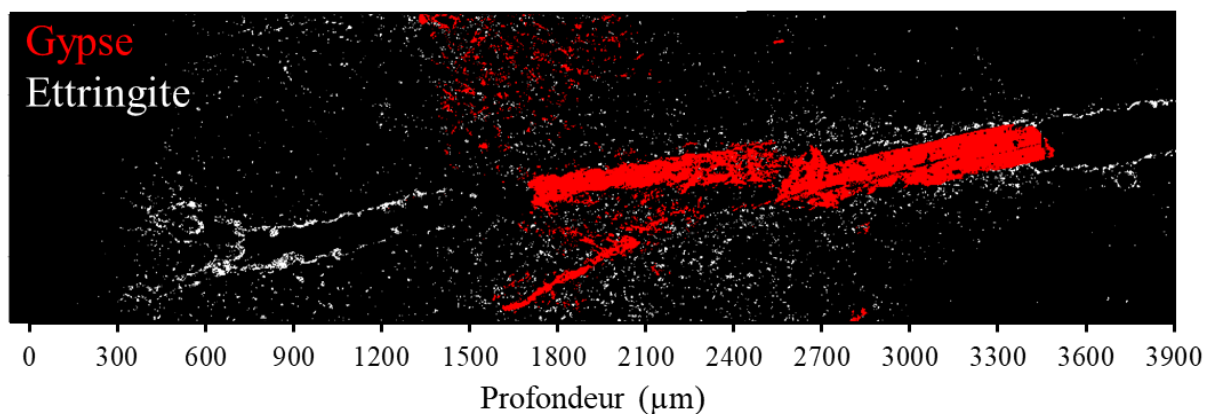


Figure 5-6 : Détection de l'ettringite et du gypse à l'aide de leurs spectres à partir des analyses MEB-EDS.

La formation massive d'ettringite au niveau des lèvres de la fissure et la précipitation de gypse dans la fissure sont bien confirmées. Ces résultats apportent de nouvelles informations quant à la formation d'ettringite secondaire. En effet, ce minéral est cette fois-ci bien identifié dans la matrice à partir de 300 µm jusqu'à 3400 µm de profondeur. L'intensité du signal du S est inexistante de 0 à 300 µm d'après la carte élémentaire du S (Figure 5-4) confirmant l'absence de cristaux d'ettringite supérieurs à 3µm dans cette zone. La carte élémentaire du Ca indique une profondeur de décalcification de 3400 µm (Figure 5-4), qui correspond à la profondeur maximale à laquelle l'ettringite est détectée (Figure 5-6). En outre, la formation de ce minéral semble se répartir dans toute la zone décalcifiée, mais n'est pas détectée au-delà de la zone considérée comme saine.

La formation des minéraux sulfatés dans la pré-fissure résulte de la réaction des ions SO_4^{2-} diffusant dans la fissure avec la phase solide de la surface de la fissure. La taille importante des cristaux de gypse formés suggérerait une concentration élevée en SO_4^{2-} dans la pré-fissure, favorisant la formation de ce minéral à partir du Ca^{2+} fourni par la décalcification de la matrice.

La quantité d'ettringite formée est limitée par la quantité d' Al^{3+} disponible, ce qui pourrait expliquer sa formation en plus petite portion dans la fissure par rapport au gypse.

En outre, la précipitation massive d'ettringite au niveau des lèvres de la fissure rappelle les résultats des essais en milieu confiné (chapitre 3) au cours desquels la formation massive d'ettringite a été détectée au niveau de la surface exposée, dans un milieu à pH élevé (12). La fissure étant fortement influencée par la chimie de la matrice, le pH de la solution contenue dans la fissure devrait ainsi être assez élevé également. Par conséquent, le milieu fissuré serait comparable à un milieu confiné, puisque leur chimie serait fortement influencée par celle de la matrice. De ce fait, le pH élevé dans ces deux milieux pourrait expliquer la forte détection d'ettringite constatée au niveau de la surface d'attaque de l'échantillon dégradé et au niveau des lèvres de la fissure, dont la précipitation est favorisée en milieu à pH élevé. Toutefois, il n'est pas possible de quantifier la formation d'ettringite et de vérifier sa plus grande quantité dans cette zone que dans le reste de la pâte de ciment.

Une autre hypothèse formulée quant à cette observation est liée à la morphologie de l'ettringite, supposant que de grands cristaux se forment au niveau de la surface dû à la forte porosité de cette zone. En effet, la morphologie de l'ettringite dépend de la place disponible pour sa précipitation (Yan et al., 2001; Tosun et Baradan, 2010). Afin de vérifier cette hypothèse, des analyses MEB ont été effectuées sur des fractures fraîches réalisées dans la matrice de l'échantillon, comparé avec celles effectuées au niveau des lèvres de la fissure (Figure 5-7).

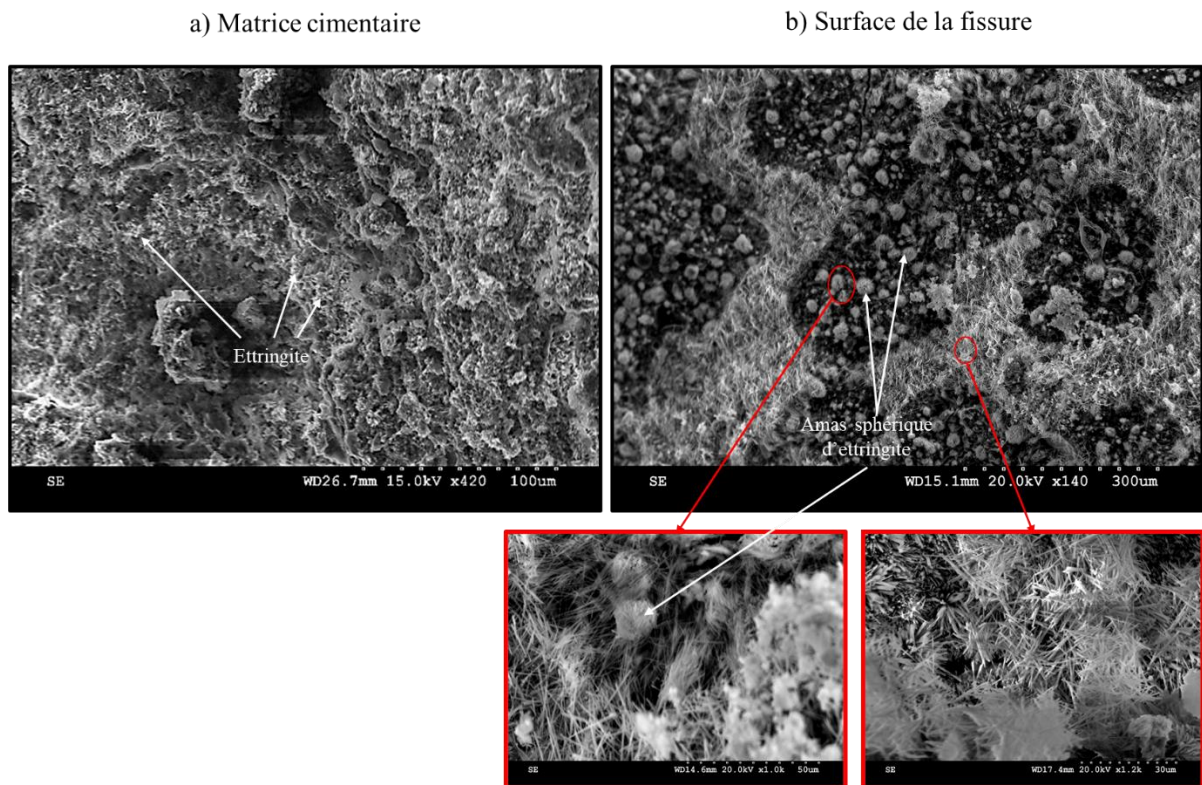


Figure 5-7 : Ettringite formée dans la zone dégradée de la pâte de ciment riche en C3A (a) et cristaux d'ettringite formés sur la surface de la fissure (b). Résultats des acquisitions MEB sur fractures fraîches.

L'ettringite formée à la surface de la fissure est très bien cristallisée ; les aiguilles sont très bien observables et mesurent de 10 à 30 μm de long (Figure 5-7b). Toutefois, l'ettringite dans la matrice est très peu visible, due à sa faible taille et semble confondue avec la matrice (Figure 5-7a). Sa forme est moins bien définie comparée à celle se développant dans la fissure, et mesure quelques μm au plus. Ces ettringites cristallines sont trop petites pour être détectées par le MEB utilisé car l'ettringite formée récemment dans la pâte durcie et enveloppée par le gel C-S-H pourrait ne pas avoir assez d'espace pour se développer librement (Gollop et Taylor, 1992; Yan et al., 2001). La détection de l'ettringite secondaire dans la zone décalcifiée (Figure 5-6) pourrait également être liée à la formation de grands cristaux dans une porosité qui est plus importante que dans le reste de la matrice, en raison de la forte décalcification de cette zone.

Une précipitation d'ettringite en forme d'amas sphériques au niveau des lèvres de la fissure est constatée (Figure 5-7a). Cette morphologie particulière a également été observée dans les travaux de Tosun et Baradan (2010), au cours desquels ils ont étudié l'influence du lieu de formation et de la morphologie de l'ettringite sur l'expansion à partir des images d'électrons secondaires des surfaces fissurées de mortiers par analyse MEB. Ils constatent deux morphologies différentes de l'ettringite secondaire, une première, bien cristallisée et détectable, en « boule ». Elle se forme essentiellement dans des pores de grande taille, correspondant à des vides d'air. Le diamètre de l'ettringite en boule la plus grande et la plus mature observée est d'environ de 5 à 10 μm . Ils qualifient la seconde forme de « massive », correspondant à un état peu cristallisé et de taille inférieure à la première forme, se formant dans la petite porosité de la pâte de ciment. Ils expliquent qu'initialement, la formation d'ettringite commence par la formation de l'ettringite en « boule », indépendamment du lieu de formation. Ces ettringites sphériques gardent leur stabilité lorsqu'elles sont formées dans les grands pores et ne provoquent pas d'expansion jusqu'à ce qu'elles saturerent le pore. Ils observent ensuite la conversion de l'ettringite en « boule » en type massif dans des espaces étroits (en particulier des microfissures induites par le retrait) en raison du manque de place disponible. La formation d'ettringite massive a été jugée responsable de l'expansion qui a eu lieu dans les mortiers. De ce fait, ils mettent en évidence que la morphologie de l'ettringite est un facteur important pouvant influencer son effet expansif, rejoignant les conclusions effectuées par Yan et al. (2001), stipulant que la plus grande expansion n'a lieu qu'avec la formation ultérieure d'une ettringite microcristalline abondante dans la pâte dense durcie dans des conditions saturées en eau.

Ainsi, d'après ces travaux, l'ettringite bien cristallisée se formant au niveau des lèvres de la fissure ne pourrait avoir un effet expansif qu'au moment où elles rempliraient entièrement la fissure, n'ayant plus de place pour précipiter et se convertissant en ettringite massive et expansive.

I.3. Propagation de la fissure et dégradation macroscopique de la pâte de ciment riche en C_3A

L'évolution des échantillons pré-fissurés est analysée à l'échelle macroscopique, fournissant des pistes d'explication de l'expansion macroscopique de l'échantillon observé après 6 mois de dégradation.

I.3.1. Propagation de la fissuration

La pâte de ciment riche en C_3A est caractérisée par microtomographie aux rayons X avant et après 4 mois d'immersion dans la solution de Na_2SO_4 . Les acquisitions ont été effectuées directement après le prélèvement de la pâte de ciment, évitant la survenue d'artefact dû à la préparation de l'échantillon. La Figure 5-8 présente les résultats de ces analyses.

L'échantillon sain présente deux fissures traversantes et parallèles entre elles. La distance entre ces deux fissures est d'environ 2 cm. Elles présentent une ouverture de l'ordre d'une centaine de μm . Ces deux pré-fissures sont également visibles dans l'échantillon après la dégradation. Toutefois, une nouvelle fissure est observable au niveau de l'une d'elles, rejoignant la pré-fissure en son centre à partir des bords de l'échantillon. Un élargissement de la seconde pré-fissure semble être constaté après la dégradation par comparaison avec son état sain, bien que difficilement perceptible à cette résolution. Enfin, la précipitation de minéraux au sein de la fissure est également mise en évidence dans la vue 3D de l'échantillon ; la fissure est remplie sur environ 3 à 5 mm de profondeur (encadré vert Figure 5-8). Cette précipitation correspondrait très probablement à la formation de gypse au vu de la place occupée par ce minéral dans la fissure, révélé par les analyses MEB-EDS (Figure 5-2 et Figure 5-6). Ces analyses ont été effectuées avec une résolution d'environ 23 μm .

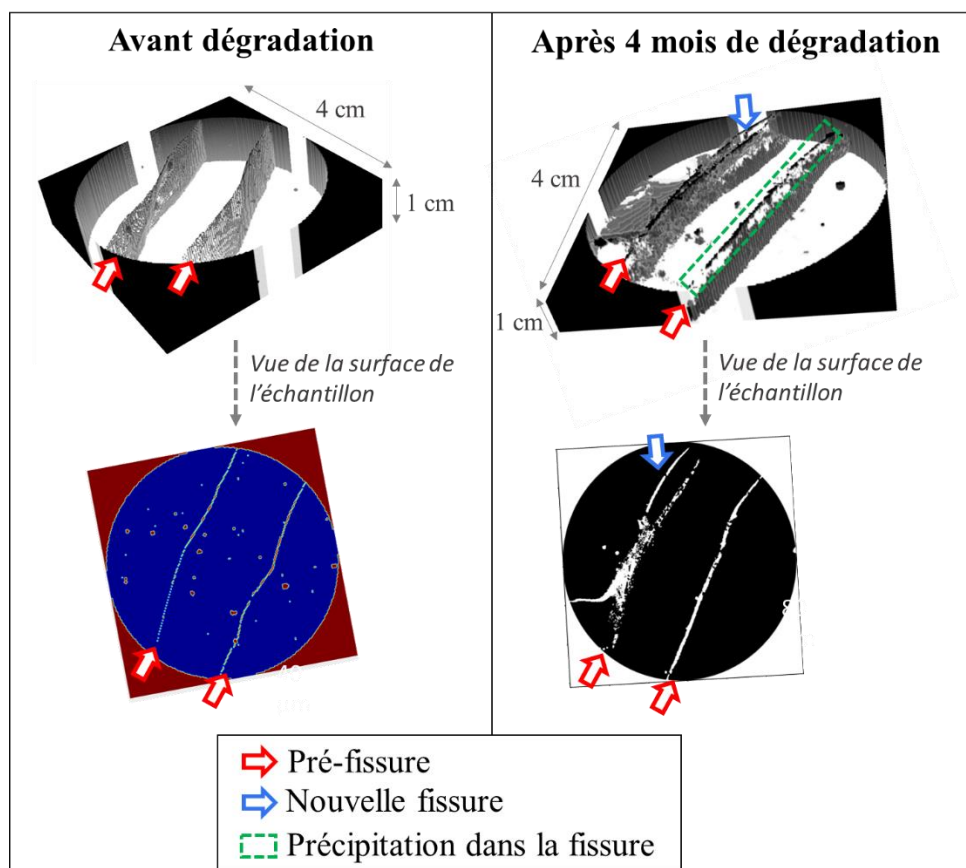


Figure 5-8 : Pâte de ciment riche en C_3A avant et après 4 mois de dégradation dans la solution de Na_2SO_4 analysée par microtomographie aux rayons X (résolution de 23 μm).

Afin de permettre une description plus précise de l'évolution de ces pré-fissures, une partie de l'échantillon initiale est extraite au niveau de la fissure et caractérisée par microtomographie ; la réduction de la taille de l'échantillon analysé combinée avec l'emploi d'un microtomographe

aux rayons X plus puissant a permis d'améliorer la résolution passant de 23 à 3 μm . De nouvelles fissures ont ainsi été détectées à proximité de la zone de pré-fissuration (Figure 5-9). Ces microfissures semblent se développer à partir de la pré-fissure de manière presque parallèle à celle-ci. Elles sont toutes liées les unes aux autres. Une microfissure bifurquant vers la partie externe de l'échantillon est également observée. Ce réseau de fissures s'étend sur environ 2 mm à partir de la pré-fissure.

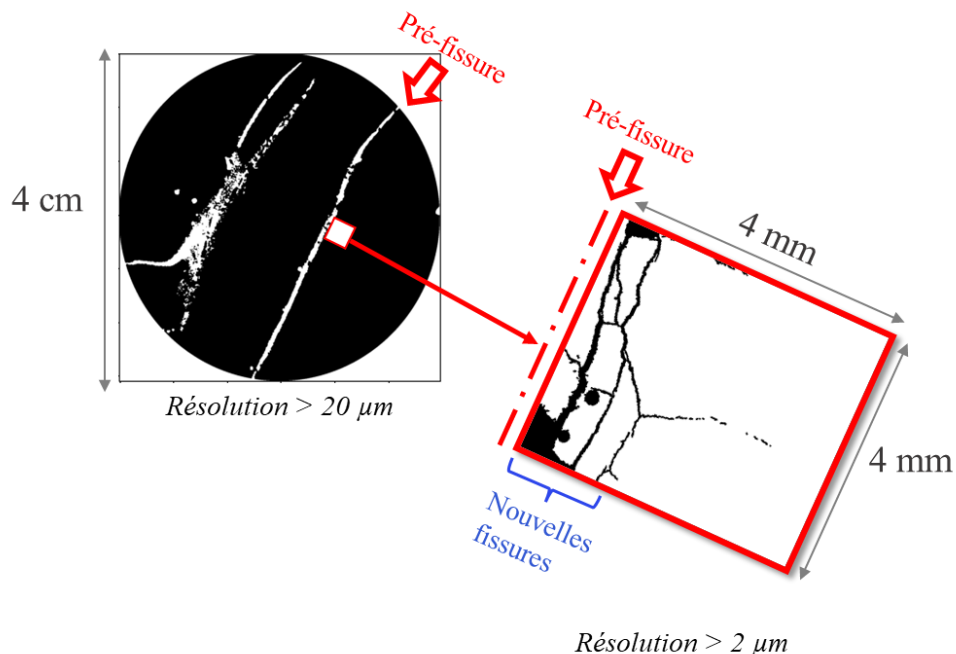


Figure 5-9 : Résultats des analyses par microtomographie aux rayons X effectuées sur une partie de la pâte de ciment riche en C_3A dégradée durant 4 mois. La zone dans laquelle le petit échantillon a été extrait est indiquée sur le scan de la pâte de ciment.

La Figure 5-10a présente le volume 3D de la partie de l'échantillon extraite à proximité de la pré-fissure, montrant le réseau de fissures évoluant également dans la profondeur de l'échantillon. La macroporosité extraite par analyse d'image (Figure 5-10b) met en évidence d'une part l'augmentation de la porosité au niveau de la surface exposée, causée par la décalcification du matériau comme montré par les analyses MEB-EDS (Figure 5-2), et d'autre part, l'augmentation de la porosité au niveau du réseau de fissures. Cette dernière observation révèle clairement la propagation de la dégradation chimique causée par la fissuration ; l'apparition de ces nouvelles fissures a favorisé la diffusion ionique au sein du matériau, entraînant la propagation de la décalcification et l'augmentation de la porosité. En effet, par comparaison avec la partie non fissurée, dans laquelle la profondeur de la zone très poreuse atteint environ 1 mm, l'augmentation de la porosité se poursuit dans la profondeur de l'échantillon sur au moins 2 mm (l'échantillon n'a pas été analysé sur toute son épaisseur).

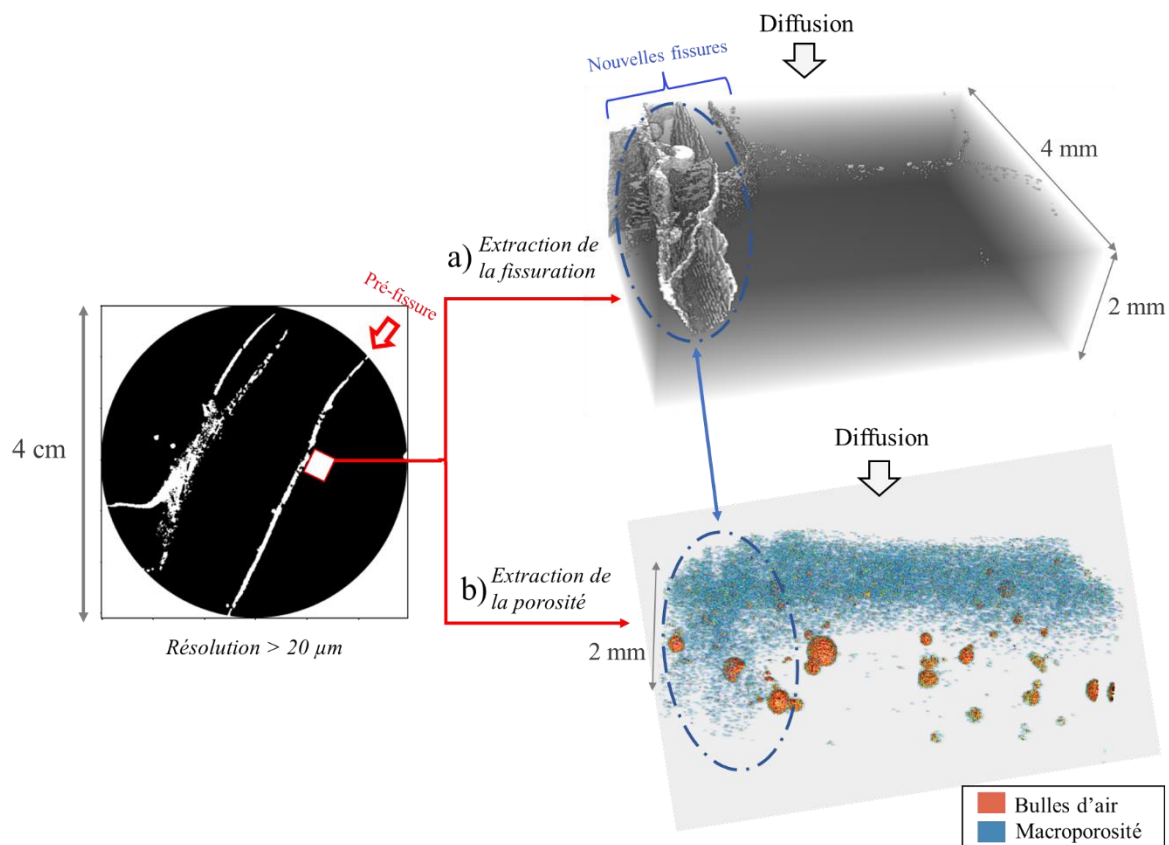


Figure 5-10 : Volume 3D de la partie de l'échantillon située à proximité de la pré-fissure, après extraction de la fissuration (a) et de la porosité (b) par analyse d'image.

1.3.2. Expansion macroscopique de la pâte de ciment

Après 6 mois d'exposition aux sulfates, la pâte de ciment riche en C_3A présente une forte expansion au niveau des zones de fissuration (Figure 5-11). Cette expansion est suffisamment importante pour rompre la partie constituée uniquement de résine. A l'endroit où étaient localisées initialement les pré-fissures ayant une ouverture de l'ordre de la centaine de μm , une bande vide de 2 à 5 mm est visible sur l'image 3D de l'échantillon analysé par microtomographie, traduisant l'ouverture considérable des pré-fissures. La zone la plus altérée est située entre les deux pré-fissures, dans laquelle une desquamation importante de l'éprouvette a lieu. Les deux fissures principales sont reliées par des fissures plus petites au centre de l'échantillon. Des fissures sont également visibles sur le bord externe de la pâte de ciment.

Ainsi, tel qu'observé après 4 mois d'exposition aux sulfates (Figure 5-8), les zones les plus dégradées de la pâte de ciment sont localisées au niveau des pré-fissures. Nous pouvons supposer que le réseau de nouvelles fissures observées à proximité de la pré-fissure après 4 mois s'est développé autour de celle-ci et a conduit à son extension observée après 6 mois. L'origine de la création de ces nouvelles fissures demeure néanmoins incertaine. La fissuration RSE mise en évidence à partir des analyses MEB-EDS de l'échantillon après 4 mois de dégradation (Figure 5-2) pourrait en être la cause. En effet, ces fissures, observées à l'interface entre la zone saine et la zone décalcifiée, à proximité du front de gypse et traduisant le gonflement du matériau dans la zone dégradée, suivent les fronts de dégradation chimique qui sont accélérés au niveau de la pré-fissure et finissent par rejoindre la fissure initiale. De ce fait,

l'avancée de cette dégradation au cours du temps peut avoir conduit à un élargissement continu de la pré-fissure par ce processus.

En outre, la propagation du front de décalcification conduit à une zone de forte porosité à proximité de la pré-fissure (Figure 5-10b), favorisant les processus de diffusion dans cette zone, amplifiant la décalcification et la précipitation d'ettringite et de gypse durant la dégradation. L'ensemble de ces phénomènes peuvent être responsables de la microfissuration développée autour de la pré-fissure. De plus, la précipitation des minéraux dans la fissure peut également avoir contribué à la propagation de la fissuration. Toutefois, ces hypothèses ne peuvent être confirmées uniquement à partir de ces observations.

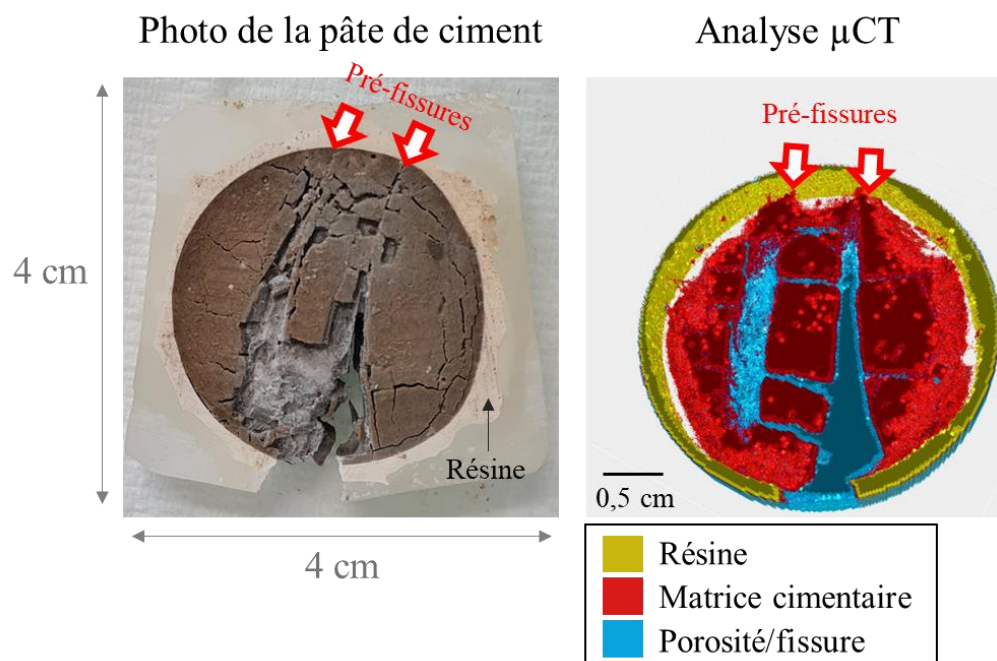


Figure 5-11 : Photo de la pâte de ciment dégradée durant 6 mois et reconstruction 3D de l'échantillon après sa caractérisation par microtomographie aux rayons X.

I.4. Dégradation de la pâte de ciment pauvre en C₃A pré-fissurée

I.4.1. Avancée des fronts de dégradation chimique

La Figure 5-12 montre les résultats de la caractérisation par MEB-EDS des pâtes de ciment pauvres en C₃A dégradées durant 15 jours, 2 mois et 6 mois dans la solution de sulfate. La pré-fissure est visible sur les cartes élémentaires du Ca et du S. L'ouverture de fissure est d'environ 150 μm dans l'échantillon à 15 jours et 200 μm pour celui à 2 mois. L'ouverture de fissure observée pour l'échantillon dégradé durant 6 mois est moins homogène, et évolue entre environ 100 μm au niveau de la surface à environ 200 μm au niveau du cœur sain. Les fronts de décalcification et de précipitation de gypse sont visibles sur les cartes élémentaires du Ca et du S. La profondeur de décalcification à 15 jours est de 500 μm correspondant à la profondeur mesurée dans la zone non pré-fissurée de l'échantillon (chapitre 4). La même observation est effectuée pour les échantillons à 4 mois et 6 mois : des valeurs similaires des profondeur du front de décalcification (1500 μm et 3000 μm respectivement) et du front de gypse (1200 et

2100 μm respectivement) sont retrouvées dans les zones pré-fissurées et non pré-fissurées (chapitre 4). En outre, les fronts de dégradation chimique ne suivent pas la pré-fissure, tel qu'il a été observé pour les pâtes de ciment riches en C_3A (Figure 5-1, Figure 5-2, Figure 5-3).

Pourtant, l'ouverture de fissure est suffisamment importante pour permettre une diffusion accélérée au sein de celle-ci, d'ailleurs l'ouverture de fissure dans les échantillons riches en C_3A est similaire à celle des pauvres en C_3A . Les fissures ne semblent pas non plus colmatées, pas de formation de minéraux particulière n'est constatée dans celle-ci. Une explication possible serait que la fissure présente un état de saturation faible, empêchant la diffusion ionique au sein de celle-ci. Cependant, le même protocole expérimental a été utilisé pour fissurer les pâtes de ciment, qui étaient entièrement immergées dans la solution de sulfate de sodium. En outre, une précipitation de gypse dans la fissure est constatée pour l'échantillon à 6 mois (Figure 5-12), de 2700 à 3300 μm , qui n'aurait pas eu lieu sans saturation de la fissure.

Ainsi, une autre hypothèse plus probable serait qu'une quantité plus importante de gypse se soit formée dans la fissure dû à la faible teneur en C_3A du matériau. Cette précipitation de gypse au sein de la pré-fissure aurait pour effet de colmater la fissure et augmenterait avec le temps, en suivant la bande de gypse dans la matrice dont l'épaisseur augmente au fur et à mesure de l'avancée de la réaction. Ces cristaux de gypse formés au sein de la fissure pourraient avoir été retirés lors du polissage de l'échantillon, ce qui expliquerait le fait qu'ils ne soient plus visibles sur les analyses MEB-EDS. La vérification de la cartographie du carbone permettrait de confirmer cette hypothèse en déterminant si la fissure n'est que partiellement imprégnée de résine ; cependant, cette analyse montre que la résine est bien présente dans la fissure ce qui invalide l'hypothèse des cristaux de gypse qui disparaissent durant le polissage. Néanmoins, ils peuvent avoir disparu à un autre moment de la préparation. En effet, une petite quantité de gypse dans la fissure est néanmoins constatée dans les résultats des analyses de l'échantillon dégradé durant 6 mois (Figure 5-12).

La précipitation de gypse dans la fissure pourrait être comparée au phénomène d'autocicatrisation induit par la précipitation de cristaux de carbonate de calcium dans la fissure. Par ce processus, l'eau carbonatée s'écoule dans la fissure et le gradient de pH entre la solution interstitielle et l'eau de percolation conduit à la dissolution des hydrates de la matrice cimentaire, fournissant des ions Ca^{2+} à la solution diffusant dans la fissure. L'augmentation de la concentration en ions Ca^{2+} associée à un pH élevé et à une faible vitesse de l'eau à proximité des parois de la fissure favorise la précipitation de la calcite (Edvardsen, 1999; Ranaivomanana et al., 2013). Le colmatage de pré-fissure par précipitation de calcite a été mis en évidence au cours d'expériences menées par Ranaivomanana et al. (2013) ; ils démontrent également que ce colmatage dépend de l'épaisseur de la fissure, et au-dessus d'une certaine épaisseur, il y a précipitation de calcite uniquement en surface (sur les épontes) des fissures. Les analyses ont aussi indiqué que la source de calcium était apportée par la décalcification des zones directement adjacentes à la fissure, tel qu'il est observé pour le gypse dans le cadre de ces présentes expériences. Ainsi, ce processus est similaire à celui conduisant à la formation de gypse dans la fissure, à la différence que la solution externe doit être chargée en SO_4^{2-} (et non en CO_3^{2-}) pour permettre sa précipitation. Ce phénomène de colmatage ne surviendrait que dans le cas des pâtes de ciment pauvre en C_3A , dans lesquelles davantage de gypse se forme dès les premiers instants de la réaction comparés aux pâtes de ciment riche en C_3A , limitant ainsi l'impact de la pré-fissure durant toute la durée de l'essai.

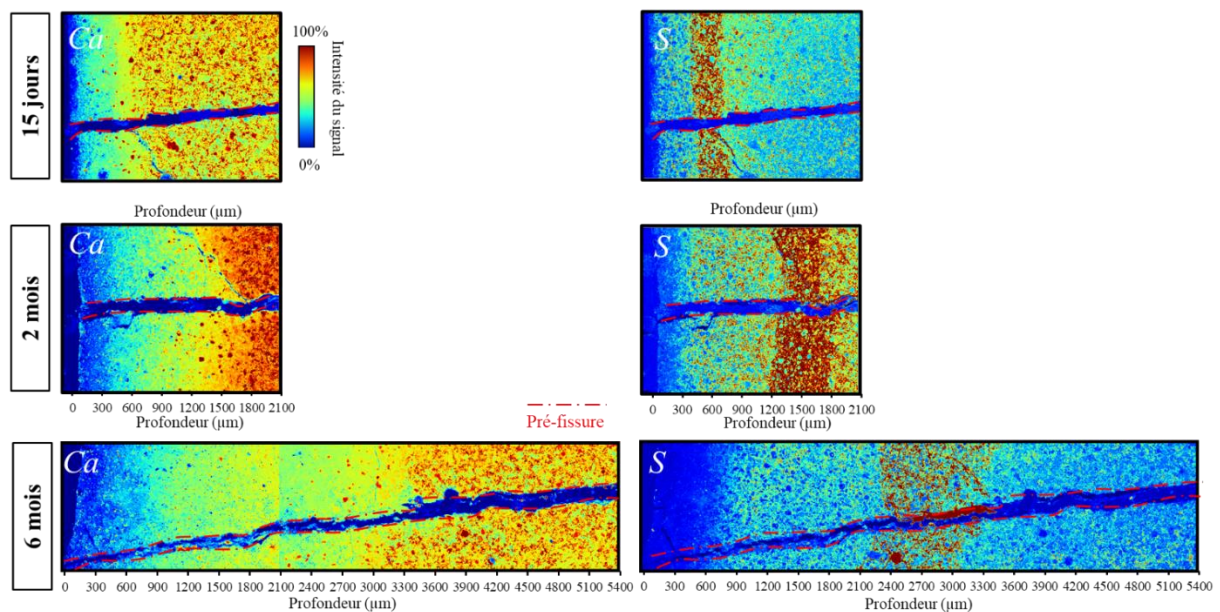


Figure 5-12 : Cartes élémentaires du Ca^{2+} et S issues des analyses MEB-EDS de la zone pré-fissurée des pâtes de ciment pauvre en C_3A dégradées durant 15 jours, 2 mois et 6 mois.

I.4.2. Dégradation macroscopique

Cette absence de l'influence de la pré-fissure sur la dégradation est également observée sur la section polie des pâtes de ciment pauvres en C_3A (Figure 5-13b). La pré-fissure est visible au centre de la section polie. Les fronts de dégradation prennent la forme d'une bande rectiligne plus claire que dans le reste de l'échantillon et semblent progresser depuis la surface d'attaque sans être impactés par la fissure initiale. Les photos des échantillons mettent également en évidence la pré-fissure en leur centre (Figure 5-13a). Seul l'échantillon dégradé durant 8 mois présente des signes d'expansion ; comme dans le cas de la pâte de ciment riche en C_3A après 6 mois (Figure 5-11). L'expansion de l'échantillon conduit à la rupture de la résine enrobant le matériau. L'échantillon présente également de nombreuses fissures en surface, liées à sa desquamation. Des fissures fines en périphérie de l'échantillon sont constatées après 6 mois et 8 mois de dégradation. Ces fissures témoignent du gonflement macroscopique de l'échantillon au cours de la RSE qui entraîne leur apparition en premier lieu à la périphérie de l'échantillon dû à un effet structure, tel qu'il a été observé pour les échantillons riches en C_3A dégradés en milieu confiné (Figure 3-10).

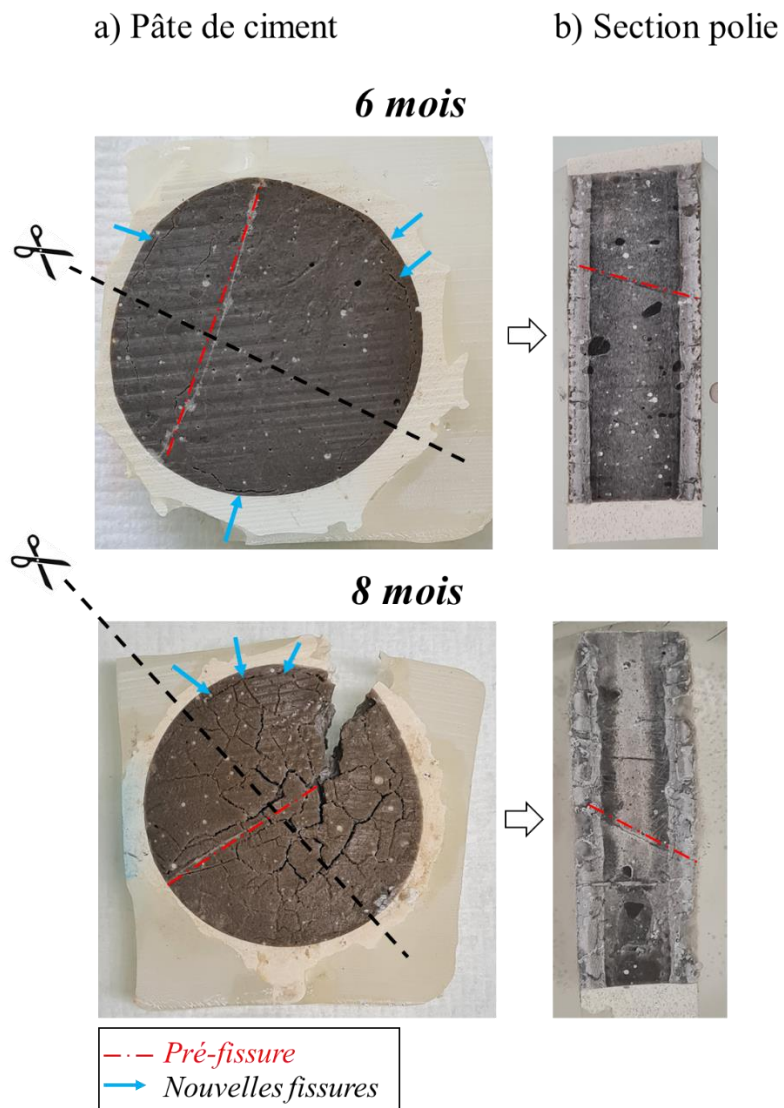


Figure 5-13 : Pâtes de ciment pauvres en C_3A pré-fissurées dégradées durant 6 et 8 mois (a) et sections polies des échantillons obtenues après une découpe dans leurs épaisseurs (b).

I.5. Bilan

La caractérisation des **pâtes de ciment riches en C₃A** après 15 jours, 4 mois et 6 mois de dégradation a mis en lumière l'impact de la pré-fissure sur la dégradation :

- **Chimique**

Les profondeurs de décalcification et de précipitation d'ettringite secondaire augmentent au niveau de la zone pré-fissurée ; un élargissement de la bande de gypse est également constaté au niveau de la pré-fissure, qui progresse plus rapidement vers le cœur de l'échantillon. Ces phénomènes témoignent de l'effet accélérateur de la fissure sur la diffusion ionique qui génère une avancée plus rapide des fronts de dégradation chimique, et ainsi, de la zone macroporeuse. Une formation massive de gypse et d'ettringite bien cristallisée est constatée dans la pré-fissure après 4 mois de dégradation, traduisant la sursaturation en SO_4^{2-} du milieu fissuré. La morphologie des cristaux d'ettringite se formant au sein de la fissure témoignerait de sa nature non expansive à ce stade. L'impact de la précipitation du gypse dans la fissure initiale sur l'expansion du matériau est quant à lui non déterminé.

- **Mécanique**

Des fissures situées dans la zone de formation du gypse, similaires à celles observées dans la zone non-pré-fissurée sont mises en évidence. Ces fissures, qui sont la conséquence d'un gonflement local de l'échantillon, suivent les fronts de dégradation chimiques et ainsi, progressent plus rapidement à proximité de la pré-fissure et finissent par la rejoindre. De nombreuses fissures sont apparues dans la zone pré-fissurée ; bien que leur origine ne soit pas claire (décalcification ou précipitation minérale). Elles ont pour effet d'accélérer la propagation de la dégradation, puisque la porosité est plus importante localement. Les modules de Young mesurés dans cette zone sont généralement inférieurs à 5 GPa. Enfin, la dégradation macroscopique se traduit par l'apparition de nouvelles fissures à partir de la pré-fissure principale dans un premier temps, et un élargissement de l'ouverture de celle-ci dans un second temps, suivi d'une expansion suffisamment importante pour rompre la résine appliquée sur l'échantillon.

Enfin, la caractérisation des **pâtes de ciment pauvre en C₃A** pré-fissurées ne présente aucune influence de la pré-fissure sur la propagation des fronts de dégradation ; une formation accrue de gypse pourrait avoir lieu dans la fissure, favorisée par la faible teneur en C₃A du matériau, colmatant la fissure et empêchant la diffusion ionique.

II. Modélisation chemo-mécanique de la dégradation de l'échantillon pré-fissuré riche en C₃A

Dans un premier temps, le modèle de transport réactif mis en place dans le logiciel XPER est validé par comparaison avec le code de référence transport réactif HYTEC. Puis, la simulation 2D du transport réactif en milieu pré-fissuré réalisé sur XPER est comparée avec les résultats expérimentaux. Enfin, des simulations chemo-mécanique sont effectuées avec XPER en milieu pré-fissuré et non pré-fissuré.

II.1. Mise en place et validation du modèle de transport réactif dans XPER

L'objectif est de valider les modèles simplifiés de réactions aqueuses et de précipitation mis en place avec XPER par comparaison avec le logiciel de référence HYTEC, qui a été utilisé pour décrire finement la dégradation chimique des pâtes de ciment soumises à une RSE. La simplification est effectuée sur XPER afin de réduire les coûts de calculs d'une simulation chemo-mécanique. Le modèle de transport réactif sur HYTEC étant plus fin, les paramètres sont choisis de manière à correspondre au mieux à la physique visée à partir des résultats obtenus par HYTEC.

II.1.1. Détermination de la configuration initiale sur HYTEC

L'objectif est de déterminer un cortège minéralogique initial proche de celui de la pâte de ciment riche en C₃A obtenu avec HYTEC et utilisé pour la simulation RSE en milieu ouvert. Par soucis de simplification, des hypothèses de modélisation sont effectuées afin de limiter le nombre de variables, et donc les temps de calculs, sans dégrader la représentativité de la dégradation.

Le point de départ est le modèle utilisé pour simuler la dégradation chimique en milieu ouvert. Il comprend les C-S-H1.6, la portlandite, l'ettringite (sans modification de la densité comme pour les calculs du chapitre 4) et le monocarboaluminate. La décalcification des C-S-H ne pouvant être pris en compte dans XPER, le système retenu comprend la portlandite, l'ettringite et le monocarboaluminate. Afin de simplifier le modèle et donc de limiter le nombre d'espèces primaires considérées la phase prise en compte est la katoïte, pour éviter les carbonates contenus dans le monocarboaluminate. Finalement, le système mis en place dans XPER est constitué de portlandite, d'ettringite et de katoïte.

La nature des hydrates et leur concentration initiale dans la pâte de ciment sont indiquées pour chaque cas dans le Tableau 5-1. La concentration initiale correspond à celle du système de référence (cas 1), déterminé au cours des calculs d'hydratation (Chapitre 3I.1.2). Les anhydres ne sont pas pris en compte dans les calculs.

Tableau 5-1 : Concentrations en mol/L de solution des phases hydrates considérées dans chaque cas dans une pâte de ciment riche en C₃A pour la simulation de la RSE.

| | C-S-H1.6 (mol/L) | Portlandite (mol/L) | AFm (mol/L) | Ettringite (mol/L) |
|--------------|------------------|---------------------|---------------------|--------------------|
| Cas 1 | 4,85 | 12,24 | 1,04 (monocarbo) | 0,46 |
| Cas 2 | × | 12,24 | 1,04 (monocarbo) | 0,46 |
| Cas 3 | × | 12,24 | 1,04 (katoïte) | 0,46 |

La simulation de la RSE est réalisée pour chaque hypothèse décrite précédemment. On considère un domaine rectangulaire de 0,5 cm de longueur et de 3 cm de hauteur correspondant à l'échantillon discrétisé avec 100 nœuds. Les conditions aux limites sont appliquées sur le bord gauche de l'échantillon, il s'agit d'une solution de Na₂SO₄ de concentration 30 mmol/L. Les calculs sont réalisés en porosité variable. Les valeurs de porosité et de coefficient de diffusion effectif sont de 0,34 et 8,4.10⁻¹² m²/s respectivement. Le coefficient d'Archie est de 3. La version 2017 de la base de données Thermoddem est employée (Blanc et al., 2012). Les espèces prises en compte au cours des différents calculs sont les C-S-H avec un ratio Ca/Si allant de 1,6 à 0,7, la portlandite, l'ettringite, le monocarboaluminate, le gypse, et la katoïte.

Les profils minéralogiques simulés après un mois de dégradation sulfatique pour chaque configuration sont présentés sur la Figure 5-14.

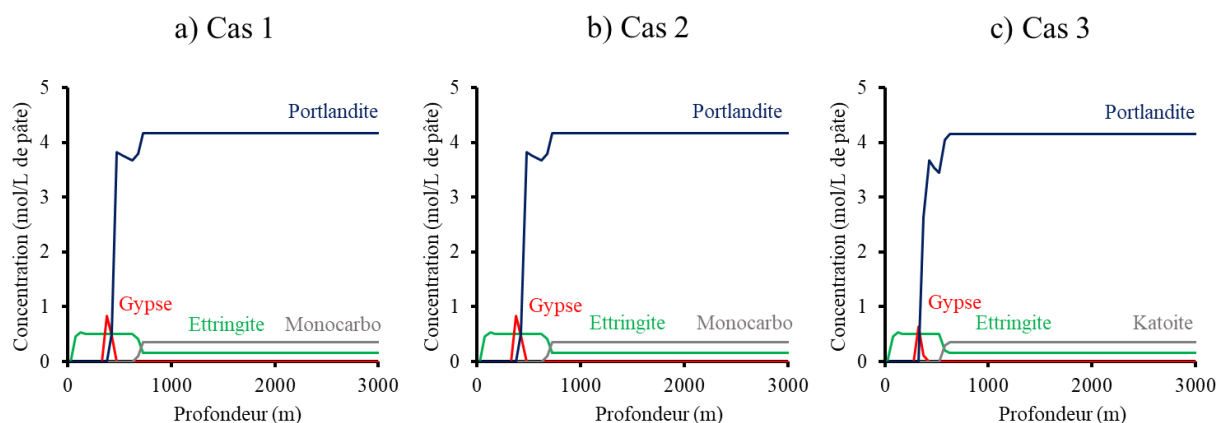


Figure 5-14 : Résultats des simulations HYTEC d'une pâte de ciment riche en C₃A soumise à une RSE, selon les hypothèses sur le cortège minéralogique initial.

Les résultats montrent des valeurs très similaires pour toutes les hypothèses sur le cortège minéralogique initial. Les légères différences observées concernent la précipitation de gypse, qui est un peu moins importante dans le cas 3 (Figure 5-14c). Cependant, les profondeurs des fronts de dégradation sont similaires quel que soit le système initial considéré. Ainsi, la configuration comprenant la katoïte et ne prenant pas en compte les C-S-H (cas 3) est choisie pour la suite des calculs, étant donné qu'il s'agit de celle limitant au maximum le nombre de variables et donc optimisant le temps calcul.

En outre, les calculs XPER sont réalisés en porosité fixe. De ce fait, le calcul présenté en Figure 5-14c est réalisé en porosité constante, et les résultats sont comparés avec ceux effectués en porosité variable (Figure 5-15).

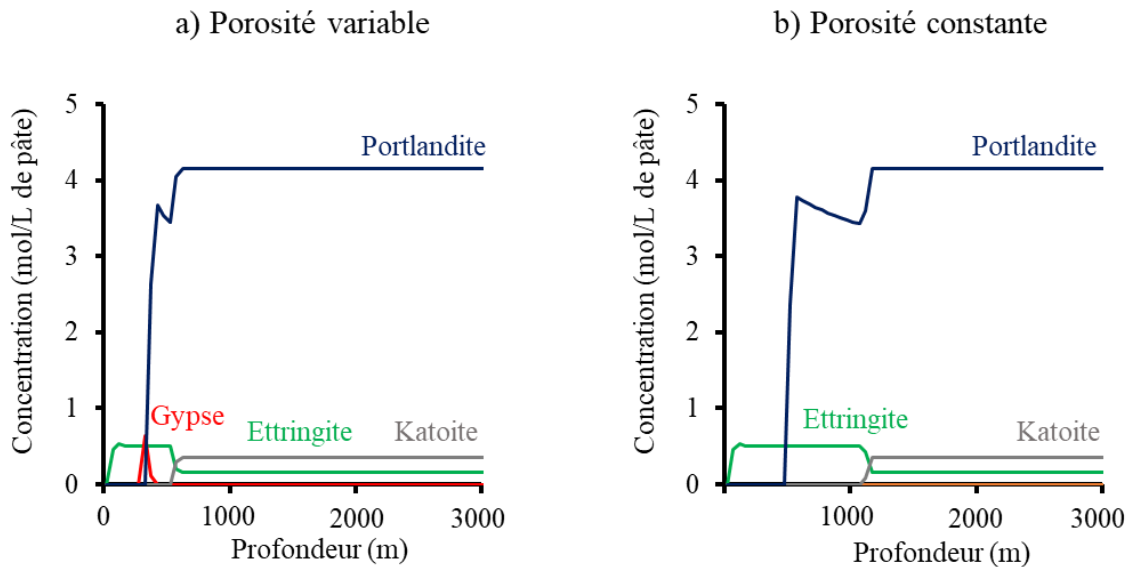


Figure 5-15 : Comparaison des simulations HYTEC de la RSE réalisées (a) en porosité variable et (b) porosité constante (b).

Les fronts de dégradation sont ralentis lorsque l'on prend en compte la porosité variable en raison de la précipitation d'ettringite qui réduit la porosité et par conséquent, le coefficient de diffusion (Figure 5-15a). Les conclusions sont similaires à celles de l'étude de sensibilité présentée en chapitre 4. En particulier, la non prise en compte de la rétroaction de la précipitation minérale sur la porosité ne permet pas la formation de gypse, qui avait lieu grâce au ralentissement de la diffusion des sulfates dans la pâte de ciment. Pour pallier ce problème, la constante de formation du gypse est légèrement modifiée et augmentée de 0,1 (log K de 4,7 au lieu de 4,6), afin d'éviter d'être à la limite de solubilité du gypse et de permettre sa précipitation.

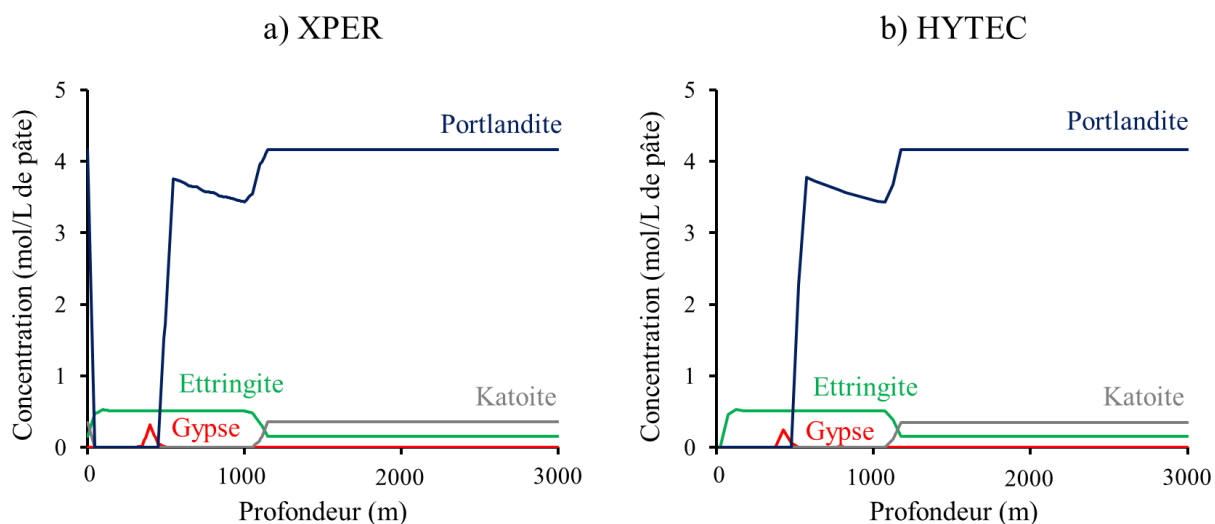
II.1.2. Validation des calculs de transport réactif sur XPER

A partir de l'ensemble des hypothèses formulées, des simulations de transport réactif sont réalisées avec XPER. Elles consistent en la simulation de la dégradation sulfatique d'une pâte de ciment riche en C_3A , constituée initialement de portlandite, d'ettringite et de katoïte (cas 3 du Tableau 5-1). A partir de la minéralogie sélectionnée, les espèces aqueuses majoritaires en solution ont été identifiées à partir des résultats HYTEC et sont listées dans le Tableau 5-2. La dissolution des C-S-H et la porosité variable ne sont pas prises en compte, la constante de formation du gypse est fixée à 4,7. La porosité initiale est de 0,34 et le coefficient de diffusion effectif initial est de $8,4 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$.

Tableau 5-2 : Concentrations des espèces aqueuses initiales considérées.

| Espèce aqueuse | Concentration (mol/L) |
|-------------------------------|-----------------------|
| Ca ²⁺ | 0,004 |
| OH ⁻ | 0,07 |
| SO ₄ ²⁻ | 6.10 ⁻⁵ |
| Al ³⁺ | 1,74.10 ⁻⁵ |
| Na ⁺ | 0,06 |
| NaSO ₄ | 1,25.10 ⁻⁵ |
| NaOH | 0,0005 |
| CaOH | 0,002 |

Le chargement chimique est appliqué sur la frontière gauche de l'éprouvette et est unidirectionnel. Les conditions aux limites sont des concentrations imposées de 60 mmol/L de Na⁺ et 30 mmol/L de SO₄²⁻. Le pH de la solution d'attaque est de 7. Les concentrations des autres composants sont imposées nulles. La Figure 5-16 présente les résultats des simulations XPER comparés aux résultats HYTEC.


Figure 5-16 : Résultats des calculs de transport réactif réalisés (a) avec XPER et (b) avec HYTEC.

Aucune différence majeure n'est constatée entre les résultats des calculs de transport réactif effectués avec HYTEC et XPER. Dans les deux cas, la dissolution de la katoïte vers 1100 μm entraîne la précipitation d'ettringite secondaire. La dissolution de la portlandite s'effectue en deux temps, la dissolution partielle a lieu au niveau du front de précipitation d'ettringite et la dissolution totale de la portlandite à 400 μm entraîne la formation de gypse, sous la forme d'une bande d'épaisseur 100 μm . Les quantités de gypse et d'ettringite formées sont similaires dans les deux cas.

Ce modèle de transport réactif sera donc utilisé par la suite pour les calculs avec XPER.

II.2. Transport réactif en milieu pré-fissuré

La modélisation repose sur les travaux de Socié et al. (2021a). La prise en compte d'un milieu pré-fissuré dans les simulations de transport réactif nécessite le passage en géométrie 2D. Les paramètres des calculs et les résultats sont présentés par la suite.

II.2.1. Paramètres

Une éprouvette de 0,5 cm d'épaisseur et de 3 cm de hauteur est considérée. La composition minéralogique initiale correspond au cas 3 du Tableau 5-1. La tessellation est effectuée à partir de mailles triangulaires de taille 0,01cm. La loi d'Idiart (Eq. 2-29 du chapitre 2, Idiart et al., 2011) est utilisée pour décrire la diffusion dans les fissures (transversale et longitudinale). Par hypothèse, le transport ionique dans la fissure est égal à celui dans l'eau. Les conditions aux limites sur le bord gauche de l'échantillon sont une solution de Na_2SO_4 de concentration 30 mmol/L. Le coefficient de diffusion effectif dans la pâte de ciment est de $8.10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$ avec un pas de temps de 1s.

II.2.2. Résultats

La Figure 5-17 compare les résultats de la caractérisation expérimentale de la zone pré-fissurée de la pâte de ciment dégradée durant 15 jours avec les résultats des simulations numériques réalisées avec XPER. La comparaison concerne les profils de la portlandite, de l'ettringite, du gypse, du pH et de la concentration de SO_4^{2-} et montrent un élargissement de l'attaque RSE au niveau de la fissure, respectant bien au premier ordre les tendances observées expérimentalement.

La profondeur de décalcification observée sur la carte élémentaire du Ca est d'environ 2100 μm dans la zone influencée par la pré-fissure. Cette décalcification est liée en grande partie à la dissolution de la portlandite. Les résultats des simulations montrent une dissolution s'effectuant en deux temps ; un premier front de dissolution partielle, puis un front de dissolution totale. Cette succession de fronts ne peut être distinguée à partir des résultats expérimentaux. Toutefois, la profondeur maximale de dissolution de la portlandite calculée est de 2100 μm et est en adéquation avec la profondeur de décalcification expérimentale.

Les profils du gypse et de l'ettringite calculés sont quant à eux comparés à la carte élémentaire du S (Figure 5-17). La zone très enrichie en S identifiée sur cette carte correspond à la précipitation de gypse et atteint une profondeur maximale de 900 μm ; la bande de gypse calculée suit la même tendance et présente un élargissement progressant jusqu'à 900 μm de profondeur. En outre, la quantité de gypse précipitant aux alentours de la pré-fissure est plus importante que dans le reste dans l'échantillon. Bien que la formation d'ettringite secondaire ne puisse être identifiée à partir des analyses expérimentales, les résultats numériques montrent que celle-ci a lieu dans toute la zone décalcifiée, suivant la pré-fissure au centre de l'échantillon. En outre, les profils du pH et de la concentration en SO_4^{2-} montrent que la chimie de la solution de la fissure est très rapidement régulée par la matrice cimentaire.

Cette forme en « V » des fronts de dégradation chimique est ainsi retrouvée dans les résultats des simulations numériques, et a également été simulée par Šavija et al. (2013) pour la diffusion d'ions chlorures le long d'une fissure de 370 μm générée dans un mortier. Le coefficient de diffusion dans cette fissure relativement importante était celui dans l'eau pure.

Les résultats des simulations numériques montrent la précipitation de gypse dans la fissure, suivant le front de formation de gypse dans la matrice. Le même phénomène avait été observé pour les échantillons riches en C_3A dégradés durant 4 mois (Figure 5-2 et Figure 5-6), dans lesquelles des cristaux massifs de gypse étaient détectés dans la fissure initiale, en suivant le front de précipitation de gypse dans la matrice. Il est probable que cela se soit également produit pour l'échantillon à 15 jours, sans que les cristaux soient assez grands pour permettre leur détection, ou qu'ils aient disparu lors du polissage de l'échantillon avant son analyse au MEB.

Ces résultats montrent ainsi l'importance d'une prise en compte correcte de la diffusion dans la fissure, qui permet d'être représentatif des phénomènes observés expérimentalement. Les travaux numériques de Miura et al. (2017), qui portent notamment sur l'influence de la rétroaction du transfert d'ions à travers la fissure sur sa propagation et la transformation de la phase solide, présentent la même conclusion. Ils suggèrent que les phénomènes de diffusion sont influencés par la fissure et peuvent se propager continuellement avec une condition d'équilibre entre l'ion sulfate dans la phase liquide de la pâte adjacente et la fissure. Ils montrent également que les SO_4^{2-} dans la fissure sont consommés par la croissance cristalline du gypse et de l'ettringite, tel qu'il a été observé expérimentalement (Figure 5-6). Par conséquent, ils supposent que le fait de ne pas considérer cette diffusion engendre un écart dans la transformation de la quantité de SO_3 en phase solide entre les résultats expérimentaux et les résultats numériques, comme mentionné par Lotenbach et al. (2010).

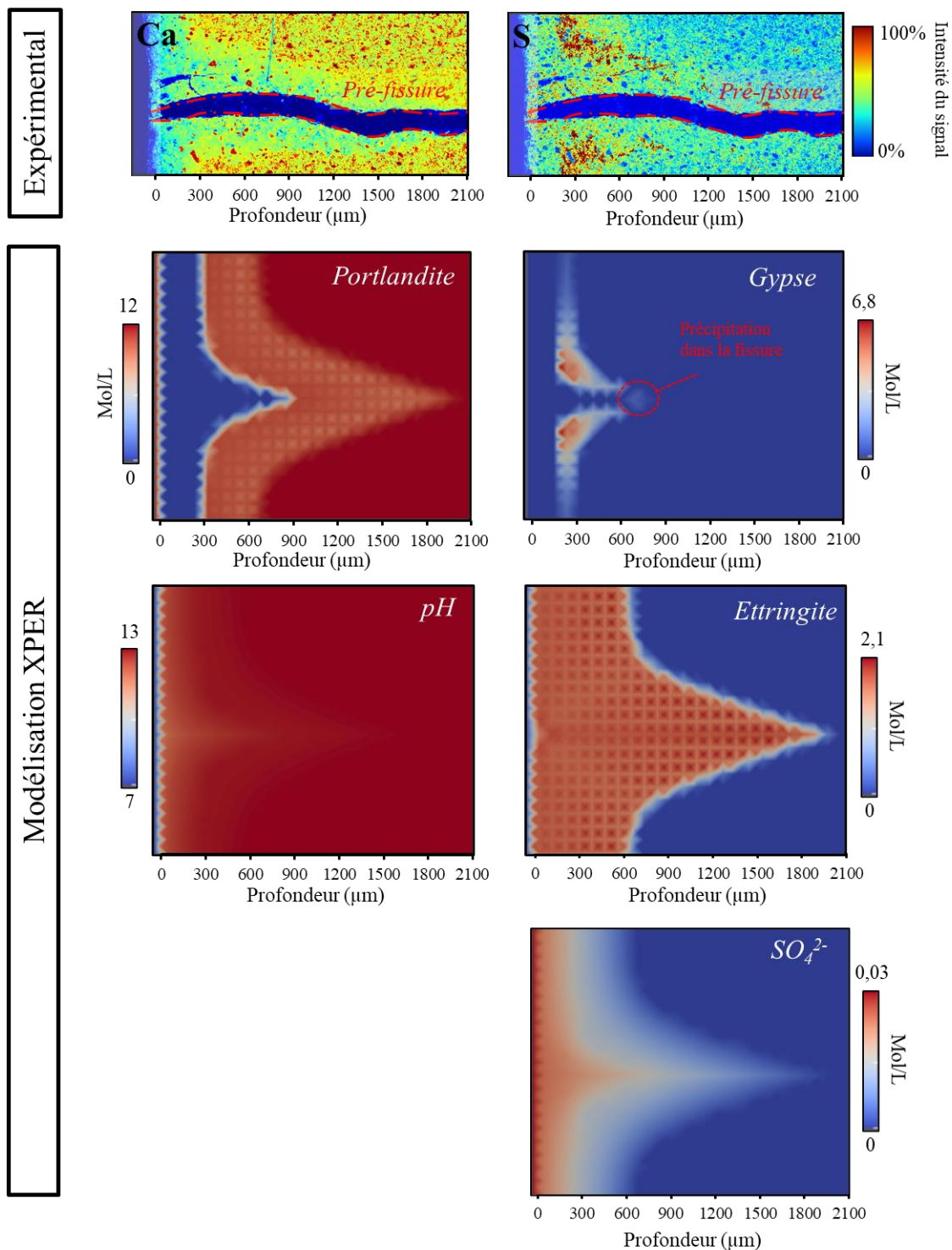


Figure 5-17 : Cartes élémentaires du Ca et du S de la zone pré-fissurée de la pâte de ciment riche en C₃A dégradée durant 15 jours et modélisation XPER de la propagation à 15 jours de la dissolution de la portlandite et de la précipitation de gypse et d'ettringite ; les concentrations sont exprimées en mole par litre de solution.

II.3. Simulations chemo-mécaniques couplées

Les simulations chemo-mécaniques couplées sont effectuées avec XPER, en prenant en compte la dégradation mécanique liée à la dégradation chimique, en milieu non pré-fissuré et pré-fissuré (Socié et al., 2022).

II.3.1. Objectifs et paramètres de la modélisation

Les simulations chemo-mécanique 2D sont réalisées avec XPER pour considérer l'impact de l'évolution de la minéralogie sur la dégradation mécanique d'une éprouvette rectangulaire de 3 cm de hauteur et de 1 cm d'épaisseur, subissant une RSE. Pour des raisons de symétrie, seule la demi-épaisseur de l'échantillon est modélisée. Les mailles sont triangulaires de taille 0,01 cm de côté. Le chargement chimique (solution de 30 mmol/L de Na₂SO₄) est appliqué sur le côté gauche du matériau et est unidirectionnel. Le pH de la solution d'attaque est de 7. Le cortège minéralogique correspond à la minéralogie déterminée en section II.1.2. Le coefficient de diffusion effectif dans la pâte de ciment est de 8.10^{-12} m²/s. Le pas de temps est de 1s.

Les simulations sont réalisées en milieu non pré-fissuré et en milieu pré-fissuré. Dans ce dernier cas, la loi d'Idiart (2011) est utilisée pour décrire la diffusion dans les fissures, en supposant que le transport ionique dans la fissure est similaire à celui dans l'eau. Ce modèle prend en compte l'impact de la pression exercée par le gypse et l'ettringite au sein des pores, qui dépend notamment de la fraction volumique d'ettringite, de gypse, du coefficient et du module de Biot (section II.3.2 du chapitre 2). Le coefficient de Biot, le module de Biot, le coefficient de Poisson et le module de Young sont présentés dans le Tableau 5-3. Le gonflement du matériau a lieu lorsque le volume occupé par les minéraux dépasse une valeur seuil de porosité. Cette valeur doit être ajustée en fonction des résultats expérimentaux. Les calculs sont effectués avec un modèle de comportement élastique sans activation des zones cohésives.

L'objectif de cette étude est d'améliorer la compréhension des processus mis en jeu lors de l'attaque sulfatique en limitant les paramètres du modèle. De ce fait, la viscosité qui aurait pour effet de relaxer localement les contraintes et de retarder le gonflement et la fissuration n'est pas prise en compte, étant donné que son impact est uniquement quantitatif et n'est pas essentiel pour les mécanismes étudiés dans un premier temps.

Tableau 5-3 : Estimation des paramètres mécaniques pour la simulation RSE.

| Mod. Young (GPa) | Coeff. Poisson (-) | Mod. De Biot (Pa) | Coeff. de Biot (-) | Porosité seuil (-) |
|---------------------|-----------------------|----------------------|-----------------------|-----------------------|
| 19.62 | 0.24 | 171e9 | 0.43 | 0.7 |

II.3.2. Dégradation chemo-mécanique d'une pâte de ciment non pré-fissurée

Les résultats de la simulation de la dégradation chimique et mécanique de la pâte de ciment riche en C₃A non pré-fissurée après 30 jours d'exposition aux sulfates sont données dans la Figure 5-18. Les deux surfaces exposées sont visibles de part et d'autre de l'échantillon, ainsi que les fronts de dégradation chimique progressant depuis la surface d'attaque jusqu'au cœur sain. L'évolution des contraintes mécaniques associées aux évolutions minéralogiques est également présentée.

Le front d'ettringite secondaire qui précipite à partir de la dissolution de la katoïte et d'une partie de la portlandite atteint une profondeur de 1600 µm. Le front de précipitation de gypse

prend la forme d'une bande qui se redissout et précipite en suivant le front de dissolution total de la portlandite. Après 30 jours de dégradation, elle mesure 250 μm d'épaisseur et atteint une profondeur de 500 μm . Une déformation de l'échantillon est constatée sur la partie haute due aux gonflements induits par l'ettringite et le gypse. Bien que cette déformation soit amplifiée d'un facteur 10 pour qu'elle puisse être visible, elle révèle une hétérogénéité de la déformation de la pâte de ciment lié au fait que la partie haute est libre de se déformer. Cette expansion plus importante est liée à un effet structure. Les contraintes de Von Mises donnent une bonne estimation de la contrainte de cisaillement maximale mais ne permettent pas de distinguer les contraintes de traction. Toutefois, elles représentent un critère simple et commode pour une première estimation de la zone de fissuration dans le cas où les mécanismes de fissuration n'ont pas été clairement identifiés. La contrainte est localisée dans la zone de précipitation d'ettringite et atteint sa valeur maximale au niveau de la bande de gypse. En effet, le volume de gypse formé combiné à celui d'ettringite conduit à la génération d'une pression locale d'autant plus importante dans cette zone, pouvant entraîner la fissuration du matériau. Ce résultat confirme l'hypothèse formulée à partir des observations expérimentales selon laquelle la fissuration de la pâte de ciment s'initie dans la zone de coexistence du gypse et de l'ettringite dû au gonflement généré par la précipitation minérale. La dissolution de la portlandite n'est pas complète dans cette zone, la porosité disponible est faible. Avec ces résultats, les fissures attendues seraient ainsi parallèles à la surface d'attaque, traduisant des déformations différentielles générées par le gonflement de la zone dégradée, tel qu'observé expérimentalement.

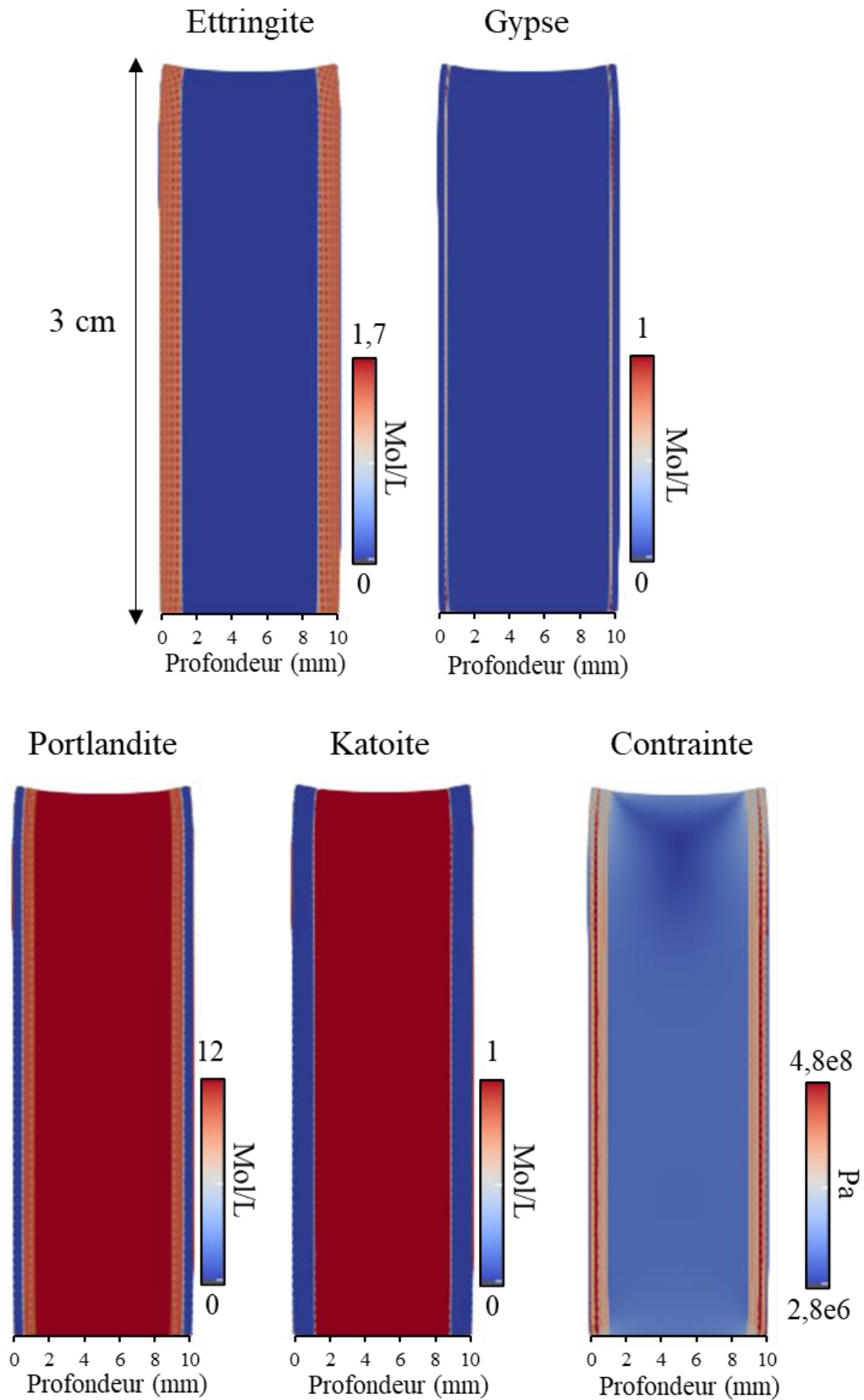


Figure 5-18 : Résultats de la simulation des dégradations chimique et mécanique d'une pâte de ciment riche en C_3A soumise à une attaque sulfatique durant 30 jours.

II.3.3. Dégradation chemo-mécanique d'une pâte de ciment pré-fissurée

La Figure 5-19 présente les résultats de la simulation de la dégradation d'une pâte de ciment riche en C_3A pré-fissuré exposé aux sulfates durant 96 jours et les analyses MEB-EDS d'une pâte de ciment riche en C_3A dégradée durant 120 jours. Les résultats des simulations numériques montrent un échantillon pré-fissuré en son centre et les deux surfaces exposées sont visibles. Les profils de l'ettringite, du gypse, de la portlandite et de la katoïte sont présentés, ainsi que l'évolution des contraintes de von Mises dans la zone dégradée. Une comparaison entre les profondeurs de dégradation calculées et mesurées peut être incertaine étant donné qu'il ne s'agit pas exactement de la même durée de dégradation (120 jours pour les essais expérimentaux et 96 jours pour les calculs). Toutefois, des tendances similaires peuvent être constatées concernant les profils calculés et expérimentaux de la portlandite et du gypse ; dans les deux cas, un élargissement du front de précipitation de gypse est à proximité de la pré-fissure est constaté, atteignant une profondeur maximale calculée et mesurée de $2000\ \mu\text{m}$ ($2\ \text{mm}$) et $2500\ \mu\text{m}$ respectivement. La profondeur du front de décalcification dans la zone loin de l'influence de la pré-fissure est de $2000\ \mu\text{m}$, correspondant à la profondeur calculée du front de dissolution partiel de la portlandite. Cependant, au niveau de la pré-fissure, le front de dissolution de la portlandite calculé migre plus en profondeur que celui observé expérimentalement.

Au niveau de la pré-fissure, de fortes concentrations de contraintes sont constatées de part et d'autre de l'échantillon, liées à la grande quantité de gypse formée dans ces zones. Cette formation plus importante de gypse au niveau de la pré-fissure est causée par la diffusion rapide des sulfates dans la fissure puis pénétrant dans la matrice. Ce phénomène observé sur la simulation est confirmé expérimentalement par l'analyse de la cartographie MEB-EDS du signal du soufre. Ainsi, l'augmentation du volume de gypse formé dans une région où l'ettringite occupe une partie de la porosité conduit à une augmentation locale de la contrainte. De ce fait, les fissures s'initieraient principalement dans cette zone, suivant la bande de gypse tel qu'il a été observé expérimentalement après 4 mois et 6 mois de dégradation (Figure 5-2 et Figure 5-3 respectivement).

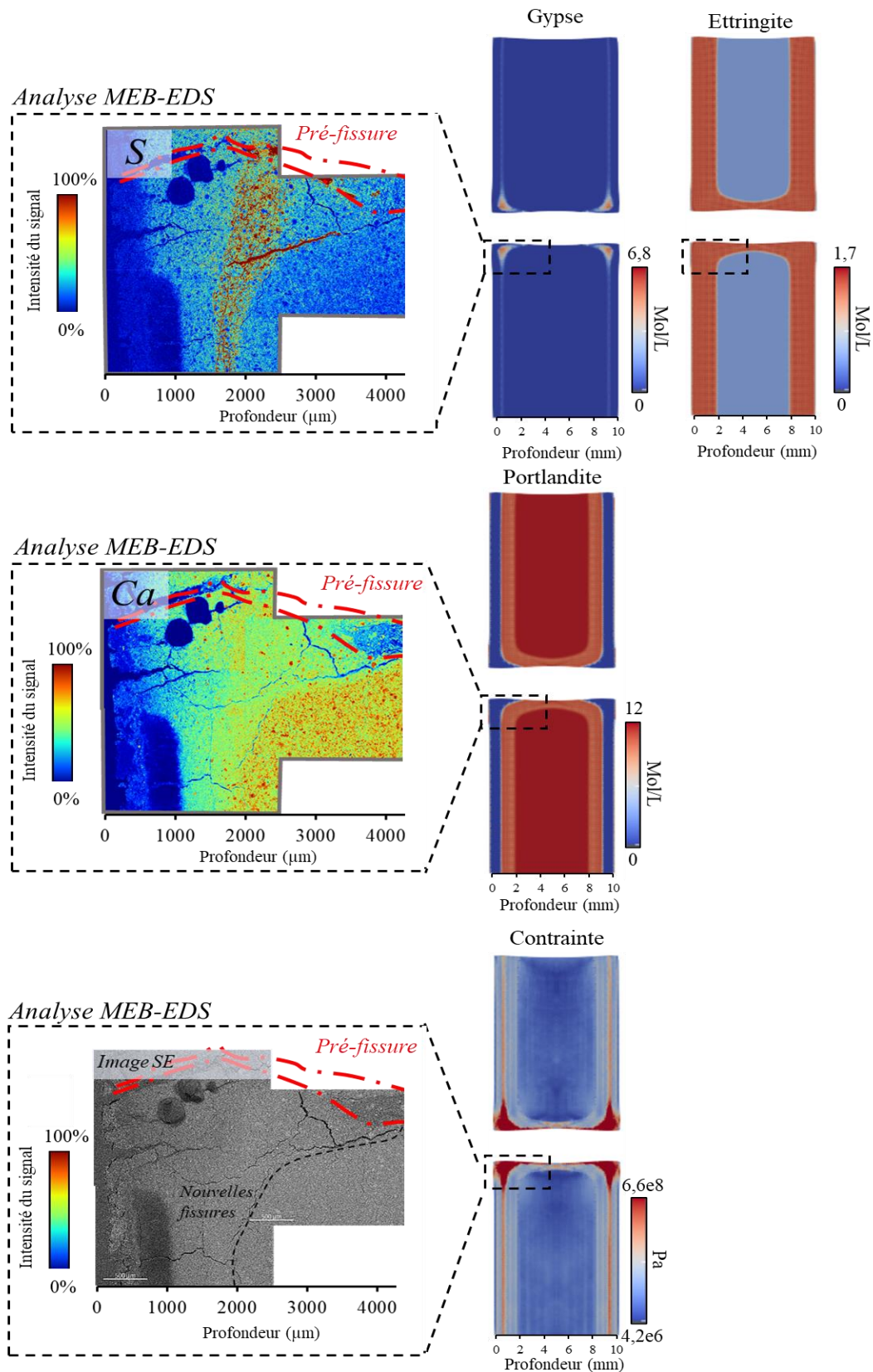


Figure 5-19 : Simulation des dégradations chimique (katoïte, portlandite, gypse, ettringite) et mécanique (module d'Young et contraintes de von Mises) d'une pâte de ciment riche en C_3A dégradé durant 96 jours et comparaison avec les résultats expérimentaux d'une pâte de ciment riche en C_3A dégradée durant 120 jours.

La Figure 5-20 montre l'évolution temporelle du front d'ettringite, de gypse et des contraintes de von Mises après 15 jours, 30 jours et 96 jours de dégradation. Pour des soucis de visualisation, la déformation est amplifiée d'un facteur 4. Toutefois, l'impact de la formation de gypse est visible sur la pré-fissure : le gonflement hydrostatique de la pâte de ciment causée par les précipitations d'ettringite et principalement de gypse exerce une contrainte sur la fissure et conduit à sa fermeture. Au contraire, les gonflements de l'ettringite et du gypse dans la matrice entraînent l'ouverture de la fissure en son centre, qui est de plus en plus importante en fonction du temps et qui l'emporte sur le gonflement généré par le gypse au niveau des lèvres de la fissure. Cet effet structure s'amplifie avec le temps et génère l'ouverture de la fissure.

De plus, les contraintes exercées à proximité de la fissure augmentent avec le temps, avec un maximum au niveau de la bande de gypse qui présente également un accroissement en fonction du temps. Les contraintes localisées dans la zone loin de l'influence de la pré-fissure dans la bande de gypse sont d'environ 5.10^8 Pa et sont ainsi similaires à celles calculées dans le cas d'une pâte de ciment non pré-fissurée (Figure 5-18). De plus, une augmentation des contraintes est constatée au niveau des lèvres de la fissure. Ce résultat numérique est conforme aux résultats expérimentaux concernant l'apparition de fissures le long de la pré-fissure observées sur l'échantillon riche en C_3A dégradé durant 4 mois (Figure 5-2 et Figure 5-19). Ces nouvelles fissures formées pourraient coalescer avec la pré-fissure et conduire à l'augmentation de l'épaisseur de la fissure. L'échantillon dégradé durant 6 mois présente bien une ouverture de fissure beaucoup plus importante, avec des microfissures visibles de part et d'autre de la bande de gypse sur les analyses MEB-EDS (Figure 5-3).

De ce fait, les calculs numériques suggéreraient que l'ouverture de fissure observée au cours du temps découle de la formation de fissures au sein de la matrice, rejoignant la fissure principale, mais également de l'expansion de la pâte de ciment au cours du temps.

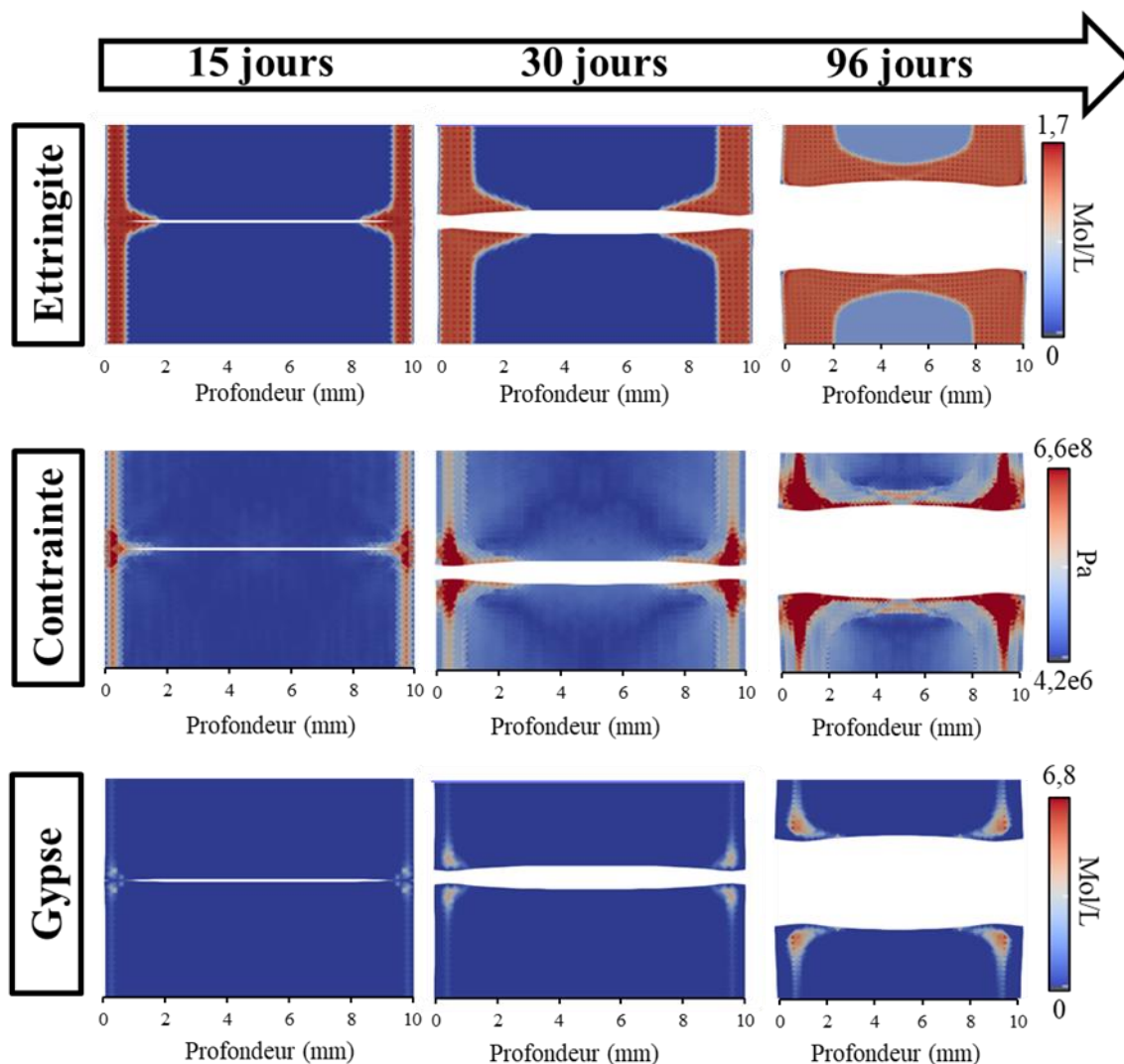


Figure 5-20 : Evolution temporelle des dégradations chimique (ettringite et gypse) et mécanique (contrainte de von Mises) d'une pâte de ciment riche en C_3A pré-fissuré ; pour des soucis de visualisation, la déformation est amplifiée d'un facteur 4.

II.4. Bilan

La simulation chemo-mécanique de la dégradation RSE d'une **pâte de ciment riche en C₃A pré-fissurée** a été réalisée avec **XPER**. Dans un premier temps, le modèle de transport réactif mis en place avec XPER a été validé avec le code de transport réactif HYTEC. L'objectif était de déterminer un cortège minéralogique initial proche de celui élaboré sur HYTEC mais simplifié afin de limiter le temps de calcul sans dégrader la représentativité des phénomènes impliqués. Le système choisi à l'issue de cette étape de validation comprend initialement de la portlandite, de l'ettringite et de la katoïte.

Des **simulations 2D en transport réactif en milieu pré-fissuré** effectuées avec XPER ont permis de reproduire les phénomènes observés expérimentalement, à savoir l'élargissement de la perturbation RSE le long de la pré-fissure et les profondeurs des fronts de dégradation mesurées. En outre, la précipitation de gypse à l'intérieur de la pré-fissure localisée au niveau de la bande de gypse dans la matrice a également été simulée, tel qu'il a été observé dans les résultats expérimentaux.

La prise en compte du **comportement mécanique** de l'éprouvette au cours des simulations révèle une forte évolution des contraintes exercées au sein des pores du matériau en fonction du temps, qui atteignent leur valeur maximale dans la zone de précipitation de gypse et d'ettringite et qui augmentent proportionnellement à la quantité de gypse formée. Ces résultats suggéreraient ainsi que la fissuration expérimentale observée dans cette même zone serait causée par la pression de gonflement générée par le volume de minéraux formés, en particulier celui du gypse qui est libre d'augmenter avec le temps contrairement à l'ettringite dont la quantité est pilotée par le taux d'Al³⁺ disponible.

Enfin, les **simulations chemo-mécaniques effectuées en milieu pré-fissuré** ont mis en évidence des contraintes d'autant plus importantes à proximité de la fissure initiale comparées à celles dans la zone non pré-fissurée, liée à la plus grande quantité de gypse formée grâce à la diffusion amplifiée des SO₄²⁻ dans la matrice aux alentours de la fissure principale. L'ouverture de la pré-fissure au cours du temps est expliquée par la déformation plus importante en périphérie de l'éprouvette, qui est plus libre de se déformer que le reste de l'échantillon.

III. Conclusion

Dans ce chapitre, l'impact de la présence d'une fissure sur la propagation de la RSE a été étudiée via la caractérisation expérimentale de la dégradation de pâtes de ciment riches et pauvres en C_3A pré-fissurées. Plusieurs échantillons ont été immergés dans la solution de Na_2SO_4 pour être prélevés à des échéances précises afin de suivre l'évolution de la dégradation en fonction du temps. Ces pâtes de ciment sont cylindriques de 1 cm d'épaisseur et de 3 cm de diamètre avec une ouverture de fissure initiale variant entre 150 μm et 300 μm selon l'échantillon. Des simulations chemo-mécanique 2D de la dégradation de la pâte de ciment riche en C_3A sont réalisées avec XPER, en considérant une éprouvette rectangulaire de 3 cm de hauteur et de 0,5 cm d'épaisseur (seule la demi-épaisseur est modélisée pour des raisons de symétrie), avec un chargement chimique unidirectionnel (solution de Na_2SO_4 de concentration 30 mmol/L) appliqué sur le côté gauche du matériau. Le transport ionique dans la pré-fissure est similaire à celui dans l'eau. Le modèle prend en compte le volume d'ettringite et de gypse dans le calcul de la pression de gonflement.

A l'échelle de la microstructure, un élargissement du front de décalcification et du front de précipitation de gypse est constaté expérimentalement et simulé numériquement. Le faciès de propagation est en forme de « V » autour de la fissure principale et traduit la diffusion accélérée dans la fissure. Les résultats expérimentaux montrent l'augmentation de la zone macroporeuse aux alentours de la pré-fissure, résultant de la propagation du front de décalcification. Enfin, les analyses expérimentales mettent également en évidence l'apparition de nouvelles fissures, à l'interface entre la zone décalcifiée et la zone saine et au niveau de la bande de gypse, tel qu'il a été observé dans la région non pré-fissurée. Toutefois, ces microfissures sont plus nombreuses au niveau de la pré-fissure, dû à l'augmentation des profondeurs de dégradation dans la matrice. Les résultats de la simulation chemo-mécanique montrent un front de précipitation d'ettringite secondaire qui suit également la pré-fissure ; ils mettent aussi en évidence une concentration plus importante de gypse à proximité de celle-ci comparé à la zone non-pré-fissurée. Une forte concentration de contrainte est exercée dans la zone de précipitation de gypse et d'ettringite, et ces contraintes augmentent avec la quantité de gypse formée au cours du temps. Ces résultats numériques laissent supposer que les nouvelles fissures observées expérimentalement au niveau du gypse surviennent lorsque le volume occupé par les minéraux (ettringite et gypse) au sein de la porosité est suffisamment important pour générer un gonflement. La quantité d'ettringite étant limité par le taux d' Al^{3+} disponible, seule la quantité de gypse formée augmente au cours du temps et est par conséquent à l'origine de l'augmentation des contraintes dans la matrice, en particulier au niveau de la pré-fissure. De ce fait, à l'échelle de la microstructure, une accélération de la diffusion ionique entraînerait une propagation des fronts de dégradation et l'augmentation de la précipitation de gypse, qui, combinée à la formation d'ettringite secondaire, conduirait à l'augmentation des contraintes exercées au sein des pores et donc à la fissuration.

A l'échelle macroscopique, une forte expansion de la pâte de ciment riche en C_3A est observée au niveau des pré-fissures, ainsi qu'une augmentation importante de leur ouverture de fissure. Les résultats expérimentaux ne permettent pas d'établir un lien direct entre les phénomènes observés à l'échelle de la microstructure et l'altération macroscopique, toutefois, des hypothèses peuvent être formulées à partir de ces observations. Il est probable que les microfissures créées par déformation différentielles dans la matrice cimentaire coalescent avec

la pré-fissure qui finit par s'élargir, et conduise à son tour à l'amplification de la décalcification de la matrice, de la précipitation minérale et donc de la fissuration. Ces phénomènes n'ont pas été considérés dans les simulations numériques étant donné qu'elles ne prennent pas en compte l'effet de la décalcification des C-S-H ou de la dissolution de la portlandite sur l'augmentation de la porosité, ni l'accélération de la diffusion induite par la fissuration. Toutefois, elles suggèrent que l'augmentation de l'ouverture de la pré-fissure au cours du temps serait également causée par la déformation plus importante au niveau de la périphérie de l'échantillon, par effet structure.

En outre, la précipitation de gypse et d'ettringite est également observée dans la fissure dans la pâte de ciment riche en C_3A dégradée durant 4 mois. Cette précipitation est causée par la forte concentration de SO_4^{2-} dans la fissure et par les espèces ioniques fournies par la dissolution de la matrice cimentaire au niveau des lèvres de la fissure. L'impact de la formation de gypse et d'ettringite ne peut être clairement identifié à partir des résultats expérimentaux et numériques, toutefois, il semblerait qu'une précipitation accrue de gypse aurait pour effet de colmater la fissure, expliquant l'absence systématique de l'influence de la pré-fissure observée dans le cas de la pâte de ciment pauvre en C_3A .

Ces résultats mettent ainsi en exergue des phénomènes majeurs intervenant en milieu fissuré et contribuant à la propagation de la réaction. Bien que la relation exacte entre les différents processus observés ne puisse être établie (augmentation de la profondeur des fronts de dégradation, précipitation minérale dans la fissure, augmentation de l'ouverture de la pré-fissure et expansion macroscopique), ils fournissent une première approche concernant les mécanismes impliqués. Une amélioration du modèle chemo-mécanique, prenant en compte l'ensemble des phénomènes mis en jeu permettrait notamment de clarifier certains aspects de la dégradation concernant notamment les conséquences des processus se déroulant à petite échelle et conduisant à l'altération observée par contrôle visuel.

Conclusion générale et perspectives

1. Réponses apportées aux spécificités de la RSE

Ce travail de thèse s'inscrit dans le cadre de l'évaluation de sûreté concernant la durabilité des matériaux cimentaires employés pour la conception et la réalisation d'un stockage de déchets radioactifs en formation géologique profonde. Ces matériaux peuvent être soumis à des attaques sulfatiques modérées (RSE), conduisant à la précipitation de gypse et d'ettringite dans le milieu poreux. La formation de ces minéraux peut engendrer des pressions de gonflement interne, conduisant à une expansion du matériau et une fissuration et, réduisant de facto ses propriétés de confinement.

L'objectif de cette thèse est d'améliorer la compréhension des processus chimiques et mécaniques impliqués lors de la RSE. La synthèse bibliographique a mis en lumière les incertitudes principales qui subsistent concernant le mécanisme de la réaction, ce qui a permis de mettre en place une campagne expérimentale adaptée aux besoins de l'étude.

Les essais de dégradation consistaient en l'immersion de pâtes de ciment CEM I riches et pauvres en C_3A durant 8 mois dans une solution de 30 mmol/L de Na_2SO_4 . Le choix des deux formulations cimentaires permet de favoriser dans un cas la précipitation de gypse et dans l'autre celle de l'ettringite. Deux dispositifs ont été conçus pour obtenir des informations complémentaires sur l'impact de la variation de la chimie de la solution externe, en système confiné ou ouvert, sur les conséquences de la dégradation sulfatique. De plus, une expérience de dégradation de matériaux pré-fissurés a été réalisée, peu courante dans la littérature, dans l'optique d'investiguer l'effet de la présence d'une pré-fissure sur le développement et l'évolution de la RSE.

Des simulations numériques de la dégradation chimique ont été réalisées en utilisant le code de transport réactif HYTEC afin d'enrichir l'interprétation des résultats expérimentaux. A partir des résultats des simulations, un schéma d'homogénéisation analytique a été appliqué pour estimer les valeurs du module d'Young dans la zone dégradée. De surcroît, des simulations chemo-mécaniques reposant sur la plateforme numérique XPER ont été effectuées afin d'évaluer l'influence de la pré-fissure sur l'altération du matériau.

Les résultats de la caractérisation expérimentale multi-technique (MEB-EDS, DRX, microindentation, microtomographie, autoradiographie) combinés aux résultats des simulations numériques ont permis d'apporter des éléments de réponse aux verrous scientifiques mis en lumière au début de ce manuscrit.

- **Quels sont les phénomènes chimiques et mécaniques à l'origine de l'expansion et quel est l'impact du gypse sur la dégradation du matériau ?**

Les réponses à ces deux interrogations sont liées, étant donné que la formation de gypse participerait à l'expansion du matériau. Les pâtes de ciment riches et pauvres en C_3A présentent des fissures parallèles à la surface exposée à la solution d'attaque qui sont systématiquement

localisées dans la zone de coexistence du gypse, de l'ettringite et de la portlandite. Le faciès de fissuration observé indique qu'elles résultent du gonflement différentiel entre la zone dégradée et la zone saine. La précipitation du gypse est thermodynamiquement favorisée dans cette zone au vu de la diffusion facilitée des SO_4^{2-} due à la décalcification et par la forte concentration de Ca^{2+} liée à la dissolution de la portlandite. De plus, cette zone présente une faible porosité à cause de la précipitation conjointe d'ettringite et de gypse, combiné à la dissolution incomplète de la portlandite. Ainsi, en se basant sur la théorie de la pression de cristallisation, la croissance de cristaux de gypse dans un milieu à faible porosité sursaturé en Ca^{2+} et SO_4^{2-} pourrait contribuer à l'expansion du matériau.

La fissuration est observée pour les deux pâtes de ciment, bien qu'elle apparaisse plus tardivement dans le cas des pâtes de ciment pauvres en C_3A . La plus grande formation d'ettringite dans la pâte de ciment riche en C_3A combinée à son volume molaire supérieur à celui du gypse serait à l'origine de son expansion rapide. Le gypse devrait ainsi se former en plus grande quantité dans la pâte de ciment pauvre en C_3A afin de compenser le manque d'ettringite. La diffusion des sulfates s'accélère au cours de la dégradation en raison de la décalcification plus importante, permettant l'augmentation de la précipitation de gypse au cours du temps, tandis que la formation d'ettringite est limitée par la teneur en Al^{3+} de la pâte, conduisant à l'expansion puis à la fissuration qui à son tour favorise la précipitation minérale.

Les simulations chemo-mécaniques 2D de la dégradation de l'éprouvette effectuées avec XPER prennent en compte les volumes de gypse et d'ettringite dans le calcul des pressions de gonflement et ont mis en avant que la valeur maximale de la contrainte exercée au sein des pores est localisée dans la zone de précipitation simultanée de gypse et d'ettringite. Ces résultats vont dans le sens des résultats expérimentaux, suggérant que la fissuration s'initierait lorsqu'un volume critique d'ettringite et de gypse se formerait dans une faible porosité.

- **Quelle est la contribution de la lixiviation par décalcification sur la perte de résistance du matériau et en quoi influence-t-elle l'expansion ?**

La décalcification induite par la lixiviation génère une perte considérable des propriétés mécaniques du matériau. Les résultats de microindentation et d'homogénéisation analytique mettent en évidence une diminution du module de Young depuis la zone saine, qui est d'environ 20 GPa, jusqu'à la surface exposée, au niveau de laquelle le module atteint des valeurs inférieures à 5 GPa. L'application du schéma de Mori-Tanaka et d'une loi donnant la valeur du module de Young des C-S-H en fonction du rapport Ca/Si permet de retrouver, à partir des simulations géochimiques, les valeurs mesurées du module. Ces résultats montrent que la réduction du module a lieu en plusieurs étapes correspondant tout d'abord à la dissolution de la portlandite et à la décalcification des C-S-H qui génèrent notamment une augmentation importante de la porosité, confirmé expérimentalement.

La comparaison des résultats des essais en milieu confiné et en milieu ouvert indique une dégradation plus importante dans le cas des essais en milieu ouvert ; dans ce cas, la lixiviation du matériau est favorisée par la faible variation de la chimie de la solution externe, qui présente un pH plus faible (autour de 7-9). La profondeur de décalcification et la quantité de gypse formée sont plus importantes. Des fissures sont constatées dans la zone décalcifiée du matériau, qui ne l'étaient pas pour les échantillons dégradés en milieu confiné.

L'ensemble de ces résultats montrent ainsi que la lixiviation contribue à un endommagement important de la pâte de ciment, d'une part en raison de la dissolution de la portlandite et de la décalcification des C-S-H, hydrates conférant une grande partie des propriétés mécaniques au matériau, et d'autre part en raison de la forte augmentation de la porosité due à la décalcification favorisant la diffusion ionique ainsi que la précipitation de produits expansifs (gypse et ettringite), qui peuvent à leur tour entraîner une fissuration locale augmentant la porosité.

- **Quel est l'effet de la fissuration initiale ou induite par la RSE sur son développement ?**

L'étude de la dégradation sulfatique de pâtes de ciment pré-fissurées a mis en évidence la propagation des fronts de dégradation chimique (décalcification et précipitation de gypse et d'ettringite) au niveau de la pré-fissure. Ce faciès de propagation en forme de « V » autour de la fissure principale traduit la diffusion accélérée dans la fissure. La migration du front de décalcification plus en profondeur entraîne l'augmentation de la zone macroporeuse de la matrice cimentaire, qui à son tour participe à l'amplification des processus d'altération. Les fissures résultant de la déformation différentielle entre la zone saine et la zone décalcifiée, situées au niveau de la bande de gypse sont également initiées plus en profondeur étant donné qu'elles suivent le front de décalcification. Elles finissent par rejoindre la pré-fissure, ce qui contribuerait à l'augmentation de son ouverture observée expérimentalement. Ces fissures de gonflement apparaîtraient plus tôt grâce à la formation accrue de gypse au niveau des lèvres de la fissure, favorisée par la diffusion ionique à travers celle-ci. Les résultats de la simulation de la dégradation chimique et mécanique d'un échantillon pré-fissuré montrent également une forte concentration de contraintes au niveau de la pré-fissure, due à la formation accrue de gypse dans cette zone. Par ailleurs, ces résultats suggèrent que l'augmentation de l'ouverture de la pré-fissure en fonction du temps serait également causée par une déformation plus importante au niveau des bords de l'éprouvette, par un effet structure.

Par conséquent, la présence de la fissure dans la pâte de ciment conduit à l'accélération des processus de dégradation chimique et mécanique dans la matrice, qui aboutit à l'augmentation de l'ouverture de la pré-fissure et à une forte expansion ainsi qu'à une desquamation de l'échantillon.

2. Perspectives de recherche

Une réponse complète aux interrogations précédentes nécessiterait une étude plus poussée concernant certains phénomènes.

- **Caractériser et modéliser la source d'Al à une échelle plus fine**

Des difficultés à identifier l'ettringite secondaire ont été rencontrées durant les investigations expérimentales et mettent en avant la nécessité d'effectuer les acquisitions à une échelle plus petite, inférieure au μm . En effet, il a été proposé par la littérature que l'ettringite secondaire responsable de l'expansion prendrait une forme « massive », dont les cristaux sont peu cristallisés et donc peu détectables par DRX, avec une taille de l'ordre de quelques dizaines de nm. En outre, les analyses MEB-EDS effectuées ont mis en évidence que le signal de l'ettringite était masqué par celui des C-S-H ; cette observation va dans le sens d'une potentielle précipitation d'ettringite à une échelle inférieure à $3 \mu\text{m}$, la résolution d'analyse et qui pourrait avoir lieu dans la porosité intra C-S-H au vu de la taille des cristaux. Ce point souligne ainsi

l'importance de la prise en compte de la porosité du gel de C-S-H en plus de la porosité capillaire dans les calculs de transport réactif. Une simulation préliminaire a été effectuée avec HYTEC en utilisant le modèle de double porosité en cours de développement, permettant de différencier les réactions chimiques ayant lieu dans la porosité capillaire et dans celle des C-S-H. Il est fait l'hypothèse que les phases aluminates sont contenus initialement dans le gel de C-S-H. Les résultats obtenus montrent un plus faible décalage entre le front ettringite/monocarboaluminate et gypse/portlandite, puisque la diffusion est plus faible dans les C-S-H, en accord avec les résultats expérimentaux qui indiquent un faible découplage entre ces deux fronts. Les calculs de transport réactif réalisés avec une unique porosité avec HYTEC ont eu recours à la réduction du volume molaire de l'ettringite afin d'éviter le colmatage de la porosité capillaire par sa précipitation, qui nécessiterait alors l'emploi de valeurs de coefficient de diffusion effectif trop élevées pour retrouver les fronts de dégradation expérimentaux. Ainsi, la prise en compte de la double porosité permettrait d'améliorer le modèle de transport réactif en permettant à l'ettringite de précipiter dans la porosité intra C-S-H et en laissant la porosité capillaire ouverte.

En outre, les résultats des simulations numériques indiquent que l'ettringite secondaire précipite à partir de la dissolution des monocarboaluminates, confirmé par les résultats DRX qui montrent la disparition du pic de monocarboaluminate dans la zone dégradée. Toutefois, d'autres sources d' Al^{3+} pourraient participer à la formation d'ettringite, telles que l' Al^{3+} incorporé dans les C-A-S-H, ou l' Al^{3+} provenant du clinker (C_3A , C_4AF). Les calculs d'hydratation ont montré que l'hydratation de la pâte n'était pas totale et qu'une partie du clinker subsistait, qui pourrait se dissoudre au cours de la réaction et contribuer à la formation d'ettringite.

- **Coupler la RSE à la décalcification**

En ce qui concerne la contribution de la lixiviation sur l'endommagement du matériau, les résultats ont montré que la décalcification entraînait une perte de rigidité importante. Toutefois, les conséquences de cette perte de rigidité pourraient avoir un impact sur les pressions de gonflement générées ; un minéral précipitant dans un matériau plus « souple » exercerait une pression moins importante sur les parois des pores, limitant la survenue de la fissuration. Cette hypothèse pourrait en partie expliquer la raison pour laquelle les pâtes de ciment riches en C_3A en milieu confiné présentaient une expansion aussi importante malgré une décalcification de la pâte limitée comparé à celles évoluant en milieu ouvert, qui présentaient une expansion du même ordre de grandeur. Ainsi, il est nécessaire de prendre en compte la porosité variable et la décalcification des C-S-H dans les modèles numériques chemo-mécaniques, afin d'identifier l'impact de la porosité et de la rigidité du matériau sur la pression induite par la précipitation minérale.

- **Suivre l'évolution temporelle en continu de la fissuration induite**

Les résultats de la caractérisation expérimentale des échantillons dégradés ont permis d'identifier la zone d'initiation de la fissuration, qui correspond à la zone contenant de l'ettringite, du gypse et de la portlandite de manière conjointe. Cette tendance est retrouvée dans les résultats des simulations XPER, indiquant la survenue de contraintes maximales dans la zone de gypse et d'ettringite. Toutefois, la pression de gonflement induite par la formation des phases secondaires reste incertaine expérimentalement alors qu'elle constitue un paramètre primordial pour l'identification des paramètres de la modélisation mécanique. Néanmoins, sa

détermination à partir des essais de dégradation reste complexe étant donné qu'elle requiert notamment de bien connaître la valeur de la porosité localement et les fractions volumiques des phases en présence et donc l'emploi de méthodes de caractérisation expérimentales quantitatives. Il serait néanmoins possible de l'estimer par analyse inverse, en calant ce paramètre dans la modélisation chemo-mécanique de manière à retrouver les bons fronts de dégradation et le bon instant de fissuration en se basant sur les résultats expérimentaux. Cependant, la modélisation de la dégradation au cours du temps considère le même échantillon durant toute la durée de l'attaque, ce qui n'est pas le cas expérimentalement. En effet, le suivi temporel de l'altération par prélèvement d'échantillons à certaines échéances peut induire en erreur sur l'instant de fissuration car les échantillons présentent des hétérogénéités intrinsèques au matériau étudié. Ainsi, suivre de manière continue l'évolution de la dégradation d'un même échantillon permettrait de pallier ce problème. Cette opération serait envisageable par l'emploi de la microtomographie qui permet une analyse non destructive. Cependant, les techniques permettant de déterminer la minéralogie ou la composition chimique du matériau (MEB-EDS, DRX) ne pourraient être employées.

- **Complexifier la modélisation chemo-mécanique**

Enfin, les résultats de l'étude de l'influence de la pré-fissuration sur la dégradation ont mis en évidence les phénomènes se produisant à l'échelle de la microstructure (propagation des fronts de dégradation chimique et de la microfissuration) et à l'échelle macroscopique (expansion de l'échantillon et forte augmentation de l'ouverture de la pré-fissure). Toutefois, les analyses effectuées ne permettent pas d'estimer le lien avec certitude entre ces effets matériaux et structure, qui nécessiterait à nouveau un suivi continu de la fissuration afin de décrire de manière précise son évolution, connaissant l'ouverture initiale. Une amélioration de la modélisation chemo-mécanique doit également être apportée pour simuler au mieux les phénomènes mis en jeu. En outre, il est primordial de simuler la fissuration de l'échantillon qui impacte fortement sur la position des fronts de dégradation. Ce fait a été démontré lors de la simulation de la dégradation chimique des pâtes de ciment non pré-fissurées avec HYTEC. En effet, la comparaison des résultats expérimentaux et numériques a mis en évidence leur bon accord concernant les profondeurs de dégradation, excepté lorsque le matériau est fissuré. En outre, l'impact de la précipitation minérale dans la fissure identifiée expérimentalement pourrait être déterminé en calculant la quantité d'ettringite et de gypse se formant dans la fissure en fonction de son ouverture et en estimant la pression de gonflement induite par celle-ci. Enfin, il est nécessaire de considérer une modélisation 3D de la dégradation des éprouvettes ; les résultats expérimentaux ont montré l'apparition de fissures et la propagation de la dégradation dans la direction hors plan, dû à la diffusion dans la pré-fissure.

Pour conclure, la prise en compte de l'ensemble de ces phénomènes profitera à la modélisation chimique et mécanique de la dégradation sulfatique. En particulier, l'intégration de la précipitation du gypse sur le calcul des pressions de gonflement associée à une meilleure estimation de la structure poreuse du matériau ainsi qu'à l'impact de la fissuration sur les processus de diffusions permettront l'amélioration de la prédiction du comportement des matériaux exposés aux sulfates en conditions de stockage.

Bibliographie

- Adenot, F., 1992. Durabilité du béton: caractérisation et modélisation des processus physiques et chimiques de dégradation du ciment (PhD Thesis). Orléans.
- Adenot, F., Richet, C., Faucon, P., 1997. Long-term prediction of concrete durability in radioactive waste management: influence of the pH of the aggressive solution, in: International Conference on Engineering Materials, Ottawa, Canada.
- Al-Amoudi, O.S.B., 2002. Attack on plain and blended cements exposed to aggressive sulfate environments. *Cement and Concrete Composites* 24, 305–316.
- Alexander, M., Bertron, A., De Belie, N., 2013. Performance of cement-based materials in aggressive aqueous environments. Springer.
- Ampadu, K.O., Torii, K., Kawamura, M., 1999. Beneficial effect of fly ash on chloride diffusivity of hardened cement paste. *Cement and concrete research* 29, 585–590.
- Bahafid, S., Ghabezloo, S., Duc, M., Faure, P., Sulem, J., 2017. Effect of the hydration temperature on the microstructure of Class G cement: CSH composition and density. *Cement and Concrete Research* 95, 270–281.
- Baquerizo, L.G., Matschei, T., Scrivener, K.L., Saeidpour, M., Wadsö, L., 2015. Hydration states of AFm cement phases. *Cement and Concrete Research* 73, 143–157.
- Barbarulo, R., 2002. Comportement des matériaux cimentaires: actions des sulfates et de la température. LMT-ENS de Cachan, France, Thèse de Doctorat.
- 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.
- Barbieri-Albert, B., 2002. Altération de matrices cimentaires par des eaux de pluie et des eaux sulfatées. Approche expérimentale et thermodynamique (PhD Thesis). Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne.
- Baroghel-Bouny, V., 1994. Caractérisation microstructurale et hydrique des pâtes de ciment et des bétons ordinaires et à très hautes performances (Thèse de Doctorat, Ecole Nationale des Ponts et Chaussées).
- Bary, B., 2008. Simplified coupled chemo-mechanical modeling of cement pastes behavior subjected to combined leaching and external sulfate attack. *International journal for numerical and analytical methods in geomechanics* 32, 1791–1816.
- Bary, B., Béjaoui, S., 2006. Assessment of diffusive and mechanical properties of hardened cement pastes using a multi-coated sphere assemblage model. *Cement and Concrete Research* 36, 245–258.
- Bary, B., Letierrier, N., Deville, E., Le Bescop, P., 2014. Coupled chemo-transport-mechanical modelling and numerical simulation of external sulfate attack in mortar. *Cement and Concrete Composites* 49, 70–83.

BIBLIOGRAPHIE

- Béjaoui, S., Bary, B., Nitsche, S., Chaudanson, D., Blanc, C., 2006. Experimental and modeling studies of the link between microstructure and effective diffusivity of cement pastes. *Revue européenne de génie civil* 10, 1073–1106.
- 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.
- Bentz, D.P., 1991. Percolation of phases in a three-dimensional cement paste microstructural model. *Cement and Concrete Research*, Pergamon Press plc 21, 325–344.
- Berner, U., 1990. A thermodynamic description of the evolution of pore water chemistry and uranium speciation during the degradation of cement. Paul Scherrer Inst.(PSI).
- Bizzozero, J., Gosselin, C., Scrivener, K.L., 2014. Expansion mechanisms in calcium aluminate and sulfoaluminate systems with calcium sulfate. *Cement and Concrete Research* 56, 190–202. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2013.11.011>
- Blanc, P., Lassin, A., Piantone, P., Azaroual, M., Jacquemet, N., Fabbri, A., Gaucher, E.C., 2012. Thermoddem: A geochemical database focused on low temperature water/rock interactions and waste materials. *Applied Geochemistry* 27, 2107–2116.
- Bonen, D., Sarkar, S.L., 1993. Replacement of portlandite by gypsum in the interfacial zone and cracking related to crystallisation pressure. *Ceram. Trans.* 37, 49–59.
- Boudache, S., 2019. Qualification des matériaux cimentaires exposés à l'attaque sulfatique externe : étude des mécanismes et proposition d'indicateurs (PhD thesis). Ecole Centrale de Nantes.
- Brown, L., Allison, P.G., Sanchez, F., 2018. Use of nanoindentation phase characterization and homogenization to estimate the elastic modulus of heterogeneously decalcified cement pastes. *Materials & Design* 142, 308–318.
- Brown, P.W., 1981. An evaluation of the sulfate resistance of cements in a controlled environment. *Cement and Concrete Research* 11, 719–727.
- Brunetaud, X., Divet, L., Damidot, D., 2008. Impact of unrestrained Delayed Ettringite Formation-induced expansion on concrete mechanical properties. *Cement and concrete research* 38, 1343–1348.
- Bui, N.N., 2016. Expansion and stresses induced by crystallization in cement-based materials in presence of sulfates (PhD Thesis). Université Paris Est.
- Burlion, N., Bernard, D., Chen, D., 2006. X-ray microtomography: Application to microstructure analysis of a cementitious material during leaching process. *Cement and concrete research* 36, 346–357.
- 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.
- Carde, C., François, R., 1999. Modelling the loss of strength and porosity increase due to the leaching of cement pastes. *Cement and Concrete Composites* 21, 181–188. [https://doi.org/10.1016/S0958-9465\(98\)00046-8](https://doi.org/10.1016/S0958-9465(98)00046-8)
- Carde, C., François, R., Torrenti, J.-M., 1996. Leaching of both calcium hydroxide and CSH from cement paste: Modeling the mechanical behavior. *Cement and concrete research* 26, 1257–1268.
- Cefis, N., Comi, C., 2017. Chemo-mechanical modelling of the external sulfate attack in concrete. *Cement and Concrete Research* 93, 57–70.

BIBLIOGRAPHIE

- Chabreliè, A., 2010. Mechanisms of degradation of concrete by external sulfate ions under laboratory and field conditions. *Infoscience*. <https://doi.org/10.5075/epfl-thesis-4597>
- Chen, X., Wu, S., Zhou, J., 2014. Experimental study and analytical model for pore structure of hydrated cement paste. *Applied Clay Science* 101, 159–167. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2014.07.031>
- Choi, Y.S., Yang, E.I., 2013. Effect of calcium leaching on the pore structure, strength, and chloride penetration resistance in concrete specimens. *Nuclear Engineering and Design* 259, 126–136.
- Clifton, J.R., Pommersheim, J.M., 1994. Sulfate attack of cementitious materials: volumetric relations and expansions. National Bureau of Standards. Gaithersburg, MD.
- Codina, M., 2007. Les bétons bas pH-Formulation, caractérisation et étude à long terme (PhD Thesis). INSA de Toulouse.
- Constantinides, G., Ulm, F.-J., 2004. The effect of two types of CSH on the elasticity of cement-based materials: Results from nanoindentation and micromechanical modeling. *Cement and concrete research* 34, 67–80.
- Damidot, D., Stronach, S., Kindness, A., Atkins, M. and Glasser, F.P., 1994. Thermodynamic investigation of the CaO-Al₂O₃-CaCO₃-H₂O closed system at 25° C and the influence of Na₂O. *Cement and Concrete Research*, 24(3), pp.563-572.
- Damidot, D., Velez, K., Sorrentino, F., 2003. Characterization of interstitial transition zone (ITZ) of high performance cement by nanoindentation technique. *Proceeding of the 11th ICCO*, Durban, South Africa 314–323.
- Damidot et Glasser, 1993. Thermodynamic investigation of the CaO-Al₂O₃-CaSO₄-H₂O system at 25°C and influence of Na₂O. *Cement and Concrete Research* 25, 221–238.
- Dauzères, A., Le Bescop, P., Sardini, P., Cau Dit Coumes, C., 2010. Physico-chemical investigation of clayey/cement-based materials interaction in the context of geological waste disposal: Experimental approach and results. *Cement and Concrete Research* 40, 1327–1340. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2010.03.015>
- Dauzères, A., Le Bescop, P., Cau-Dit-Coumes, C., Brunet, F., Bourbon, X., Timonen, J., Voutilainen, M., Chomat, L., Sardini, P., 2014. On the physico-chemical evolution of low-pH and CEM I cement pastes interacting with Callovo-Oxfordian pore water under its in situ CO₂ partial pressure. *Cement and Concrete Research* 58, 76–88. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2014.01.010>
- Day, R.L., Joshi, R.C., 1986. Sulfate Resistance of Mortars Containing Large Proportions of Fly Ash, in: *International Seminar on Some Aspects of Admixture and Industrial Byproducts on the Durability of Concrete*, Göteborg, Sweden.
- De La Peña, F., Prestat, E., Tonaas Fauske, V., Burdet, P., Lähnemann, J., Furnival, T., Jokubauskas, P., Nord, M., Ostasevicius, T., MacArthur, K.E., 2019. *hyperspy/hyperspy*: Release v1. 6.5. Zenodo.
- De Windt, L., Devillers, P., 2010. Modeling the degradation of Portland cement pastes by biogenic organic acids. *Cement and Concrete Research* 40, 1165–1174.
- DePuy, G.W., 1994. Chemical resistance of concrete, in: *Significance of Tests and Properties of Concrete and Concrete-Making Materials*. ASTM International.
- Derluyn, H., Moonen, P., Carmeliet, J., 2014. Deformation and damage due to drying-induced salt crystallization in porous limestone. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids* 63, 242–255. <https://doi.org/10.1016/j.jmps.2013.09.005>

BIBLIOGRAPHIE

- Djerbi, A., Bonnet, S., Khelidj, A., Baroghel-Bouny, V., 2008. Influence of traversing crack on chloride diffusion into concrete. *Cement and concrete research* 38, 877–883.
- Edvardsen, C., 1999. Water permeability and autogenous healing of cracks in concrete, in: *Innovation in Concrete Structures: Design and Construction*. Thomas Telford Publishing, pp. 473–487.
- El Hachem, R., Rozière, E., Grondin, F., Loukili, A., 2011. Etude multicritères de l'attaque sulfatique externe du béton. *Séminaire International, Innovation et Valorisation en Génie Civil et Matériaux de Construction*, Rabat.
- El-Hachem, R., Rozière, E., Grondin, F., Loukili, A., 2012a. Multi-criteria analysis of the mechanism of degradation of Portland cement based mortars exposed to external sulphate attack. *Cement and Concrete Research* 42, 1327–1335.
- El-Hachem, R., Rozière, E., Grondin, F., Loukili, A., 2012b. New procedure to investigate external sulphate attack on cementitious materials. *Cement and Concrete Composites* 34, 357–364.
- Escadeillas, G., Aubert, J.-E., Segerer, M., Prince, W., 2007. Some factors affecting delayed ettringite formation in heat-cured mortars. *Cement and Concrete Research* 37, 1445–1452.
- Eshelby, J.D., Peierls, R.E., 1957. The determination of the elastic field of an ellipsoidal inclusion, and related problems. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences* 241, 376–396. <https://doi.org/10.1098/rspa.1957.0133>
- Feng, P., Garboczi, E.J., Miao, C., Bullard, J.W., 2015. Microstructural origins of cement paste degradation by external sulfate attack. *Construction and building materials* 96, 391–403.
- Feng, P., Miao, C., Bullard, J.W., 2014. A model of phase stability, microstructure and properties during leaching of portland cement binders. *Cement and Concrete Composites* 49, 9–19.
- Fischer, R., Kuzel, H.-J., 1982. Reinvestigation of the system $C_4A \cdot nH_2O \square C_4A \cdot Co_2 \cdot nH_2O$. *Cement and Concrete Research* 12, 517–526.
- Flatt, R.J., 2002. Salt damage in porous materials: how high supersaturations are generated. *Journal of crystal growth* 242, 435–454.
- Flatt, R.J., Scherer, G.W., 2008. Thermodynamics of crystallization stresses in DEF. *Cement and Concrete Research* 38, 325–336.
- François, M., Renaudin, G., Evrard, O., 1998. A cementitious compound with composition $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot CaCO_3 \cdot 11H_2O$. *Acta Crystallographica Section C: Crystal Structure Communications* 54, 1214–1217.
- Gaboreau, S., Prêt, D., Tinseau, E., Claret, F., Pellegrini, D., Stammose, D., 2011. 15 years of in situ cement–argillite interaction from Tournemire URL: Characterisation of the multi-scale spatial heterogeneities of pore space evolution. *Applied Geochemistry* 26, 2159–2171.
- Gabrisova, A., Havlica, J., Sahu, S., 1991. Stability of calcium sulfoaluminate hydrates in water solutions with various pH values. *Cement and Concrete Research* 21, 1023–1027.
- Gallucci, E., Scrivener, K., Groso, A., Stampanoni, M., Margaritondo, G., 2007. 3D experimental investigation of the microstructure of cement pastes using synchrotron X-ray microtomography (μ CT). *Cement and Concrete Research* 37, 360–368.
- Gaucher, E.C., Tournassat, C., Pearson, F.J., Blanc, P., Crouzet, C., Lerouge, C., Altmann, S., 2009. A robust model for pore-water chemistry of clayrock. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 73, 6470–6487.

BIBLIOGRAPHIE

- Girardi, F., Di Maggio, R., 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.
- Glasser, F.P., Kindness, A. and Stronach, S.A., 1999. Stability and solubility relationships in AFm phases: Part I. Chloride, sulfate and hydroxide. *Cement and Concrete Research*, 29(6), pp.861-866.
- Gollop, R.S., Taylor, H.F.W., 1992. Microstructural and microanalytical studies of sulfate attack. I. Ordinary Portland cement paste. *Cement and Concrete Research* 22, 1027–1038.
- Gonzalez, M.A., Irassar, E.F., 1997. Ettringite formation in low C3A Portland cement exposed to sodium sulfate solution. *Cement and Concrete Research* 27, 1061–1071.
- Goto, S., Roy, D.M., 1981. The effect of w/c ratio and curing temperature on the permeability of hardened cement paste. *Cement and Concrete Research* 11, 575–579. [https://doi.org/10.1016/0008-8846\(81\)90087-9](https://doi.org/10.1016/0008-8846(81)90087-9)
- Gu, Y., Dangla, P., Martin, R.-P., Metalssi, O.O., Fen-Chong, T., 2022. Modeling the sulfate attack induced expansion of cementitious materials based on interface-controlled crystal growth mechanisms. *Cement and Concrete Research* 152, 106676.
- Gu, Y., Martin, R.-P., Metalssi, O.O., Fen-Chong, T., Dangla, P., 2019. Pore size analyses of cement paste exposed to external sulfate attack and delayed ettringite formation. *Cement and Concrete Research* 123, 105766.
- Haecker, C. -J., Garboczi, E.J., Bullard, J.W., Bohn, R.B., Sun, Z., Shah, S.P., Voigt, T., 2005. Modeling the linear elastic properties of Portland cement paste. *Cement and Concrete Research* 35, 1948–1960. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2005.05.001>
- Haga, K., Shibata, M., Hironaga, M., Tanaka, S., Nagasaki, S., 2002. Silicate anion structural change in calcium silicate hydrate gel on dissolution of hydrated cement. *Journal of nuclear Science and Technology* 39, 540–547.
- Hansen, W.C., 1966. Attack on portland cement concrete by alkali soils and waters-A critical review. *Highway Research Record*.
- Hartigan, J.A., Wong, M.A., 1979. Algorithm AS 136: A k-means clustering algorithm. *Journal of the royal statistical society. series c (applied statistics)* 28, 100–108.
- Heukamp, F.H., 2003. Chemomechanics of calcium leaching of cement-based materials at different scales: The role of CH-dissolution and CSH degradation on strength and durability performance of materials and structures (PhD Thesis). Massachusetts Institute of Technology.
- Hime, W.G., Mather, B., 1999. “Sulfate attack,” or is it? *Cement and Concrete Research* 29, 789–791.
- Idiart, A.E., López, C.M., Carol, I., 2011. Chemo-mechanical analysis of concrete cracking and degradation due to external sulfate attack: A meso-scale model. *Cement and Concrete Composites* 33, 411–423.
- Ikumi, T., Cavalaro, S.H., Segura, I., Aguado, A., 2014. Alternative methodology to consider damage and expansions in external sulfate attack modeling. *Cement and concrete research* 63, 105–116.
- Ikumi, T., Segura, I., 2019. Numerical assessment of external sulfate attack in concrete structures. A review. *Cement and Concrete Research* 121, 91–105.
- Irassar, E.F., Bonavetti, V.L., Gonzalez, M., 2003. Microstructural study of sulfate attack on ordinary and limestone Portland cements at ambient temperature. *Cement and Concrete Research* 33, 31–41.

BIBLIOGRAPHIE

- Irbe, L., Beddoe, R.E., Heinz, D., 2019. The role of aluminium in CASH during sulfate attack on concrete. *Cement and Concrete Research* 116, 71–80.
- Ismail, M., Toumi, A., François, R., Gagné, R., 2008. Effect of crack opening on the local diffusion of chloride in cracked mortar samples. *Cement and concrete research* 38, 1106–1111.
- Ismail, M., Toumi, A., François, R., Gagné, R., 2004. Effect of crack opening on the local diffusion of chloride in inert materials. *Cement and Concrete Research* 34, 711–716.
- Jebli, M., Jamin, F., Garcia-Diaz, E., El Omari, M., El Youssofi, M.S., 2016. Influence of leaching on the local mechanical properties of an aggregate-cement paste composite. *Cement and Concrete Composites* 73, 241–250.
- Jennings, H.M., 2008. Refinements to colloid model of C-S-H in cement: CM-II. *Cement and Concrete Research* 38, 275–289. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2007.10.006>
- Jennings, H.M., Tennis, P.D., 1994. Model for the developing microstructure in Portland cement pastes. *Journal of the American Ceramic Society* 77, 3161–3172.
- Kato, E., Kato, Y., Uomoto, T., 2005. Development of simulation model of chloride ion transportation in cracked concrete. *Journal of Advanced Concrete Technology* 3, 85–94.
- Kim, J.-K., Han, S.H., Song, Y.C., 2002. Effect of temperature and aging on the mechanical properties of concrete: Part I. Experimental results. *Cement and Concrete research* 32, 1087–1094.
- Kim, Y.-Y., Lee, K.-M., Bang, J.-W., Kwon, S.-J., 2014. Effect of W/C Ratio on Durability and Porosity in Cement Mortar with Constant Cement Amount. *Advances in Materials Science and Engineering* 2014, e273460. <https://doi.org/10.1155/2014/273460>
- Kunther, W., Lothenbach, B., Scrivener, K.L., 2013. On the relevance of volume increase for the length changes of mortar bars in sulfate solutions. *Cement and Concrete Research* 46, 23–29.
- Lafuma, H., 1930. Théorie de l'expansion des liants hydrauliques, par Henri Lafuma. *Revue des matériaux de construction et de travaux publics*.
- Lagneau, V., 2000. Influence des processus géochimiques sur le transport en milieu poreux—application au colmatage de barrières de confinement potentielles dans un stockage en formation géologique (PhD Thesis). École des Mines de Paris.
- Le Bescop, P., Solet, C., 2006. External sulphate attack by ground water: Experimental study on CEM I cement pastes. *Revue européenne de génie civil* 10, 1127–1145.
- Le Saout, G., Füllmann, T., Kocaba, V., Scrivener, K., 2007. Quantitative study of cementitious materials by X-ray diffraction/Rietveld analysis using an external standard, in: 12th International Congress on the Chemistry of Cement Montréal, Canada.
- Lee, S.T., Moon, H.Y., Swamy, R.N., 2005. Sulfate attack and role of silica fume in resisting strength loss. *Cement and Concrete Composites* 27, 65–76.
- Leklou, N., 2008. Contribution to the knowledge of internal sulfate reaction' (PhD Thesis). PhD thesis Université Paul-Sabatier Toulouse III.
- Li et al., 1996. Caractéristiques de l'ettringite dans l'expansion sulfatique: effets stérique et morphologique. Presented at the Proceedings of the International RILEM Conference Concrete : from Materiel to Structure, pp. 77–97.

BIBLIOGRAPHIE

- Lim, S., Lee, H.-S., Kawashima, S., 2018. Pore structure refinement of cement paste incorporating nanosilica: Study with dual beam scanning electron microscopy/focused ion beam (SEM/FIB). *Materials Characterization* 145, 323–328.
- Liu, X., Feng, P., Li, W., Geng, G., Huang, J., Gao, Y., Mu, S., Hong, J., 2021. Effects of pH on the nano/micro structure of calcium silicate hydrate (C-S-H) under sulfate attack. *Cement and Concrete Research* 140, 106306. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2020.106306>
- Lothenbach, B., Bary, B., Le Bescop, P., Schmidt, T., Leterrier, N., 2010. Sulfate ingress in Portland cement. *Cement and Concrete Research* 40, 1211–1225. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2010.04.004>
- Lyu, K., She, W., Miao, C., Chang, H., Gu, Y., 2019. Quantitative characterization of pore morphology in hardened cement paste via SEM-BSE image analysis. *Construction and Building Materials* 202, 589–602. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2019.01.055>
- Maltais, Y., Samson, E., Marchand, J., 2004. Predicting the durability of Portland cement systems in aggressive environments—Laboratory validation. *Cement and Concrete Research*, H. F. W. Taylor Commemorative Issue 34, 1579–1589. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2004.03.029>
- Masse, P., François, R., Gagné, R., 1998. Outils expérimentaux pour l'étude de l'influence de la fissuration sur les propriétés de transfert des bétons, in: *Science Des Matériaux et Propriétés Des Bétons* (Toulouse, 5-6 Mars 1998). pp. 109–116.
- Mather, B., 1964. Effects of sea water on concrete. Army engineer waterways station vicksburg MS.
- Matschei, T., Lothenbach, B. and Glasser, F.P., 2007. The AFm phase in Portland cement. *Cement and concrete research*, 37(2), pp.118-130.
- Mehta, P.K., 1983. Mechanism of sulfate attack on portland cement concrete—Another look. *Cement and Concrete Research* 13, 401–406.
- Mehta, P.K., Hu, F., 1978. Further Evidence for Expansion of Ettringite by Water Adsorption.
- Mehta, P.K., Pirtz, D., Polivka, M., 1979. Properties of alite cements. *Cement and Concrete Research* 9, 439–450. [https://doi.org/10.1016/0008-8846\(79\)90041-3](https://doi.org/10.1016/0008-8846(79)90041-3)
- Miura, T., Maruyama, I., Nakamura, H., Yamamoto, Y., 2017. Feedback system of ion transfer through cracks during deterioration of mortar due to sulfate attack evaluated by rbsm-truss network model. *Journal of Advanced Concrete Technology* 15, 610–626.
- Mori, T., Tanaka, K., 1973. Average stress in matrix and average elastic energy of materials with misfitting inclusions. *Acta metallurgica* 21, 571–574.
- Müllauer, W., Beddoe, R.E., Heinz, D., 2013. Sulfate attack expansion mechanisms. *Cement and concrete research* 52, 208–215.
- Neji, M., 2014. Modélisation numérique des interactions chimie-mécaniques dans un enrobé contenant des résines échangeuses d'ions.(PhD thesis). Université Lille 1.
- Neville, A., 2004. The confused world of sulfate attack on concrete. *Cement and Concrete research* 34, 1275–1296.
- Nguyen, V.-H., 2005. Couplage dégradation chimique-comportement en compression du béton (PhD Thesis). Ecole des Ponts ParisTech.

BIBLIOGRAPHIE

- Nguyen, V.H., Colina, H., Torrenti, J.M., Boulay, C., Nedjar, B., 2007. Chemo-mechanical coupling behaviour of leached concrete: Part I: Experimental results. *Nuclear Engineering and Design* 237, 2083–2089. <https://doi.org/10.1016/j.nucengdes.2007.02.013>
- Nguyen-Sy, T., Nguyen, T.-K., Dao, V.-D., Le-Nguyen, K., Vu, N.-M., To, Q.-D., Nguyen, T.-D., Nguyen, T.-T., 2020. A flexible homogenization method for the effective elastic properties of cement pastes with w/c effect. *Cement and Concrete Research* 134, 106106. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2020.106106>
- Nielsen, J., 1966. Investigation of resistance of cement paste to sulfate attack. *Highway Research Record*.
- Nonat, A., 2008. L'hydratation des ciments, in: *La Durabilité Des Bétons*. pp. 25–50.
- Oliver, W.C., Pharr, G.M., 1992. An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments. *Journal of materials research* 7, 1564–1583.
- Ouyang, C., Nanni, A., Chang, W.F., 1988. Internal and external sources of sulfate ions in Portland cement mortar: two types of chemical attack. *Cement and concrete research* 18, 699–709.
- Pardal, X., Pochard, I., & Nonat, A., 2009. Experimental study of Si–Al substitution in calcium-silicate-hydrate (CSH) prepared under equilibrium conditions. *Cement and Concrete Research*, 39(8), 637-643.
- Parrot, L.J., 1984. Prediction of cement hydration, in: *Proceedings of the British Ceramic Society*. pp. 41–53.
- Péralès, F., 2005. Fissuration des matériaux à gradient de propriétés. Application au Zircaloy hydruré. (PhD Thesis). Université Montpellier II-Sciences et Techniques du Languedoc.
- Perales, F., Dubois, F., Monerie, Y., Piar, B., Stainier, L., 2010. A nonsmooth contact dynamics-based multi-domain solver: code coupling (Xper) and application to fracture. *European Journal of Computational Mechanics/Revue Européenne de Mécanique Numérique* 19, 389–417.
- Phung, Q.T., Maes, N., Jacques, D., Perko, J., De Schutter, G., Ye, G., 2016. Modelling the evolution of microstructure and transport properties of cement pastes under conditions of accelerated leaching. *Construction and Building Materials* 115, 179–192.
- 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., 2002. Les effets couplés de la précipitation d'espèces secondaires sur le comportement mécanique et la dégradation chimique des bétons (PhD thesis). Université Marne la Vallée..
- 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>
- Pouya, J., Neji, M., De Windt, L., Péralès, F., Socié, A. and Corvisier, J., 2022. Mineralogical Evolution and Expansion of Cement Pastes in a Sulfate-Confined Environment. *Minerals*, 13(1), p.1.
- Qin, S., Zou, D., Liu, T., Jivkov, A., 2020. A chemo-transport-damage model for concrete under external sulfate attack. *Cement and Concrete Research* 132, 106048.
- Ragoug, R., Metalsi, O.O., Barberon, F., Torrenti, J.-M., Roussel, N., Divet, L., de Lacaillerie, J.-B. d'Espinose, 2019. Durability of cement pastes exposed to external sulfate attack and leaching: Physical and chemical aspects. *Cement and Concrete Research* 116, 134–145.

BIBLIOGRAPHIE

- Rahman, M.A., Saghir, M.Z., 2014. Thermodiffusion or Soret effect: Historical review. *International Journal of Heat and Mass Transfer* 73, 693–705.
- Ramezaniapour, A.A., Malhotra, V.M., 1995. Effect of curing on the compressive strength, resistance to chloride-ion penetration and porosity of concretes incorporating slag, fly ash or silica fume. *Cement and concrete composites* 17, 125–133.
- Ranaivomanana, H., Verdier, J., Sellier, A., Bourbon, X., 2013. Sealing process induced by carbonation of localized cracks in cementitious materials. *Cement and Concrete Composites* 37, 37–46. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2012.12.008>
- Regourd, M., Hornain, H., 1975. Applications de la microscopie électronique à balayage. *Revue des matériaux de construction*.
- Revertegat, E., Richet, C., Gegout, P., 1992. Effect of pH on the durability of cement pastes. *Cement and Concrete Research* 22, 259–272.
- Richet et Ayache, C., 1996. Solubilité, diffusion et sorption des émetteurs alpha et Beta gamma dans les liants hydrauliques. rapport technique SESD 96-39, CEA (France).
- Robinet, J.C., Sardini, P., Siitari-Kauppi, M., Prêt, D., Yven, B., 2015. Upscaling the porosity of the Callovo-Oxfordian mudstone from the pore scale to the formation scale; insights from the 3H-PMMA autoradiography technique and SEM BSE imaging. *Sedimentary Geology* 321, 1–10.
- Rougelot, T., Burlion, N., Bernard, D., Skoczylas, F., 2010. About microcracking due to leaching in cementitious composites: X-ray microtomography description and numerical approach. *Cement and Concrete Research* 40, 271–283. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2009.09.021>
- Salgues, M., 2013. Modélisation des effets structuraux des réactions sulfatiques internes : Application aux barrages en béton. (PhD thesis). Université Toulouse 3 Paul Sabatier.
- Sammaljärvi, J., Rama, M.S., Ikonen, J., Muuri, E., Hellmuth, K.-H., Siitari-Kauppi, M., 2016. Free radical polymerisation of methacrylates with thermal initiator in clay rock. *Engineering Geology* 210, 70–83.
- Samson, E., Marchand, J., 1999. Numerical solution of the extended Nernst–Planck model. *Journal of colloid and interface science* 215, 1–8.
- Samson, E., Marchand, J., Snyder, K.A., 2003. Calculation of ionic diffusion coefficients on the basis of migration test results. *Materials and structures* 36, 156–165.
- Santhanam, M., Cohen, M.D., Olek, J., 2003. Effects of gypsum formation on the performance of cement mortars during external sulfate attack. *Cement and Concrete Research* 33, 325–332. [https://doi.org/10.1016/S0008-8846\(02\)00955-9](https://doi.org/10.1016/S0008-8846(02)00955-9)
- Santhanam, M., Cohen, M.D., Olek, J., 2001. Sulfate attack research—whither now? *Cement and concrete research* 31, 845–851.
- Sarkar, S., Mahadevan, S., Meeussen, J.C.L., van der Sloot, H., Kosson, D.S., 2010. Numerical simulation of cementitious materials degradation under external sulfate attack. *Cement and Concrete Composites* 32, 241–252. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2009.12.005>
- Šavija, B., Pacheco, J., Schlangen, E., 2013. Lattice modeling of chloride diffusion in sound and cracked concrete. *Cement and Concrete Composites* 42, 30–40.
- Scherer, G.W., 2004. Stress from crystallization of salt. *Cement and concrete research* 34, 1613–1624.
- Scherer, G.W., 1999. Crystallization in pores. *Cement and Concrete research* 29, 1347–1358.

- Schmidt, T., 2007. Sulfate attack and the role of internal carbonate on the formation of thaumasite. EPFL.
- Schmidt, T., Lothenbach, B., Romer, M., Neuenschwander, J., Scrivener, K., 2009. Physical and microstructural aspects of sulfate attack on ordinary and limestone blended Portland cements. *Cement and Concrete Research* 39, 1111–1121.
- Scrivener, K.L., Damidot, D., Famy, C., 1999. Possible mechanisms of expansion of concrete exposed to elevated temperatures during curing (also known as DEF) and implications for avoidance of field problems. *Cement, Concrete and Aggregates* 21, 93–101.
- Segura, J.M., Carol, I., 2008. Coupled HM analysis using zero-thickness interface elements with double nodes. Part I: Theoretical model. *International journal for numerical and analytical methods in geomechanics* 32, 2083–2101.
- Seigneur, N., De Windt, L., Poyet, S., Socié, A., Dauzères, A., 2022. Modelling of the evolving contributions of gas transport, cracks and chemical kinetics during atmospheric carbonation of hydrated C3S and C-S-H pastes. *Cement and Concrete Research* 160, 106906. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2022.106906>
- Sellier, A., Multon, S., 2018. Chemical modelling of Delayed Ettringite Formation for assessment of affected concrete structures. *Cement and Concrete Research* 108, 72–86.
- Shazali, M.A., Baluch, M.H., Al-Gadhib, A.H., 2006. Predicting residual strength in unsaturated concrete exposed to sulfate attack. *Journal of Materials in Civil Engineering* 18, 343–354.
- Socié, A., 2019. Modélisation chimio-mécanique de la fissuration de matériaux cimentaires : vieillissement et tenue des enceintes de confinement des centrales nucléaires (PhD Thesis). Université de Montpellier.
- Socié, A., Dubois, F., Monerie, Y., Neji, M., Perales, F., 2022. Simulation of internal and external sulfate attacks of concrete with a generic reactive transport-poromechanical model. *European Journal of Environmental and Civil Engineering* 1–28.
- Socié, A., Dubois, F., Monerie, Y., Perales, F., 2021a. Multibody approach for reactive transport modeling in discontinuous-heterogeneous porous media. *Computational Geosciences* 25, 1473–1491.
- Socié, A., Dubois, F., Neji, M., Monerie, Y., Perales, F., 2021b. Multibody approach for reactive transport and poromechanical modeling in discontinuous porous media, in: *Workshop "Advances in the SIMulation of Reactive Flow and TRANsport in Porous Media"(SITRAM21)*.
- Soive, A., Roziere, E., Loukili, A., 2016. Parametrical study of the cementitious materials degradation under external sulfate attack through numerical modeling. *Construction and Building Materials* 112, 267–275.
- Soive, A., Tran, V.Q., 2017. External sulfate attack of cementitious materials: New insights gained through numerical modeling including dissolution/precipitation kinetics and surface complexation. *Cement and Concrete Composites* 83, 263–272.
- Song, H.-W., Pack, S.-W., Nam, S.-H., Jang, J.-C., Saraswathy, V., 2010. Estimation of the permeability of silica fume cement concrete. *Construction and Building Materials* 24, 315–321.
- Song, Y., Davy, C.A., Troadec, D., Bourbon, X., 2019. Pore network of cement hydrates in a High Performance Concrete by 3D FIB/SEM—Implications for macroscopic fluid transport. *Cement and Concrete Research* 115, 308–326.

BIBLIOGRAPHIE

- Stora, E., Bary, B., He, Q.-C., Deville, E., Montarnal, P., 2009. Modelling and simulations of the chemo-mechanical behaviour of leached cement-based materials: leaching process and induced loss of stiffness. *Cement and Concrete Research* 39, 763–772.
- Stutzman, P.E., 2012. Microscopy of Clinker and Hydraulic Cements. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry* 101–146.
- Taylor, H.F.W., 1997. *Cement chemistry*. Academic press 475.
- Tian, B., Cohen, M.D., 2000. Does gypsum formation during sulfate attack on concrete lead to expansion? *Cement and Concrete Research* 30, 117–123. [https://doi.org/10.1016/S0008-8846\(99\)00211-2](https://doi.org/10.1016/S0008-8846(99)00211-2)
- Tixier, R., Mobasher, B., 2003a. Modeling of damage in cement-based materials subjected to external sulfate attack. II: Comparison with experiments. *Journal of materials in civil engineering* 15, 314–322.
- Tixier, R., Mobasher, B., 2003b. Modeling of damage in cement-based materials subjected to external sulfate attack. I: Formulation. *Journal of materials in civil engineering* 15, 305–313.
- Tognazzi-Lawrence, C., 1998. *Couplage fissuration-dégradation chimique dans les matériaux cimentaires: caractérisation et modélisation (PhD Thesis)*. Toulouse, INSA.
- Torrenti, J.M., Didry, O., Ollivier, J.P., Plas, F., 1999. The concrete degradation, chemical cracking-degradation coupling; la dégradation des betons, couplage fissuration-degradation chimique.
- Tosun, K., Baradan, B., 2010. Effect of ettringite morphology on DEF-related expansion. *Cement and Concrete Composites* 32, 271–280.
- Tremosa, J., Arcos, D., Matray, J.M., Bensenouci, F., Gaucher, E.C., Tournassat, C., Hadi, J., 2012. Geochemical characterization and modelling of the Toarcian/Domerian porewater at the Tournemire underground research laboratory. *Applied geochemistry* 27, 1417–1431.
- Tulliani, J.-M., Montanaro, L., Negro, A., Collepardi, M., 2002. Sulfate attack of concrete building foundations induced by sewage waters. *Cement and Concrete Research* 32, 843–849.
- Ulm, F.-J., Constantinides, G., Heukamp, F.H., 2004. Is concrete a poromechanics materials?—A multiscale investigation of poroelastic properties. *Materials and structures* 37, 43–58.
- Ulm, F.-J., Lemarchand, E., Heukamp, F.H., 2003. Elements of chemomechanics of calcium leaching of cement-based materials at different scales. *Engineering Fracture Mechanics* 70, 871–889. [https://doi.org/10.1016/S0013-7944\(02\)00155-8](https://doi.org/10.1016/S0013-7944(02)00155-8)
- Vaitkus, A., Merkys, A., Gražulis, S., 2021. Validation of the crystallography open database using the crystallographic information framework. *Journal of applied crystallography* 54.
- Van der Lee, J., 1998. *Thermodynamic and mathematical concepts of CHESS*.
- Van Der Lee, J., De Windt, L., Lagneau, V., Goblet, P., 2003. Module-oriented modeling of reactive transport with HYTEC. *Computers & Geosciences* 29, 265–275.
- Velez, K., Maximilien, S., Damidot, D., Fantozzi, G., Sorrentino, F., 2001. Determination by nanoindentation of elastic modulus and hardness of pure constituents of Portland cement clinker. *Cement and Concrete Research* 31, 555–561.
- Verbeck, G.J., 1968. Structures and physical properties of cement paste, in: *5th International Congress on the Chemistry of Cement*, 1968. pp. 1–37.

BIBLIOGRAPHIE

- Wang, J.G., 1994. Sulfate attack on hardened cement paste. *Cement and Concrete Research* 24, 735–742.
- Weitkamp, T., Scheel, M., Giorgetta, J.L., Joyet, V., Le Roux, V., Cauchon, G., Moreno, T., Polack, F., Thompson, A., Samama, J.P., 2017. The tomography beamline ANATOMIX at Synchrotron SOLEIL, in: *Journal of Physics: Conference Series*. IOP Publishing, p. 012037.
- Wersin, P., Mazurek, M., Gimmi, T., 2022. Porewater chemistry of Opalinus Clay revisited: Findings from 25 years of data collection at the Mont Terri Rock Laboratory. *Applied geochemistry* 138, 105234.
- Yan, P., Qin, X., Yang, W., Peng, J., 2001. The semiquantitative determination and morphology of ettringite in pastes containing expansive agent cured in elevated temperature. *Cement and Concrete Research* 31, 1285–1290. [https://doi.org/10.1016/S0008-8846\(01\)00563-4](https://doi.org/10.1016/S0008-8846(01)00563-4)
- Yin, G.-J., Zuo, X.-B., Sun, X.-H., Tang, Y.-J., 2019. Macro-microscopically numerical analysis on expansion response of hardened cement paste under external sulfate attack. *Construction and Building Materials* 207, 600–615.
- Yu, C., Sun, W., Scrivener, K., 2013. Mechanism of expansion of mortars immersed in sodium sulfate solutions. *Cement and concrete research* 43, 105–111.
- Yu, Y., Zhang, Y.X., Khennane, A., 2015. Numerical modelling of degradation of cement-based materials under leaching and external sulfate attack. *Computers & Structures* 158, 1–14.
- Zhang, M., Chen, J., Lv, Y., Wang, D. and Ye, J., 2013. Study on the expansion of concrete under attack of sulfate and sulfate–chloride ions. *Construction and Building Materials*, 39, pp.26-32.
- Zhang, G., Wu, C., Hou, D., Yang, J., Sun, D., Zhang, X., 2021. Effect of environmental pH values on phase composition and microstructure of Portland cement paste under sulfate attack. *Composites Part B: Engineering* 216, 108862.
- Zhou, X.-Z., Han, Z.-Y., Zheng, J.-J., Zheng, Z.-Y., Zhang, Y.-X., Zhang, X.-H., 2022. A multi-step scheme for evaluating the elastic moduli of partially leached cement paste. *Construction and Building Materials* 344, 128095.

Annexes


Annexe A : Fiches produits des ciments employés

Annexe B : Protocole de régulation manuelle du pH

Annexe C : Diffractogrammes X

Annexe D : Modélisation HYTEC : double porosité, cinétique et sorption

Annexe A – Fiches produits des ciments employés



Gagneraud
Projet ODOBA

4. Fiches Techniques Produits

FICHE TECHNIQUE PRODUIT
CIMENTS

SERVICES EXCLUSIFS

Centre de Relation Clientèle -
0625 886 425*
Numéro indigo : 0.19€ TTC/mn

USINE DU TEIL

CEM I 52,5 N - SR 5 CE PM-CP2 NF

NF EN 197-1 NF P 15-317 NF P 15-318

CE

Déclaration de Performance n° 0333-CPR-1203

CARACTERISTIQUES PHYSIQUES ET MECANIQUES

| | DP (min) | Stabilité (mm) | Résistances mécaniques (MPa) | | | | MV (g/cm3) | SSB (cm²/g) | Demande en eau (%) | Q41 (J/g) | L* |
|---------------|----------|----------------|------------------------------|---------|---------|----------|------------|-------------|--------------------|-----------|------|
| | | | 1 jour | 2 jours | 7 jours | 28 jours | | | | | |
| Val. moyenne | 174 | 1 | 20,8 | 32,9 | 50,5 | 66,7 | 3,17 | 3650 | 27,2 | 303 | 63,4 |
| Val. garantie | > 60 | < 5 | | > 18 | | > 50 | | | | | |

CARACTERISTIQUES CHIMIQUES

| | Valeur moyenne | Valeur garantie | | Valeur moyenne |
|------------------------|----------------|-----------------|--|----------------|
| SO3 (%) | 2,1 | < 2,5 | Alcalins équivalents [Na2O + 0,658 K2O] (%) | 0,2 |
| Chlorures Cl- (%) | 0,03 | < 0,1 | Alcalins actifs [suivant la norme NF P 18-454] (%) | 0,2 |
| Perte au feu 950°C (%) | 1,3 | < 3 | Vc coefficient de variation des alcalins actifs | 0,15 |
| Insolubles (%) | 0,3 | < 0,75 | | |
| S- (%) | 0,00 | < 0,2 | | |


CONSTITUANTS PRINCIPAUX ET SECONDAIRES :


| Constituant | Valeur | Constituant secondaire | Valeur |
|-------------------------------|--------|------------------------|--------|
| Clinker Portland LE TEIL | 97,0% | Calcaire | 3,0% |
| C3S + C2S (%) | 84 | | |
| CaO/SiO2 | 2,8 | | |
| MgO (%) | 0,9 | | |
| C3S (%) | 66 | | |
| C2S (%) | 18 | | |
| C3A (%) | 4 | | |
| C4AF (%) | 7 | | |
| Total des constituants | | 100% | |

AUTRES CONSTITUANTS

| | |
|--|------|
| Gypse (%) | 2,5 |
| Agent de mouture AMA 14E - Teneur sous forme d'extrait sec (%) | 0,04 |
| Agent de mouture AMA 32E - Teneur sous forme d'extrait sec (%) | 0,04 |


LIVRAISON EN VRAC





Date de révision : 01/04/2015

Les données figurant sur la présente fiche technique sont la propriété de Lafarge Ciments et ne peuvent être reproduites partiellement ou totalement sans notre autorisation préalable. Les résultats indiqués ne sont mentionnés qu'à titre purement indicatif, ils sont susceptibles de variation dans les limites des normes applicables et ne sauraient en conséquence engager la responsabilité de Lafarge Ciments. Les résultats de nos autocontrôles périodiques sont disponibles sur demande auprès de votre interlocuteur commercial habituel ou sur notre site internet www.lafarge-france.fr



Dossier Technique

Page 11 sur 24

Figure A-1 : Fiche produit du ciment CEM I Le Teil.

Direction Commerciale
Assistance
et Prescription Clients
Tél. : 01 34 77 78 81
Fax : 01 30 98 73 50



Version du : 11/07/2017
N° DoP : 0333-CPR-1502

| | |
|----------------------|---|
| Fiche produit | BEFFES CEM I 52.5 N CE CP2 NF |
|----------------------|---|

| Caractéristiques physiques et mécaniques | | | | | | | | | | | |
|--|----|----|-----|--------------------|----------------------|-----------------|--------------------------------------|--------------------------------------|-----------------|------|----|
| Compression en MPa | | | | Eau pâte pure en % | Début de prise en mn | Stabilité en mm | Masse volumique en g/cm ³ | Surface Blaine en cm ² /g | Chaleurs en J/g | | L* |
| 1j | 2j | 7j | 28j | | | | | | 41h | 120h | |
| 23 | 37 | 53 | 63 | 29.7 | 3H28 | 1 | 3.11 | 3854 | 375 | 385 | 60 |

| Composition élémentaire (%) | | Constituants (%) | | Caractéristiques des constituants | | | | | | |
|--|-------|--|-------|------------------------------------|---|--|-----|---------------------------|-----------------------------|------|
| Perte au feu | 2.9 | Principaux Clinker (K) de Beffes | 96.0 | Clinker (K) de Beffes | CaO/SiO₂ | - | 3.2 | | | |
| SiO ₂ | 19.3 | | | | C₃S+C₂S (%) | - | 76 | | | |
| Al ₂ O ₃ | 5.3 | | | | MgO (%) | - | 2.1 | | | |
| Fe ₂ O ₃ | 2.6 | | | Secondaires Calcaire (L) | 4.0 | Al₂O₃ (%) | - | - | | |
| TiO ₂ | 0.3 | | | | | C₃S (%) | - | 66 | | |
| MnO | 0.0 | | | | | C₂S (%) | - | 10 | | |
| CaO | 63.2 | | | | | C₃A (%) | - | 11 | | |
| MgO | 2.0 | | | | | C₄AF (%) | - | 8 | | |
| SO ₃ | 3.5 | | | | | FDEC | - | Calcaire (L ou LL) | CaCO₃ (%) | 90.0 |
| K ₂ O | 0.94 | | | | | | | Vb (g/100g) | 0.9 | |
| Na ₂ O | 0.08 | TOC (%) | 0.24 | | | | | | | |
| P ₂ O ₅ | 0.2 | Sulfate de calcium | - | Laitier (S) | Laitier vitreux (%) | - | | | | |
| S-- | <0,02 | | | (S) | (CaO+MgO)/SiO₂ | - | | | | |
| Cl- | 0.01 | | | (V) | CaO+MgO+SiO₂ (%) | - | | | | |
| Insoluble | 0.5 | | | (D) | SiO₂ amorphe (%) | - | | | | |
| Na ₂ O eq. | 0.70 | Additifs | 0.030 | silice (D) | PF (%) | - | | | | |
| Na ₂ O eq. Actif | 0.70 | | | Agent de mouture | CaO réactive (%) | - | | | | |
| C ₃ A | - | | | Agent réducteur de Cr VI | SiO₂ réactive (%) | - | | | | |
| C ₃ A+0.27xC ₃ S | - | | | | Aire massique BET (m²/kg) | - | | | | |
| C ₄ AF+2xC ₃ A | - | | | | | | | | | |

| Etablissement | Vrac | Big bag | Sac 25 kg | Sac 35 kg |
|-----------------|------|---------|-----------|-----------|
| Usine de Beffes | Oui | Non | Non | Non |

Ces valeurs ne sont données qu'à titre indicatif. Les résultats d'auto-contrôle sont disponibles sur demande à la Direction Commerciale Assistance et Prescription Clients



Siège social :
Rue des Technodes
78930 Guerville
Tél. : 01 34 77 78 00
Fax : 01 34 77 79 06

SAS au capital de 593 836 525 €
Siren 654 800 689 RCS Versailles

Figure A-2 : Fiche produit du ciment CEM I Beffes.

Annexe B – Protocole de régulation manuelle du pH

L'objectif est de maintenir le pH de la solution externe entre 7 et 9 durant l'essai de dégradation par l'ajout d'une quantité mesurée d'acide nitrique HNO_3 . Au vu de la précision insuffisante des instruments de mesure (pH-mètre, pipette...) requise pour cette opération, le risque est d'obtenir très rapidement un pH acide. De ce fait, la régulation doit se dérouler de manière progressive, en employant plusieurs solutions d'acide de concentrations différentes et en surveillant la valeur du pH de la solution après chaque ajout d'acide. Les étapes sont détaillées ci-après :

1. Préparer des solutions de 1 mol/L et de 0,1 mol/L d'acide nitrique.
2. Mesurer le pH de la solution externe.
3. Calculer le volume d'acide de concentration 1 mol/L à ajouter ($V_{\text{acide à injecter}}$) pour obtenir un pH de 7 ($pH_{\text{souhaité}}$), selon la relation suivante :

$$V_{\text{acide à injecter}} = \frac{[OH^-]_{\text{supprimé}} \cdot V_{\text{solution à réguler}}}{[HNO_3]} \quad \text{B-1}$$

Avec $[HNO_3]$ la concentration de la solution d'acide nitrique, $V_{\text{solution à réguler}}$ le volume de la solution dans le réservoir et :

$$[OH^-]_{\text{supprimé}} = \text{abs}(10^{(-14+pH_{\text{mesuré}})} - 10^{(-14+pH_{\text{souhaité}})}) \quad \text{B-2}$$

4. Calculer le volume d'acide de concentration 1 mol/L à ajouter pour obtenir un pH de 3. La différence entre ce volume et le volume requis pour l'obtention d'un pH 7 constitue le volume « marge ». Si ce dernier est inférieur à 5 mL, recalculer le volume d'acide en considérant la solution moins concentrée (0,1 mol/L).
5. Ajouter progressivement le volume d'acide calculé en agitant la solution.
6. Mesurer le pH 15 minutes après l'ajout.
7. Recommencer les opérations jusqu'à obtenir la valeur souhaitée, tout en veillant à ce que le volume « marge » soit supérieur à 5 mL.

Annexe C – Diffractogrammes X, pâte de ciment riche en C₃A dégradée durant 2 mois en milieu confiné

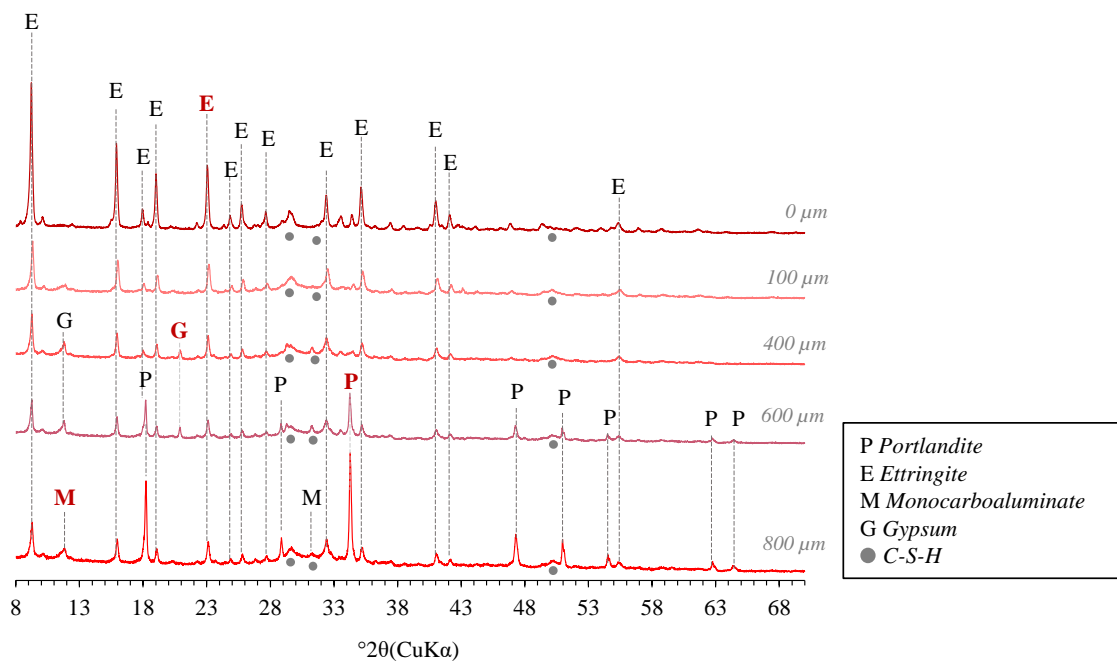


Figure C-1 : Diagrammes DRX de la pâte de ciment dégradée durant 60 jours. Un diffractogramme typique est présenté pour chaque zone de minéralogie différente. Les hauteurs des pics marqués en rouge ont été tracées en fonction de la profondeur (Figure 3-2).

Annexe D - Modélisation HYTEC : double porosité, cinétique et sorption

1. Minéralogie et configuration initiale des pâtes de ciment

La minéralogie de la pâte de ciment riche en C_3A a été calculée en considérant une hydratation complète de la pâte de ciment (Tableau D-1); les résultats sont ainsi légèrement différents de ceux calculés selon l'hypothèse d'une hydratation partielle, déterminée à l'aide du modèle de Parrot et Killoh (chapitre 3).

Tableau D-1 : Fractions volumiques initiales des phases solides et de la porosité de la pâte de ciment riche en C_3A calculées selon la démarche exposée au chapitre 3, considérant une hydratation totale du clinker.

| Fraction volumique | |
|--------------------|------|
| Portlandite | 0,17 |
| C1.6SH | 0,27 |
| Ettringite | 0,13 |
| Monocarboaluminate | 0,12 |
| Porosité | 0,31 |

Une pâte de ciment de longueur 0,5 cm (correspondant à la $\frac{1}{2}$ épaisseur des échantillons) et de hauteur 3 cm (diamètre des échantillons) est considérée. Les conditions aux limites sont appliquées sur le bord gauche de l'échantillon, il s'agit d'une solution de Na_2SO_4 à pH 7 dont la chimie reste constante au cours du temps.

La base de données utilisée est la version 2017 de la base de données Thermoddem (Blanc et al., 2012). Les phases prises en comptes sont :

- La portlandite, monocarboaluminate, monosulfoaluminate, ettringite ;
- Les C-S-H de rapport C/S 1,6 – 1,5 – 1,4 – 1,3 – 1,2 – 1,1 – 1,0 – 0,9 – 0,8 – 0,7 ;
- Le Gypse, calcite, $SiO_2(am)$, gibbsite ;

Il est à noter que la constante de formation du gypse (l'inverse du K_s) a dû être très légèrement augmentée ($\log K$ 4.6 \Rightarrow 4.7) pour que ce minéral précipite dans ces simulations HYTEC. L'ensemble des calculs sont réalisés en porosité variable et le coefficient de diffusion effectif initial est de $9 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$ (coefficient qui est dans la gamme de valeur de la littérature pour les CEM I de $E/C = 0.5$).

2. Paramètres et résultats de l'étude en double porosité

Les données d'entrée dans le modèle de double porosité (développé dans la version 4.7 d'HYTEC) sont listées dans le Tableau D-2 :

Tableau D-2 : Paramètres d'entrée de la modélisation en double porosité

| | Gel de C-S-H (dbles) | Capillaire |
|------------------------|---|---------------------|
| Taille (µm) | 10 | 1 |
| Porosité | 0,20 | 0,11 |
| De (m ² /s) | 2.10 ⁻¹² | 2.10 ⁻¹¹ |
| Coefficient d'Archie | 3 | 1,5 |
| Minéraux | C-S-H, monocarboaluminate, ettringite | Portlandite |

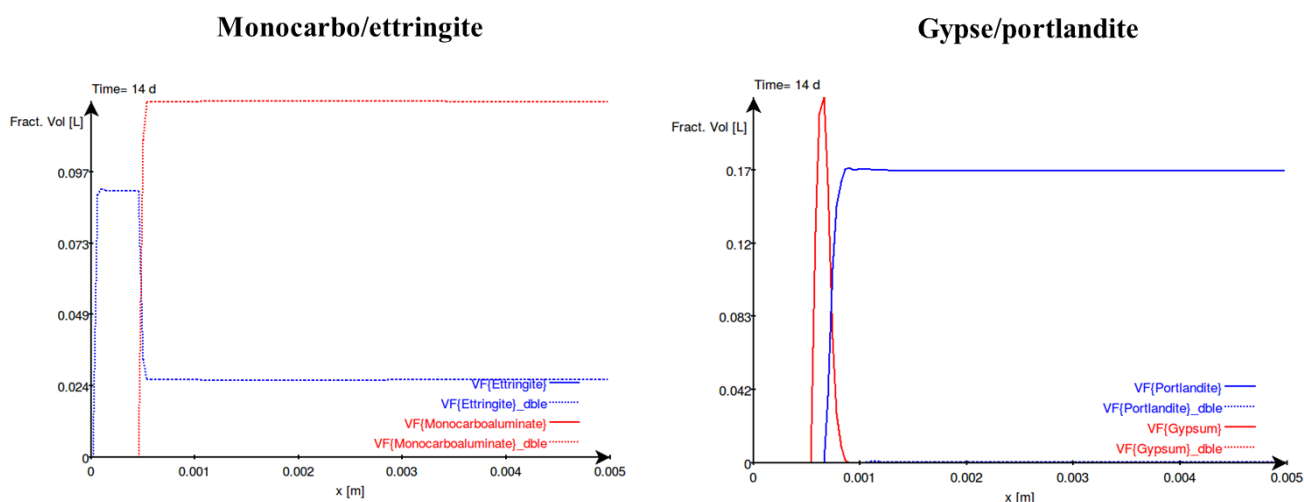


Figure D-5-21 : Résultats des simulations en double porosité après 15 jours de dégradation. Les profils en trait pointillé indiquent les réactions se produisant dans le gel de C-S-H, tandis que les profils en trait plein se déroulent dans la porosité capillaire.

3. Résultats de l'étude sur la sorption et la cinétique

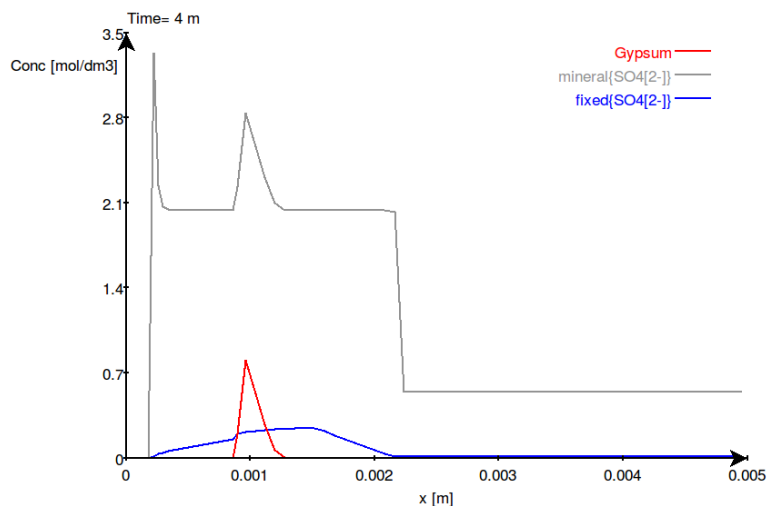


Figure D-5-22 : Modélisation HYTEC de l'effet de la sorption des sulfates sur les C-S-H sur la RSE à 4 mois au sein de la pâte de ciment riche en C₃A.

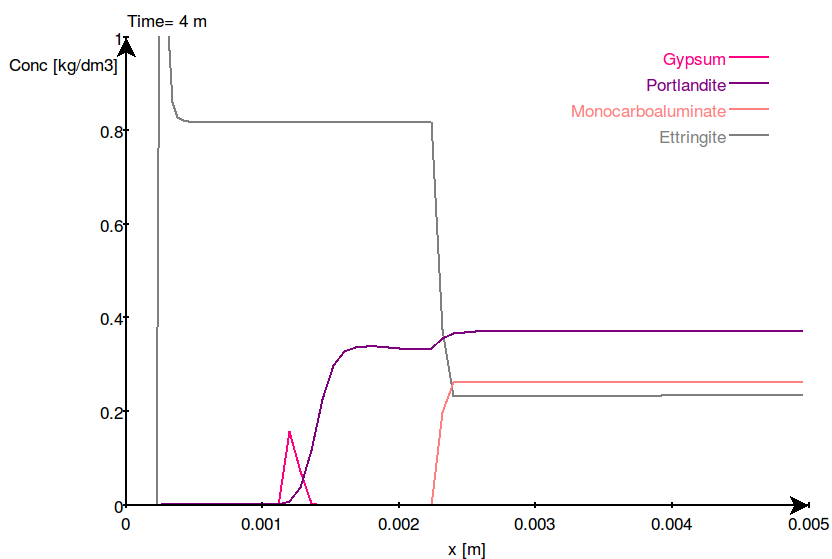


Figure D-23 : Modélisation HYTEC de l'effet de la cinétique sur le front de dissolution de la portlandite à 4 mois au sein de la pâte de ciment riche en C₃A.

RÉSUMÉ

La dégradation des matériaux cimentaires par les sulfates demeure un enjeu majeur, notamment dans le cadre du stockage profond des déchets radioactifs. Cette thèse se focalise sur la compréhension et la modélisation des processus chemo-mécaniques (précipitation minérale, décalcification, fissuration, expansion) intervenant lors d'une réaction sulfatique externe (RSE) modérée. Des essais d'attaque sulfatique (Na_2SO_4 , 30 mmol/L) ont été réalisés sur des pâtes de ciment CEM I (E/C 0,5) riches et pauvres en C_3A , dont certaines pré-fissurées, en système confiné ou ouvert. La caractérisation expérimentale multi-technique (DRX, MEB-EDS, microtomographie, microindentation, autoradiographie) de ces échantillons révèle systématiquement leur décalcification et la formation de gypse et d'ettringite. L'apparition de fissures dans la zone de formation de gypse et de dissolution de la portlandite dans le cas de pâtes riches mais également pauvres en C_3A suggère une participation active de la précipitation de gypse dans le mécanisme d'expansion. La modélisation du transport réactif avec HYTEC complète la discussion sur la compétition entre l'hydrolyse, la précipitation du gypse et de l'ettringite. L'évolution des propriétés mécaniques, notamment la diminution du module de Young dans la zone dégradée, sont ensuite estimées par un schéma d'homogénéisation. Enfin, la modélisation chemo-mécanique avec XPER montre l'accélération de la dégradation chimique et mécanique causée par la pré-fissure.

MOTS CLÉS

Attaque sulfatique, pâte de ciment, gypse, fissuration, expérimentation, transport réactif, homogénéisation analytique, couplage chemo-mécanique, HYTEC, XPER.

ABSTRACT

Durability of concrete exposed to an external sulfate attack (ESA) remains a great concern for long-time reliability of nuclear waste containment. The aim of this thesis is to understand and model the chemo-mechanical processes involved during a moderate external sulfate attack. Sound and pre-cracked, rich and poor C_3A cement pastes (W/C 0,5) were immersed in a 30 mmol/L Na_2SO_4 solution in confined and open conditions. A multi-technical characterization (XRD, SEM-EDS, microtomography, microindentation, autoradiography) showed that cement paste decalcification occurred systematically, as well as the formation of ettringite and gypsum. Cracking occurred for both C_3A -rich and poor pastes in the zone of gypsum formation and portlandite dissolution, suggesting that gypsum has a key effect on the expansion. Reactive transport modeling using HYTEC supported the discussion on the competition between hydrolysis, gypsum and ettringite precipitation. The evolution of mechanical properties, e.g the decrease of the Young's modulus in the degraded zone, was then estimated by a homogenization scheme. Finally, the modeling of experimental results of pre-cracked degraded samples performed with XPER showed the acceleration of chemical and mechanical degradation caused by pre-cracking.

KEYWORDS

Sulfate attack, cement paste, gypsum, cracking, experiment, reactive transport, analytical homogenization, chemo-mechanical coupling, HYTEC, XPER.