

EFFET DE LA MICROSILICE SUR LA DURABILITÉ DES MORTIERS EXPOSÉS À L'ATTAQUE DU SULFATE DE SODIUM

M. MEZIANI¹, N. CHELOUAH²,

¹ Université A/MIRA, Béjaïa, Algérie, e-mail : meriam.meziani@yahoo.fr

² Université A/MIRA, Béjaïa, Algérie, e-mail : nasser_chelouah@yahoo.fr

Résumé

Cet article présente une étude expérimentale détaillée sur l'attaque des mortiers de béton équivalent (MBE) par les sulfates, formulés à base d'un béton autoplaçant et l'efficacité de l'emploi de la fumée de silice et du fillers calcaire dans la minimisation des dommages résultant d'une telle attaque. La solution d'essai employée pour fournir l'ion et le cation de sulfate est la solution de sulfate de sodium 4,5%. La solution saturée de chaux a été employée comme solution de référence. Les principales variables étudiées dans l'étude sont le type de ciment et l'addition minérale. L'expansion mesurée sur des prismes de mortier de (40x40x160) millimètres a été employée pour estimer leur durabilité après exposition à l'attaque de la solution de sulfate de sodium pendant 90 jours. Les spécimens de mortiers ont été visuellement examinés pour déterminer l'ampleur de la détérioration due à l'attaque de sulfate. La diffraction de rayon X a été employée pour évaluer la nature microstructurale de l'attaque de sulfate. Les résultats d'essai ont prouvé que l'emploi de la fumée de silice a eu un effet bénéfique sur l'expansion due à l'attaque de sulfate de sodium. Tandis que les mortiers de fillers calcaire ont subi une dégradation même avec l'emploi du ciment résistant aux sulfates.

Mots clés : Microsilice, Filler calcaire, Solution de sulfate de sodium, Expansion.

1. Introduction

Il est reconnu que la présence de l'ion sulfate dans les sols peut endommager considérablement les structures en bétons. Cependant, jusqu'à nos jours, la définition exacte du mécanisme d'attaque semble très difficile en raison de la complexité de son comportement. En effet, beaucoup de facteurs tels que le type de ciment, le type de cation associé au sulfate, la concentration en sulfate et la période d'exposition peuvent affecter la résistance aux sulfates [9,19]. Cette attaque a été souvent discutée en termes de réaction chimique entre les hydrates de la pâte de ciment (C_3A et $Ca(OH)_2$) et les composés dissous de la solution attaquante tel que le sulfate de sodium, par la réaction des ions SO_4^{2-} , pour former les produits expansibles (ettringite et gypse) [1, 8, 13, 14, 15].

Plusieurs idées ont été suggérées pour augmenter la résistance du béton contre l'attaque des sulfates en diminuant la porosité (réduction de la porosité dans la matrice cimentaire avec un faible rapport eau/ciment) ou en améliorant la résistance (ciment résistant aux sulfates, addition pouzzolanique).

Des chercheurs ont démontré la résistance de la fumée de silice à l'attaque des sulfates de sodium, qui est incorporée dans les bétons pour améliorer leur propriété technologique et leur durabilité. Ce gain de résistance est lié à l'action de remplissage de la fumée de silice, en raison de la dimension très fine de ses particules, qui se traduit par la réduction du volume et dimensions des pores, de par la conversion de la portlandite en gel secondaire de C-S-H, par la réaction pouzzolanique [9, 19].

Le but de ce travail est de développer une comparaison de l'évolution de la durabilité vis-à-vis du sulfate de sodium 4,5% du mortier de fumée de silice et celui de fillers calcaire, avec deux ciments différents. Un dispositif expérimental a été donc développé pour obtenir des résultats concluants sur les effets de l'emploi des additions minérales de réactivités différents.

2. Programme expérimental

2.1 Matériaux utilisés

Dans ce document, des études de l'expansion des mortiers de (40x40x160) millimètres ont été effectuées. Deux ciments ont été utilisés : un ciment Portland composé CPJ CEM II/A 42,5 de Ain El Kebira et un ciment résistant aux sulfates CPA CEM I/42,5 de l'ACC. Les compositions chimiques des deux ciments ainsi que leurs compositions

minéralogiques de Bogue sont énumérées dans le tableau 1.

Tableau 1 : Composition chimique et minéralogique de Bogue des ciments.

Eléments (%)	CEM I 42,5	CEM II/A 42,5
SiO ₂	22,30	21,26
Al ₂ O ₃	5,10	3,83
Fe ₂ O ₃	3,99	2,91
CaO	63,60	61,22
MgO	1,70	1,17
SO ₃	1,90	2,05
P.A.F	1,50	6,24
Na ₂ O	0,34	-
K ₂ O	0,70	-
Chlorure	-	-
CaO libre	0,57	0,56
Résidus Ins	0,70	2,64
C ₃ S	57,00	61,34
C ₂ S	19,00	17,54
C ₃ A	3,00	5,59
C ₄ AF	14,00	11,93

Deux additions minérales ont été employées : une microsilice de masse volumique de 2,15 g/cm³ et un filler calcaire de masse volumique de 2,62 g/cm³. Les compositions chimiques de ces additions sont illustrées dans le tableau 2.

Tableau 2 : Composition chimique des additions minérales

	Filler calcaire	Microsilice
SiO ₂ (%)	0.5	92.1
Al ₂ O ₃ (%)	0.0	0.25
Fe ₂ O ₃ (%)	0.0	0.79
CaO (%)	54.84	-
MgO (%)	0.1	-
SO ₃ (%)	0.6	0.36
Na ₂ O (%)	0.02	0.17
K ₂ O (%)	0.1	0.96

Le rapport eau/ciment de tous les mélanges de mortier examinés dans cette étude était de 0,5 et le rapport eau/fines était de 0,45. Afin d'avoir la fluidité demandée pour un mortier de béton auto-plaçant, l'emploi d'un superplastifiant était indispensable. L'adjuvant utilisé durant cette étude est

un superplastifiant haut réducteur d'eau avec un dosage de 1,5% du poids total du ciment. Un sable lavé de masse volumique $2,5 \text{ g/cm}^3$ avec une taille maximale de 3 mm est employé dans tous les mortiers.

2.2 Préparation et exposition des mortiers

Les compositions des mélanges de mortier utilisés sont énumérées dans le tableau 3. Le mélange du mortier a été identifié en utilisant des quantités appropriées des matériaux cimentaires, du sable et de l'eau avec le superplastifiant.

La séquence de malaxage retenue est celle recommandée pour les bétons avec fumée de silice [16] à savoir :

- Mettre la fumée de silice en présence de 75 % d'eau de gâchage, puis mélanger pendant une minute et demie;
- Ajouter au mélange le ciment et malaxer pendant une minute et demie;
- Verser les granulats fins, le superplastifiant dilué dans le reste de l'eau de gâchage (25%);
- Mélanger l'ensemble pendant cinq (05) minutes.
- Laisser reposer trois (03) minutes;
- Malaxer pendant cinq (05) minutes;

Les mortiers ont été moulés dans des prismes de (40x40x160) millimètres et ont été démoulés après 48 heures. Les éprouvettes prismatiques ont été alors conservées pendant 12 jours dans une solution saturée en chaux. A la fin de cette période, certaines d'entre elles sont restées dans la solution saturée en chaux servant de solution de référence pour les échantillons témoins. Les autres sont immergées dans la solution de sulfate de sodium (Na_2SO_4) de concentration 4,5 % puis conservées sans interruption pendant des périodes prédéterminées. La solution de sulfate de sodium utilisée pour les essais d'immersion est remplacée toutes les quatre semaines (01 mois) pour réduire au minimum l'augmentation du pH dû à la lixiviation des ions OH^- des spécimens de mortier et de la pâte de ciment (éviter d'atteindre le pH d'une solution saturée de chaux) et pour compenser la perte de la concentration de la solution de sulfate due au processus de dégradation.

Tableau 3 : Composition des mortiers

Eléments (Kg/m ³)	MSC II	MFC II	MFC I
CEM II	625	625	-
CEM I	-	-	625
Sable 0/3	1073	1073	1073
Filler calcaire	-	69,5	69,5
Fumée de silice	69,5	-	-
Eau	312,5	312,5	312,5
Superplastifiant	9,39	9,39	9,39

La détérioration des échantillons a été étudiée en évaluant leurs expansions à des échéances prédéfinies (14, 21, 28, 56 et 90j). A chaque âge d'essai, l'expansion moyenne est déterminée à l'aide d'un comparateur sur trois prismes de chaque type de mortier. Les changements morphologiques des hydrates de ciment, dus à leur immersion dans la solution de sulfate de sodium, ont été étudiés en utilisant la diffraction des rayons X qui fournit des informations semi-quantitatives sur la composition élémentaire du mortier.

3. Résultats et discussions

3.1. Examen visuel

Un examen visuel a été effectué chaque mois sur les mortiers conservés sans interruption dans la solution de sulfate de sodium et de chaux saturée pour évaluer les signes de dégradation et d'écaillage sur les surfaces des prismes. La figure 1 met en évidence l'aspect visuel des spécimens de mortiers immergés pendant 90 jours dans les solutions d'essai.



a) Solution de sulfate de sodium 4,5%



b) Solution saturée de chaux.

Figure 1 : Mortiers conservés dans les solutions d'essai pendant 90 jours.

Aucun signe de dégradation superficielle ni d'écaillage ni même de précipité de couche blanchâtre n'ont été détectés au niveau des mortiers après 90 jours d'immersion dans les solutions d'essai.

Cela confirme les résultats obtenus par Dehwah (2007) [3]. Ce résultat est en accord avec celui trouvé par Wee et al. (2000) qui ont conclu qu'un remplacement du ciment par 5 à 10% de fumée de silice joue un rôle clé dans la résistance à l'attaque d'une solution de sulfate de sodium par l'absence des signes de dégradation superficielle même après 1 an d'exposition à 5% de Na_2SO_4 [18].

Day et Ward (1988) ont aussi observé des expansions de 1% et plus, accompagnées de réductions significatives des propriétés mécaniques des échantillons sans aucun signe de dégradation à la surface [2]. D'après Hill et al. (2003), les mortiers conservés dans la solution saturée de chaux ne sont pas altérés et l'examen visuel n'a montré aucun signe de dégradation. Ce qui est en accord avec les résultats de notre étude [6].

3.2. Changements morphologiques

L'analyse par la DRX a été conduite sur des poudres issues des surfaces externes des mortiers conservés dans les deux solutions d'essai. Un enregistrement des intensités détectées en fonction de l'angle de diffraction 2θ K_α Cu du faisceau a été fait. Les diffractogrammes des mortiers illustrés dans la figure 2 montrent une véritable différence entre les deux échantillons issus des mortiers des deux solutions. Spécialement dans le graphe MSC II (sulfate), on observe une présence abondante d'ettringite. En effet, trois pics sont détectés : à un angle 2θ égale à 35.9° , 42.4° et 47.63° de portlandite à de faibles pics et du gypse à 2θ de 29.4° et de 35.9° .

D'autre part, comme montré dans la figure 3, des signes de dégradation des mortiers exposés à la solution de sulfate de sodium (graphe MFC II (sulfate)) ont été observés et ce d'après la présence concomitante d'ettringite, de thaumasite, de portlandite et de gypse. En effet, on observe un pic de gypse à un angle 2θ de 29.4° et un autre à 2θ de 35.9° . Un pic de thaumasite à 2θ égale à 50.6° .

L'ettringite et la portlandite sont présentes en plusieurs pics à des intensités faibles à moyennes. La figure 4 montre des ressemblances des diffractogrammes MFC I (sulfate) et MFC I (chaux) au niveau des intensités des pics de portlandite et des angles de leurs détectations. Cet élément a marqué des intensités importantes à 2θ de 18.06° , 34.09° et 50.7° . Outre la portlandite, le diffractogramme MFC I (sulfate) montre une présence concomitante d'ettringite à de faibles à moyennes intensités à 2θ de 32.1° , de thaumasite et de gypse. En effet, trois pics de gypse ont été détectés à un angle 2θ de 29.45° , 35.9° et 45.8° . Deux pics de la thaumasite, un à 2θ égale à 27.9° et un autre à 2θ de 47.6° ont été notés.

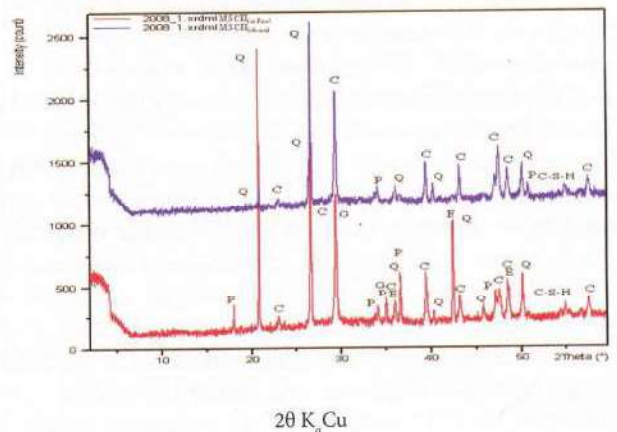


Figure 2 : DRX des mortiers MSC II conservés dans les solutions Na_2SO_4 et $\text{Ca}(\text{OH})_2$ pendant 90 jours. (P= portlandite, C= calcite, Q= quartz, E= ettringite, T= thaumasite, G= gypse, C-S-H=calcium silicate hydraté).

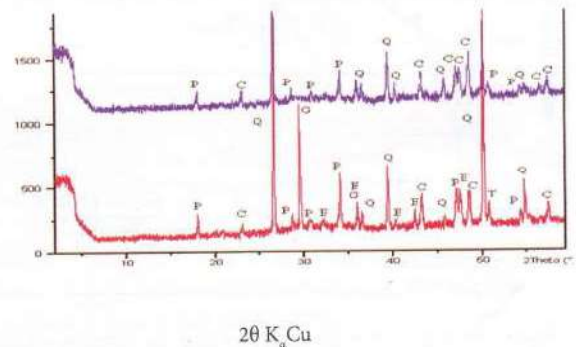


Figure 3 : DRX des mortiers MFC II conservés dans les solutions Na_2SO_4 et $\text{Ca}(\text{OH})_2$ pendant 90 jours. (P= portlandite, C= calcite, Q= quartz, E=ettringite, T=thaumasite, G=gypse).

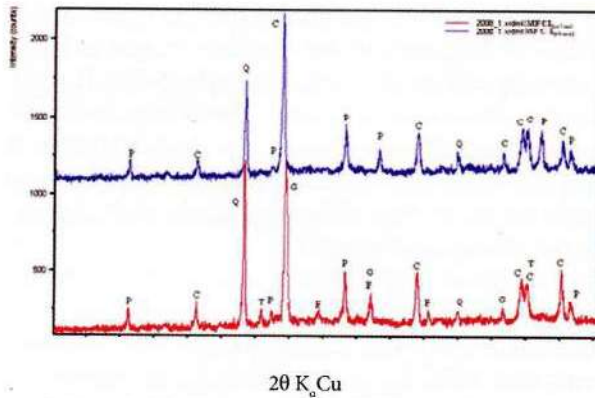


Figure 4: DRX des mortiers MFC I conservés dans des solutions de Na_2SO_4 et $\text{Ca}(\text{OH})_2$ pendant 90 J. (P= portlandite, C=calcite, Q= quartz, E=ettringite, T=thaumasite, G=gypse).

3.3. Expansion

La figure 5 présente les résultats de l'essai d'expansion des mortiers conservés dans la solution de sulfate de sodium. L'expansion des mortiers MFC II (mortiers avec filler calcaire et ciment CEM II) est beaucoup plus importante : elle est environ de l'ordre de 940 $\mu\text{m}/\text{m}$ à 90 jours, par rapport aux mortiers MSC II (mortiers avec microsilice) et MFC I (mortiers avec filler calcaire et ciment CEM I) qui ont des expansions de 788 et 511 $\mu\text{m}/\text{m}$ à 90 jours respectivement. D'après ces courbes, on voit bien que le mortier MFC I est le plus résistant au sulfate de sodium. Cela est dû à la faible quantité de la phase de l'aluminate tricalcique et à la dominance du clinker (le seul composant de ce ciment) qui engendre plus de calcium silicate hydraté. Ce résultat confère au béton une meilleure compacité, une résistance élevée et une durabilité accrue. Le mortier MSC II semble être de résistance importante au sulfate de sodium. Cela est assuré par l'extrême finesse de la microsilice qui rend l'ensemble très compacte et donc imperméable aux solutions agressives.

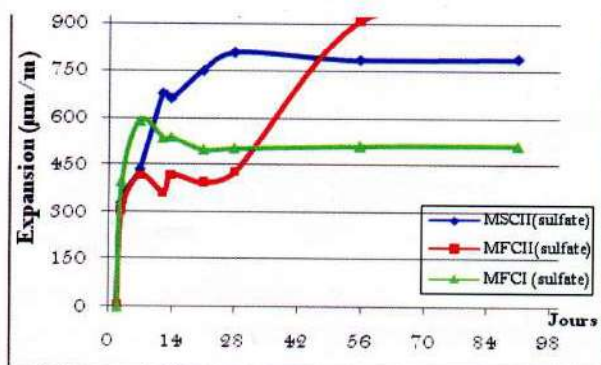


Figure 5 : Expansion des mortiers dans la solution de sulfate de sodium.

L'hydratation prolongée de la chaux libre qui est en excès dans les mortiers MFC II_(sulfate) et MFC I_(sulfate) (mortier avec filler calcaire) a formé la portlandite

qui a causé des contraintes par sa croissance cristalline, et par la suite, une augmentation du volume. La faible teneur en portlandite dans MSC II_(sulfate) (mortier avec microsilice) la rend, en se développant, comme un obturateur de vides [5]. D'après Lachaud (1979), la portlandite s'hydrate dans MSC II_(sulfate) et forme de l'ettringite qui ne provoque pas une importante expansion du fait de sa faible surface spécifique et son faible pouvoir adsorptif vis-à-vis de l'eau [7].

Vu la faible quantité de portlandite (consommée par la microsilice pour former le C-S-H) dans MSC II_(sulfate), l'ettringite formée n'est pas expansible malgré son taux élevé, ce résultat concorde bien avec les résultats de Mehta (1973a,b). Il a observé que lorsque la portlandite est en petite quantité, l'ettringite se forme en cristaux grossier de l'ordre de 06 μm , ce qui lui confère une petite surface spécifique et donc un faible pouvoir adsorptif et expansible [11, 12].

Tian et Cohen (2000) ont montré dans leurs travaux que la formation du gypse par l'attaque sulfatique externe peut causer une expansion significative même lorsque la formation de l'ettringite est exclue [17].

Même le mortier du ciment CEM I (MFC I_(sulfate)), censé d'être résistant aux sulfates, a marqué un léger gonflement dans la solution de sulfate de sodium. Cette expansion est sensiblement plus lente et moins grave que dans le mortier MFC II_(sulfate) (ciment CEM II). Selon Eglinton (1998) et Lota et al. (1995), la raison principale de la résistance du mortier vis-à-vis des sulfates est due à la quantité réduite en aluminate tricalcique (C_3A) [4, 10].

4. Conclusion

Ce document a présenté une étude du processus de dégradation des prismes de mortiers dans l'environnement de sulfate de sodium et a évalué les conséquences potentielles à l'emploi des additions minérales, de réactivités différentes, sur la durabilité des trois compositions de mortier de béton autoplaçant. L'emploi de la microsilice a un effet bénéfique sur la diminution de l'expansion des mortiers de la solution agressive en raison de sa forte réaction pouzzolanique et la consommation de l'hydroxyde de calcium. Cependant, l'addition du filler calcaire n'a pas empêché l'évolution de l'expansion, résultat de la formation de la thaumasite. Même l'emploi du ciment résistant aux sulfates (CPA-CEM I/42,5) n'a pas éliminé l'expansion, par conséquent, l'addition du filler calcaire est à éviter dans les environnements de sulfate de sodium.

5. RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] Bertolini, L., Elsener, B. and Rob Polder, P.P., *Corrosion of Steel in Concrete Prevention, Diagnosis, Repair*. WILEY – VCH, 2004.
- [2] Day, R.L. and Ward, M.A., *Sulphate durability of plain and fly ash mortars*. MRS Symposia Proceedings, vol.113, 1988. In Skalny, J., Marchand, J. and Odler, I., *Sulfate attack on concrete*. Spon Press. Taylor and Francis Group. London and New York, 2002.
- [3] Dehwah, H.A.F., *Effect of sulfate concentration and associated cation type on concrete deterioration and morphological changes in cement hydrates*. Construction and Building Materials, vol. 21, 2007.
- [4] Eglinton, M., *Resistance of Concrete to Destructive Agents*. in P.C. Hawlett (ed.), *Lea's Chemistry of Cement and Concrete*, Arnold, London, 1998. In Skalny, J., Marchand, J. and Odler, I., *Sulfate attack on concrete*. Spon Press, Taylor and Francis Group. London and New York, 2002.
- [5] Hatimi, I.E., *Contribution à l'étude physico-chimique de la consolidation des poussières de four de cimenterie par des cendres volantes*. Mémoire de maîtrise en sciences appliquées. Université Sherbrooke (Québec). Canada, 1999.
- [6] Hill, J., Byars, E.A., Sharp, J.H., Lynsdale, C.J., Cripps, J.C. and Zhou, Q., *An experimental study of combined acid and sulfate attack of concrete*. Cement and Concrete Composites, vol. 25, 2003.
- [7] Lachaud, R., *Thaumasite et ettringite dans les matériaux de construction*. Annales de l'institut technique du bâtiment et des travaux publics. Paris. N° 370, 1979.
- [8] Le Bescop, P., Adenot, F., Galle, C. and Lovera, P., *Dégradation des matériaux à base de liants hydrauliques en milieu saturé – Application au comportement à long terme des coulis "béton"*. CEA-DCC/DESD/SESD – CE Saclay et CE Cadarache, France, 1998.
- [9] Lee, S.T., Moon, H.Y. and Swamy, R.N., *Sulfate attack and role of silica fume in resisting strength loss*. Cement and Concrete Composites, vol. 27, 2005.
- [10] Lota, L.S., Pratt, P.L. and Bensted, J., *A discussion of the paper 'Microstructural and microanalytical studies of sulfate attack' by Gollop, R.S. and Taylor, H.F.W.*, Cement and Concrete Research, vol.25, 1995. In Skalny, J., Marchand, J. and Odler, I., *Sulfate attack on concrete*. Spon Press. Taylor and Francis Group. London and New York, 2002.
- [11] Mehta, P.K., *Mechanism of expansion associated with ettringite formation*, Cement and Concrete Research, vol. 3, 1973a. In Skalny, J., Marchand, J. and Odler, I., *Sulfate attack on concrete*. Spon Press. Taylor and Francis Group. London and New York, 2002.
- [12] Mehta, P.K., *Effect of lime on hydration of pastes containing gypsum and calcium aluminates or calcium sulfoaluminates*. Journal of the American Ceramic Society, vol. 56, 1973b. In Skalny, J., Marchand, J. and Odler, I., *Sulfate attack on concrete*. Spon Press. Taylor and Francis Group. London and New York, 2002.
- [13] Mehta, P.K., *Concrete in the marine environment*. Elsevier Applied Science. London and New York. USA, 2003.
- [14] Planel, D., *Les effets couplés de la précipitation d'espèces secondaires sur le comportement mécanique et la dégradation chimique des Bétons*. Thèse de doctorat. Physico-Chimie des matériaux. U.F.R de Sciences et Technologies. Université de Marne La Vallée. Agence nationale pour la gestion des déchets radioactifs, 2002.
- [15] Rozière, E., *Concept de performance équivalente appliquée aux bétons exposés à la lixiviation et aux attaques sulfatiques externes*. XXV^{èmes} Rencontres Universitaires de Génie Civil, 2007.
- [16] Terence, C.H., *Silica fume, User's Manual*. Silica Fume Association, Federal Highway Administration, 2005.
- [17] Tian, B. and Cohen, M.D., *Does gypsum formation during sulfate attack on concrete lead to expansion?*, Cement and Concrete Research vol. 30, 2000. In Skalny, J., Marchand, J. and Odler, I., *Sulfate attack on concrete*. Spon Press. Taylor and Francis Group. London and New York, 2002.
- [18] Wee, T.H., Suryavanshi, A.K., Wong, S.F. and Anisur Rahman, K.M., *Sulfate resistance of concrete containing mineral admixture*. ACI Mater, vol. 97, 2000. in Lee, S.T., Moon, H.Y. and Swamy, R.N., *Sulfate attack and role of silica fume in resisting strength loss*. Cement and Concrete Composites, vol. 27, 2005.
- [19] Zelié, J., Radovanovi, I. and Jozié, D., *The effect of silica fume additions on the durability of Portland cement mortars exposed to magnesium sulfate attack*, Materials and technology, vol.41,2007.