



Introduction à la problématique de la réaction sulfatique interne

Pr Alain Sellier (LMDC Toulouse)

Soirée débat AFGC du 1^{er} juillet 2021

1. Les causes physico-chimiques

1. Solubilité des hydrates du ciment en fonction de la température
2. Influence des alcalins sur la sorption des sulfates dans les CSH
3. Fixation des hydroxyde d'aluminium dans les hydrogrenats

2. Les effets microstructuraux

1. Pression de cristallisation et micro-diffusion des réactifs
2. Microfissuration et anisotropie de gonflement

3. Les effets macrostructuraux

1. Influence des gradients de gonflement
2. Fissures localisées et fissuration diffuse

1. Les causes physico-chimiques

1. Solubilité des hydrates du ciment en fonction de la température
2. Influence des alcalins sur la sorption des sulfates dans les CSH
3. Fixation des hydroxyde d'aluminium dans les hydrogrenats

2. Les effets microstructuraux

1. Pression de cristallisation et micro-diffusion des réactifs
2. Microfissuration et anisotropie de gonflement

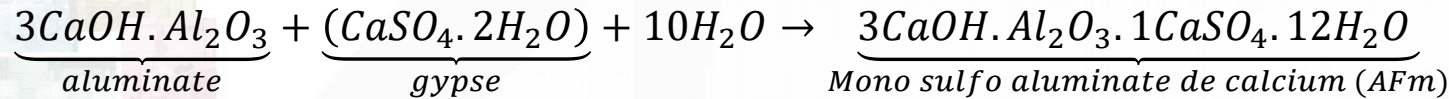
3. Les effets macrostructuraux

1. Influence des gradients de gonflement
2. Fissures localisées et fissuration diffuse

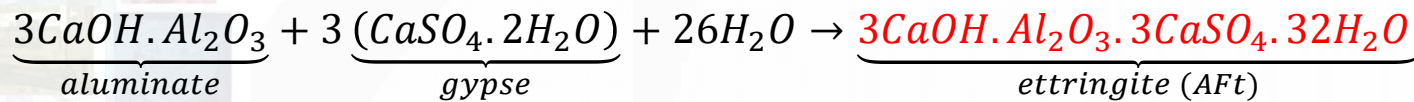
1. Les causes physico-chimiques

1.1 Solubilité des hydrates du ciment en fonction de la température

Les sulfo aluminates de calcium, des constituants naturels du ciment hydraté :



$$V_{AFm} = 254 \text{ cm}^3/\text{mol}$$



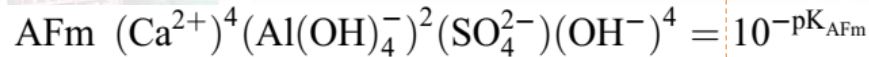
$$V_{AFt} = 715 \text{ cm}^3/\text{mol}$$

En réalité les hydrates sont créés à partir des espèces chimiques en solution :

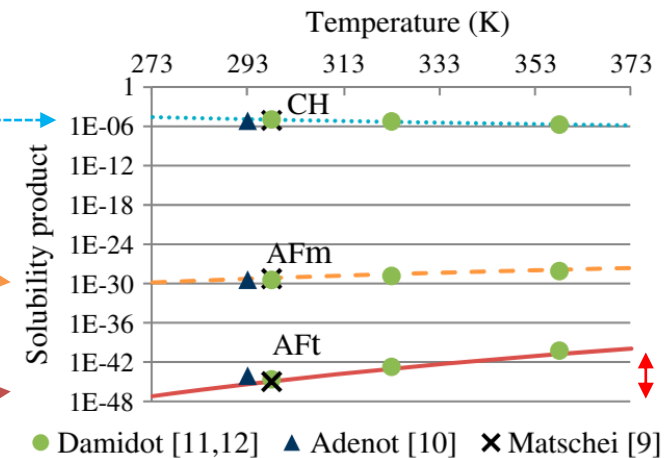
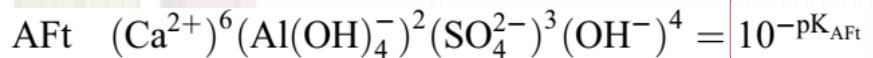
Produit ionique pour la création de portlandite (CH)



Produit ionique pour la création de l'AFm



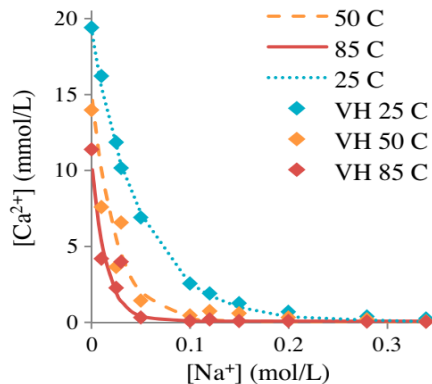
Produit ionique pour la création de l'AFt



La solubilité de l'ettringite augmente avec la température, elle est multipliée par 66000 entre 20 et 85 °C !

1. Les causes physico-chimiques

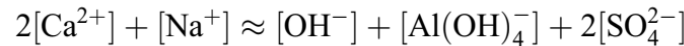
1.2 Influence des alcalins sur la sorption des sulfates sur les CSH



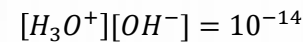
Produite ionique de CH



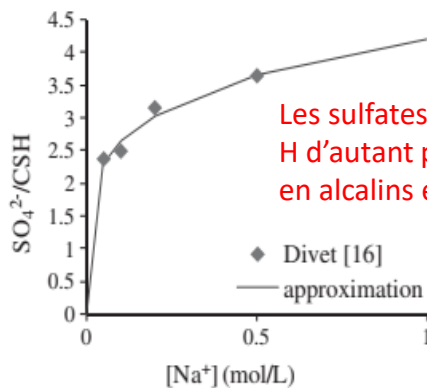
Electroneutralité de la solution interstitielle



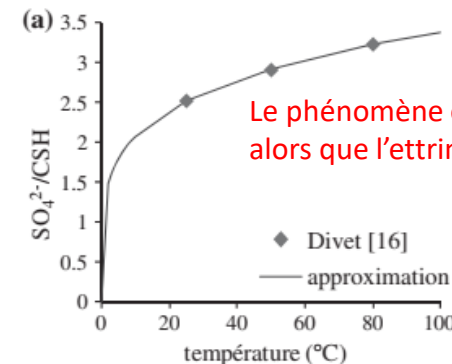
Dissociation de l'eau



Les alcalins (Na⁺ et K⁺) conduisent à une diminution de la teneur en calcium qui est un constituant de l'ettringite, et augmentent la capacité de sorption des sulfates par les C-S-H, ces deux phénomènes baissent le produit ioniques, facilitant la dissolution de l'ettringite



Les sulfates en solution sont adsorbés sur les C-S-H d'autant plus facilement que la concentration en alcalins est élevée



Le phénomène est accentué en température alors que l'ettringite est davantage soluble...

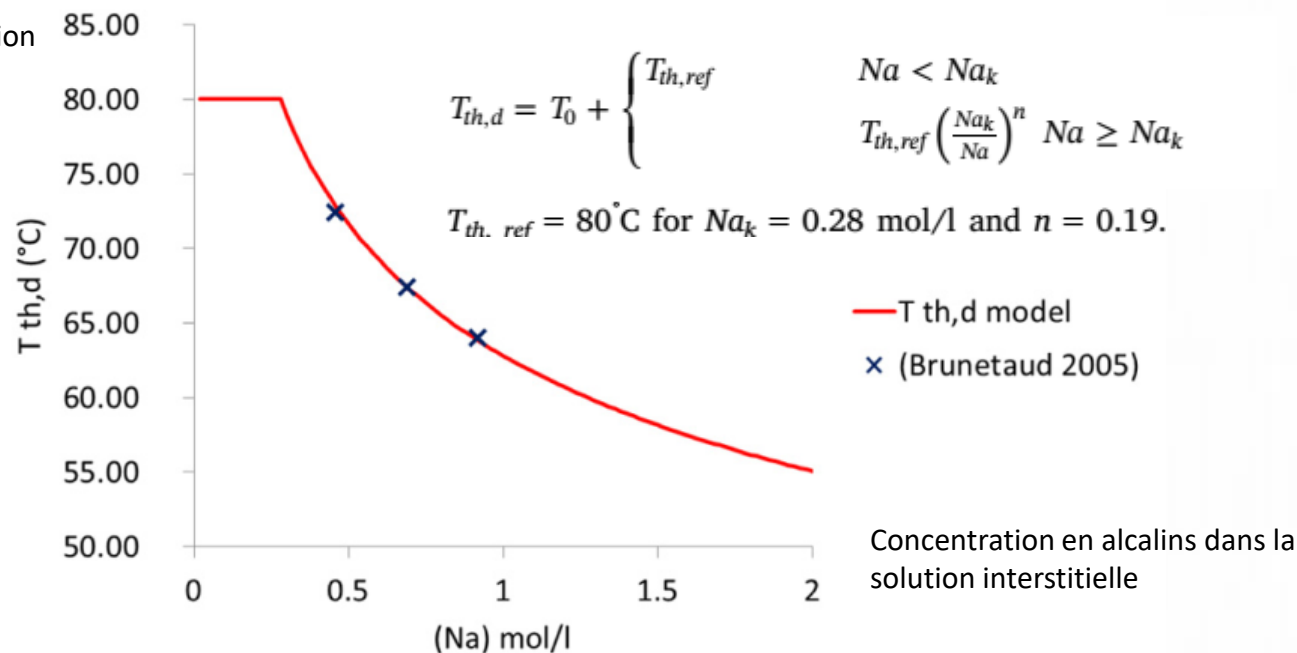
Température + teneur en alcalins élevée = dissolution facilitée des sulfo aluminates de calcium

1. Les causes physico-chimiques

1.1 Solubilité des hydrates du ciment en fonction de la température

1.2 Influence des alcalins sur la sorption des sulfates sur les CSH

Température de dissolution



- solubilité de l'ettringite augmentant avec la température
- influence des alcalins sur la solubilité des autres hydrates
- Et sur la sorption des sulfates sur les CSH

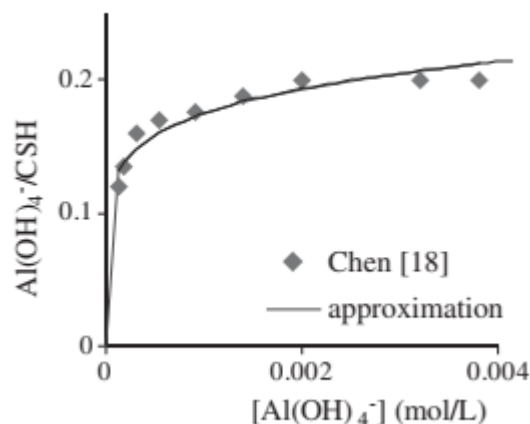
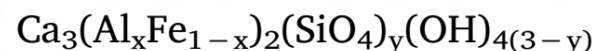
Courbe de corrélation température de dissolution – teneur en alcalins

1. Les causes physico-chimiques

1.3 Fixation des hydroxyde d'aluminium dans les hydrogrenats

Les hydroxydes d'aluminiums libérés par la dissolution des sulfo aluminates sont adsorbés de façon **réversible** sur les CSH

L'hydrogrenat est un Silico-aluminate de calcium hydratée se formant en température ($T > \sim 75-85^{\circ}\text{C}$)



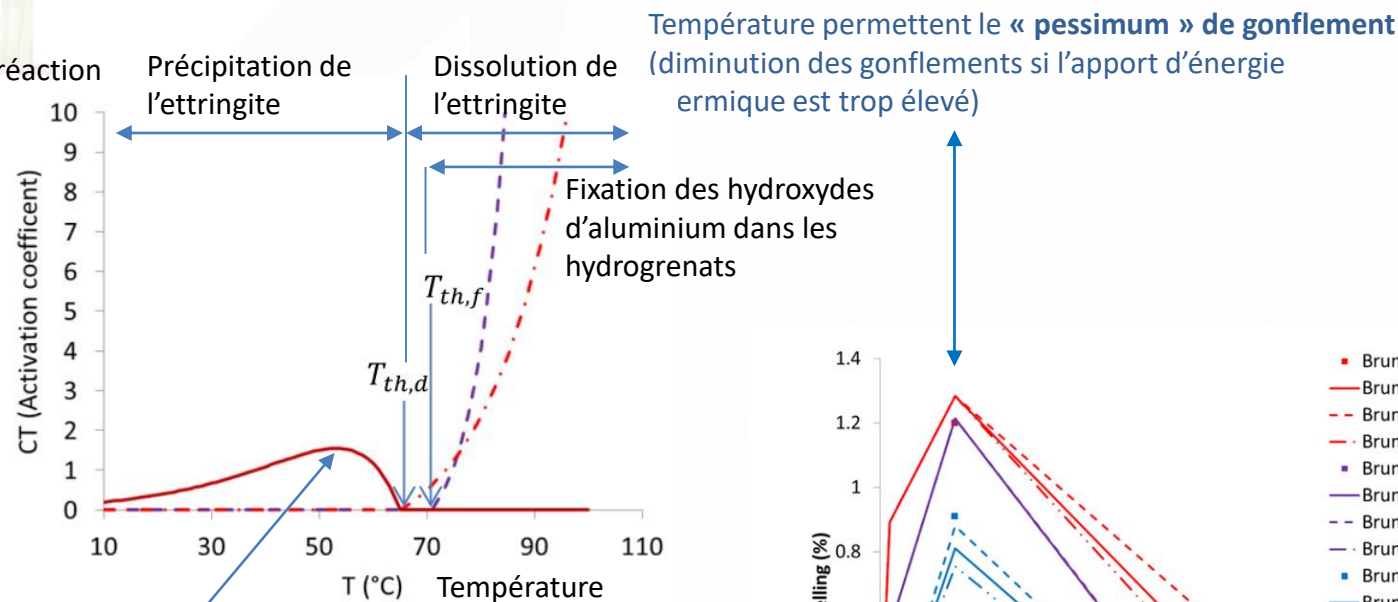
Combinaison **stable** des hydroxydes d'aluminium sur les CSH :

Si la température reste longtemps supérieure à 80°C les aluminiums (nécessaire à la formation de l'ettringite) quittent la solution interstitielle au profit des hydrogrenats, réduisant d'autant leur potentiel réactif

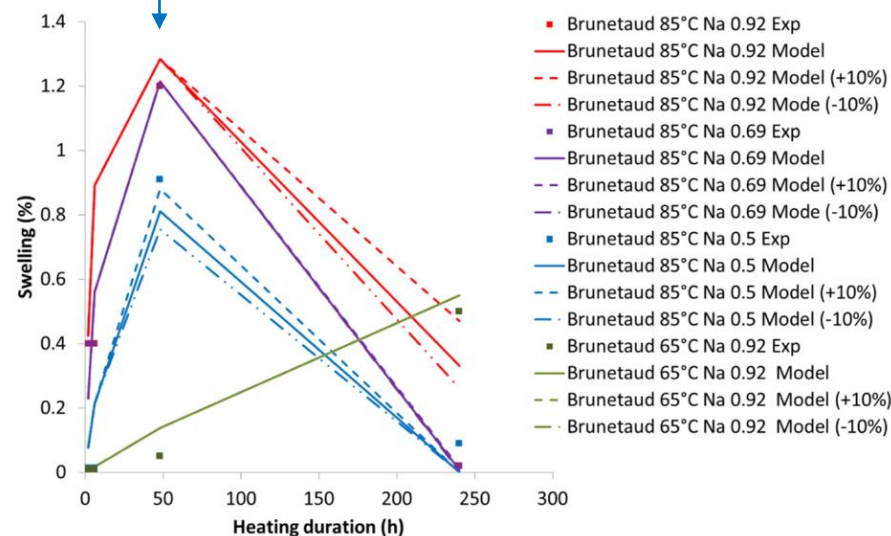
Adsorption réversibles des hydroxydes d'aluminium sur les CSH

1. Les causes physico-chimiques

1.3 Fixation des hydroxyde d'aluminium dans les hydrogrenats



Influence de la température sur la vitesse de précipitation



Dans les essais de Brunetaud seules les températures supérieures à 85°C conduisent à un pessimum de gonflement, la durée de chauffe devant alors être supérieure à 50h

1. Les causes physico-chimiques

1. Solubilité des hydrates du ciment en fonction de la température
2. Influence des alcalins sur la sorption des sulfates dans les CSH
3. Fixation des hydroxyde d'aluminium dans les hydrogrenats

Modélisation physico chimique du cycle des aluminates et des sulfates (LMDC- EDF CIH - Vinci GP)

A. Sellier and S. Multon, "Chemical modelling of Delayed Ettringite Formation for assessment of affected concrete structures," Cem. Concr. Res., vol. 108, pp. 72–86, Jun. 2018, doi: 10.1016/j.cemconres.2018.03.006.

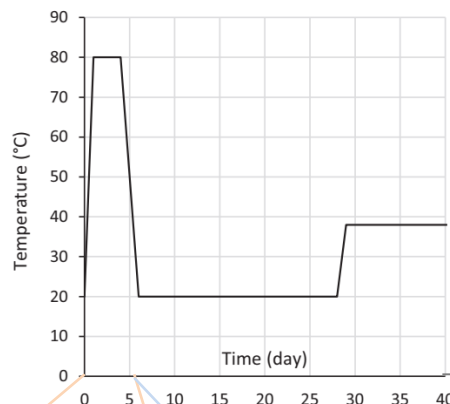
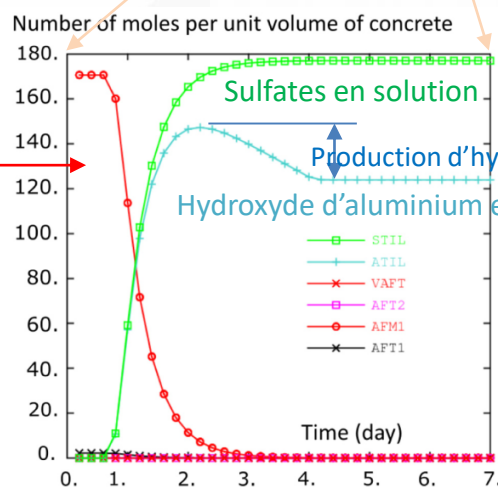


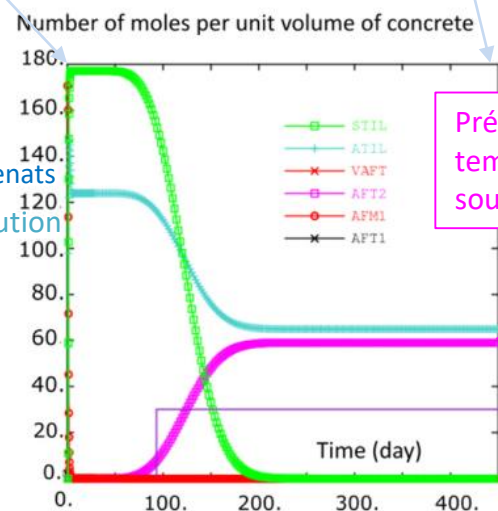
Fig. 12. Thermal cycle, zoom on first 50 days.

Cycle de température,
dissolution AFt et AFm



Sulfates en solution

Production d'hydrogrenats
Hydroxyde d'aluminium en solution

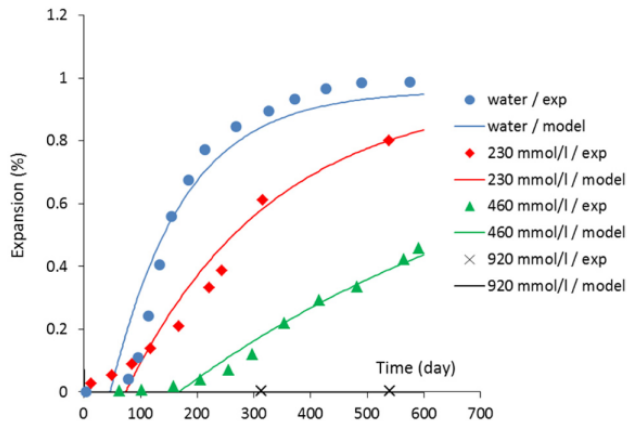


Précipitation d'ettringite à
température ambiante
sous eau lixiviante

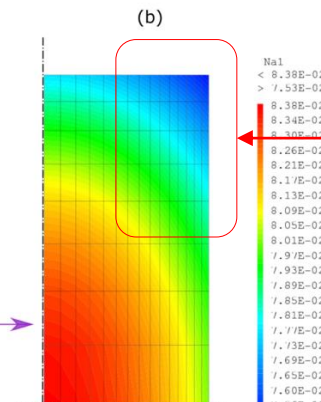
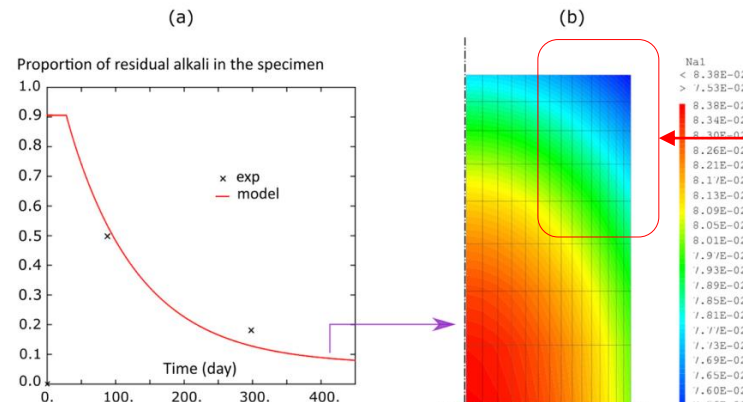
1. Les causes physico-chimiques

1. Solubilité des hydrates du ciment en fonction de la température
2. Influence des alcalins sur la sorption des sulfates dans les CSH
3. Fixation des hydroxyde d'aluminium dans les hydrogrenats

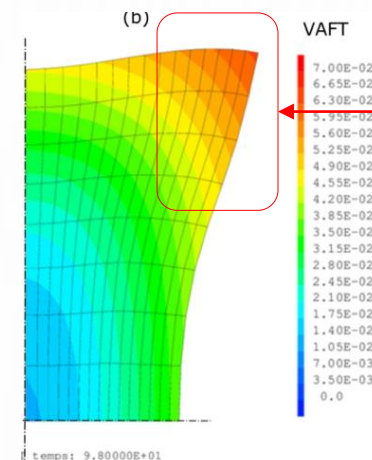
Modélisation physico chimique du cycle des aluminates et des sulfates (LMDC-EDF-Vinci GP)



Influence de la teneur en alcalins sur la vitesse de précipitation



La lixiviation crée un gradient de gonflement



1. Les causes physico-chimiques

1. Solubilité des hydrates du ciment en fonction de la température
2. Influence des alcalins sur la sorption des sulfates dans les CSH
3. Fixation des hydroxyde d'aluminium dans les hydrogrenats

2. Les effets microstructuraux

1. Pression de cristallisation et micro-diffusion des réactifs
2. Microfissuration et anisotropie de gonflement

3. Les effets macrostructuraux

1. Influence des gradients de gonflement
2. Fissures localisées et fissuration diffuse

2. Les effets micro-structuraux

2.1 Pression de cristallisation

Stœchiométrie des ions dans la réaction de précipitation

Produit ionique des activités de la solution

$$Q_{\text{reac}} = \prod_i a_i^{v_i^{(\text{reac})}}$$

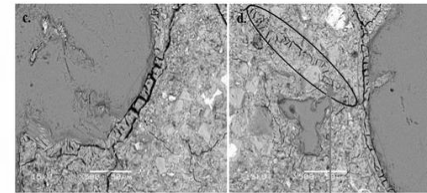
Activités des ions en solution

$$p_c = \frac{RT}{\bar{V}_{\text{crys}}} \ln \left(\frac{Q_{\text{reac}}}{K_{\text{reac}}} \right)$$

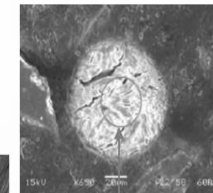
Volume molaire de l'ettringite

Constante d'équilibre
(fonction de la température)

La pression de cristallisation P_c dépend
des concentrations ioniques en solution



Ettringite massive dans une fissure



Ettringite massive dans une bulle

VINCI
CONSTRUCTION

sixense
Concrete

GRANDS PROJETS
COFIRROUTE

Lmdc
Toulouse

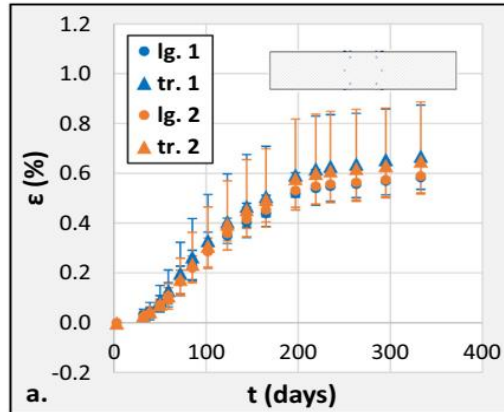
Et inversement, par conséquent une surpression peut créer une surconcentration ionique, et donc un gradient de concentration et une **possibilité de migration des constituants vers les zones de plus basses pressions (fissures, bulles d'air entraîné...)**

2. Les effets micro-structuraux

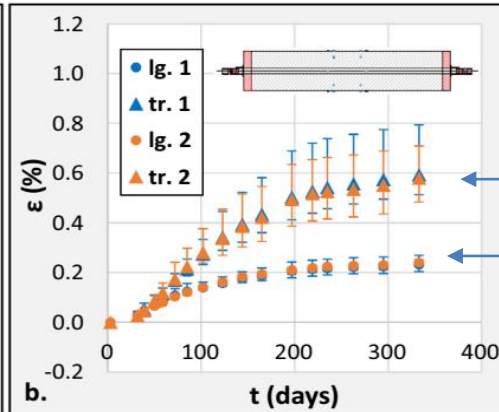
2.1 Pression de cristallisation

2.2 Critère de micro-fissuration et anisotropie de gonflement

Gonflement libre isotrope

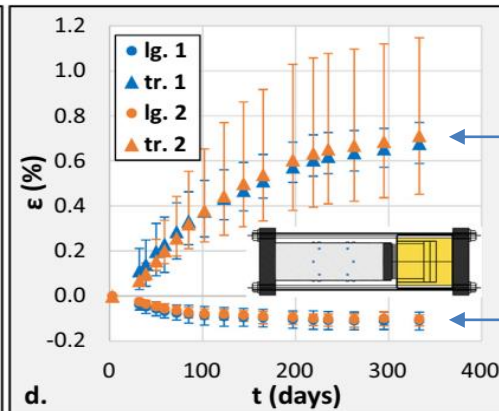
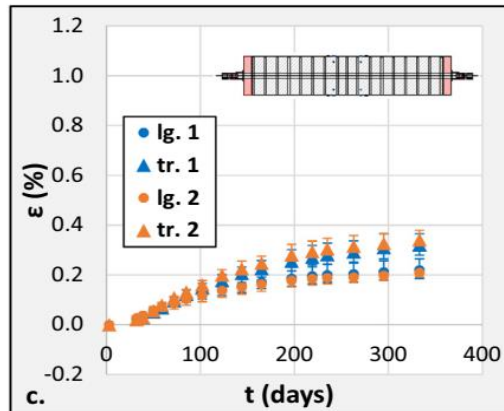


Gonflement gêné longitudinalement



Déformation transversale
(gonflement libre)

Déformation axiale
(gonflement gêné par l'armature)



Déformation transversale
(gonflement)

Déformation axiale
(fluage)

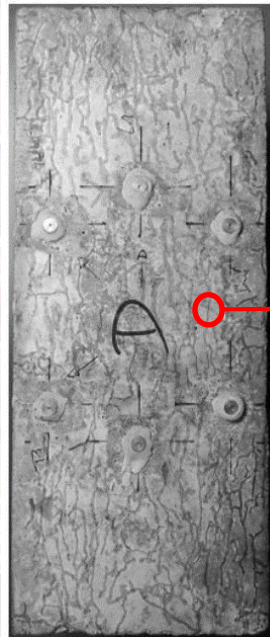
Gonflement gêné isotrope

Gonflement latéral lors d'un essai de fluage uniaxial

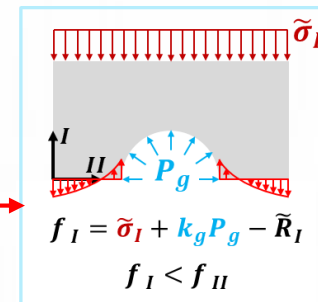
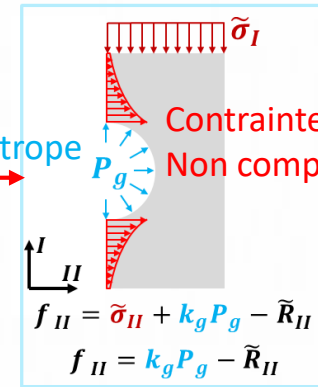
2. Les effets micro-structuraux

2.1 Pression de cristallisation

2.2 Critère de micro-fissuration et anisotropie de gonflement



Pressions de
cristallisation isotrope



Le gonflement est principalement de la micro fissuration dont l'orientation résulte de la combinaison « efforts externes » / « pression de cristallisation intra poreuse »

Y. Thiebaut et al., "Effects of stress on concrete expansion due to delayed ettringite formation," Constr. Build. Mater., vol. 183, pp. 626–641, Sep. 2018, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2018.06.172.

1. Les causes physico-chimiques

1. Solubilité des hydrates du ciment en fonction de la température
2. Influence des alcalins sur la sorption des sulfates dans les CSH
3. Fixation des hydroxyde d'aluminium dans les hydrogrenats

2. Les effets microstructuraux

1. Pression de cristallisation et micro-diffusion des réactifs
2. Microfissuration et anisotropie de gonflement

3. Les effets macrostructuraux

1. Influence des gradients de gonflement
2. Fissures localisées et fissuration diffuse

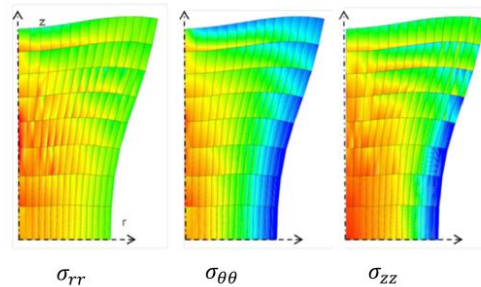
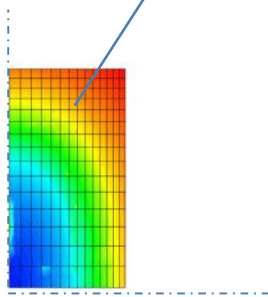
1. Les effets macrostructuraux

1. Influence des gradients de gonflement

Influence d'un gradient de teneur en alcalin suite à une lixiviation

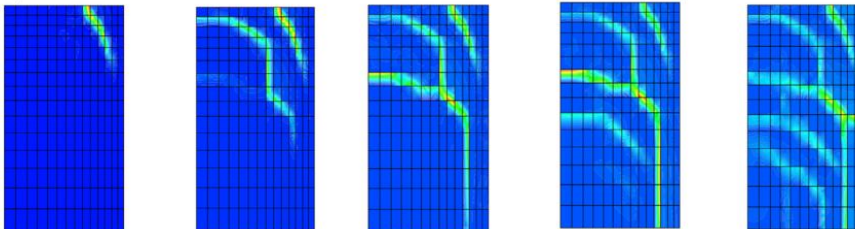
Lixiviation des alcalins

Accélération de la RSI à la surface de l'éprouvette



Compression différentielle peau / cœur

(a) Diffuse damage due to DEF pressure



76 days

82 days

86 days

92 days

450 days

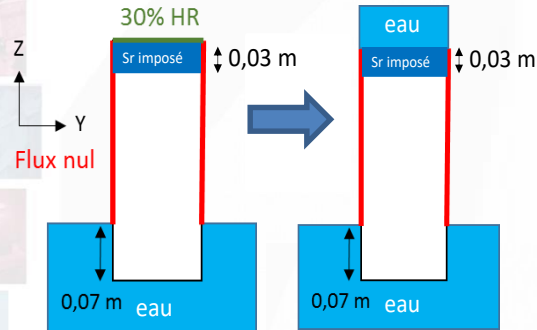
(d) Localized cracks evolution versus time due to swelling gradients

Macro-fissure de cisaillement progressant vers l'intérieur de l'échantillon

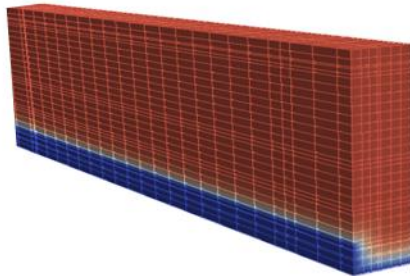
1. Les effets macrostructuraux

1. Influence des gradients de gonflement
2. Fissures localisées et fissuration diffuse

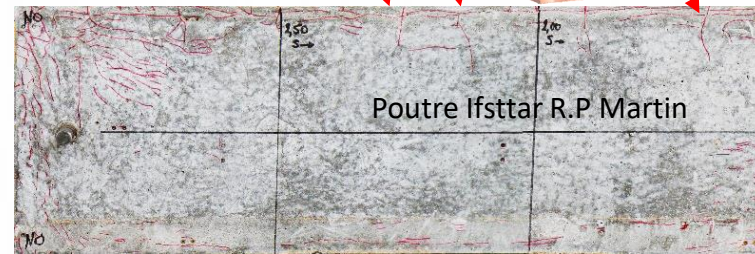
Poutres atteintes de DEF [Martin, 2010]



Gradient de $[Na]$ juste avant remouillage partie haute (480j)

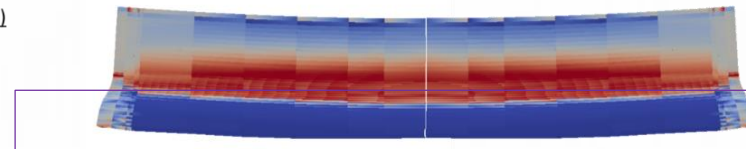
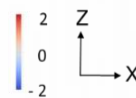


Fissure de traction/retrait empêché



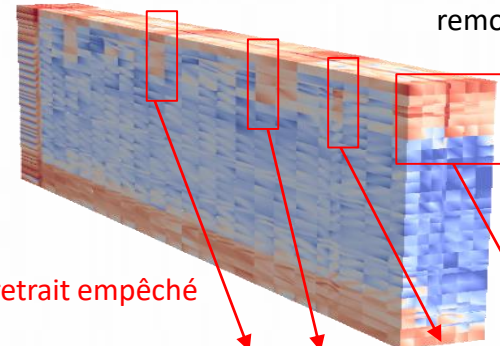
Fissures longitudinale // aux armatures

Contrainte selon X (MPa)



Contrainte axiale sur déformée avant remouillage

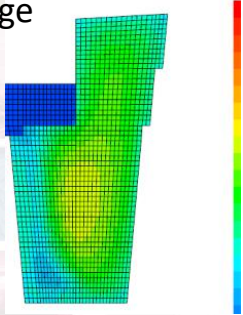
Endommagement avant remouillage



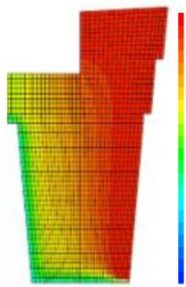
1. Les effets macrostructuraux

1. Influence des gradients de gonflement
2. Fissures localisées et fissuration diffuse

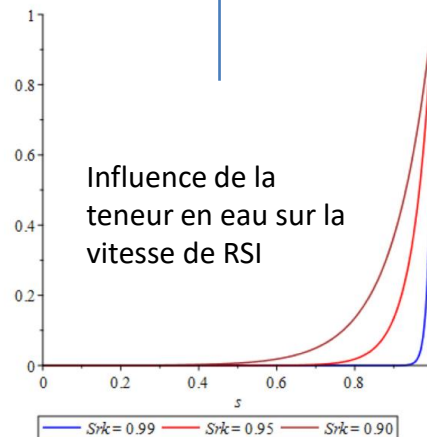
Potentiel de gonflement du à un étuvage



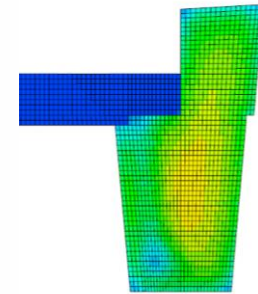
Degré de saturation sur site



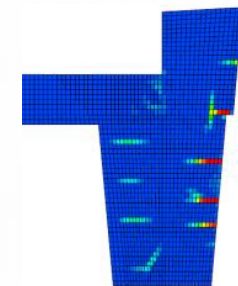
Gradient de gonflement effectif à 50 ans



Micro fissuration diffuse



Macro fissure localisée due au gradient de gonflement

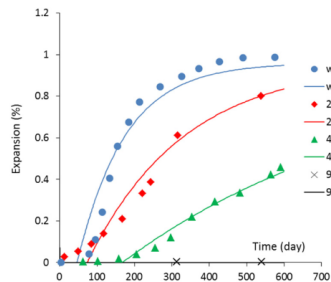
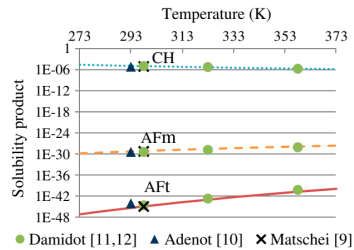


Les macro fissures sont le résultats de gradients de gonflements du au cycle thermique inhomogène, au profil hydrique et éventuellement d'alcalins

Introduction à la problématique de la réaction sulfatique interne

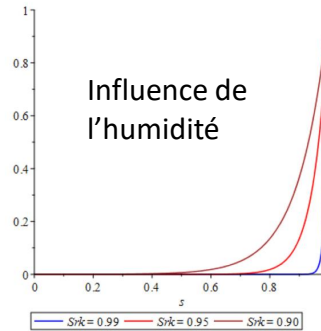
Pr Alain Sellier (LMDC Toulouse)

Dissolution en température



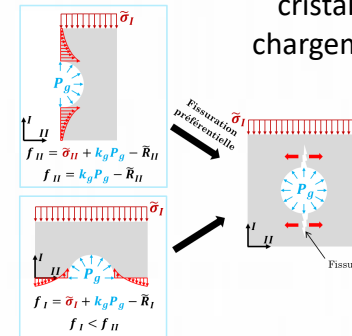
Influence des alcalins

Potentiel RSI



Prise en compte du profil hydrique

Combinaison pression de cristallisation et chargement externe



Micro fissuration anisotrope

Fissuration localisée anisotrope due aux gradients de gonflement

Merci pour votre attention