



**HAL**  
open science

## Modélisation de la dégradation

A. Benakli, L. Chomat, P. Le Bescop

► **To cite this version:**

A. Benakli, L. Chomat, P. Le Bescop. Modélisation de la dégradation. Atelier PGT IV 2015: Modélisation du transport réactif dans les milieux cimentaires, Feb 2015, Bruxelles, Belgique. cea-02506791

**HAL Id: cea-02506791**

**<https://hal-cea.archives-ouvertes.fr/cea-02506791>**

Submitted on 12 Mar 2020

**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.

DE LA RECHERCHE À L'INDUSTRIE



[www.cea.fr](http://www.cea.fr)

# MODÉLISATION DE LA DÉGRADATION

EXEMPLE DE LA DÉGRADATION D'UNE  
PÂTE DE CIMENT PORTLAND DANS DE  
L'ACIDE BORIQUE

A. BENAKLI, L. CHOMAT, P. LE BESCOP

26 FÉVRIER 2015

Atelier PGT IV 2015:  
Modélisation du transport réactif dans les milieux cimentaires

## - Quels sont les mécanismes physico-chimiques mis en jeu ?

- Pour différents types de matériaux
- Dans différents environnements
- pâtes, mortiers, bétons
  - ciment Portland avec ou sans ajouts
  - dans de l'eau déminéralisée
  - en présence de carbonates, sulfates, ...
  - En fonction de la température

## - Quels sont les paramètres qui contrôlent ces mécanismes ?

Coefficient de diffusion, solubilités, cinétiques

## - Quelles sont les conséquences quantitatives ?

- ✓ Sur la cinétique d'altération ? (épaisseur concernée par les modifications chimiques à une échéance donnée)
- ✓ Sur la porosité et la diffusivité ? (=> perte ou gain vis-à-vis des performances recherchées)

## - Peut-on prédire les transformations minéralogiques et les relier aux évolutions des propriétés de durabilité ?

## - Quels sont les mécanismes physico-chimiques mis en jeu ?

- Pour différents types de matériaux
- Dans différents environnements
- pâtes, mortiers, bétons
  - ciment Portland avec ou sans ajouts
  - dans de l'eau déminéralisée
  - en présence de carbonates, sulfates, ...
  - En fonction de la température

## - Quels sont les paramètres qui contrôlent ces mécanismes ?

Coefficient de diffusion, solubilités, cinétiques

## - Quelles sont les conséquences quantitatives ?

- ✓ Sur la cinétique d'altération ? (épaisseur concernée par les modifications chimiques à une échéance donnée)
- ✓ Sur la porosité et la diffusivité ? (=> perte ou gain vis-à-vis des performances recherchées)

## - Peut-on prédire les transformations minéralogiques et les relier aux évolutions des propriétés de durabilité ?

Démarche : => Acquisition de données expérimentales  
=> Développement de modèles et de simulations

## ■ - Objectifs -

- Identification des **mécanismes physico-chimiques** mis en jeu dans la dégradation d'une pâte de ciment Portland en acide borique (2400 ppm)
- **Modélisation** du comportement d'une pâte de ciment Portland dans de l'acide borique

## - Méthodologie -

- *Approche expérimentale :*
  - Expériences de dégradation d'une pâte de ciment Portland dans de l'acide borique pendant 3 et 9 mois
- *Approche de modélisation :*
  - Simulations couplées chimie et transport
  - Confrontation avec les résultats expérimentaux

- Immersion d'une pâte de ciment Portland ( $e/c = 0,4$ ) dans une solution d'acide borique à 2400 ppm ( $\text{pH} = 5,3$ )



- ✓ Echantillon : Pâte de ciment Portland de  $e/c = 0,4$  et curée en solution de chaux pendant 36 jours
- ✓ Régulation du pH à **5,3**
- ✓ Régulation de la température à **25°C**
  
- ✓ Caractérisations :

**Tout au long de l'expérience :**

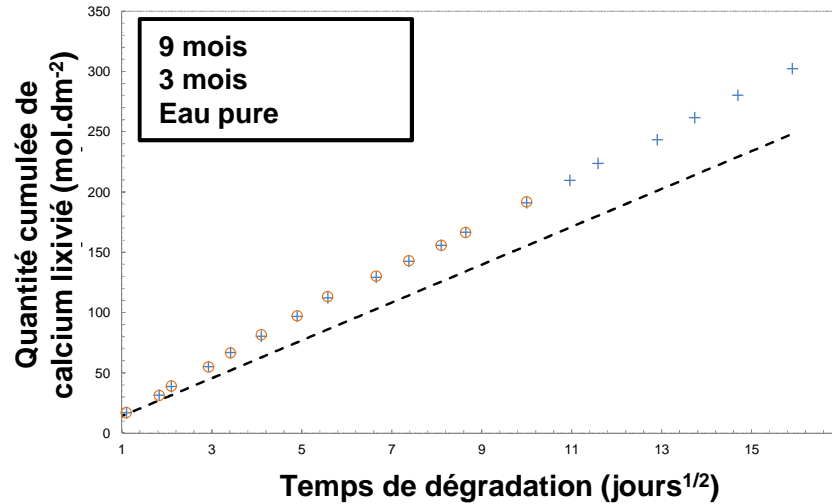
- Suivi de l'acide ajouté pour maintenir le pH
- Analyse de la composition de la solution

**A la fin de l'expérience :**

Analyse de la minéralogie et de la microstructure du solide

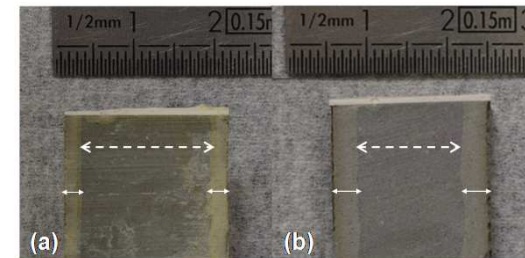
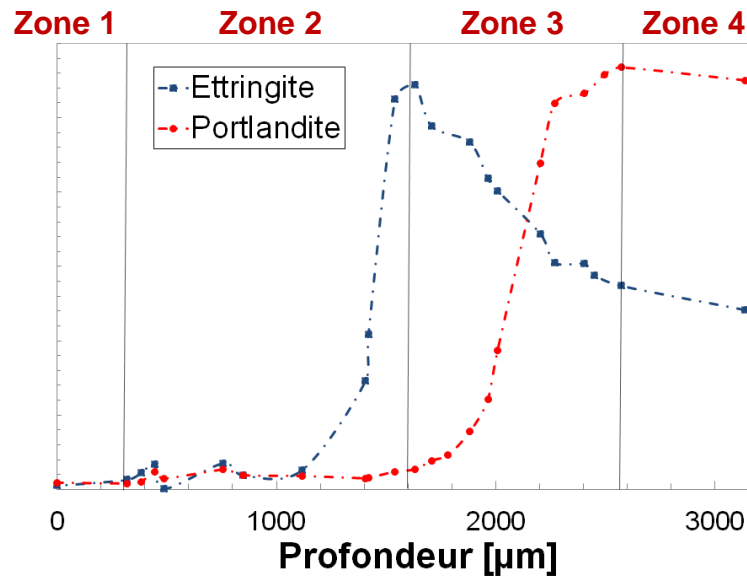
## Analyse de la solution

Processus de dégradation piloté par la diffusion



## Caractérisation du solide

Analyse DRX d'un échantillon dégradé 9 mois



**3 mois**  
Ep = 2.4 ± 0.1

**9 mois**  
Ep = 3.4 ± 0.1

## BILAN

## Estimation de la cinétique de dégradation

Vitesse de dégradation	Dégradation 3 mois en acide borique	Dégradation 9 mois en acide borique	Dégradation en eau pure (Richet <i>et al.</i> , 2004)
Vitesse déduite de $[Ca^{2+}]$ [mmol.dm <sup>-2</sup> .jours <sup>-1/2</sup> ]	19.6 (R <sup>2</sup> = 0.9981)	19.3 (R <sup>2</sup> = 0.9991)	15.7
Vitesse déduite de $[NO_3^-]$ [mmol.dm <sup>-2</sup> .jours <sup>-1/2</sup> ]	37.9 (R <sup>2</sup> = 0.9989)	37.7 (R <sup>2</sup> = 0.9992)	31.3
Ratio $[NO_3^-] / [Ca^{2+}]$	1.93	1.96	1.99
Vitesse déduite de Ep [mm.jours <sup>-1/2</sup> ]	0.24 ± 0.02	0.21 ± 0.01	0.15 ± 0.02

## Description de la minéralogie de la zone dégradée

<u>Zone 1:</u>	<u>Zone 2:</u>	<u>Zone 3:</u>	<u>Zone 4:</u>
Brownmillerite (C4AF) Hydrotalcite C-S-H totalement décalcifié	Brownmillerite (C4AF) Hydrotalcite C-S-H décalcifié	Brownmillerite (C4AF) Hydrotalcite  C-S-H Ettringite Quartz	Brownmillerite (C4AF) Hydrotalcite C-S-H Ettringite Portlandite Quartz
Surface de la pâte de ciment Portland dégradée			Coeur sain



## - Code de transport réactif -

- ✓ Réalisé avec **HYTEC version 3.7**
  - **La diffusion** est le seul mécanisme de transport considéré
  - **L'équilibre thermodynamique** est supposé (pas de cinétique chimique)

## - Base de données -

- ✓ La base de données **Thermoddem** est utilisée
  - Incluant des données spécifiques **pour les matériaux cimentaires**
  - Introduction des **données spécifiques associées à la présence de bore** dont **les phases cimentaires contenant du bore** (Inyoite, Frovolite, Boro-AFt and Boro AFm..)
- ✓ Une description discrete des C-S-H est adoptée ( $0.7 < C/S < 1.7$ ), les données de solubilité sont extraites de la publication CCR de Blanc *et al.* (2010)

# MODÉLISATION DE LA DÉGRADATION D'UNE PÂTE DE CIMENT PORTLAND DANS DE L'ACIDE BORIQUE

## – Simulation de la composition minéralogique – d'une pâte de ciment Portland

### Conditions :

- Le système étudié est une pâte de ciment de rapport **e/c égal à 0,4**
- Les éléments mineurs **P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, TiO<sub>2</sub>, MnO, SrO, Cl<sup>-</sup>** sont négligés
- **Fe<sup>3+</sup>** est assimilé à **Al<sup>3+</sup>** (propriétés similaires)
- **L'hydratation complète** du ciment est considérée
- Le modèle de correction de la non-idéalité considéré est : B-Dot

### Résultats :

Composants	(g/1kg of ciment)
Portlandite (Ca(OH) <sub>2</sub> )	280,4
CSH (1,6) (1,6 CaO.SiO <sub>2</sub> .2,4H <sub>2</sub> O)	658,9
Monocarboaluminate (3CaO. Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .CaCO <sub>3</sub> .11H <sub>2</sub> O)	199,6
Ettringite (3CaO.Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .3CaSO <sub>4</sub> .32H <sub>2</sub> O)	137,8
Hydrotalcite (Mg <sub>6</sub> Al <sub>2</sub> (CO <sub>3</sub> )(OH) <sub>16</sub> .4(H <sub>2</sub> O))	80,9
Calcite (CaCO <sub>3</sub> )	10,8

# MODÉLISATION DE LA DÉGRADATION D'UNE PÂTE DE CIMENT PORTLAND DANS DE L'ACIDE BORIQUE

## - Système considéré -

### Matrice cimentaire :

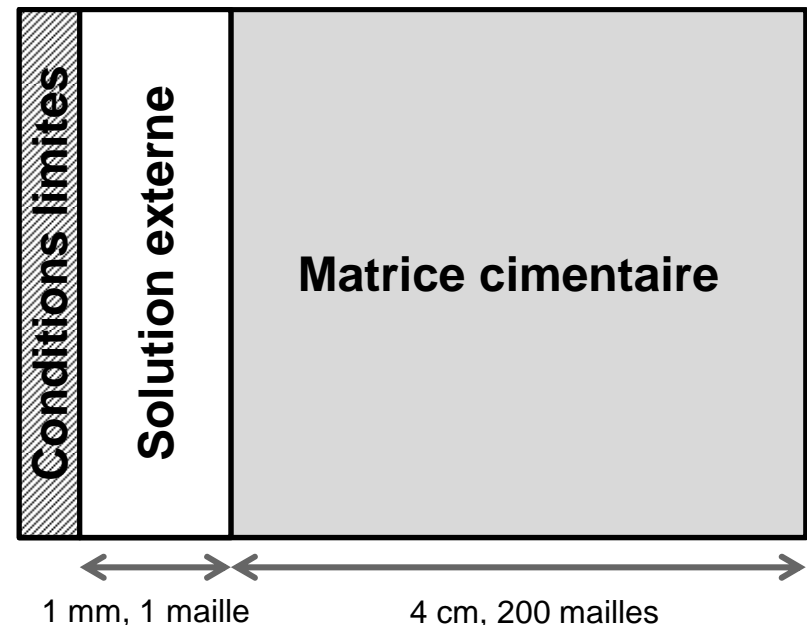
- Composition minéralogique précédemment déterminée
- Porosité égale à 36,7%
- Pas de variation de la porosité considérée
- Coefficient de Diffusion égal à  $5,2 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$

### Solution externe:

- 2400 ppm d'acide borique
- Porosité égale à 100%
- Coefficient de Diffusion égal à  $2 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$

### Conditions limites:

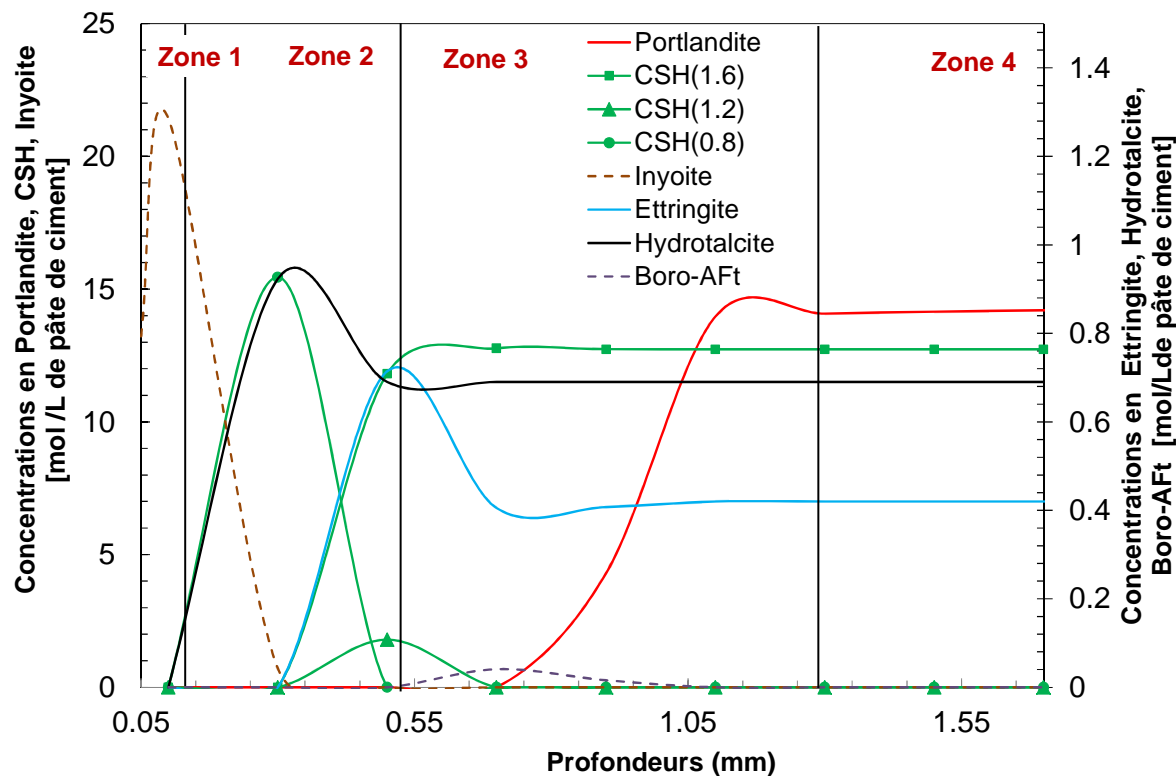
- Concentration d'acide borique fixée à 2400 ppm



# MODÉLISATION DE LA DÉGRADATION D'UNE PÂTE DE CIMENT PORTLAND DANS DE L'ACIDE BORIQUE

## - Objectif -

Modélisation des profils minéralogiques d'une pâte de ciment dégradée 3 mois dans de l'acide borique



- + Quatre zones identifiées
- Reprécipitation de l'Ettringite
- Précipitation de Boro-AFt
- Profondeurs des zones **non cohérentes** avec les résultats expérimentaux
- Précipitation de l'Inyoite  $\text{CaB}_3\text{O}_3(\text{OH})_5 \cdot 4(\text{H}_2\text{O})$

Calculs numériques préliminaires

➔ Encourageant

## - Conclusion -

- ✓ La mise en œuvre de la méthodologie couplant une approche expérimentale et de modélisation donne des résultats cohérents pour la dégradation en acide borique.
- ✓ Identification de quatre zones dégradées homogènes en composition mais les profondeurs associées ne correspondent pas aux résultats expérimentaux
- ✓ Modélisation de la précipitation de phases secondaires non identifiables par DRX

## - Limites -

- ✓ Méconnaissance sur les données thermodynamiques à prendre en compte
- ✓ Prise en compte du couplage chimie-transport du colmatage critique

**MERCI DE VOTRE ATTENTION**

**Profils de dégradation** : diffractogrammes enregistrés à différentes profondeurs de la zone dégradée

➤ **Après 3 mois de dégradation**

d-spacing (Å)



17.66 8.84 5.90 4.44 3.56 2.98 2.56 2.25 2.01 1.82 1.67 1.54 1.43

Coeur sain

Surface de la pâte de ciment Portland dégradée

