Université Abdelhamid
Ibn Badis Mostaganem

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE
UNIVERSITE ABDELHAMID IBN BADIS DE MOSTAGANEM

Faculté des Sciences et de la Technologie
Département de Génie Civil

N°D'ORDRE : M…../2012

Mémoire en vue de l`obtention du
DIPLOME DE MAGISTER
Spécialité : Génie Civil
Option: Pathologie des ouvrages en béton

Présenté et soutenu par

Mme EL BECHIR Faiza

Evaluation du potentiel de réactivité des bétons vis-à-vis de la formation différée de l'ettringite

Date de soutenance :

Membres du jury :

Président	:	M^{r} BENDERDOUCHE Noureddine	Professeur, UMAB-Mostaganem
Examinateurs	:	M^{r} KADRI Tahar	Maître de Conférences A, UMAB-Mostaganem
		M^{r} BENAOUINA Charef	Maître de Conférences A, UMAB-Mostaganem
Rapporteur	:	M^{r} GHOMARI Abdelhamid	Professeur, UMAB-Mostaganem

Résumé

La formation différée de l`ettringite est une pathologie des matériaux cimentaires qui a fait l'objet d'un grand nombre de recherches ces dernières années. Si l'ettringite ne se forme que partiellement pendant les premières heures d'hydratation (sa solubilité augmente avec la température et la teneur en alcalins), la précipitation tardive de cette ettringite dans un matériau durci, conservé en ambiance humide, sans faire appel à une source extérieure de sulfate, peut s'accompagner d'un gonflement du matériau.

La formation différée de l'ettringite peut être diagnostiquée lorsque ce gonflement génère un endommagement à l'échelle du matériau ou de la structure. Ce phénomène peut se traduire en laboratoire par une expansion de toute la masse de béton pouvant dépasser 1 %, qui peut alors être à l'origine de dégradations importantes à l'échelle d'une structure.

De nos jours, il n'existe que peu de cas reconnus du fait que cette pathologie requiert la concomitance de nombreux paramètres. Les rares cas d'attaque sulfatique interne ont été rencontrés sur des bétons préfabriqués traités thermiquement et des pièces massives de béton coulé en place non traitées thermiquement. Dans ce deuxième cas, la chaleur dégagée par l'hydratation du ciment peut alors suffire à générer des températures importantes au cœur de la pièce.

La littérature scientifique est riche en publications et en résultats expérimentaux, surtout sur des échantillons de pâte (ciment et eau) ou de mortier (ciment, sable et eau), mais relativement peu de résultats sur le béton lui-même. Cependant, c'est le béton qui est au centre du problème. La raison de cette concentration de la recherche sur la pâte et le mortier est attribuable à la trop longue durée des essais sur le béton. Les résultats de ces études sont donc souvent contradictoires et contestés.

Un des objectifs du mémoire a été d`apporter une meilleure connaissance du développement de cette réaction chimique, du mécanisme de gonflement qui fait intervenir de nombreux paramètres relativement bien connus à savoir une température dépassant les 60°C, la composition du béton et un environnement de conservation très humide.

Pour nous initiés a la recherche, des études physico-chimiques ont été effectuées sur quatre échantillons de béton provenant d`ouvrages en béton de l'algérois et de plus de 20 ans d`âge. Dans ce mémoire, nous exposons l'essentiel des résultats et les interprétations des différentes analyses effectuées à savoir l`ATD-TG, la DRX et la FX.

Enfin, nous proposons des recommandations pour la prévention des désordres engendrées par cette pathologie et les moyens de réparation pour assurer la durabilité des ouvrages en béton.

Mots clés : Formation d'Ettringite Différée (DEF) ; Béton ; Mortiers ; Pathologie ; Echauffement ; Humidité ; Expansion ; Sulfates ; Alcalins.

Abstract

Delayed ettringite formation (**DEF**) is a pathology of cementitious materials that has been widely studied these past years. If ettringite forms only partially during the beginning of cement hydration (its solubility increases with temperature and alkali content), the late crystallization of the remaining ettringite in a hardened material stored in wet conditions, without any external sulphate supply, can be associated with a global swelling of the material.

DEF can be identified if this swelling generates damage at the level of the material or the structure. This phenomenon can cause concrete specimens to expand by about 1 % in unrestrained conditions of expansion, leading to important damage in field structures as cracks affecting the whole concrete.

Nowadays there are only few recognized cases because this pathology requires the concomitance of several conditions. These cases have been identified in steam-cured precast concretes and in non-heat-treated massive concrete members. In this second case, the heat associated with cement hydration can generate by itself high temperature in the heart of the concrete member.

The scientific literature is rich in publications and experimental results, especially on samples of paste (cement and water) or mortar (cement, sand and water), but relatively little effect on the concrete itself. However, the concrete is at the heart of the problem. The reason why focus is on the paste and motor is due to the excessively long period of testing concrete. At the results of the studies are often contradictory and contested.

One of the objectives of the Memorial was to provide a better understanding of the development of this chemical reaction. The mechanism of swelling that involves many parameters relatively well known, namely a temperature exceeding 60° C, the composition of concrete and environment conservation of high humidity.

For we have initiated research, physico-chemical studies were performed on four samples concrete from of concrete structures of Algiers and more than 20 years of age. In this Memorial, we present the main results and interpretations of the various analyzes carried out to know the TG-DTA, XRD and FX.

Finally, we propose recommendations for prevention of disorders engendered by this Pathology and means of redress for the sustainability of concrete structures.

***KEYWORDS*:** Delayed ettringite formation (DEF); Concrete; Mortar; Pathology; Warm-up; Humidity; Expansions; Sulfates; Alkaline

ملخص

تشكل **الاترانجيت** المؤخرة داء للمواد الإسمنتية كان على قدر كبير من البحوث في السنوات الأخيرة.إذا تم تشكل **الاترانجيت** جزئيا فقط خلال الساعات الأولى من الإماهة تزداد قابلية ذوبانها مع ارتفاع درجة الحرارة و نسبة الألكلينات ، و التسرع المؤخر لهذه **الاترانجيت** في المواد الصلبة المعرضة لمحيط رطب دون اللجوء إلى مصدر خارجي للكبريتات قد يكون سبب تضخم هذه المادة

.

يمكن تشخيص تشكل **الاترانجيت** المؤخرة عندما يولد هذا التضخم ضرر في جميع أنحاء المادة أو الهيكل. نستنتج هذه الظاهرة في المخابر من خلال الزيادة الملحوظة في كتلة الخرسانة التي تستطيع تجاوز 1 ٪ ،مما يؤدي إلى تدهورات كبيرة على مستوى الهيكل.

حاليا يوجد حالات قليلة متفق عليها أن هذا المرض يتطلب تجميع العديد من العناصر وتم الإبلاغ عن حالات قليلة للهجوم الداخلي للكبريتات لوحظت على الخرسانات الجاهزة التصنيع الم معالجة بالحرارة والقطع الخرسانية الهائلة التي تنصب في المكان بذاته الغير المعالجة حراريا في الحالة الأخيرة الحرارة المنتشرة من خلال تمييه الاسمنت كافية لتوليد حرارة عالية في قلب القطعة.

المؤلفات العلمية غنية بالمنشورات و النتائج التجريبية، وبخاصة على عينات عجائن الأسمنت و الماء أو الاسمنت، الرمل والماء، وللأسف العكس بالنسبة للخرسانة نفسها التي تعتبر مركز الأشغال. سبب تركيز البحوث على العجائن يرجع إلى الفترة الطويلة التي تحتاجها التجارب على الخرسانة و لذالك يوجد تناقض فيما يخص نتائج هذه الدراسات.

هدف من أهداف هذا الموجز هو تقديم تعريف شامل لتطور هذا التفاعل الكيميائي، وفهم آلية التضخم المسحوب بتدخل مجموعة من العناصر المعتبرة معلومة كدرجة حرارة تفوق 60°م، تكوين الإسمنت و رطوبة عالية للمحيط.

كإستهلال للبحث، أجرينا دراسات فيزيائية وكيميائية على أربع عينات من خرسانة هياكل من الجزائر العاصمة تفوق 20 عاما من العمر،في هذا الموجز نقدم أهم ال نتائج والتفسيرات لمختلف التحاليل التي أجريت في مخبرةTG-DTA ، XRD وFX.

أخيرا نقدم وصايا من أجل الوقاية من الاضطرابات سببية هذا المرض و وسيلة لضمان إستمرارية الهياكل.

الكلمات الرئيسية : تشكل **الاترانجيت** المؤخرة(DEF)، الخرسانة ،العجائن،مرض، حرارة، رطوبة، تضخم، الكبريتات و الألكلينات.

REMERCIEMENTS

Je tiens tout d'abord à remercier chaleureusement Le Professeur GHOMARI Abdelhamid mon encadreur, pour son aide, ses conseils et sa patience envers moi. Je remercie également le Professeur BENDERDOUCHE Noureddine d'avoir accepté la présidence du jury de Magister. Un grand merci à Messieurs KADRI Tahar et BENAOUINA Charef pour avoir accepté la lourde tâche d`examiner ce mémoire.

Mes remerciements s'adressent aussi à tous ceux qui m`ont permis d`effectuer mes essais au niveau des laboratoires de Boumerdes. Je leurs exprime toute ma gratitude.

Je tiens à dédier ce travail à mon mari pour m`avoir soutenu, encouragé et supporté durant cette période, sans oublier ma petite puce Feriel.

Je voudrais également remercier mes chers parents et mes frères et sœurs, ils ont sus m`épauler et m'encourager.

Pour terminer, je tiens à remercier mes amis et collègues de travail.

Table des matières

LISTE DES FIGURES vii

LISTE DES TABLEAUX viii

INTRODUCTION GENERALE 1

CHAPITRE I : Revue des connaissances du béton et ses composants

I.1. Introduction..... 5

I.2. Le béton ……..…….5

I.3. Ciment Portland……....7

I.4. Les Granulats……..…16

I.5. Eau des gâchage…….18

I.6. Conclusion ……19

CHAPITRE II : Définitions relatives a la formation d`ettringite différée

II.1. Introduction..... 22

II.2. L`ETTRINGITE ..…….….. 22

II.3. Manifestation et mécanisme d`expansion…….……...…….33

II.4. Principaux facteurs influençant la DEF ……...……... 33

II.5. L`approche holistique de la DEF……..……...…. 50

II.6. Conclusion ……...…….…….. 51

CHAPITRE III : Suivi de la réaction sulfatique d`origine interne

III.1.Introduction.....53

III.2. Les méthodes macroscopique……..….. 53

III.3. Les méthodes physico-chimiques……..……..54

III.4. Particularités des essais relatifs à l'étude de la DEF ……...…… 56

III.5. Discussion sur les essais existants ……...……... 64

III.6. Conclusion ……...……...…….. 64

CHAPITRE IV : Etude physico-chimique de la DEF dans le béton

IV.1.Introduction.....66

IV.2. Présentation des échantillons……...…….. 66

IV.3. Définition des différents essais réalises ……...……. 67

IV.4. Analyses, résultats et interprétations ……....……..…… 70
IV.5. Conclusion ……...……...……..……81

CHAPITRE V : Moyens de prévention et de réparation

V.1. Introduction.....83
V.2. Recommandation pour la prévention des désordres lies a la DEF…….....83
V.3. Réparation des ouvrages 90
V.4. Conclusion.....91

CONCLUSION GENERALE 93
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES 95

Liste des figures

Liste des figures

CHAPITRE I : Revue des connaissances du béton et ses composants

Figure I.1. Schéma représentant les transformations de phases qui se produisent dans un four à ciment (Humboldt Wedag)……..……..……..……9

CHAPITRE II : Définitions relatives a la formation d`ettringite différée

Figure II.1. Structure de l'ettringite selon Moore et Taylor (Moore & Taylor 1969)…… 26

Figure II.2. Structure de l'ettringite (Struble et Brown, 1986)……..26

Figure II.3. Structure de l'ettringite (Verschaeve, M., 1994)……..27

Figure II.4. Diagramme simplifié du système CaO - Al2O3 - CaSO4 - H2O à 25° C (Divet 2001 - a)…….30

Figure II.5. Influence de la teneur en alcalins sur l'expansion de mortiers 16 x 16 x 160 mm, SO_3= 5%, E/C=0,5, S/C=3, 4 heures de pré-cure à 25°C, 12 heures à 90°C et conservation dans l'eau [LEWIS, 1995 ; cité par DIVET, 2001]……...45

Figure II.6. Schéma représentatif des facteurs impliqués dans la formation différée de l'ettringite d'après a. (Collepardi 1999) b. (Escadeillas et al. 2007) c. (Hanehara et al. 2008-a) d. (Thomas & Ramlochan 2002)……...51

CHAPITRE III : Suivi de la réaction sulfatique d`origine interne

Figure III.1. Une courbe d'expansion en "S" obtenue par l`équation précédant……54

Figure III- 2 : Variations dimensionnelles moyennes mesurées au cours de la campagne n°1 « GranDuBé » sur le béton A, échauffement à 80°C pendant 10 heures……..58

Figure III.3. Courbes d'expansion de pâtes de ciment ayant subi une cure de 100°C pendant 3 heures et conservées dans l'eau à 20°C comparées aux courbes d'expansion de pâtes de ciment n'ayant pas subi de cure et directement immergées dans l'eau à 20°C [YANG et al., 1996]…….60

Figure III.4. Potentiel de réactivité de mortiers déterminé par le test de Fu (Fu 1996)……..63

CHAPITRE IV : Etude physico-chimique de la DEF dans le béton

Figure IV.1. Diffractogramme de l`échantillon N°1……72
Figure IV.2. Diffractogramme de l`échantillon N°2……73
Figure IV.3. Diffractogramme de l`échantillon N°3……74
Figure IV.4. Diffractogramme de l`échantillon N°4……75
Figure IV.5. Thermogramme de l`échantillon N°1……77
Figure IV.6. Thermogramme de l`échantillon N°2……78
Figure IV.7. Thermogramme de l`échantillon N°3……79
Figure IV.8. Thermogramme de l`échantillon N°4……80

Liste des tableaux

Liste des tableaux

CHAPITRE I : Revue des connaissances du béton et ses composants

Tableau I.1. Notation chimiques abrégées…… 8

CHAPITRE II : Définitions relatives a la formation d`ettringite différée

Tableau II.1. Composition des minéraux ettringitiques naturels [KLEMM, 1998]..... 29

Tableau II.2. Recommandations pour la réalisation des traitements thermiques [DIVET, 2000 PAVOINE, 2003]……..42

Tableau II.3. Classes d'exposition de la partie d'ouvrage vis-à-vis de la DEF d'après [LCPC, 2007]…….43

CHAPITRE III : Suivi de la réaction sulfatique d`origine interne

Tableau III.1. Représentation graphique de l'expansion de ciments, en fonction du temps. (Stark &Bollmann 1992)……...62

Tableau III.2. Spécificité des zones décrites par FU (Fu 1996)…..……...63

CHAPITRE IV : Etude physico-chimique de la DEF dans le béton

Tableau IV.1. Analyse chimique des quatre échantillons……...70

Tableau IV.2. Teneur en alcalins équivalent des quatre échantillons……71

CHAPITRE V : Moyens de prévention et de réparation

Tableau V.1. Catégorie d`ouvrages……84

Tableau V.2. Classes d`exposition de la partie d`ouvrage vis-à-vis de la RSI……..85

Tableau V.3. Choix du niveau de prévention……86

Tableau V.4. Récapitulatif des précautions a appliquer vis-à-vis de la RSI……87

Tableau V.5. Recommandation sur le choix des ciments vis-à-vis de la RSI, selon le niveau de précaution……89

Introduction générale

Introduction générale

La formation d'ettringite différée par réaction sulfatique interne (RSI) est la dernière pathologie découverte à l'origine d'importants désordres sur les ouvrages en béton. Mise en évidence il y a une vingtaine d'années, elle constitue aujourd'hui un problème majeur au plan de la durabilité des ouvrages.

Les dommages causés par la formation différée de l'ettringite sont actuellement beaucoup moins nombreux et répandus que ceux causés, par exemple, par la réaction alcali-granulat (RAG), mais ce constat ne doit aucunement diminuer l'importance de l'étude ou des mécanismes de l'expansion provoquée par la DEF.

L'ettringite est un trisulfoaluminate de calcium hydraté dont les propriétés de gonflement sont connues depuis plus d'un siècle. C'est pourquoi, des précautions particulières sont prises lorsqu'un béton est exposé à un environnement riche en sulfate. Dans ce cas, le ciment choisi a présenté entre autres des teneurs en sulfates limitées.

Cependant, le gonflement d'un béton peut se développer sans apport d'ions sulfate externes. Les premiers cas cités dans la littérature font référence à des bétons dont l'hydratation a été accélérée par un traitement thermique en usine. L'expansion de ces bétons est alors attribuée à la formation différée d'ettringite. A l'origine, des dégradations ont été observées aux Etats Unis, en Finlande et en Allemagne dans des cas spécifiques sur des éléments en béton ayant été durci par traitement thermique. Ces dégradations sont caractérisées par de nombreuses fissures en surface qui apparaissent après plusieurs années d'exposition à des conditions sévères. En France, la découverte de cette nouvelle pathologie et de ses manifestations délétères est récente, avec les premiers cas identifiés vers les années 90. Ce phénomène rare a été observé dans des pièces massives de ponts en béton coulées sur place et également sur des pièces de béton ayant subi un traitement thermique en usine. Les cas de structures malades ou des pièces préfabriquées répertoriées sont pour l'instant peu nombreux, mais suffisamment importants pour justifier que l'on s'y intéresse. Il paraît donc indispensable de se doter des connaissances et des moyens nécessaires pour se prémunir des risques liés à la DEF lorsque les bétons sont susceptibles de s'échauffer au cours de l'hydratation du ciment.

Plusieurs recherches sur la DEF ont été réalisées dans de nombreux pays depuis les premières observations de Heinz [HEINZ et Al., 1987], afin de comprendre les mécanismes réactionnels et d'identifier les paramètres majeurs de la réaction. Le compte rendu final du congrès de la RILEM sur la DEF [RILEM, 2002] apparaît ainsi comme un document de référence pour la compréhension des phénomènes. De même,

les travaux effectués en France dans le cadre du projet RGCU « GranDuBé », regroupant plus d'une dizaine de laboratoires scientifiques universitaires et industriels, ont permis d'établir une nomenclature vis-à-vis de l'ettringite et de valider un essai performantiel visant à tester la sensibilité des formulations de béton au traitement thermique. Enfin, les recherches ont conduit à l'établissement de normes ou de recommandations pour la prévention des désordres dus à la DEF (comme le guide technique du LCPC d'Août 2007), aucune solution de réparation n'étant encore validée.

Cependant, il ne faudrait pas croire à la lecture de ces documents que la DEF est actuellement une pathologie parfaitement connue et maîtrisée. En effet, les différents documents de synthèse produits ont toujours été obtenus après de très nombreux échanges, souvent passionnés, et n'ont jamais fait l'unanimité au sein de la communauté scientifique… Il reste donc encore de nombreux points qui divisent aujourd'hui encore les différents chercheurs qui travaillent sur cette pathologie.

La connaissance à la fois, des mécanismes réactionnels impliqués dans la formation différée de l'ettringite, des facteurs déterminants responsables du développement de cette pathologie, des méthodes de suivi de l'avancement de la réaction, est un préambule nécessaire avant d'aborder la partie expérimentale. Dans ce chapitre, nous résumons les données bibliographiques relatives à la formation différée de l'ettringite, phénomène bien connu sous sa dénomination anglaise de Delayed Ettringite Formation (DEF).

Les principales recherches menées sur cette pathologie ont démarré véritablement il y a une dizaine d'années environ. On peut classer ces recherches en trois types qui, globalement, sont apparues de manière chronologique :

- les recherches les plus anciennes ont surtout porté sur l'étude des effets de différents paramètres sur l'apparition de la réaction sulfatique interne et sur l'amplitude des gonflements observés,
- un peu plus tard, face à la complexité de cette pathologie et à la difficulté de cerner les paramètres qui la régissent, les chercheurs ont essayé de comprendre les mécanismes qui se produisent lors de cette réaction. On retrouve alors, autour de l'année 2000, de nombreuses publications qui tentent d'expliquer les mécanismes d'apparition et de développement de cette pathologie,
- enfin, la dernière évolution qui s'est produite ces dernières années, porte sur la modélisation des phénomènes et ceci essentiellement pour répondre à la demande des gestionnaires d'ouvrage. En effet, des cas réel d'ouvrage atteints de cette pathologie ont commencé à apparaître (ponts

et barrages essentiellement) parfois très longtemps après la construction de l'ouvrage. Compte tenu de ce temps de latence et dans une logique de sécurité et de fiabilité, les gestionnaires d'ouvrage se sont donc tournés vers les scientifiques en leur demandant de développer des modèles permettant de prédire le comportement de leurs structures encore saines et, dans le cas d'ouvrages atteints par la pathologie, de prédire l'évolution de cette dernière.

Bien que l'étude de cette pathologie soit récente, il y a eu un nombre très important de travaux portants sur ce sujet sous forme de thèses, publications et conférences. La quantité de données disponibles est donc considérable et nous avons donc choisi d'axer notre étude bibliographique sur les points suivants :

- définir le développement de cette pathologie,
- les principaux facteurs liés à son apparition,
- les principales théories visant à expliquer les mécanismes qui se produisent.
- Et enfin, les moyens de prévention et de réparation des ouvrages malades.

Avant de présenter en détail ces différents points, nous donnerons un aperçu général du béton comme matériau et sa composition multiphasique, les principaux constituants du béton : le ciment Portland, les granulats et l'eau de gâchage, et leur influence sur le développement potentiel de la formation différée de l'ettringite.

Le chapitre qui suit est consacré à l'ettringite : à la terminologie habituellement utilisée, à la formation de l'ettringite sous différentes conditions, à ses caractéristiques morphologiques et structurales et à la relation entre la formation différée de l'ettringite et l'expansion.

Le troisième chapitre présente une revue bibliographique des essais accélérés pour évaluer le potentiel réactif de mortiers ou de bétons.

On passera ensuite au chapitre fondamentale de ce mémoire celui de l`expérimentation ou on effectuera des analyses physico-chimiques (l`ATD-TG, DRX et FX) sur quartes échantillons prélevés sur des ouvrages sitúes sur Alger dans le but de détecter cette pathologie.

On finalisera notre travail dans le cinquième et dernier chapitre par la collecte d`information a travers notre bibliographie pour définir les moyens trouvés par les recherches précédentes de prévention contre cette pathologie, de réparation peut être même de guérison d`ouvrages atteins par celle-ci.

CHAPITRE I

Revue des connaissances du béton et ses composants

I.1. Introduction.....5

I.2. Le béton ...……5

I.2.1. Composants et structure …….……...5

I.3. Ciment Portland…….…… 7

I.3.1. Notations chimiques abrégées……..….7

I.3.2. Production du ciment Portland …….…… 8

I.3.3. Cuisson du Cru ……..…… 9

I.3.3.a) Phases silicates (C_2S et C_3S)…..……,……..…….……10

I.3.3.b) Aluminates (C_3A) et Aluminoferrites (C_4AF) …….……11

I.3.3.c) Oxydes libres …….…….. 12

I.3.3.d) Sulfates dans le Clinker …….…….. 12

I.3.3.e) Composition du ciment……,…… 15

I.4. Les Granulats……... 16

I.4.1. Coefficient de dilatation thermique ……..……16

I.4.2. Réactions chimiques ……..……...17

I.4.3. Zone de transition……..……17

I.5. Eau de gâchage……..……18

I.5.1. Température …….……... 18

I.5.2. Coefficient de dilatation thermique (CDT)……..…… 18

I.6. Conclusion …….…….. 19

I.1. Introduction

L`objectif de ce premier chapitre est de faire un mémorandum sur le béton, ses composants et attributs chimique. Une présentation qui permet de mettre en avant la complexité de la métamorphose du mélange de l`état plastique a celui de solde après hydratation du ciment et ainsi formation de l`ettringite différée.

I.2. Le Béton

Le béton est un matériau de construction obtenu en agglomérant des granulats au moyen d'un liant [le Petit Larousse 1999].

Toutefois, le terme béton dans ce document implique que le liant utilisé pour le fabriquer est un ciment Portland, contenant ou non des ajouts cimentaires, et que les granulats sont du sable et des gros granulats de densité comprise entre 2,4 et 2,8. Concernant l'échelle de temps que nous considérons, le béton est observé ici dans la limite du temps humain, c'est-à-dire quelques centaines voire quelques milliers d'années au plus. Le béton étant très basique, il peut subir un fort potentiel d'agression vis–à–vis d'un environnement naturel. L'équilibre n'entraîne pas nécessairement une destruction rapide, il suffit de se rappeler le cas de certains bétons et mortiers antiques qui nous sont parvenus en excellent état de conservation, comme dans le cas du Panthéon de Rome. Par contre, à l'échelle des temps géologiques, on doit s'attendre à ce que le béton très basique se dissolve et se transforme en composés plus stables dans l'environnement auquel il est exposé [VERNET, 1992], c'est-à-dire qu'à très long terme le béton se retrouvera sous forme de sable de silice, d'argile, de calcaire et de sulfate de calcium, les formes stables des matériaux qui ont servi à le fabriquer.

I.2.1. Composants et structure

Le béton est le matériau de construction le plus utilisé au monde. Il est habituellement constitué de ciment Portland, de sable, des gros granulats et d'eau [BRUNAUER et COPELAN, 1964]. C'est un matériau qui évolue continuellement dans le temps, depuis le début de sa fabrication, dès qu'il y a contact entre l'eau et les autres composants. Le composant le plus réactif au premier contact de l'eau est le ciment anhydre. Étant donné que le ciment est un matériau multiphasique, de multiples réactions chimiques se produisent simultanément. Ces différentes réactions sont regroupées sous l'expression hydratation du ciment.

C'est l'hydratation du ciment qui fait passer le béton de l'état plastique à l'état solide, en l'espace de quelques heures. Les hydrates ont un volume absolu de 8 à 10% plus petit que la somme des volumes absolus de l'eau et du ciment qui se combinent [LE CHÂTELIER 1900; TAYLOR 1993; NEVILLE 1998]. Cette diminution du volume n'entraîne pas de contraction apparente d'un élément en béton de composition usuelle; elle se traduit plutôt par la création d'une porosité dans la pâte de ciment hydraté qui s'additionne à la porosité naturelle de l'empilement granulaire.

La porosité est remplie d'une solution appelée « solution interstitielle » dont l'origine est l'eau de gâchage excédentaire qui ne participe pas à la formation des hydrates et l'eau provenant d'une source externe selon les conditions d'humidité auxquelles le béton est exposé. La solution interstitielle contient toujours différents ions qui proviennent de la dissolution partielle du ciment et des hydrates ainsi que certains ions pouvant provenir de sources externes. Les ions dans la solution interstitielle tentent d'atteindre un équilibre chimique entre eux et les phases solides qui les entourent. En plus de l'effet des ions provenant des composants du béton lui-même, l'équilibre chimique de la solution interstitielle peut être rompu sous l'effet de nombreux autres facteurs tels que l'humidité relative de l'environnement, la température, la pression hydrostatique ou la présence des champs électriques et magnétiques. En outre, en raison du changement constant des conditions environnementales, l'équilibre chimique de la solution interstitielle se voit continuellement rompu, causant des processus d'absorption-désorption et de dissolution-précipitation pour rétablir l'équilibre rompu.

Le béton, le mortier ainsi que la pâte de ciment hydraté, peuvent être considérés comme des matériaux bi-phasiques composés d'une phase solide (granulats et hydrates) et d'une phase liquide (solution interstitielle).

Le béton est un matériau très complexe. Pour les concepteurs, il doit être considéré comme homogène et isotrope, afin de pouvoir calculer la capacité portante et les dimensions des éléments. Les concepteurs observent le comportement du béton à une échelle adaptée aux dimensions des éléments des structures. Ainsi, les caractéristiques moyennes d'échantillons de dimensions minimales de quelques centimètres peuvent être en accord avec l'hypothèse d'homogénéité du matériau, car toute hétérogénéité est comprise dans la moyenne. Cependant, le béton est en réalité un matériau hétérogène et ses caractéristiques dépendent des caractéristiques de chacun de ses composants ainsi que de leur interaction. Pour comprendre les caractéristiques du béton et pouvoir réagir quant aux caractéristiques voulues, il est donc indispensable d'étudier le béton à une échelle beaucoup plus petite, dite microstructurale, et d'étudier l'évolution de sa

structure dans le temps, en considérant à la fois les interactions entre ses composants ainsi qu'entre le béton et son environnement.

Étant donné l'hétérogénéité du matériau, son évolution dans le temps et la complexité de l'influence de l'environnement, il est impossible d'aborder tous ces aspects en détails. Dans cette étude, nous faisons d'abord une revue du rôle et de l'influence des sulfates ainsi que de certaines interactions avec d'autres composants. De plus, pour fin de clarté, les principaux composants du béton (ciment et ajouts cimentaires, granulats, eau, adjuvants chimiques) ainsi que leur rôle sont présentés séparément, en considérant toujours que, dans un béton, ces composants ne sont pas seuls et que de multiples interactions se développent entre eux.

I.3. Ciment Portland

Le ciment Portland est composé de phases cristallines. Ces constituants sont à leur tour formés à partir d'un nombre relativement faible d'éléments. Pour simplifier l'écriture des formules chimiques relativement longues des constituants du ciment et des hydrates, mais aussi pour les distinguer des composants de composition pure, il est de coutume, dans l'industrie du ciment et du béton, d'utiliser des notations chimiques abrégées. De cette façon le silicate tricalcique, ayant à l'état pur la composition chimique représentée par $3CaO.SiO_2$ est désigné comme C_3S, où la lettre C représente la chaux (CaO) et la lettre S sert à représenter la silice (SiO_2). De la même façon, l'ettringite peut être représentée par $C_3A.3CS.32H$.

I.3.1. Notations chimiques abrégées

Les notations chimiques abrégées les plus souvent utilisées dans l'industrie du ciment et du béton, ainsi que dans la suite de ce document, sont données dans le tableau 2.1.

CaO	C	Chaux vive
SiO_2	S	Silice
Al_2O_3	A	Alumine
Fe_2O_3	F	Oxyde Ferreux
SO_3	S	Anhydrite Sulfurique
H_2O	H	Eau
$3CaO.SiO_2$	C_3S	Silicate Tricalcique – ALITE
$2CaO.SiO_2$	C_2S	Silicate Bicalcique – BELITE
$3CaO.Al_2O_3$	C_3A	Aluminate Tricalcique – CELITE
$4CaO.Al_2O_3.Fe_2O_3$	C_4AF	Aluminoferrites
$CaSO_4$	CS	Sulfate de Calcium
$CaSO_4.2H_2O$	CS2H	Gypse naturel
$CaSO_4.1/2H_2O$	CS1/2H	Hem hydrate
$3CaO.Al_2O_3.3CaSO_4.32H_2O$	$C_3A.3CS.32H$	Ettringite
$3CaO.Al_2O_3.CaSO_4.12H_2O$	$C_3A.CS.12H$	monosulfoaluminate de calcium hydraté
C-S-H		Silicate de calcium hydraté

TABLEAU I.1. NOTATION CHIMIQUES ABRÉGÉES

I.3.2. Production du ciment Portland

Le principe de la production du ciment Portland est assez simple. Il s'agit de mélanger une roche calcaire plus au moins pure avec de l'argile et du sable siliceux en proportions bien déterminées, de les broyer finement jusqu'à l'obtention d'une poudre fine, homogène et de composition constante, que l'on appelle le cru, de cuire ce cru à une température de 1400°C à 1500°C et de le refroidir rapidement, à la sortie du four. Les boulettes de 10 à 30 mm de taille de couleur gris foncé qui sortent du four constituent le clinker. Jusqu'à 5% de sulfate de calcium (gypse, anhydrite ou sulfate de calcium de synthèse) sont additionnés au clinker et réduit en une poudre fine par cobroyage, c'est la dernière phase de la production du ciment Portland avant son conditionnement pour être expédié (en vrac ou en sacs).

Cette simplicité du schéma de production du ciment Portland, amène cependant de nombreuses variations dans la composition, et par conséquent dans les propriétés du ciment produit. À cause de l'utilisation de matières premières de composition variable, et de différents combustibles et processus de cuisson, la composition d'un clinker industriel est variable. C'est un mélange des phases principales et d'éléments mineurs. Les phases principales sont l'alite (C_3S), la bélite (C_2S), le C_3A et le C_4AF. Les éléments mineurs portent ce nom à cause de la faible quantité qu'ils représentent dans le clinker, mais ils peuvent avoir une grande influence sur les propriétés du ciment. Les éléments mineurs les plus importants d'un clinker industriel sont les éléments suivants : Mg, Ti, Mn, S, K et Na.

Afin de mieux introduire le sujet de l'étude, il est nécessaire d'examiner, un peu plus en détail, les grandes lignes de la production du ciment Portland, les propriétés de ses composants ainsi que l'hydratation des phases principales du ciment et l'hydratation de ces phases dans leur ensemble.

I.3.3. Cuisson du cru

Le cru soigneusement dosé, homogénéisé et finement broyé est introduit dans le four où il est chauffé jusqu'à une température de 1450°C. Diverses réactions chimiques se produisant dans le four sont illustrées schématiquement dans la figure I.1.

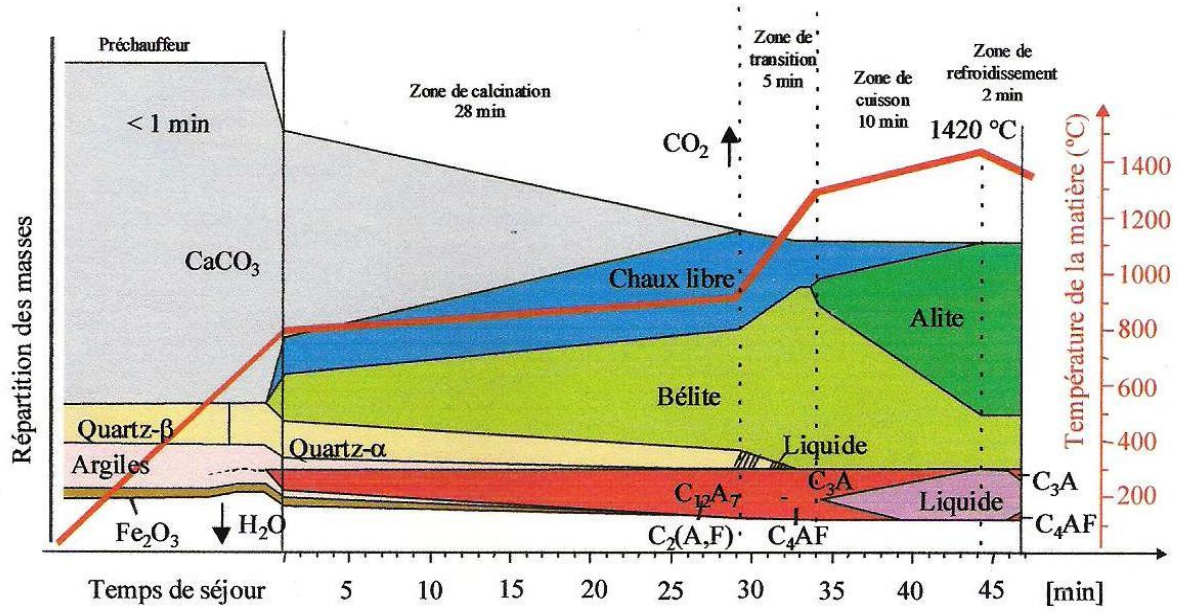


Figure I.1 Schéma représentant les transformations de phases qui se produisent dans un four à ciment (Humboldt Wedag)

A l'entrée du four, après décarbonatation complète, a généralement la composition suivante: il contient de 60 à 67% de CaO; 17 à 25% de SiO_2; 3 à 8% de Al_2O_3 et 0,5 à 6% de Fe_2O_3, ainsi que quelques pourcentage d'éléments mineurs. La composition du clinker dépend donc principalement de la composition du cru, de la composition des gaz provenant du combustible, du temps de séjour du cru dans le four et de la façon dont est refroidi le clinker.

L'équilibre chimique est recherché à tous les points de la production du clinker. À une température comprise entre 800 ^{o}C et 1000 ^{o}C, les composants contenant des alcalis s'évaporent (environ 50%). Les alcalis sont par la suite apportés par les gaz de combustion vers la partie la plus froide du four où les alcalis se condensent sur le cru. Lors du cycle qu'ils décrivent dans le four, les alcalis entrent en contact avec les gaz et les poussières présents dans le four, habituellement riches en soufre, où ils se combinent pour former préférentiellement des sulfates alcalins. En plus des matières premières, une partie du soufre contenu dans le clinker peut provenir du combustible. Après la combinaison totale des alcalis et du SO_3, l'excès d'alcalis ou de SO_3 rentre dans la composition des phases principales du clinker.

I.3.3.a) Phases silicates (C_2S et C_3S)

L'alite (C_3S) est le nom de la solution solide du silicate tricalcique et des impuretés qui rentrent dans sa composition. Les éléments étrangers que l'on retrouve le plus fréquemment dans l'alite sont les suivants: Al ; Mg ; Fe ; S et K. L'alite peut contenir jusqu'à 4% d'impuretés [GHOSH, 1983]. L'alite participe pour 40 à 70% dans la composition d'un clinker. Par la réactivité et la quantité qu'elle représente, c'est la phase la plus importante d'un ciment et elle est responsable des résistances à court terme.

Dans le clinker, la bélite (C_2S) se retrouve sous forme α' et β. Les ions les plus fréquents qui entrent dans la structure du C_2S sont : Al^{3+} ; Fe^{3+} ; P^{3-} ; K^{+} ; et SO_4^{2-}. Le Ca^{2+} est le plus souvent substitué par des alcalis, tandis que le Si^{4+} est remplacé par du Al^{3+} et du Fe^{3+}. Les éléments de substitution dans la bélite peuvent représenter jusqu'à 6% de sa masse [GHOSH, 1983]. La bélite absorbe considérablement plus de soufre que l'alite [STRUNGE et coll. 1985]. Le SO_3 de la bélite a été rapporté dans la

littérature par certains auteurs comme une source potentielle pour le développement de l'ettringite différée [HIME, 1996; KURDOWSKI, 2002].

I.3.3.b) Aluminates (C_3A) et aluminoferrites (C_4AF)

L'alumine (Al_2O_3) et l'oxyde de fer (Fe_2O_3) sont présents dans le cru principalement pour diminuer la température de clinkérisation. Il est possible de diminuer la température de clinkérisation en n'additionnant que du fer. Cependant, la phase ferrique en l'absence des aluminates (à moins d'une forte teneur en alcalis), à la température nécessaire pour la formation des silicates, devient très liquide et coule rapidement du four ce qui peut provoquer le blocage des autres constituants dans le four. Pour éviter ce blocage, la viscosité de la phase liquide est augmentée par la présence d'aluminates ce qui, en plus d'abaisser la température de cuisson, est leur rôle principal lors de la production du clinker.

Les différents aluminates et aluminoferrites de calcium formés dans la partie plus froide du four commencent à fondre au delà de 1300°C et se transforment, à la température de 1420°C, presque entièrement en un verre liquide. Les cristaux de C_3A et de C_4AF se forment (précipitent) dans ce verre, lors du refroidissement du clinker à la sortie du four.

Dans un ciment canadien de Type 10, la teneur en C_3A est habituellement comprise entre 8% et 10%, tandis que dans le ciment de Type 50 résistant aux sulfates, elle doit être inférieure à 5% de la masse du ciment [CSA A3000].

La forme du C_3A détermine sa réactivité. Deux formes se présentent dans les clinkers industriels, soit les formes cubique et orthorhombique. La forme dans laquelle se présente le C_3A dépend principalement de la quantité de Na_2O qui est incorporée dans le C_3A. Le C_3A pur est de forme cubique tandis que le C_3A, ayant une teneur de 1,9 à 3,7% en Na, est de forme orthorhombique [GUINIER et REGOURD, 1968; REGOURD, 1978].

Le C_3A cubique réagit vivement avec l'eau. À cause de la présence de Na, la variété cristalline orthorhombique correspond à un réseau plus compact présentant moins de sites vacants que le réseau cubique, c'est pourquoi cette forme s'hydrate plus lentement que la phase pure correspondante [REGOURD, 1982]. Le C_3A réagit avec

l'eau très rapidement, plus rapidement que les silicates, et à défaut de sulfates, peut causer une prise éclair. Selon sa forme, le C_3A peut renfermer jusqu'à 10% d'impuretés [GHOSH, 1983]. Bien que la présence de C_3A, surtout en quantité élevée, ne soit pas souhaitable dans le ciment puisque c'est la phase la plus sensible à l'attaque par les sulfates, elle est inévitable pour des raisons de production.

Le C_4AF est en fait une solution solide de composition $C_2A_pF_{1-p}$, où le p varie entre 0 et 0,7, mais il contient aussi des éléments mineurs en solution solide. Les propriétés du C_4AF dépendent de la valeur de p dans la formule précédente. Il s'hydrate moins rapidement que le C_3A, et cette réaction ne cause jamais de prise éclaire dans le ciment. Les cristaux massifs et allongés incorporés dans l'interstice peuvent renfermer jusqu'à 13% d'impuretés, tel que du Mg^{2+}, Si^{4+} et des alcalis [GHOSH, 1983]. Avec le verre, la phase aluminoferrique peut remplir la presque totalité des interstices dans un clinker dans le cas d'un ciment résistant aux sulfates.

I.3.3.c) Oxydes libres

On retrouve du MgO et du CaO à l'état libre dans un clinker industriel. Les réactions dans le four ne sont jamais complétées à 100%; il reste donc toujours une faible quantité de chaux vive (CaO) et de périclasse (MgO) dans le clinker. Une faible quantité de chaux libre dans le ciment ne nuit pas à ses propriétés, car elle se dissout rapidement en saturant l'eau de gâchage en ions calcium, accélérant ainsi la prise. Une importante quantité de MgO dans le ciment peut provoquer une expansion par formation de brucite ($Mg(OH)_2$).

I.3.3.d) Sulfates dans le clinker

Les sulfates sont amenés dans le clinker d'un peu partout dans sa chaîne de production. L'anhydrite sulfurique (SO_3) peut se trouver dans la matière première et ensuite dans les combustibles utilisés pour chauffer le four. De nombreuses cimenteries recyclent les poussières du four à ciment, qui sont habituellement particulièrement riches en soufre, en les réintroduisant dans le four pour limiter leur stockage et la pollution de la nappe phréatique. Cependant, la teneur en anhydrite sulfurique (SO_3) dans le ciment est également limitée à 2,3% pour les ciments résistants aux sulfates (contenant moins que 5% de C_3A), à 3,5% pour le ciment de

Type 10 et finalement à 4,5% pour le ciment de Type 30 qui contient plus que 8% de C_3A [ASTM C150]. La norme CSA A3000 limite la teneur en SO_3 à 2,5% pour les ciments résistants aux sulfates (contenant moins que 3,5% de C_3A), à 3,5% pour le ciment de Type 10 et finalement à 4,5% pour le ciment de Type 30 qui contient plus que 7,5% de C_3A.

Dans le four, le soufre se lie de préférence avec les alcalis, surtout avec le potassium, pour former des sulfates alcalins, soit : l'arcanite (K_2SO_4), l'aphtitalite ($Na_2SO_4.3K_2SO_4$), qui est en fait une solution solide dont la composition varie de $Na_2SO_4.3K_2SO_4$ à $3Na_2SO_4.K_2SO_4$ que l'on retrouve dans les clinkers ayant une faible teneur en sulfates, et le calcium langbeinite $2CaSO_4.K_2SO_4$ [AMAFUJI et TSUMAGARI, 1969; POLLITT et BROWN, 1969].

On a soupçonné les sulfates contenus dans le clinker d'être des sources potentielles de sulfates pour une formation différée de l'ettringite, même dans les bétons non chauffés [MIELENZ et coll.; 1995, HIME et MARUSIN, 1999; KURDOWSKI, 2002]. Cependant, aucune étude en laboratoire, dans laquelle un mortier ou un béton fabriqué avec un ciment Portland commercial non chauffé a montré une expansion significative due à la formation différée de l'ettringite n'a été rapportée dans la littérature.

La possibilité que l'anhydrite « insoluble » ou les ions SO_4^{2-} incorporés dans les phases silicates (notamment dans le C_2S) contenus dans le clinker puissent présenter une source de sulfates pour la formation différée de l'ettringite et l'expansion qui en résulte a été démontrée par Kurdowski [KURDOWSKI, 2002]. Cette expansion était possible lorsque les échantillons avaient été traités thermiquement à une température maximale de 90°C et lorsqu'ils avaient été fabriqués à partir d'un ciment de laboratoire. La teneur de ce ciment en anhydrite de 2% était très élevée. Pour que l'anhydrite « insoluble » puisse se former dans un clinker ayant une teneur usuelle en alcalis, une quantité de 6,6% de SO_3 a due être ajoutée dans ce clinker. Même dans ce cas, le SO_3 a été de préférence incorporé dans la bélite [TAGNIT-HAMOU, 1989]. De plus, Scrivener a démontré qu'une expansion causée par la formation différée de l'ettringite, ayant pour source les sulfates du clinker, est possible même lorsqu'une pâte de ciment ou un mortier n'a pas été chauffée. Par contre, il est souligné qu'une quantité excessive de sulfates doit être ajoutée dans le clinker pour produire une telle expansion, ce qui n'est pas le cas dans les clinkers des ciments Portland commerciaux [SCRIVENER, 1996]. Dans le cas d'une addition excessive de sulfates dans le clinker, l'ettringite

formée tardivement dans une pâte ou dans un mortier non chauffés a une morphologie différente de celle formée dans les échantillons chauffés.

Le relâchement tardif des sulfates du clinker comme source potentielle de sulfates pour la formation différée de l'ettringite a été hypothétiquement repris dans l'approche holistique de Collepardi [COLLEPARDI, 1999]. Il note les conditions nécessaires pour la formation différée de l'ettringite comme étant : l'existence de microfissuration, l'exposition à l'eau ou à un environnement humide et une source (tardive) de sulfates, sans considérer la température élevée comme étant une condition ultime.

Cependant, la teneur en sulfates du clinker, dans les limites des clinkers servant pour la production des ciments Portland commerciaux, n'a pas d'influence sur l'expansion causée par la formation différée de l'ettringite [KAHLEM, 1996]. Les sulfates sont présents dans le clinker d'abord sous forme de sulfates alcalins. La vitesse de dissolution et la solubilité des sulfates alcalins sont considérablement plus élevées que celles des différentes formes de sulfates de calcium que l'on retrouve dans le ciment (gypse, hémihydrate ou anhydrite), mais dans un système cimentaire il semble que ces différences de vitesse de dissolution se perdent après 20 à 30 secondes [MICHAUD et SUDERMAN, 1999].

Les sulfates alcalins, en plus des ions SO_4^{2-}, apportent dans la solution les ions alcalins K^+ et Na^{2+}. Le rôle des alcalis dans la formation différée de l'ettringite a également été étudié. Il a été rapporté qu'une alcalinité plus élevée augmente la solubilité de l'ettringite [GHORAB et coll. 1980; GHORAB, 1999] ainsi que la quantité des ions SO_4^{-2} absorbés dans les C-S-H lors d'un traitement thermique [DIVET et RANDRIAMBOLOLONA, 1998; DIVET, 2001]. Brown et Bothe ont cependant montré que l'ettringite peut se former et être stable même à une température aussi élevée que 80°C dans une solution de KOH de concentration de 2 mols. Ils ont également montré que dans une solution de ciment de Type III, à cause de la présence des autres réactants, la formation de l'ettringite à une température élevée est plus limitée [BROWN et BOTHE, 1993].

L'effet combiné d'une augmentation des alcalis et d'une augmentation de la température conduit à une solubilité de l'ettringite plus élevée, et le cas échéant, à sa décomposition (instabilité). L'augmentation de la teneur en alcalis combiné à l'augmentation de température, cependant, peut causer la réaction alcalis-granulats. Pour cette raison, la réaction alcalis-granulats et la formation d'ettringite différée sont souvent observées simultanément dans les éléments préfabriqués endommagés. Il se

pose également la question à savoir laquelle de ces deux causes est responsable de la fissuration? Le problème e été étudié, entre autre, dans le cas des dormants de chemin de fer en Australie [SHAYAN et IVANUSEC, 1996], où la cause principale de dégradation été la RAG, tandis que l'ettringite a précipitée dans les fissures existantes. La formation différée de l'ettringite est accélérée par un accès à l'eau plus facile et la présence de fissures pouvant être crées par la réaction alcalis-granulats. De plus, la diminution de l'alcalinité du milieu diminue la solubilité de l'ettringite [JONES et POOLE, 1987]. Lorsque le gel alcalisiliceux se forme, les alcalis quittent la solution et le pH de cette dernière diminue. La diminution du pH peut également être causée par la lixiviation des alcalis hors de l'échantillon ce qui peut être utilisé pour expliquer la facilité avec laquelle on peut créer en laboratoire les conditions pour la formation différée de l'ettringite et l'expansion qui en résulte. Cependant, lorsque les conditions de la formation différée de l'ettringite sont réunies et lorsque l'expansion aura lieu sur de petits échantillons, elle aura également lieu sur les échantillons de plus grandes dimensions ainsi que sur ceux gardés dans un milieu en équilibre alcalin avec l'échantillon [FAMY, 1999]. Lorsque l'échantillon est gardé dans une solution alcaline en équilibre, pour prévenir la lixiviation des alcalis, l'expansion aura lieu, seulement elle sera retardée.

I.3.3.e) Composition du ciment

La composition potentielle du clinker déterminée par l'emploi des formules de Bogue [BOGUE, 1952] ne s'avère pas très utile lorsque l'on fait une étude approfondie d'un clinker, à cause des nombreuses substitutions des éléments dans les phases principales du clinker, dont les calculs de Bogue ne tiennent pas compte. Cependant, cette méthode donne de bons indices de la composition potentielle et peut être très utile pour comparer des clinkers produits à partir d'un même cru de composition constante.

On peut ajouter jusqu'à 5% de filler calcaire aux ciments canadiens lors de leur broyage. La granulométrie de ce filler calcaire est similaire à celle du clinker broyé et il est considéré inerte du point de vue de la réaction d'hydratation. Cependant, certains fillers sont faiblement réactifs, surtout si l'on considère l'accélération de l'hydratation à température élevée et une exposition à de basses températures [ZELIC et coll., 1999; BENSTED et MUNN, 2000].

Différents ajouts cimentaires tels que des cendres volantes, de la fumée de silice, des laitiers ou des pouzzolanes naturelles, peuvent être cobroyés avec du clinker pour produire des ciments composés ou des ciments aux ajouts. L'utilisation des ajouts minéraux pour contrôler l'expansion causée par la formation différée de l'ettringite s'avérerait efficace. Une addition en quantité appropriée de laitier broyé,

de cendre volante ou de métakaolin a prévenu l'expansion causée par la formation différée de l'ettringite [SHAYAN et coll., 1993; KELHAM, 1996; HEINZ et coll., 1999; LAWRENCE, 1999].

I.4. Les Granulats

Les granulats constituent de 60 à 80% du volume d'un béton usuel. Dans de nombreuses études les granulats sont considérés comme inertes pour simplifier les calculs de comportement des éléments et des structures en béton. En effet, la quantité, la forme, la granulométrie et le type de granulats sont des facteurs qui influencent beaucoup les caractéristiques du béton, aussi bien à l'état durci qu'à l'état frais. Cette influence est traitée dans de nombreux livres techniques [MEHTA, 1986; NEVILLE, 1998]. Comme il est inutile d'élaborer et de répéter tous les aspects de l'influence des granulats sur les propriétés du béton, seuls les facteurs jugés plus importants pour la présente étude seront mentionnés, tels que le coefficient de dilatation thermique (CDT), l'apport d'éléments agressifs du point de vue réaction chimique avec le ciment et l'interaction des granulats avec l'eau lors de la formation de la zone de transition.

I.4.1. Coefficient de dilatation thermique

Le coefficient de dilatation thermique des granulats varie entre 0,9 et 16 με/°C mais pour ceux habituellement utilisés dans le béton le CDT varie entre 5 et 15 με/°C. Le CDT de la pâte de ciment hydraté varie entre 11 et 16 με/°C, mais des valeurs aussi élevées que 20,6 με /°C sont rapportées dans la littérature [NEVILLE, 1998]. L'écart entre les CDT des granulats et de la pâte est encore plus grand à jeune âge quand le CDT de la pâte durcissante peut être plusieurs fois plus grand que celui de la pâte durcie [LAPLANTE, 1993; KADA et coll., 2002]. Les déformations thermiques de la pâte sont donc empêchées par les granulats ce qui peut provoquer la microfissuration de la pâte surtout lors d'un refroidissement rapide suite, par exemple, à un traitement thermique dans le cas des bétons préfabriqués.

Grattan-Bellew et coll., (1998) ont démontré que certains granulats peuvent eux-mêmes favoriser la formation d'ettringite et une expansion subséquente par l'induction de fissures lors du traitement thermique initial à cause de leur CDT élevé.

I.4.2. Réactions chimiques

Les granulats réagissent avec les hydrates et/ou avec la solution interstitielle. En effet, introduits dans un milieu basique tel qu'un béton, les granulats subissent une agression chimique plus ou moins importante selon leur composition chimique et leur état physico-chimique. L'exemple le plus commun est celui de la réaction alcalis – granulats (RAG), notamment alcalis – silice. Dans le cas de silice sous forme de quartz bien cristallisé, les valences non satisfaites sont peu nombreuses puisqu'elles se limitent aux surfaces externes. Pour l'opale ou le chert, la structure cristalline moins régulière et la surface spécifique plus grande de ces formes de silice se traduit par un nombre de valences non satisfaites beaucoup plus importants que dans le cas du quartz.

De plus, dans les problèmes de RAG, les granulats peuvent être porteurs de sulfates, de gypse ou d'anhydrite, par exemple. Ils peuvent également contenir de la pyrite (FeS_2), qui en présence d'humidité et d'oxygène, s'hydrate pour former un hydroxyde de fer appelé la goethite FeO(OH) et de l'acide sulfurique H_2SO_4, qui à son tour réagit avec le carbonate de calcium pour former du gypse expansif. Dans tous les cas, la présence, ou une nouvelle formation, de gypse représente une nouvelle source de sulfates pour former de l'ettringite.

Il ne faut pas oublier que quand une réaction avec les granulats se produit, l'équilibre chimique dans la solution interstitielle est rompu et les interactions entre tous les ions dissous dans la solution ont une influence sur le rétablissement de cet équilibre. De cette façon, les alcalis quittent la solution interstitielle lors de la réaction alcalis – silice (pour former le gel de silice), leur concentration dans la solution interstitielle diminue, ce qui favorise la formation de l'ettringite ou diminue sa solubilité. L'apparition du gel de silice en association avec de l'ettringite abondante est souvent rapportée dans la littérature [BROWN et BOTHE, 1993].

I.4.3. Zone de transition

Les caractéristiques de l'interface développée entre les granulats et la pâte de ciment hydraté dépendent du rapport E/C mais aussi des caractéristiques du granulat. La porosité de l'auréole de transition est considérablement plus élevée que celle du reste de la pâte [MASO, 1980; GRANDET et OLLIVIER, 1980; SCRIVENER et GARTNER, 1988]. Une surface rugueuse de granulat calcaire réagit avec le ciment en produisant une zone de transition plus dense que dans le cas du quartz, par exemple

[XIE et coll., 1991]. L'influence d'une zone de transition d'une porosité plus élevée se fait sentir jusqu'à une distance de 70 μm de la surface d'un gros granulat de 10 mm dans un béton de rapport E/C de 0,50. Ce résultat a été obtenu en étudiant la zone de transition d'une particule singulière de gros granulat immergée dans la pâte.

Cependant, dans un béton, les zones de transitions formées autour des gros granulats et autour des grains de sable peuvent être superposées, ce qui change les propriétés de cette zone [MONTEIRO et coll., 1985; DIAMOND, 1998].

La porosité plus élevée de la zone de transition peut être le chemin préférentiel pour la perméabilité de l'ensemble du béton. Le facteur qui contrôle le taux de dégradation d'un béton est d'abord sa perméabilité qui, comme toutes les autres propriétés du béton, est un phénomène évolutif lié aux conditions d'exposition subséquentes, elle variera selon la dissolution et la précipitation des constituants [NEVILLE, 1998].

I.5. Eau de gâchage

Dans la production moderne du béton, la qualité de l'eau de gâchage est bien contrôlée et il est presque impossible qu'elle puisse nuire aux propriétés du béton. Une fois la qualité de l'eau assurée, l'eau de gâchage n'influence les propriétés du béton que par sa température et la quantité utilisée.

I.5.1. Température

Parmi les constituants du béton, c'est l'eau de gâchage dont on peut le plus facilement contrôler la température À cause de cela, la température du béton frais est le plus souvent ajustée en chauffant ou en refroidissant l'eau de gâchage. La quantité d'eau utilisée, ou plus précisément le rapport eau/liant, détermine (a une forte influence sur) la porosité d'un béton, donc elle influence indirectement sa perméabilité, les résistances mécaniques, la durabilité, la microstructure, la cinétique d'hydratation, etc.

I.5.2. Coefficient de dilatation thermique (CDT)

Le CDT de l'eau dans la plage de 10 à 90°C est ~200 με/°C, soit environ 20 fois plus élevé que celui d'un béton durci. La quantité d'eau dans une pâte de ciment diminue au cours de l'hydratation, par conséquent, une pâte chauffée à jeune âge lorsqu'elle contient encore beaucoup d'eau libre, se dilate plus pour un même écart de température par rapport à celle chauffée une fois durcie [HANSON, 1965; SOROKA

et coll. 1978; SYLLA, 1988]. Par contre, lors du refroidissement, lorsque les deux pâtes ont un degré d'hydratation similaire, leurs contractions thermiques sont similaires. Cela veut dire que la pâte chauffée lors de la prise et du durcissement ne retrouve pas sa forme initiale après le refroidissement.

Comme le volume des solides est quasi constant, il y a inévitablement, dans une telle pâte, une porosité plus grande et différente par rapport à la pâte chauffée durcie [MORANVILLE, 1995]. La quantité d'eau libre change lors du traitement thermique d'une pâte ou d'un béton durcissant et influence sa porosité [MAMILLAN, 1982; NEVILLE, 1998].

I.6. Conclusion

Nous somme arriver à réaliser un sommaire assez riche en donnée en faisant appel au développement des connaissances acquises par le biais de la bibliographie cites dans chaque paragraphe et cela dans le but de faire le lien avec le chapitre qui suit pour pouvoir mieux appréhendé le phénomène de la formation d`ettringite différée.

CHAPITRE II
Définitions relatives a la formation d`ettringite différée

II.1. Introduction.....22

II.2. L`ETTRINGITE ..…….. 22

II.2.1. Terminologie……..……..22

II.2.2. Structure …….……25

II.2.3. Stabilité …….……..29

II.2.4. Nomenclature …….……31

II.3. Manifestation et mécanisme d`expansion…….…… 33

II.3.1. Manifestation macroscopique ……..33

II.3.2. Manifestation microscopique ……..33

II.3.3. Mécanismes d`expansion ……..……..……..……34

II.3.3.a) Expansion par adsorption d'eau par l'ettringite colloïdale…..……..…… 34

II.3.3.b)Expansion produite par le phénomène de double couche électrique ..……34

II.3.3.c)Expansion par l'expansion uniforme de l'ettringite …….…….. 35

II.3.3.d) Expansion par croissance cristalline de l'ettringite ……..…….. 36

II.3.3.e) Mécanisme proposé par Brunetaud [Brunetaud, 2005]……..…… 37

II.4. Principaux facteurs influençant la DEF……...……...39

II.4.1. La température de cure et sa durée de maintien……..……39

II.4.2. L`eau……..……..……...42

II.4.3. La composition chimique du ciment……44

II.4.3.a) Les teneurs en sulfates et en aluminates……...……..……44

II.4.3.b)Les alcalins……...……44

II.4.3.c) La finesse du ciment …….…….. 46

II.4.3.d) Les additions minérales ……..……..…….. 46

II.4.4. Caractéristiques des granulats……..……47
II.4.5. Porosité, perméabilité et rapport eau /ciment……...48
II.4.6. La microfissuration préexistante……..……49

II.5. L`approche holistique de la DEF…….……..……...….50

II.6. Conclusion …….…...…….. 51

II.1. Introduction

Dans ce chapitre, nous résumons les données bibliographiques relatives à la formation différée de l'ettringite, phénomène bien connu sous sa dénomination anglaise de Delayed Ettringite Formation (DEF), la connaissance à la fois, des mécanismes réactionnels impliqués dans la formation de celle-ci, des facteurs déterminants responsables du développement de cette pathologie et le but principal du travail suivant.

II.2. L'ETTRINGITE

II.2.1.Terminologie

Le minéralogiste allemand Lehmann a pour la première fois identifié l'ettringite comme un minéral naturel [LEHMANN, 1874].

Dans sa thèse de doctorat, Le Châtelier mentionne que l'aluminate de calcium avec le sulfate de calcium et le chlorure de calcium produisent des composants d'importance extrême dont l'existence dans la pâte hydratée du ciment a été pour la première fois notée par Candlot [LE CHÂTELIER, 1904] d'où le nom sel de Candlot. Candlot a initialement attribué à l'ettringite la formule $3CaOAl_2O_3.2,5CaSO4.59H2O$ [CANDLOT, 1890].

Cette formule a été revue par Deval $Al_2O_33CaO.3(CaO.SO_3).30H_2O$, Michaëlis (1892) $3CaOAl_2O_3.3CaSO_4.30H_2O$ et Lerch et coll. (1945) $3CaOAl_2O_3.3CaSO_4.31H_2O$.

Le Châtelier a écrit que l'ettringite est la cause principale, sinon exclusive, de décomposition chimique du ciment dans l'eau de mer. À cause de l'apparence des cristaux d'ettringite sous le microscope (optique), mais surtout à cause de son effet délétère sur la pâte hydratée, Michaëlis l'a appelée le bacille du ciment.

Finalement Moore et Taylor (1970) ont déterminé la structure cristalline de l'ettringite en lui attribuant la formule $3CaOAl_2O_3.3CaSO_4.(30 à 32)H_2O$, soulignant que la teneur en eau liée varie de 30 à 32 H_2O. Ces chercheurs ont déterminé la cristallographie et la formule de l'ettringite en la synthétisant à partir de composants purs. Cependant, dans un ciment les aluminates et les sulfates contiennent de nombreuses impuretés et ne sont aucunement des phases pures.

Lors de l'hydratation des aluminoferrites (C_4AF), il se forme des cristaux d'ettringite similaires à ceux de l'ettringite pure présentée jusqu'ici. À partir des études effectuées sur l'hydratation du C_4AF et selon la suggestion similaire de Smolezyk (1961), Schwiete et Ludwig (1968) ont proposé pour ce composé le nom de phase AFt. En effet, il y a une substitution des ions Al^{3+} par Fe^{3+} dans la composition de l'ettringite produite à partir du C_4AF, mais même lors de l'hydratation du C_3A dans le ciment, cette substitution, comme d'ailleurs d'autres, est aussi possible et fréquente. Schwicte et Ludwig ont proposé de décrire par AFt les minéraux éttringitiques formés lors de l'hydratation du ciment. Malgré cette suggestion, la phase AFt est dans la littérature très souvent appelée ettringite et ce terme est également conservé dans cette thèse. La distinction du minéral sans substitution se fait en utilisant le terme ettringite pure ou ettringite synthétique.

L'hydratation du ciment peut schématiquement être divisée en quatre phases : la période initiale, la période dormante, la période de prise et la période de durcissement.

Pendant la période initiale de l'hydratation (ou période de gâchage), le silicate tricalcique C_3S se dissout superficiellement pour mettre en solution des ions silicates $H_2SiO_4^{2-}$, des ions OH^- et des ions calcium Ca^{2+} :

Solubilisation des silicates :

$$2Ca_3SiO_5 + 6H_2O \rightarrow 6Ca^{2+} + 8OH^- + 2H_2SiO_4^{2-}$$

En parallèle, on peut observer la solubilisation du gypse et de l'aluminate tricalcique qui vont alors former de l'ettringite. Le gypse (sulfate de calcium) a été intentionnellement mélangé au clinker afin de provoquer cette réaction qui évitera le phénomène de prise rapide du C_3A.

Solubilisation du gypse :

$$CaSO_4.2H_2O \rightarrow Ca^{2+} + SO_4^{2-} + 2H_2O$$

Solubilisation du C_3A :

$$3CaO.Al_2O_3 + 4H_2O \rightarrow 3Ca^{2+} + 2Al(OH)_4^- + 4OH^-$$

Formation d'ettringite:

$$3SO_4^{2-} + 6Ca^{2+} + 2Al(OH)_4^- + 4OH^- + 26H_2O \rightarrow 3CaO.Al_2O_3.3CaSO_4.32H_2O$$

La formation d'ettringite ne s'accompagne pas ici de dégradation. En effet, la croissance de cristaux, pendant cette période où le matériau est encore à l'état frais, ne rencontre aucun obstacle : les déformations sont libres et aucune contrainte ne peut alors se développer.
Quelques secondes plus tard, la solution se trouve sursaturée vis-à-vis du silicate de calcium hydraté, appelé C-S-H car sa stœchiométrie n'est pas fixe.

Formation des C-S-H (exemple) :

$$3Ca^{2+} + 2H_2SiO_4^{2-} + 2OH^- + 2H_2O \rightarrow Ca_3H_2Si_2O_7(OH)_2, 3H_2O$$

Pendant la période d'induction, qui peut durer jusqu'à quelques heures, les cinétiques sont très lentes et le béton reste maniable. En raison de la présence d'ions calcium et OH excédentaires issus de la solubilisation des silicates, la solution va se trouver progressivement sursaturée vis-à-vis de la portlandite $Ca(OH)_2$. Le pH atteint ainsi des valeurs supérieures à 12,5, pH d'équilibre de la portlandite dans un système sans alcalin. C'est la précipitation de cet hydrate qui marque la fin de cette période, en provoquant le phénomène de prise.

Lors de la prise, les réactions s'accélèrent pour former de nombreux hydrates de portlandite et de C-S-H. Ces hydrates remplissent rapidement les pores et donnent ainsi une raideur à la matrice formée. Ce sont les C-S-H qui, en se soudant entre eux et aux parois environnantes, constituent la colle du béton.

Au bout de 10 à 24 heures, la formation d'ettringite aura consommé la totalité du gypse dont la quantité est limitée réglementairement (la teneur totale en sulfate du ciment doit rester inférieure à 4%). La concentration en sulfates chute et l'ettringite devient alors la nouvelle source de sulfates. Le C3A excédentaire pourra ainsi former, après dissolution d'une partie de l'ettringite, du monosulfoaluminate de calcium hydraté. Selon le rapport molaire initial gypse / aluminate, l'état d'équilibre final comportera soit un mélange d'ettringite et de monosulfoaluminate (rapport > 1), soit l'ettringite est totalement consommée (rapport < 1) et il ne forme plus que du monosulfoaluminate et de l'aluminate tétracalcique hydraté (C_4AH_{13}).

Formation de monosulfoaluminate de calcium hydraté par dissolution de l'ettringite :

$$3CaO.Al_2O_3.3CaSO_4.32H_2O + 4Al(OH)_4^- + 6Ca^{2+} + 8OH^-$$
$$\rightarrow 3CaO.Al_2O_3.CaSO_4.12H_2O + 8H_2O$$

Enfin, pendant la phase de durcissement, les hydrates vont former une couche de plus en plus dense autour des grains de silicates anhydres, gênant ainsi la diffusion des ions et de l'eau. Dans la majorité des cas, une partie du ciment restera ainsi anhydre, bien que l'hydratation se poursuive lentement pendant plusieurs années.

Lors d'une réaction tardive, les sources d'aluminates et d'ions sulfate sont diverses. Les ions aluminate peuvent provenir de la solubilisation du monosulfoaluminate, de reliquats d'aluminate tricalcique anhydres ($3CaO.Al_2O_3$), d'aluminates tétracalciques hydratés ($4CaO.Al_2O_3.13H_2O$). Les ions sulfate peuvent provenir entre autres de la solubilisation du monosulfoaluminate de calcium hydraté, de la solubilisation de gypse "tardif" résultant de la réaction entre la portlandite et les ions sulfate solubles, de la désorption des ions physiquement liés à la couche externe des C-S-H .

II.2.2. Structure

L'ettringite est un trisulfoaluminate de calcium hydraté de formule chimique:

$$3CaOAl_2O_3.3(CaSO_4).32H_2O$$

Sa densité calculée est de 1,77 et sa dureté est comprise entre 2 et 2,5. Les cristaux d'ettringite sont de couleur blanche ou peu colorés par les impuretés, d'une apparence transparente et à la surface vitreuse. Ils se fracturent parfaitement; la trace sur la surface des cristaux est blanche.

La structure de l'ettringite pure a été déterminée pour la première fois par Bannister et coll. (1936). En utilisant principalement la diffraction des rayons X, ce travail a été amélioré et complété au fil des années, avec pour résultat une structure précise qui a été déterminée en 1970 par Moore et Taylor (1970). Elle comprend quatre colonnes quasi cylindriques, chargées positivement $\{Ca_6[Al(OH)_6]_2\ 24H_2O\}^{6+}$. Ces colonnes sont composées d'octaèdres d'hydroxyde d'aluminium $\{Al(OH)_6^{3-}\}$ disposés sur l'axe 'c' et liés par des groupes de calcium $\{3Ca^{2+}\}$; chaque calcium étant octocoordonné par 4 molécules d'eau et 4 ions hydroxyle. Pour compléter la structure, des groupements anioniques $\{[SO4]_3\ 2H_2O\}^{6-}$ sont insérés entre ces colonnes.

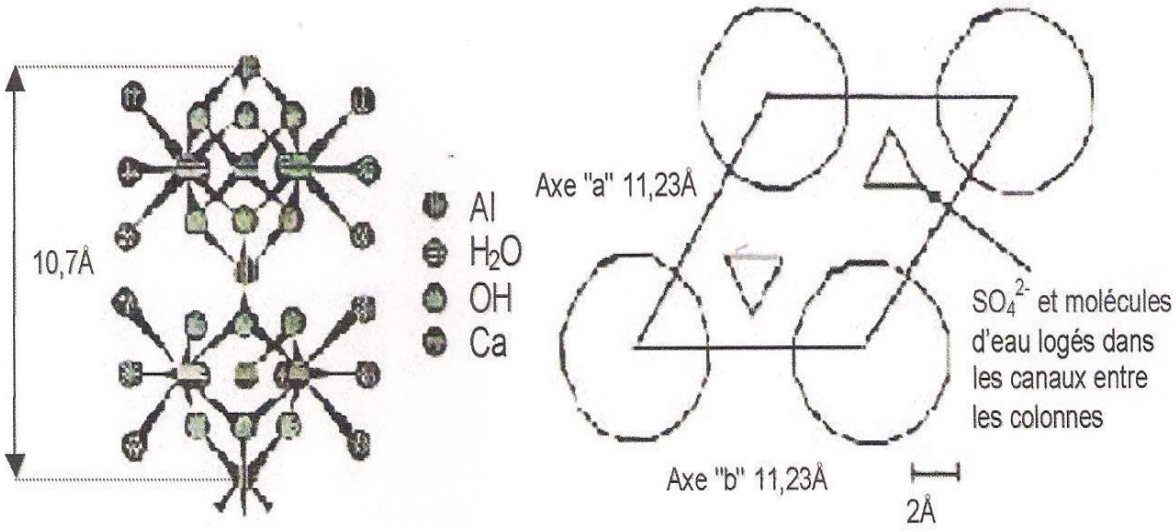


Figure II.1. Structure de l'ettringite selon Moore et Taylor (Moore & Taylor 1969).

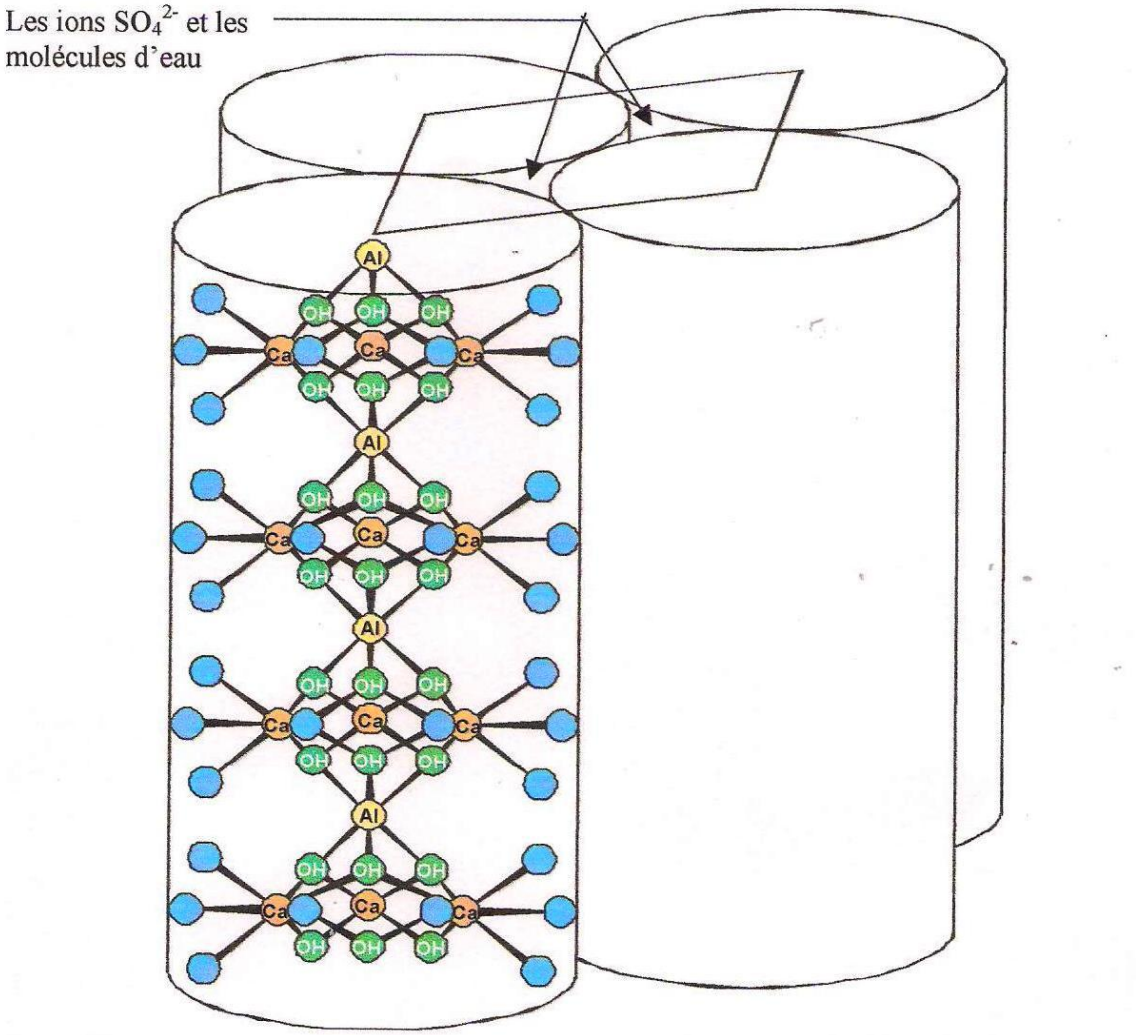


Figure II.2. Structure de l'ettringite (Struble et Brown, 1986)

Le volume d'une molécule d'ettringite est de 9366,45 $Å^3$. Récemment, en utilisant la diffraction des neutrons (neutron powder diffraction measurement), Berliner (1998) a apporté certaines précisions dans le modèle de Moore et Taylor, notamment dans l'orientation des tétraèdres SO_4^{2-}.

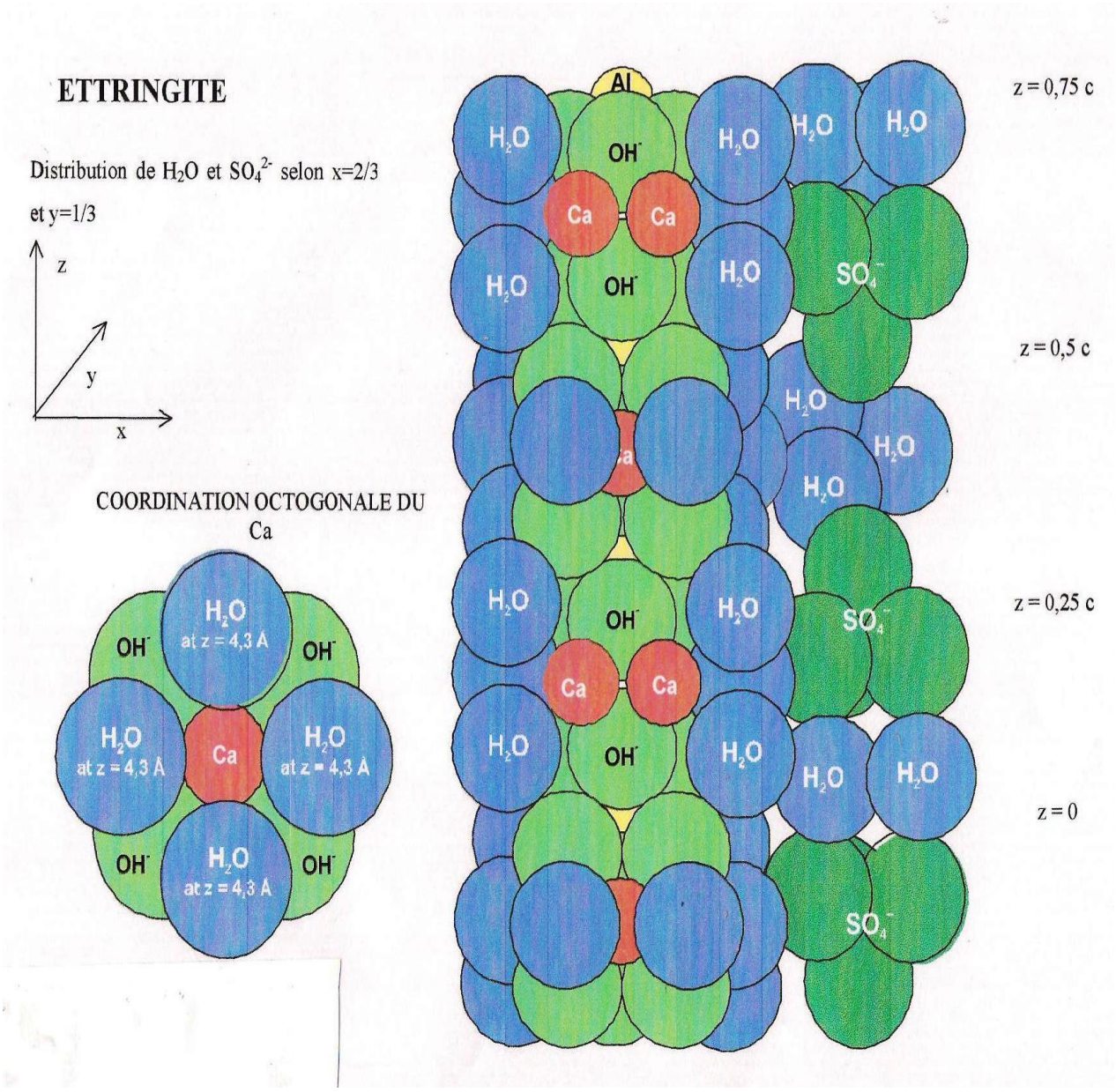


Figure II.3. Structure de l'ettringite (Verschaeve, M., 1994)

Selon le modèle présenté, les atomes Al et Ca, entourés par les ions OH^- et par les molécules d'eau, sont empilés alternativement pour former une « colonne » (figure II.2.c). L'arrangement des colonnes forme des cavités entre elles où se placent les

tétraèdres SO_4^{2-} (trois par cellules) et les molécules d'eau (jusqu'à deux par cellules). Ce sont en effet les ions SO_4^{2-} qui font la liaison entre les colonnes.

Berliner (1998) a déterminé qu'au moins un tétraèdre SO_4^{2-} est orienté par sa base vers l'autre tétraèdre SO_4^{2-} et que, dans le cas où les sommets de ces tétraèdres doivent être orientés les uns vers les autres, l'espace formé est suffisant pour que jusqu'à 2 molécules d'eau s'y intègrent. Dans l'arrangement ionique de l'ettringite, les ions Ca^{2+}, Al^{3+} et SO_4^{2-} sont presque entièrement entourés par les ions OH^- ou par les molécules d'eau structurelle de l'ettringite, ce qui explique sa faible solubilité dans l'eau. En même temps, étant donné que les ions SO_4^{2-} servent de liaison entre les colonnes, l'ettringite s'avère instable dans le cas d'un manque d'ions SO_4^{2-} par rapport aux ions Al^{3+} et Ca^{2+}, et dans ce cas elle se décompose.

La structure de l'ettringite présentée ici, déterminée par Moore et Taylor (1970), à laquelle Berliner (1998) a apporté certaines précisions, est celle de l'ettringite pure. Cependant, dans une pâte de ciment Portland, la composition de l'ettringite peut être différente de la composition de la phase pure, selon les impuretés du ciment. Les ions Al^{3+} ou le Ca^{2+} dans les colonnes ou les ions SO_4^{2-} dans les cavités peuvent être substitués par différents ions « étrangers ». Cette facilité de substitution ionique et sa faible solubilité à l'eau représentent la base de la stabilisation des métaux lourds dans l'ettringite [KLEMM, 1998]. Les substitutions ioniques possibles dans la structure de l'ettringite ont été rapportées par Bensted et Varma, (1971), Bensted et Varma, (1972 a et b), Pöllmann et coll., (1990), Lea, (1970), Malquori et Cirilli, (1952), Taylor, (1974), Schwiete et Ludwig, 1968), etc. Elles sont données dans la revue bibliographique élaborée par Klemm, (1998) où cet auteur rapporte, entre autre, l'existence de six groupes majeurs de minéraux naturels qui appartiennent au même groupe que l'ettringite. Les compositions de ces minéraux (substitutions par rapport à l'ettringite pure) sont données dans le tableau II.1

Minéral	Composition			
	Calcium	Groupe métallique	Groupes tétraédriques	Eau
Ettringite	Ca_6	Al_2	$(SO_4)_3$	$(OH)_{12} . 26H_2O$
Bentorite	Ca_6	$(Cr, Al)_2$	$(SO_4)_3$	$(OH)_{12} . 26H_2O$
Sturmanite	Ca_6	$(Fe^{3+}, Al)_2$	$(SO_4)_2 . B(OH)_4$	$(OH)_{12} . 26H_2O$
Charlesite	Ca_6	$(Al, Si)_2$	$(SO_4)_2 . B(OH)_4$	$(OH)_{12} . 26H_2O$
Thaumasite	Ca_6	Si_2	$(SO_4)_2 . (CO_3)_2$	$(OH)_{12} . 24H_2O$
Jouravskite	Ca_6	Mn_2	$(SO_4)_2 . (CO_3)_2$	$(OH)_{12} . 24H_2O$

Tableau II.1. Composition des minéraux ettringitiques naturels [KLEMM, 1998]

À cause de la formation de l'ettringite à partir du C_4AF, la plus importante substitution ionique sous conditions ordinaires d'hydratation du ciment Portland est le remplacement des ions Al^{3+} par des ions Fe^{3+}. Malquori et Cirilli, (1952) et Lea, (1970) rapportent que le rapport Fe_2O_3 / Al_2O_3 maximal dans la solution solide de Fe_2O_3 et AFt est de 3. Cependant, Xi (1992) a démontré qu'une substitution complète est également possible. En allant de 0 à 100% de Al_2O_3 substitué par Fe_2O_3, elle présente une solution solide continue. Les propriétés de la phase AFt changent selon le degré de substitution. La dimension de la maille élémentaire selon l'axe "c" augmente, et cela jusqu'à 0,1 Å pour 100% Fe, tandis que leur dimension selon l'axe "a" demeure presque inchangée. La phase AFt avec 100% Fe, renferme 29 molécules d'eau par rapport aux 31 molécules dans 0% Fe. Dans 100% Fe, la perte d'eau se produit à une température 6°C plus basse que dans 0% Fe, ce qui porte Xi (1992) à conclure que les molécules d'eau sont moins fortement liées dans la phase 100% Fe que dans celle de 0% Fe.

II.2.3. Stabilité

La stabilité thermique de l'ettringite, ainsi que sa stabilité chimique, ont fait l'objet de nombreuses études. Il est reconnu que l'ettringite perd progressivement son eau de constitution sous l'effet d'une élévation de température en atmosphère sèche. A 70°C approximativement, l'ettringite perd la plus grande partie de son eau. Ensuite, le départ des dernières molécules d'eau se traduit par une amorphisation de la structure de l'ettringite, jusqu'à la désintégration du cristal.

La stabilité de l'ettringite est liée à sa solubilité dans le milieu aqueux. Damidot & Glasser ont réalisés des études thermodynamiques sur les systèmes CaO-Al2O3-CaSO4-H2O et CaOAl2O3-CaCO3-H2O, en présence ou non d'alcalins. Ces travaux montrent qu'une élévation de la température influence considérablement les équilibres en augmentant la solubilité de l'ettringite, l'AFm devient alors la phase sulfoaluminate la plus stable.

Le domaine de stabilité de l'ettringite dans une pâte de ciment hydratée peut être évalué par une représentation graphique proposée par Dron (Dron 1974). Cette représentation est fondée sur l'échelle logarithmique des produits ioniques des constituants de base du système étudié. Elle peut être obtenue à partir de la connaissance des produits de solubilité des phases en équilibre pour une température donnée. Cette représentation a été appliquée au système CaO-Al2O3- CaSO4-H2O par Divet (Divet 2001 - a). Le diagramme correspondant est donné dans la figure II.3, il confirme que l'ettringite est stable à température ambiante.

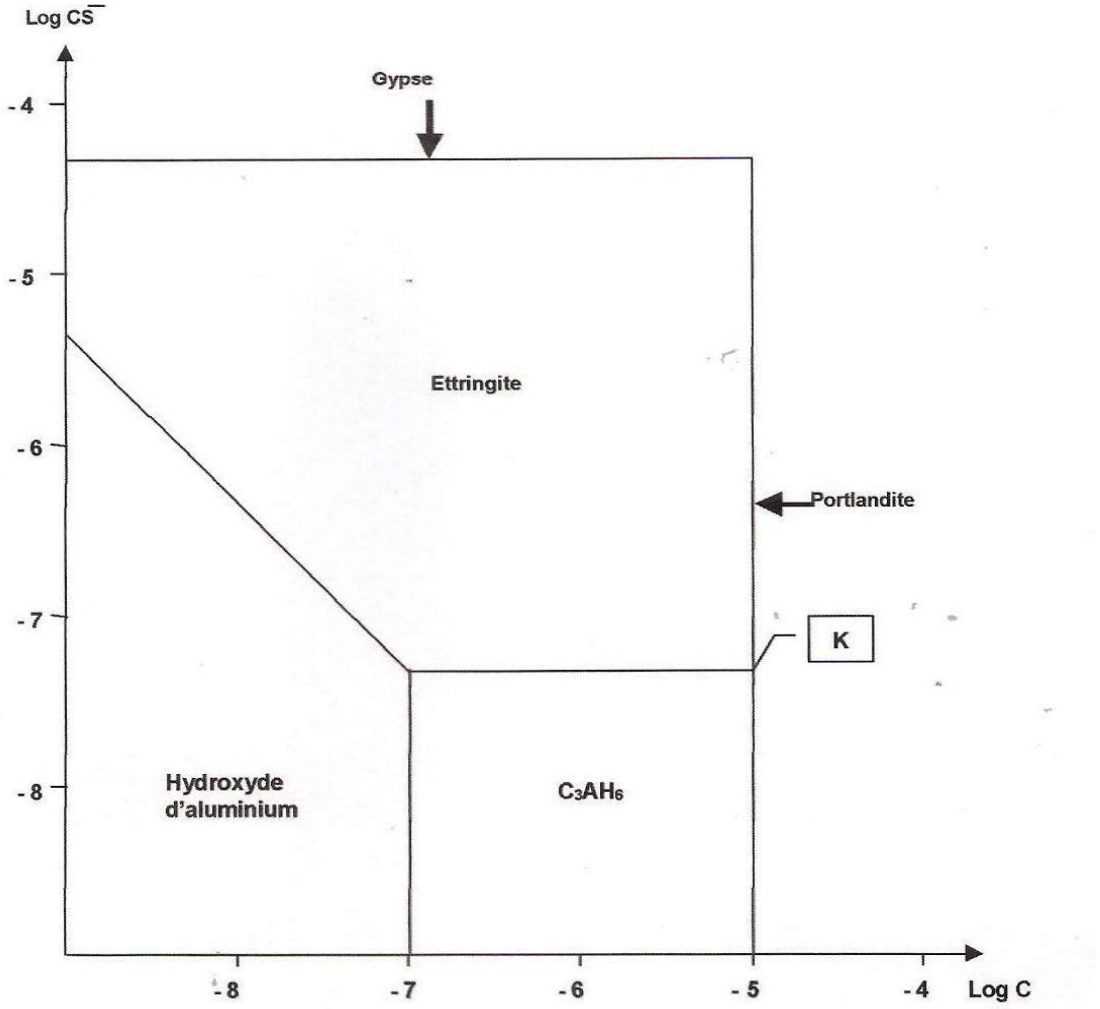


Figure II.4. Diagramme simplifié du système CaO-Al2O3-CaSO4-H2O à 25°C (Divet 2001 - a).

Les alcalins sont présents dans le ciment sous forme de sels très solubles : sulfate de sodium et de potassium. Au contact de l'eau, leur rapide solubilisation élève le pH. Les alcalins sont couramment pris en compte par leur teneur en alcalins équivalent :

$$[Na2Oéquivalent] = [Na2O] + 0,658*[K2O]$$

L'influence de la teneur en alcalins sur la stabilité de l'ettringite est similaire à la température : une hausse de cette teneur augmente la solubilité de l'ettringite.

Ainsi, pour des températures élevées (ou des teneurs en alcalins élevées), une quantité plus importante de réactifs (par ex. des sulfates) sera nécessaire pour former de l'ettringite.

II.2.4. Nomenclature

L'ettringite formée au jeune âge du matériau est nommée ettringite primaire. Cette distinction est temporelle. Elle permet de différencier l'ettringite formée pendant les premiers temps de l'hydratation du ciment et l'ettringite secondaire formée tardivement. De nombreuses suggestions ont été émises pour distinguer différents types d'ettringite suivant des critères spécifiques, temporels, morphologiques ou suivant l'origine des sulfates remobilisés.

Odler propose cinq classes suivant l'origine des sulfates et la période de formation [Odler, 1997]. Louarn et Larive suggèrent une dénomination suivant le faciès de l'ettringite [Louarn et Larive, 1993] et Fu distingue l'ettringite formée selon l'origine des ions sulfate [Fu & Beaudoin 1996].

Ces distinctions, d'après Odler, Fu ou Larive sont souvent complexes et permettent de souligner une ou plusieurs des propriétés de l'ettringite. Il en résulte une confusion entre les diverses dénominations et la communauté scientifique s'oriente actuellement vers une uniformisation.

L'approche française dans le domaine est guidée par la nomenclature proposée par l'Association Française du Génie Civil. Cette notation distingue deux formes d'ettringite :

- l'ettringite dite d'hydratation précoce qui se forme aux premiers âges de l'hydratation du ciment par action des sulfates du gypse sur l'aluminate tricalcique. Cet hydrate précipite dans un matériau fluide ce qui ne génère pas de contraintes et ne constitue aucun danger pour le béton ;

- l'ettringite dite tardive à laquelle est associé un effet nocif. Elle se forme à partir de sulfates actifs dans un matériau durci et peut alors provoquer un gonflement.

D'autres nomenclatures, telles que celles présentées dans le projet GranduBé [GRANDUBE, 2006], ont été adoptées pour distinguer les différentes catégories d'ettringite. On y distingue quatre catégories principales d'ettringite dépendant du moment où le minéral se forme et de son processus de formation dans le béton :

- **l'ettringite de formation primaire (précoce)** résultant de l'hydratation des aluminates de calcium en présence de gypse, qui ne provoque pas d'expansion ;
- **l'ettringite de formation secondaire (tardive)** provoquant de l'expansion qui peut résulter d'un apport important de sulfates venant du milieu extérieur mais également (plus rarement) par un excès de sulfates internes. Les dégradations se traduisent par une formation d'ettringite massive dans la pâte de ciment durcie ;
- **l'ettringite de formation secondaire (tardive)** ne provoquant pas d'expansion qui est due à la cristallisation de l'ettringite (primaire ou par formation différée) dans les espaces libres du béton (pores, fissures, interfaces pâte-granulats) à partir de la solution interstitielle. Cette ettringite ne possède pas un caractère expansif mais elle peut accompagner les phénomènes d'expansion par un processus de dissolution et de recristallisation dans les fissures d'ettringite ayant provoqué un gonflement ;
- **l'ettringite de formation différée** consécutive à une élévation de température subie par le béton au cours de son histoire. Cette ettringite doit être distinguée des autres formes d'ettringite par le fait qu'elle est obtenue par des processus de formation complexe : décomposition thermique (et/ou non formation) de l'ettringite primaire, (re)précipitation différée de microcristaux d'ettringite dans la pâte de ciment hydratée générant des gonflements et une fissuration de celle-ci.

La précision des appellations données aux différentes pathologies liées à la formation d'ettringite différée a souvent été source de discussions, voire de tensions… Aussi, lors de la dernière conférence sur le sujet (congrès de la RILEM sur la réaction sulfatique interne en 2002 [RILEM, 2002]), les organisateurs ont souhaité clarifier la situation. Ainsi, dans les conclusions de ce colloque, il a été proposé que l'appellation donnée à la pathologie qui nous intéresse dans ce mémoire de thèse soit « heat induced internal sulfate attack » du fait que l'attaque sulfatique interne soit engendrée par un échauffement. Cette dénomination a le mérite d'être précise et de parfaitement

correspondre au cas qui nous intéresse. Cependant, dans la suite de ce travail, nous continuerons par habitude à utiliser le terme plus général de DEF sachant que, dans notre cas, cela ne concerne que les attaques d'origine interne dues à des températures excessives aux jeunes âges.

Ayant défini le cas d'étude qui nous intéresse, nous allons dans les paragraphes suivants présenter une synthèse des connaissances relatives à ce thème, collectées dans la documentation scientifique.

II.3. Manifestation et mécanismes d'expansion

II.3.1. Manifestation macroscopique

Les pièces atteintes par cette réaction délétère sont affectées dans toute leur masse (surface, cœur) ce qui les distingue essentiellement des pièces agressées par un environnement riche en sulfate [Divet, 2001] puisque dans le second cas, l'attaque progresse suivant un front de la surface vers le cœur.

Le suivi des ouvrages malades en France est basé entre autres sur des examens visuels. Les désordres apparaissent sous formes d'un réseau de fissures multidirectionnelles à larges mailles. Les ouvertures de fissures sont variables et peuvent être comprises entre quelques dixièmes de millimètres et quelques millimètres [Godart et al., 1999].

Ces désordres visuels sont similaires à ceux observés sous l'effet d'une réaction alcali-silice. Cette similitude nécessite de réaliser des examens complémentaires, par exemple au Microscope Electronique à Balayage (MEB) en laboratoire pour identifier la cause réelle des désordres.

II.3.2. Manifestation microscopique

A l'échelle microscopique, l'ettringite présente de nombreux faciès. Il est possible de distinguer l'ettringite tardive de l'ettringite d'hydratation précoce selon le faciès et la localisation de l'hydrate dans le matériau. L'ettringite d'hydratation précoce cristallise sous forme d'aiguilles intimement mêlées à la pâte de ciment durcie ou sous forme d'oursins dans les vacuoles [Louarn & Larive 1993]. L'ettringite tardive, observée sur des échantillons issus de pièces en bétons dégradées, est principalement visible aux interfaces pâte-granulat, dans les vacuoles parfois comblées et dans les fissures. L'ettringite présente dans ce cas un aspect comprimé. La formation d'ettringite aux interfaces pâte-granulat se justifie par les mécanismes réactionnels de la DEF et la nature particulière des hydrates formés dans ces zones. En revanche, le rôle joué par

l'ettringite observée aux interfaces pâte-granulat, dans les processus d'expansion, ne fait pas l'objet d'un consensus.

Sans données supplémentaires sur l'environnement auquel est exposé le matériau étudié, un examen classique au MEB ne permet pas de distinguer l'ettringite d'origine interne ou externe. Il faut dans ce cas réaliser une étude en profil de profondeur, analyses minéralogiques et chimiques ou des examens pétrographiques pour obtenir des informations utiles sur la formation du béton.

II.3.3. Mécanismes d'expansion

La DEF est une réaction endogène très complexe. Plusieurs auteurs ont élaboré des scénarii concernant la nature du mécanisme de gonflement et le détail de son enchaînement. Même si chaque approche a eu tour à tour ses défenseurs et ses détracteurs, l'ensemble des résultats accumulés jusqu'à maintenant reste un acquis important pour la connaissance de ce type de réaction.

Les mécanismes exacts par lesquels la formation d'ettringite peut générer des pressions au sein du béton ne font donc pas encore l'unanimité. On retrouve dans la littérature, cinq mécanismes qui ont été proposés pour expliquer le gonflement induit par la formation d'ettringite :

- un gonflement par adsorption d'eau par l'ettringite colloïdale [MEHTA, 1973],
- un gonflement produit par le phénomène de double couche électrique [LI et al., 1996],
- un gonflement par l'expansion uniforme de l'ettringite [TAYLOR, 1993],
- un gonflement par la croissance cristalline de l'ettringite [DIAMOND, 1996],
- mécanisme proposé par Brunetaud [Brunetaud, 2005].

II.3.3.a) Expansion par adsorption d'eau par l'ettringite colloïdale

Cette théorie proposée par Mehta [MEHTA, 1973] suppose qu'en présence de portlandite, de l'ettringite sous forme colloïdale, hydrophile et expansive, se forme. Cette ettringite colloïdale sous forme de gel pourrait rapidement gonfler en absorbant des molécules d'eau entre les particules.

II.3.3.b) Expansion produite par le phénomène de double couche électrique

Le principe de cette théorie repose sur le phénomène de répulsion due à la double couche électrique proposé par Li et al. [LI et al., 1996]. L'ettringite colloïdale, chargée négativement, va fixer les ions alcalins (Na^+, K^+). Du fait de la lixiviation du matériau,

les alcalins vont par la suite diffusés vers l'extérieur et la concentration à l'intérieur de l'ettringite colloïdale va fortement diminuer. Cette diminution va favoriser les forces de répulsion électrostatique qui seront plus importantes que les forces de Van Der Walls et ainsi la distance entre les particules d'ettringite va augmenter ce qui aura pour effet de générer des expansions.

II.3.3.c) Expansion par l'expansion uniforme de l'ettringite

Cette théorie a été élaborée par Taylor en 1993 [TAYLOR, 1993] puis reprise par Johansen et Thaulov en 1999 [JOHANSEN et THAULOV, 1999]. Elle repose sur le principe que de l'ettringite microcristalline va tout d'abord se former dans la pâte de ciment ce qui va engendrer une expansion de celle-ci de façon uniforme. Ce gonflement va, par la suite, créer une microfissuration et ainsi dans un second temps l'ettringite va venir se loger dans cette microfissuration sans pour autant créer de contraintes supplémentaires [LEWIS, 1996 ; TAYLOR et al., 2001].

Le scenario permettant de produire les gonflements uniformes de la pâte se produirait ainsi. En fin de période d'échauffement du béton, une quantité importante de monosulfoaluminate de calcium hydraté « MSA » se retrouve présente dans les feuillets des C-S-H contenus dans la pâte de ciment [FAMY, 1999 ; DIVET, 2001 ; BARBARULO, 2002]. Après retour à une température ambiante du béton et exposition à une forte humidité, les feuillets de C-S-H vont libérer les sulfates et permettre à l'ettringite de précipiter. Du fait d'une répartition homogène de ces C-S-H dans la pâte, la conséquence se traduit par une expansion homogène de la pâte.

Dans la littérature, on observe généralement des photos de MEB montrant de l'ettringite différée dans les espaces situés à l'interface pâte-granulat. Certains auteurs suggèrent que ces espaces formés autour des granulats sont la conséquence de l'expansion uniforme de la pâte de ciment et que ces espaces sont initialement vides. Par la suite seulement, ils se remplissent d'ettringite [FAMY, 1999 ; BRUNETAUD, 2003].

Selon Scherer [SCHERER, 2004], les cristaux ne peuvent se former au-delà d'une certaine pression pour laquelle les cristaux se dissolvent pour aller se reformer dans les espaces vides les plus proches et notamment dans les fissures nouvellement formées du fait de la première contrainte exercée. Ceci expliquerait pourquoi, par observation en microscopie électronique à balayage et par analyse EDS, on remarque une migration du soufre initialement présent dans l'ensemble du matériau pour se localiser dans les fissures néoformées et notamment à l'interface pâte-granulat.

II.3.3.d) Expansion par croissance cristalline de l'ettringite

La théorie de gonflement uniforme est contredite par plusieurs autres chercheurs comme Diamond ou Lawrence [DIAMOND, 1996 ; LAWRENCE, 1999] qui proposent une deuxième approche qui est la théorie de la pression cristalline. Cette deuxième théorie suppose que les cristaux d'ettringite se cristallisent dans les fissures et les gros pores du béton et la croissance des cristaux va générer des pressions qui vont engendrer des fissures et des gonflements.

Dans la littérature, il est expliqué que la pression de cristallisation est calculée grâce à la mesure de la sursaturation de la solution interstitielle vis-à-vis de l'ettringite. Cette pression de cristallisation peut engendrer de fortes contraintes au sein du matériau qui mènera à la fissuration de celui-ci. Les différents auteurs parviennent à une écriture similaire de la pression qu'un cristal croissant exerce sur le solide environnant :

$$P_c = \frac{R\,T}{V} \times Ln\ \frac{K}{Ks}$$

Avec :

Pc : Pression de cristallisation (en MPa),
R : Constante des gaz parfaits (8,31 J.K-1.mol-1),
T : Température (en K),
V : Volume de la solution interstitielle (m3),
K : Concentration de la solution interstitielle (mol/L),
K_S : Concentration de saturation vis-à-vis de l'ettringite (mol/L).

La valeur du rapport K/ KS est estimée à 2,4 pour l'ettringite ce qui donne une pression de cristallisation évoluant de 3 MPa à 8,2 MPa [FAMY, 1999 ; PLANEL, 2002]. D'autres auteurs estiment la pression de cristallisation pouvant atteindre des valeurs très élevées, de l'ordre de 70 MPa [DIVET, 2001] voire 350 MPa [MEHTA et al., 1966 ; MATHER, 2000] en comparaison à la résistance en traction du béton qui est de l'ordre de 3 à 6 MPa.

Le reproche de Taylor vis-à-vis de cette théorie est que la pression nécessaire pour faire gonfler et fissurer le matériau est trop importante pour que l'ettringite puisse cristalliser [TAYLOR, 1993]. Ce à quoi Diamond répond que les estimations de la résistance à la traction du béton à l'échelle microscopique sont erronées car il faut tenir compte des défauts microstructuraux (porosité, fissures, auréoles de transition) sur lesquels sont exercés la pression. Selon lui, on aurait un phénomène du style « mécanique de la rupture » et donc les pressions nécessaires pour fissurer le matériau

seraient beaucoup plus faibles que celles annoncées dans la bibliographie [DIAMOND, 1996].

II.3.3.e) Mécanisme proposé par Brunetaud [Brunetaud, 2005]

Dans sa thèse, Brunetaud propose un scénario sur le mécanisme global de la dégradation dans lequel il concilie en quelque sorte les 2 principaux mécanismes présentés précédemment (expansion uniforme de la pâte et pression de cristallisation). Il décompose l'expansion des mélanges atteints de DEF en quatre phases distinctes :

1. Une première phase dite « initiale »;
2. Une seconde phase dite « latente » durant laquelle les expansions sont lentes et linéaires ;
3. Une troisième phase dite « d'accélération des dégradations » : c'est le moment où la majorité du gonflement se développe ;
4. Une quatrième et dernière phase dite « de stabilisation » qui correspond à une stabilisation progressive de l'expansion.

1 - Phase dite « initiale »

Cette phase correspond à la phase de solubilisation de l'ettringite primaire rendue instable à cause de la température. En outre, des concentrations élevées en alcalins peuvent contribuer à cette instabilité.

Brunetaud précise que durant cette phase le monosulfoaluminate de calcium hydraté peut être amené à devenir la seule phase sulfoaluminate stable, les ions excédentaires (sulfates principalement mais probablement aussi aluminates) se retrouvent en solution et peuvent donc être adsorbés sur les C-S-H.

2- Phase dite « latente »

Cette phase correspond à une période d'apparente inactivité : un faible gonflement lent et linéaire peut être observé et il n'y a pas de modification majeure du module d'élasticité et de la masse volumique du matériau.

Brunetaud considère que les mécanismes qui régissent les expansions durant cette phase sont similaires à ceux exposés dans la théorie de l'expansion uniforme de la pâte. En se basant sur ses nombreuses observations au MEB, Brunetaud discute de la localisation de la formation de cette ettringite secondaire : elle pourrait se situer dans les C-S-H de la porosité capillaire comme le proposent Taylor, Scrivener et Famy mais Brunetaud accorde dans ses discussions une place très importante aux grains de Hadley comme sièges de la formation d'ettringite différée. Les grains « Hadley » appelés aussi « hollow shell », ont été découverte par HADLEY D. W en 1972. Les grains Hadley débutent leur formation par un décollement entre le grain de ciment anhydre et son auréole de C-S-H. L'origine de ce décollement, est parfois attribuée à la

formation d'ettringite ou d'un gel entre le grain anhydre et son auréole de C-S-H [SCRIVENER, 2004]. Le décollement augmente alors pour laisser une coquille de C-S-H partiellement ou totalement vide. Les C-S-H formant la coquille se révèlent alors plus denses que les C-S-H qui précipitent dans la porosité inter granulaire, ce qui permet de distinguer le grain Hadley.

Brunetaud montre, en effet, que la première zone où l'ettringite peut être observée est l'intérieur de la coquille des grains de Hadley qui contient, comme il le suppose, à la fin de l'échauffement de l'AFm et une faible quantité de cristaux d'hydrogrenat. Il suggère que ce grain de Hadley est une zone particulièrement favorable à la formation d'ettringite secondaire du fait que tous les éléments permettant la DEF sont concentrés dans ces grains. La répartition des grains de Hadley étant relativement homogène dans la pâte de ciment hydratée, le gonflement de ces grains peut donc générer un gonflement tout aussi homogène et a priori parfaitement isotrope.

Selon Brunetaud, cette expansion homogène de la pâte va provoquer l'apparition de vides autour des inclusions qui ne gonflent pas comme les granulats. Ainsi, selon le mécanisme proposé par Brunetaud, la fissuration des interfaces pâte/granulat va marquer la fin de la période de latence. De plus, cette fissuration va se traduire par une première baisse du module dynamique. Pour des bétons à base de granulats siliceux, la première fissuration significative correspond systématiquement à une expansion d'environ 0,1%.

3- Phase dite d'« accélération des dégradations »

Dès l'apparition des premières fissures significatives en surface d'éprouvette, les dégradations s'accélèrent : les interfaces pâte/granulat s'ouvrent et commencent à se remplir de cristaux d'ettringite à l'aspect comprimé.

Selon Brunetaud, l'ettringite initialement contenue dans une porosité limitée (pâte de ciment) se dissout et migre pour précipiter dans la nouvelle porosité libre crée par l'expansion uniforme de la pâte (et notamment dans les fissures aux interfaces pâte/granulats). Ce phénomène est connu sous le nom de mûrissement d'Ostwald. En combinant ses propres observations avec les apports théoriques liés aux effets d'un mûrissement d'Ostwald, l'auteur conclut que l'ettringite qui se développe aux interfaces pâte/granulats est la source de l'accélération des dégradations et donc de l'endommagement du béton.

4- La phase dite « de stabilisation »

Cette phase est atteinte soit parce que le matériau arrive enfin à résister au gonflement, soit parce que les C-S-H ont totalement vidé leur réserve d'ions sulfate. Cependant, il est montré que l'expansion se poursuit tout de même et que cette progression résiduelle de l'expansion est probablement la conséquence du mûrissement d'Ostwald sans apport d'ions des C-S-H.

Brunetaud conclue et synthétise la présentation des mécanismes qu'il propose en conciliant les deux grandes théories (expansion uniforme de la pâte et pression cristalline) de la manière suivante : les expansions significatives des matériaux atteints de DEF sont dues à la pression cristalline localisée de l'ettringite elle-même étant la conséquence d'une expansion uniforme préalable de la pâte de ciment.

II.4.Principaux facteurs influençant la DEF

Plusieurs facteurs contribuent à initier et à développer la formation d'ettringite différée dans le béton. Le rôle précis et le degré d'influence de ces derniers sont souvent mal connus. La plupart du temps, la réaction résulte d'une combinaison de ces facteurs. D'après l'ensemble de la communauté scientifique, on note que les facteurs importants dans la formation tardive de l'ettringite sont :

- la température de cure et sa durée de maintien,
- l'eau,
- la composition du ciment,
- les caractéristiques des granulats,
- les vides dans le béton (porosité, perméabilité et rapport E/C),
- la microfissuration préexistante.

La suite de ce chapitre va donc permettre de faire le bilan des connaissances collectées dans la bibliographie sur l'ensemble de ces paramètres. Pour chaque partie, nous présenterons les résultats issus de travaux de recherche et, en parallèle, les recommandations réglementaires lorsque celles-ci existent. La plupart de ces recommandations sont extraites du guide technique rédigé par le LCPC sur la prévention des désordres dus à la réaction sulfatique interne [LCPC, 2007].

II.4.1. La température de cure et sa durée de maintien

Ce paramètre est généralement le plus étudié dans la littérature car il est essentiel pour le déclenchement de la DEF. En effet, pour l'ensemble des auteurs, la température maximale du traitement thermique, le moment et la durée de son application sont des facteurs déterminants pour l'expansion causée par la formation différée de l'ettringite [DAY, 1992 ; BROWN et BOTHE, 1993 ; MORANVILLE, 1995 ; FAMY, 1999 ; KELHAM, 1999 ; SCRIVENER et al., 1999 ; BRUNETAUD, 2005 ; ESCADEILLAS, 2007].

Il a été observé que l'expansion est fortement liée à la température de cure appliquée, l'expansion du matériau cimentaire augmentant avec cette température. Pendant longtemps, les chercheurs ont essayé de déterminer la température à partir de laquelle un risque d'apparition de DEF était à prévoir. Aujourd'hui, il semble qu'un consensus

se soit établi autour de 70°C mais des travaux publiés récemment remettent en cause cette température.

En effet, Sahu et al. [SAHU et al., 2004] ont montré lors d'expertises sur des traverses de chemin de fer fissurées que la DEF était la cause de cette dégradation bien que le traitement thermique subi n'ait pas dépassé 60°C. Les auteurs concluent que la DEF peut apparaître pour des températures inférieures à 70°C dans certaines conditions favorables (teneurs élevées du ciment en alcalins, en sulfates et en C3S, finesse importante du ciment, béton avec une teneur importante en ciment et faible rapport E/C).

Un autre paramètre très important est la durée de maintien de la température. Brunetaud [BRUNETAUD, 2005] a travaillé durant sa thèse sur l'effet de la température et de la durée d'échauffement sur l'apparition de la DEF. Il a montré que, pour une même température de cure (85°C), l'augmentation de la durée d'échauffement va d'abord augmenter les expansions observées. Puis, à partir d'une certaine durée d'échauffement, de l'ordre de plusieurs jours, la tendance va s'inverser et les expansions vont devenir moins importantes sans pour autant être totalement supprimées.

Ce résultat important n'a pas été, pour le moment, validé par d'autres expériences ni expliqué de manière univoque.

Le contexte normatif

En ce qui concerne ces paramètres, en France, les recommandations apportées par le guide technique [LCPC, 2007] peuvent se résumer de la manière suivante.
Pour les ouvrages coulés in situ, les limitations de température dépendent de la catégorie d'ouvrage (ou de la partie d'ouvrage). Trois catégories sont définies suivant le niveau de risque que le maître d'ouvrage est près d'accepter :

- catégorie I : conséquences faibles ou acceptables ;
- catégorie II : conséquences peu tolérables ;
- catégorie III : conséquences inacceptables ou quasi inacceptables.

Puis, selon la classe d'exposition, quatre niveaux de prévention sont définis : As, Bs, Cs et Ds. A chacun de ces 4 niveaux de prévention correspond un type de précaution à appliquer. Le principe de prévention repose essentiellement sur la limitation de l'échauffement du béton caractérisé par la température maximale Tmax susceptible d'être atteinte au sein de l'ouvrage et par la durée de maintien d'une température élevée :

- pour le niveau de prévention As, la température Tmax susceptible d'être atteinte au sein de l'ouvrage doit resté inférieure à 85°C. Dans le cas d'un

traitement thermique maîtrisé, un dépassement de la température Tmax = 85°C est autorisée jusqu'à 90°C, à condition que la durée pendant laquelle la température dépasse 85°C soit limitée à 4heures ;

- pour le niveau de prévention Bs, la température maximale atteinte dans le béton doit rester inférieure à 75°C. Si la température maximale atteinte dans le béton ne peut rester inférieure à 75°C, alors elle doit rester inférieure à 85°C et d'autres conditions doivent être respectées (choix du ciment, additions, …) ;
- pour le niveau de prévention Cs, la température maximale atteinte dans le béton doit rester inférieure à 70°C. Si la température maximale atteinte dans le béton ne peut rester inférieure à 70°C, alors elle doit rester inférieure à 80°C et d'autres conditions doivent être respectées (choix du ciment, additions, …) ;
- pour le niveau de prévention Ds, la température maximale atteinte dans le béton doit rester inférieure à 65°C. Si la température maximale atteinte dans le béton ne peut rester inférieure à 65°C, alors elle doit rester inférieure à 75°C et d'autres conditions doivent être respectées (choix du ciment, additions, …).

Ces recommandations s'appliquent aussi au domaine de la préfabrication, mais pour ce dernier la norme NF EN 13369 « Règles communes pour les produits préfabriqués en béton » prend aussi en compte la DEF et fournit des recommandations en fonction de l'environnement (sec ou humide). La réaction sulfatique interne est également prise en compte dans certaines normes de produits préfabriqués telles que la norme NF EN 13230-1 « Application ferroviaire – voie – traverses et supports en béton ».

En ce qui concerne les autres pays, le Canada et l'Allemagne limitent la température maximale d'un béton préfabriqué à 60°C lorsqu'en service il sera exposé à des conditions humides et à 70°C lorsqu'il sera dans un milieu sec (CSA, 2000 ; GCRC, 1989). En Europe, l'ECSC (le Comité Européen de Standardisation) a limité la température maximale moyenne du béton dans des éléments préfabriqués à 60°C, en précisant que la température ne doit dépasser 65°C au cours de l'hydratation dans aucun élément, notamment lorsque l'environnement auquel est exposée la pièce en béton est humide (Norme EN 13369 applicable en France depuis juillet 2004).

Les règles professionnelles ou recommandations concernant la température au jeune âge d'une pièce en béton sont restrictives [DIVET, 2000 ; PAVOINE, 2003]. Le tableau 2.3. résume les principales règles et recommandations en vigueur à l'heure actuelle.

Température et durée de la période d'attente	Vitesse de montée en Température (°C/heure)	Température maximale critique (°C)	Références
30°C, 3heures	< 20	60 (65 pour des valeurs individuelles)	ENV 206 (1990) (P 18-325, août 1991)
Environnement sec : 30°C, 3 heures Environnement humide: 40°C, 4 heures	< 20	Environnement sec : 80 Environnement humide : 60	Comité allemand pour le béton armé (1989)
T° ambiante, 4 heures	< 20	70	Ministère anglais des transports Lawrence et al. (1990)
30°C, 3 heures	< 20	60, si SO3 ciment < 2% 55, si SO3 ciment < 3% 50, si SO3 ciment < 4%	Pr EN 13 230-1 (1998)
38°C, 2 heures	< 14	66	Etat d'Iowa, Meritt & Johnson (1962)

Tableau II.2. Recommandations pour la réalisation des traitements thermiques [DIVET, 2000 ;PAVOINE, 2003].

II.4.2. L'eau

Après la cure thermique, les conditions de conservation jouent un rôle extrêmement important sur les expansions induites par la DEF.

Les travaux pionniers de Heinz et Ludwig ont montré qu'aucune expansion n'était observée en-dessous de 90% d'humidité relative [HEINZ et LUDWIG, 1987]. D'autres travaux ont confirmé ces premiers résultats et on considère à présent que les conditions d'humidité relative minimales de 80% à 90% sont normalement requises pour que la réaction puisse se développer [COLLEPARDI, 1999].

L'eau est donc un paramètre essentiel à la réaction car elle est à la fois milieu de transport des espèces ioniques, milieu réactionnel et elle fait partie des produits de la réaction.

En général, le gonflement est d'autant plus important que la quantité d'eau disponible est grande [HEINZ et LUDWIG, 1987 ; ODLER et CHEN, 1996 ; FAMY et al, 2001]. Il semblerait qu'il y ait un lien important entre l'apparition de la DEF et la lixiviation des alcalins rendue possible par la présence d'une grande quantité d'eau. Les travaux menés par Famy durant sa thèse vont dans ce sens [FAMY et al., 2001]. En effet, elle a

montré que des éprouvettes réactives immergées dans une solution alcaline ne subissent pas d'expansion alors que le gonflement est important lorsque ces mêmes éprouvettes sont conservées dans de l'eau.

Ceci montre que si la lixiviation des alcalins est empêchée ou réduite, cela a pour conséquence d'inhiber la formation d'ettringite secondaire. Nous reviendrons sur ce point et sur le rôle joué par les alcalins plus tard dans la partie relative à la composition du ciment.

Le contexte normatif

En ce qui concerne la France, le guide technique [LCPC, 2007] apporte certains compléments par rapport à la norme NF EN 206-1.
En effet, la norme européenne sur les bétons ne définissant pas de classe d'exposition adaptée à la réaction sulfatique interne, trois classes complémentaires XH1, XH2 et XH3 ont été créées. Ces trois classes d'exposition XH1, XH2 et XH3 sont définies selon les indications du tableau II.6.2 qui présente également, à titre informatif, des exemples de parties d'ouvrage classées dans les milieux ambiants appropriés.

Désignation de la classe d'exposition	Description de l'environnement	Exemples informatifs illustrant le choix des classes d'exposition
XH1	Sec ou humidité modéré	Partie d'ouvrage en béton située à l'intérieur de bâtiments où le taux d'humidité de l'air ambiant est faible ou moyen Partie d'ouvrage en béton située à l'extérieur et abritée de la pluie
XH2	Alternance d'humidité et de séchage, humidité élevée	Partie d'ouvrage en béton située à l'intérieur de bâtiments où le taux d'humidité de l'air ambiant est élevé Partie d'ouvrage en béton non protégée par un revêtement et soumis aux intempéries, sans stagnation d'eau à la surface Partie d'ouvrage en béton non protégée par un revêtement et soumise à des condensations fréquentes
XH3	En contact durable avec l'eau : immersion permanente, stagnation d'eau à la surface, zone de marnage	Partie d'ouvrage en béton submergée en permanence dans l'eau Eléments de structures marines Un grand nombre de fondations Partie d'ouvrage en béton régulièrement exposée à des projections d'eau

Tableau II.3. Classes d'exposition de la partie d'ouvrage vis-à-vis de la DEF d'après [LCPC, 2007].

II.4.3. La composition du ciment

Le ciment joue un rôle extrêmement important dans l'attaque sulfatique interne. Parmi les paramètres les plus importants, plusieurs études paramétriques sur des mortiers étuvés ont eu pour objectif d'évaluer l'impact des différents composés chimiques du ciment. Ces études portent principalement sur l'impact des sulfates, des aluminates, des alcalins et de leurs interactions sur l'expansion lors d'une réaction sulfatique interne. Nous allons présenter brièvement les conclusions de ces études pour chacun de ces composés.

II.4.3.a) Les teneurs en sulfates et en aluminates

Les sulfates et les aluminates contenus dans le ciment doivent être en quantité importante pour engendrer l'ettringite différée. Ainsi, selon certains auteurs, la DEF est essentiellement observée pour des matériaux confectionnés avec des ciments riches en C_3A (supérieur à 10%) et en SO_3 (supérieur à 3%) [ODLER et al, 1995 ; KELHAM, 1996].

De nombreux chercheurs ont essayé de relier les gonflements provoqués par la DEF aux teneurs en sulfates et en Al_2O_3 (ou parfois en C_3A) contenus dans le ciment. Divet rapporte le travail de Day qui suppose qu'il n'y aurait formation d'ettringite différée que pour un rapport SO_3/Al_2O_3 supérieur à 0,7 [DAY, 1992 ; cité par DIVET, 2001]. Ceci semble confirmé par Zhang [ZHANG, 2002] qui suggère que la valeur critique du rapport SO_3/Al_2O_3 est de 0,8. De plus, il montre à partir des résultats de Fu et de Famy [FU et al., 1997 ; FAMY, 1999] que l'expansion atteinte semble passer par un maximum pour une valeur de ce rapport de 1,1.

Bien qu'il semble qu'il y ait un lien entre le rapport SO_3/Al_2O_3 et les expansions engendrées par la DEF, ce rapport n'est pas suffisant pour prédire correctement cette pathologie.

II.4.3.b) Les alcalins

Lors du dernier congrès de la RILEM sur la réaction sulfatique interne [RILEM, 2002], tous les chercheurs ont été unanimes sur le rôle des alcalins comme facteur important du développement de la DEF et de la valeur finale des expansions [SKALNY, 2002]. Ils ont montré qu'une augmentation des alcalins combinée à l'effet de la température conduit à une solubilité de l'ettringite plus élevée et, le cas échéant, à sa décomposition (instabilité) [DIVET et RANDRIAMBOLOLONA, 1998 ; GHORAB, 1999 ; DIVET, 2001 ; PETROV, 2003].

Plusieurs travaux montrent que, pour des ciments ayant une teneur en alcalins équivalent ($Na_2O_{équi}$ = Na_2O + 0,658 K_2O) supérieure à 1%, les risques vis-à-vis de la DEF sont accentués [HEINZ et al, 1999 ; HIME et MARUSIN, 1999 ; PAVOINE, 2003]. Divet s'appuie sur le travail de Lewis et al. (Figure II.5) pour montrer que l'expansion d'un mortier, due à la formation différée de l'ettringite, dépend fortement de sa teneur en alcalins.

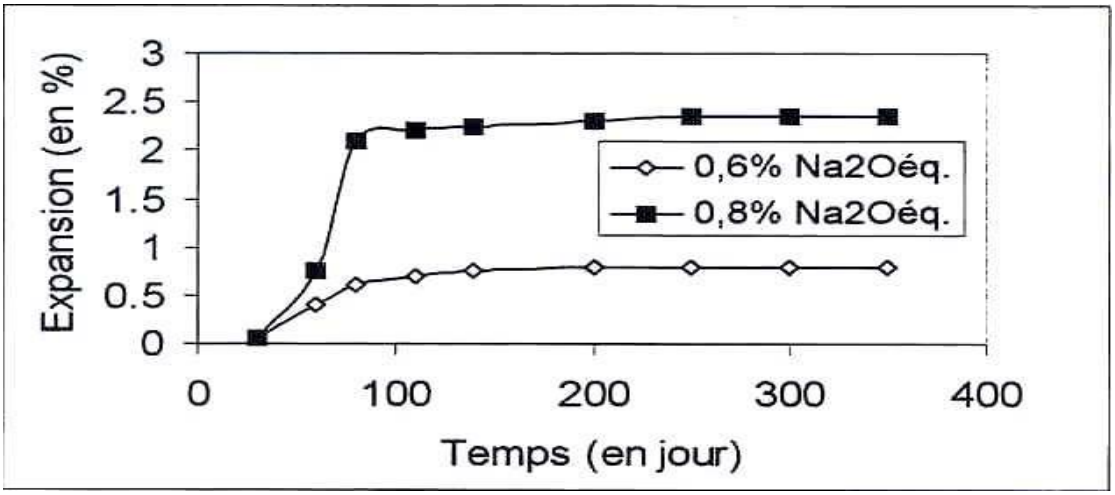


Figure II.5. Influence de la teneur en alcalins sur l'expansion de mortiers 16 x 16 x 160 mm, SO_3= 5%, E/C=0,5, S/C=3, 4 heures de pré-cure à 25°C, 12 heures à 90°C et conservation dans l'eau [LEWIS, 1995 ; cité par DIVET, 2001]

D'autres travaux ont confirmé le rôle important joué par les alcalins. Les essais de Kelham [KELHAM, 1996] sur pâtes de ciment dans lesquelles il ajoute du KOH et du K_2SO_4 et ceux de Escadeillas [ESCADEILLAS et al, 2007] sur des éprouvettes de mortiers dopées en Na_2SO_4 ont montré qu'une élévation de la teneur en alcalins augmente et accélère les valeurs finales d'expansion.

Pour expliquer le lien entre les teneurs en alcalins et l'apparition de la DEF, il faut revenir aux relations qui existent localement dans la pâte de ciment entre les alcalins et les sulfates. Diamond et Divet [DIAMOND, 2000 ; DIVET, 2001] supposent qu'il y aurait une adsorption des ions sulfates par les C-S-H au moment de l'hydratation normale du béton et que la présence d'alcalins favoriserait ce processus. Aussi, si pour une raison quelconque il y a une diminution de la concentration locale en alcalins, les sulfates piégés par les C-S-H seraient libérés et pourraient réagir ultérieurement avec les aluminates pour former l'ettringite différée. Au moins deux phénomènes distincts peuvent être à l'origine de cette diminution de la concentration en alcalins [DIAMOND, 2000] :

- premièrement, la réaction alcali-granulats (RAG) consommant les alcalins de la solution interstitielle pourrait favoriser et permettre le déclenchement de la DEF. Ceci permettrait d'expliquer pourquoi il est si courant de rencontrer ces deux pathologies conjointement ;

- deuxièmement, la lixiviation des alcalins due au gradient entre la solution interstitielle et la solution de conservation permet d'expliquer cette diminution de la concentration en alcalin. Ainsi, l'apparition de la DEF serait liée à la lixiviation des alcalins. Ceci est l'un des principaux points que nous aborderons durant ce travail de thèse (voir section II : problématique et programme de recherche).

II.4.3.c) La finesse du ciment

Plusieurs travaux ont montré une corrélation entre la finesse du ciment (surface spécifique) et la formation différée de l'ettringite [KELHAM, 1996 ; FU et al., 1997; HEINZ et al., 1999].

Ces travaux montrent que l'expansion due à la DEF est d'autant plus grande que la surface spécifique du ciment est élevée, la relation entre les deux semblant linéaire [KELHAM, 1996]. L'origine de l'influence de ce paramètre n'est pas clairement déterminée. Il est suggéré que ce paramètre peut être lié à l'élévation de la température au cours de l'hydratation d'une poudre dont la réactivité est accrue par un broyage plus fin [PAVOINE, 2003].

II.4.3.d) Les additions minérales

Des travaux de recherche ont porté sur l'effet de certaines additions minérales sur l'apparition de la DEF. D'une manière générale, il semblerait qu'une addition en quantité appropriée de laitiers de hauts fourneaux, de cendres volantes ou de métakaolin réduise l'expansion causée par la formation différée de l'ettringite [SHAYAN et al., 1993 ; KELHAM, 1996 ; LAWRENCE, 1999].

Plus récemment, Ramlochan a travaillé durant sa thèse sur l'effet des additions minérales sur l'apparition de la DEF. Les additions qu'il a étudiées sont : les fumées de silice, le métakaolin, différents types de cendres volantes et le laitier de hauts fourneaux. Dans un article, Ramlochan et al. [RAMLOCHAN et al., 2003] présentent les principaux résultats de ses recherches :

- l'utilisation de la fumée de silice en substitution du ciment à hauteur de

8 % ne permet pas de contrôler l'expansion à long terme liée à la DEF. Cependant, le début de l'expansion est retardé en raison de la faible perméabilité des mortiers due à la fumée de silice ;

- par contre, l'utilisation d'une faible proportion de métakaolin (environ 8 %) permet de supprimer l'expansion à long terme liée à DEF. Selon les auteurs, ceci serait du à la teneur élevée en Al_2O_3 dans le métakaolin ;

- pour les cendres volantes, la quantité exigée pour supprimer l'expansion dépend de leur composition. Les cendres volantes avec de faible concentration en chaux semblent être plus efficaces avec de faibles taux de substitution (15–25%) alors que les cendres volantes avec une forte concentration en chaux peuvent être efficaces à des taux de substitution plus élevés (25–35%). Les teneurs en sulfate et en alcalin de la cendre peuvent également jouer un rôle important ;

- pour les laitiers de haut fourneau, le taux à substituer au ciment pour supprimer l'expansion à long terme avec la plupart des ciments est d'environ 25%. Mais, des taux plus élevés peuvent être nécessaires si les ciments utilisés ont des teneurs très élevées en sulfates ou en alcalins.

Le contexte normatif

Le guide technique pour la prévention des désordres dus à la réaction sulfatique interne [LCPC, 2007] fournit des recommandations quant au choix du ciment afin d'éviter la formation d'ettringite différée.

Il est indiqué qu'il est souhaitable d'utiliser des ciments courants à faible chaleur d'hydratation conformes à la norme NF EN 197-1/A1. Pour cela, le guide technique préconise soit l'utilisation de ciments composés (CEM II à CEM V), soit l'utilisation d'additions minérales pouzzolaniques en substitution du ciment de type CEM I dans les bétons.

II.4.4. Caractéristiques des granulats

Les nombreux travaux menés sur bétons et mortiers ont permis de montrer le fort impact de la nature minéralogique des granulats (siliceux ou calcaire) sur les expansions liées à la DEF [GRATTAN-BELLEW et al., 1998].

Les granulats siliceux, et en particulier de type quartz, sont associés à des gonflements plus importants que pour les granulats calcaires. Ce résultat peut s'expliquer simplement par les différences au niveau de l'auréole de transition à l'interface pâte-

granulat (ITZ) en fonction de la nature des granulats. Dans le cas des granulats siliceux, cette auréole de transition est importante avec une forte porosité de la pâte de ciment. Par contre, dans le cas des granulats calcaires, l'adhérence pâte/granulat est nettement améliorée. Ceci peut en partie s'expliquer par le fait que les granulats calcaires soient plus rugueux et poreux que les granulats siliceux.
De plus, une théorie supplémentaire attribuerait cette meilleure adhérence à la formation de carboaluminates de calcium hydratés issus d'une réaction entre le ciment et le granulat calcaire [TASONG et al., 1999].
Des travaux ont montré que la taille des granulats joue également un rôle important sur la DEF. Grattan-Bellew et al. [GRATTAN-BELLEW et al., 1998] montrent que plus la taille des granulats est petite, jusqu'à 1mm de dimension maximum, plus les expansions seront importantes. Ces résultats ont d'ailleurs été confirmés par d'autres chercheurs [FU et al., 1997].

Enfin, il est indiqué que la différence de coefficient de dilatation entre la pâte et les granulats peut être à l'origine de la formation d'un réseau de microfissures suite à un échauffement [GRATTAN-BELLEW et al., 1998]. Ces microfissures joueront un rôle favorable sur le développement de la DEF comme nous le verrons plus tard dans cette revue bibliographique.

II.4.5. Porosité, perméabilité et rapport eau /ciment

La porosité et la perméabilité des bétons sont, en grande partie, liées au rapport Eau/Ciment du mélange. C'est pourquoi nous avons décidé de traiter ces 3 paramètres ensemble.

Selon Brunetaud [BRUNETAUD, 2005], un faible rapport E/C a pour première conséquence d'augmenter la quantité de ciment. Ainsi, cela va provoquer une élévation de la température plus importante durant la prise et ainsi favoriser les risques de solubilisation de l'ettringite pendant le durcissement du matériau.

De plus, un faible rapport E/C diminue la porosité du béton ; il y a moins d'espace pour loger l'ettringite, ce qui se traduirait par de plus fortes expansions [STARK et al., 1992]. Ceci est confirmé par les résultats de Petrov [PETROV, 2003] qui montrent qu'abaisser le rapport E/C ralentit de manière importante les expansions induites par la DEF mais augmente l'amplitude finale d'expansion. A l'opposé, Ouyang et al. [OUYANG et al., 1988] observent que, en abaissant le rapport E/C, on accroit la résistance mécanique de la pâte ce qui permet de diminuer les transferts hydriques et ioniques et ainsi de diminuer les gonflements.

L'ensemble de ces résultats montre que la porosité du béton joue un rôle important dans le gonflement généré par la DEF. En effet, si le milieu dans lequel a lieu la réaction comporte plusieurs vides (pores, bulles d'air, fissures), les produits de réaction s'y accumuleront et pourront gonfler librement sans créer de pressions importantes dans la pâte de ciment. La valeur ultime de l'expansion du béton ou du mortier sera donc grandement réduite [PETROV, 2003]. C'est en partie ce qui se passe lorsque l'on utilise un entraîneur d'air. Petrov a d'ailleurs montré l'effet bénéfique de l'air entraîné dans les bétons et les mortiers. Il ajoute, quand à l'effet des bulles d'air, que celles-ci pourraient agir comme barrière à la propagation des fissures et ainsi réduire l'expansion.

Les effets de la porosité et de la perméabilité sur l'apparition de la DEF semblent être complexes et, parfois, contradictoires en apparence. Il semble néanmoins que ces grandeurs jouent à la fois sur la cinétique d'apparition des phénomènes et sur l'amplitude des expansions. Ceci peut être relié aux phénomènes de transferts dans le matériau et, notamment, à la lixiviation des alcalins.

II.4.6. La microfissuration préexistante

Dans la littérature, on constate que plusieurs auteurs estiment qu'une microfissuration préalable est nécessaire pour la formation d'ettringite différée [FU et al, 1994 ; COLLEPARDI, 1997].

Fu et Beaudoin ont examiné l'influence des microfissures sur la formation différée de l'ettringite dans le système cimentaire [FU et al., 1994]. Ils ont utilisé différents traitements comme une cure à haute température, un chargement mécanique et des cycles de gel/dégel pour induire des microfissures et ils ont conclu, d'après leurs résultats, que la préexistence de microfissures est un précurseur de la DEF.

D'autres auteurs à l'inverse, tels que Pavoine [PAVOINE, 2003], estiment qu'une microfissuration du matériau accentue la cinétique et l'amplitude de dégradation du matériau lors de la formation d'ettringite différée mais que la microfissuration n'est pas un facteur nécessaire pour la formation d'ettringite différée.

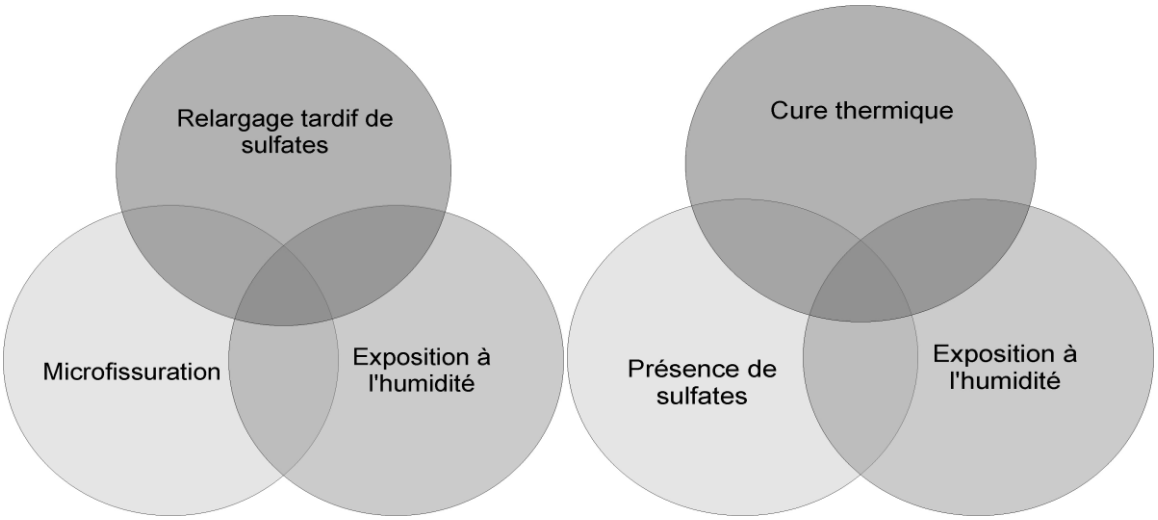
Les travaux menés par Petrov et al. vont dans ce sens [PETROV et al., 2004]. En effet, ces auteurs ont montré que la préexistence de microfissures va permettre d'accélérer les transferts ioniques par une accessibilité de l'eau facilitée. Ce phénomène va ainsi permettre une accélération et une amplification des expansions.

Ces conclusions ont été confirmées plus récemment par des travaux réalisés par Escadeillas et al. [ESCADEILLAS et al., 2007]. Ils montrent que les éprouvettes ayant subi un pré endommagement ont des expansions qui apparaissent bien plus rapidement que les éprouvettes saines, mais aussi, dans cette étude, ils montrent que la DEF apparait même pour des éprouvettes n'ayant pas subi un pré endommagement.

II.5. L'approche holistique de la DEF

(Collepardi 1999) introduit la notion d'approche holistique en s'inspirant des travaux de Metha (Metha 1994 ; Metha 1997). Ce terme vient du grec holos qui signifie entier. Cette approche consiste à appréhender le mécanisme de la DEF comme un « tout » plutôt que de le dissocier en étudiant chacun des paramètres impliqués individuellement. L'approche holistique est tout à fait adaptée à l'étude de la DEF puisque de nombreux paramètres sont impliqués simultanément.

La Figure II.6 synthétise différentes propositions de conditions de développement de la DEF pour quelques auteurs. Les différences observées entre ces différents diagrammes illustrent les divergences de point de vue sur les conditions d'occurrence et donc sur les mécanismes sous jacents à la DEF. Néanmoins, un point semble faire l'unanimité dans ces différentes approches : une humidité importante semble indispensable au développement de DEF.



a. **b.**

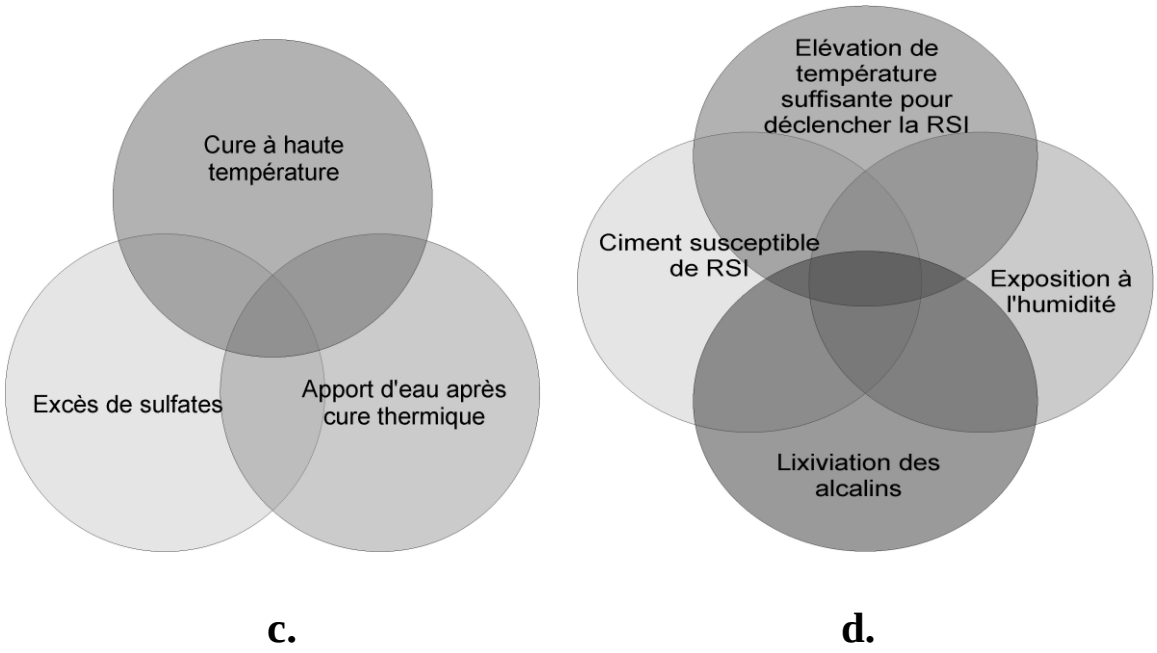


Figure II.6. Schéma représentatif des facteurs impliqués dans la formation différée de l'ettringite **d'après a. (*Collepardi 1999*) b. (*Escadeillas et al. 2007*) c. (*Hanehara et al. 2008-a*) d. (*Thomas & Ramlochan 2002*)**

.

II.6. Conclusion

Les pages précédentes avaient pour but de montrer toute la complexité du problème de la formation différée de l'ettringite, qui repose, en effet, sur les processus d'hydratation du ciment. Un très grand nombre de facteurs peuvent agir dans la formation différée de l'ettringite. À cause de cela, il semble que toute tentative pour prédire l'expansion due à la formation tardive de l'ettringite, à partir d'un nombre limité de facteurs, est vouée à l'échec. D'autre part, prendre en considération de façon empirique tous les facteurs, et leurs interactions, pouvant influencer l'apparition différée de l'ettringite est pratiquement impossible.

Une approche holistique, par exemple celles de Mehta (1994), de Collepardi (1999),ou de TAGNIT-HAMOU, PETROV (2003) pourrait servir de point de départ pour la prédiction de la formation tardive dommageable de l'ettringite et dans sa prévention

CHAPITRE III

Suivi de la réaction sulfatique d`origine interne

III.1.Introduction.....53

III.2. Les méthodes macroscopiques…..…….. 53

III.3. Les méthodes physico-chimiques……..54

III.3.1. Microscopie électronique à balayage……..……...54

III.3.2. Diffractométrie des rayons X …….55

III.3.3. Analyse thermique différentielle ……55

III.4. Particularités des essais relatifs à l'étude de la DEF…….…..……56

III.4.1. Types de matériaux étudiés……..…....56

III.4.2. Variabilité des résultats d'expansion ……56

III.4.3. Lenteur de l'apparition des expansions et recherche d'essais accélérés…… 59

III.4.4. Les essais accélérés pour évaluer la réactivité des matériaux…… 60

III.4.4.a) Le test de Duggan…..……...…… 60

III.4.4.b)Les travaux d'Attiogbe et al..……61

III.4.4.c) L'essai de Stark et Bollmann…….……..…….. 61

III.4.4.d) L'essai de Fu ……....…… 62

III.5. Discussion sur les essais existants…….…...……...64

III.6. Conclusion ……...……..…….. 64

III.1. Introduction

Le but de ce présent chapitre est de présenter une revue bibliographique des essais accélérés pour évaluer le potentiel réactif de mortiers ou de bétons, il nous a paru intéressant de nous pencher de plus près sur ces derniers. En effet, la plupart des résultats obtenus sur les études relatives à la DEF présentent des particularités que ce soit sur le type des matériaux étudiés, sur la variabilité des résultats obtenus en laboratoire et, enfin, sur la lenteur de l'apparition des phénomènes qui a poussé les chercheurs à chercher des solutions pour la mise en place d'essais accélérés.

III.2. Les méthodes macroscopiques

Sur un parement d`ouvrage en béton, la méthode la plus simple et rapide pour quantifier et suivre les fissurations causées par la dégradation interne du béton due a l'attaque sulfatique est la méthode [LCPC N°47], elle permet de caractériser l`état d`endommagement de la structure en béton et de suivre son évolution, celle-ci consiste à relever a l`aide d`un fissuromètre toutes les fissures ayant une ouverture supérieure a 0.05 mm jusqu'a 2 mm et de déterminer l'indice de fissuration. Elle est complémentaire des méthodes classiques des déformations globales mesurées à l'aide d'un distance mètre à fil invar ou infrarouge.

Sur éprouvette de béton, le suivi est couramment réalisé par mesure des déformations longitudinales. Les mesures sur pâte de ciment, mortier ou béton décrivent une courbe en 'S' caractéristique d'un gonflement d'origine interne. Dans le cas de l'alcali-réaction, une étude basée sur un plan d'expérience important a permis d'établir un modèle fiable pour décrire les courbes de gonflement [Larive, 1997].

L'équation proposée est la suivante :

$$e(t) = e^{\infty} \frac{1 - e^{\frac{-t}{t_{carac}}}}{1 + e^{\frac{-(t - t_{latence}}{t_{latence}}}}$$

Avec:

- e^{∞}: l'amplitude maximale de gonflement,
- t_{carac} : le temps caractéristique,
- $t_{latence}$: le temps de latence.

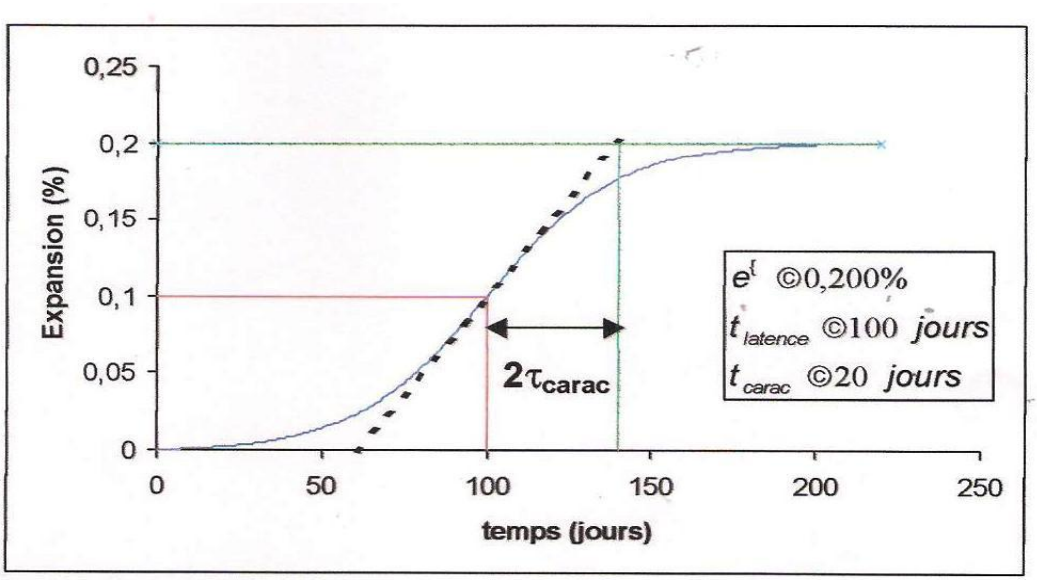


Figure III.1. Une courbe d'expansion en "S" obtenue par l`équation précédente.

III.3. Les méthodes physico-chimiques

Plusieurs méthodes sont proposées dans la littérature pour qualifier ou quantifier l'avancement de la réaction sulfatique. Nous allons présenter quelques unes de ces méthodes dans ce qui suit :

III.3.1. Microscopie électronique à balayage

Grâce à sa profondeur de champ, le microscope électronique à balayage (M.E.B.) est particulièrement adapté à l'examen des surfaces et fournit une vision tridimensionnelle de l'échantillon sur une très large gamme de grandissements.

Les observations permettent de vérifier la présence de l'ettringite dans le matériau étudié. Dans le cas d'une attaque externe, les examens révèlent un phénomène de zonage : l'ettringite est présente en grande quantité dans les premiers centimètres proches de la surface exposée au milieu agressif. En revanche, une réaction interne se traduit par la formation d'ettringite au cœur du matériau, dans les zones où la température a été élevée (>70°C) au jeune âge.

Les examens microscopiques du béton associés à une étude globale de la pièce concernée (environnement, formulation, procédure de mise en place ou de fabrication) permettent éventuellement de révéler la présence de produits délétères. Pour cela, le MEB est actuellement le meilleur outil qui puisse identifier la présence ou non d'une réaction sulfatique au sein du béton.

III.3.2. Diffractométrie des rayons X

Ce type d'analyse permet de déterminer qualitativement et parfois quantitativement la composition minéralogique d'un échantillon de matériau.

L'ettringite est un hydrate cristallin dont la structure est bien identifiée. De plus, dans les matériaux cimentaires, les pics de diffraction de l'ettringite ne sont pas superposés aux autres pics attribuables aux autres cristaux. Cet hydrate peut donc être aisément caractérisé par Diffractométrie des Rayons X (DRX). Parmi d'autres, Scrivener et al. [Scrivener et Taylor, 1993] exploitent cette technique pour quantifier l'ettringite. Mais, cette méthode n'est pas systématiquement utilisée comme par exemple le cas d`absence de référence interne au matériau.

III.3.3. Analyse thermique différentielle

Une analyse thermique différentielle (ATD) permet de déterminer, par des pics endothermiques, les températures auxquelles une instabilité peut survenir dans le matériau. Elle représente un des meilleurs moyens pour suivre l'évolution des phases solides dans le béton tout au long de l'échauffement.

Millet [Millet et al., 1980] montre qu'il est possible de réaliser un dosage de l'ettringite par Analyse Thermique Différentielle en prenant soin de sécher le matériau à 40°C (départ de l'eau d'humidité). Pour un dosage sur mortier, l'auteur constate un écart de 15% par rapport à la valeur théorique. Cette technique est sensible à la préparation de l'échantillon. En effet, un broyage, même modéré et de courte durée, modifie l'amplitude et l'aire du pic endothermique de l'ettringite.

Une étude plus récente réalisée par Hime et al. [Hime et al., 2000] révèle que la quantification de l'ettringite est réalisable avec les appareils modernes et un protocole de séchage approprié. Les auteurs conseillent d'utiliser cette méthode pour évaluer le potentiel réactif d'un ciment vis-à-vis de la DEF.

III.4. Particularités des essais relatifs à l'étude de la DEF

Il existe actuellement plusieurs essais accélérés pour évaluer le potentiel réactif de mortiers ou de bétons. Ces essais ne sont en général pas réalistes et imposent des conditions sévères à des éprouvettes dont les dimensions ne sont parfois pas adaptées. Dans un premier temps, nous présentons ces essais ainsi que leurs variantes. Dans un deuxième temps, nous discutons de leur représentativité.

III.4.1. Types de matériaux étudiés

Jusqu'à aujourd'hui, la majorité des études de laboratoire concernant la formation différée de l'ettringite a été menée sur des échantillons de mortier [FAMY, 1999 ; YANG et al., 1999 ; TAYLOR et al., 2001 ; ESCADEILLAS et al., 2007]. Celles menées sur des échantillons de bétons [PETROV, 2003 ; PAVOINE, 2003 ; BRUNETAUD, 2005 ; GranDuBé, 2007], ou sur des échantillons de pâtes de ciment [ODLER et al., 1995 ; BARBARULO, 2002], sont plutôt rares.

Il est difficile également de rencontrer des études comparatives entre des échantillons de béton et de mortier [LAWRENCE, 1999 ; PETROV, 2003] et les conclusions tirées lors d'études sur mortier sont souvent généralisées au béton. Or, Petrov durant sa thèse [PETROV, 2003] a montré, par une étude comparative impliquant plus de 1000 échantillons de mortier et de béton, que les conclusions tirées d'une étude sur mortier ont de fortes chances de ne pas être applicables au béton.

III.4.2. Variabilité des résultats d'expansion

Dans les différentes études répertoriées dans la bibliographie, une particularité liée aux résultats obtenus semble récurrente : il s'agit de la dispersion importante des expansions observées sur des éprouvettes pourtant identiques atteintes de la DEF. Nous allons illustrer cela par la présentation des résultats d'études menées récemment à grande échelle en France.

En 2007, des travaux sur la DEF utilisant des échantillons de béton ont été réalisés dans le cadre d'un projet national appelé « Grandubé ». Ce projet national de l'AFGC, soutenu par le RGCU, a mis en collaboration plusieurs laboratoires (CEBTP, CERIB, EDF, LERM, CTG, HOLCIM, LAFARGE, VICAT, LNEC (Portugal), LCPC, LRPC Bourget, LRPC Lille, LMDC). Il a eu pour objectif principal de définir des modes opératoires pour un ensemble de grandeurs jugées décisives à l'égard de la durabilité des ouvrages et pour la prise en compte d'une démarche performantielle. Le projet GranDuBé a été réparti en quatre thèmes, ce qui a conduit à une organisation en quatre

sous-groupes : ciment, microstructure, chlorures et réactions endogènes. La partie qui nous intéresse porte sur les travaux effectués par le groupe « Réactions Endogènes » et plus particulièrement l'étude sur la reproductibilité du projet de méthode d'essai LCPC n°59 « Réactivité d'une formule de béton vis-à-vis d'une réaction sulfatique interne ».

Plusieurs campagnes d'essais croisés ont été réalisées avec la confection d'éprouvettes prismatiques (7cm x 7cm x 28cm) et cylindriques (Ø 11cm x H 22cm) en béton fabriquées à partir de deux ciments (un ciment réactif « A » et un ciment non-réactif « C ») et d'un type de granulat siliceux provenant des carrières Palvadeau « Les Douèmes ». Pour ne pas alourdir ce mémoire, nous ne présenterons que les résultats issus de la première campagne d'essais.

Pour cette campagne, un seul et même laboratoire a réalisé toutes les éprouvettes de béton en leur faisant subir le traitement thermique retenu pour l'étude (palier de 10h à 80°C) puis les a envoyées à chaque laboratoire. Ceux-ci devaient alors faire subir aux éprouvettes reçues des cycles d'humidification (immersion) – séchage (40°C) durant un mois, chaque cycle durant une semaine. Ce traitement par cycles successifs d'humidification-séchage des éprouvettes, qui a été étudié durant la thèse de Pavoine au LCPC [PAVOINE, 2003], avait pour objectif d'accélérer l'apparition des expansions (nous y reviendrons plus précisément dans la prochaine section). Ensuite, chaque laboratoire a suivi les variations longitudinales et massiques des éprouvettes conservées dans l'eau. La figure III-2 présente les courbes d'allongement des bétons confectionnés avec le ciment réactif « A » pour les différents laboratoires (chaque point représente la moyenne des mesures réalisées sur trois éprouvettes par laboratoire).

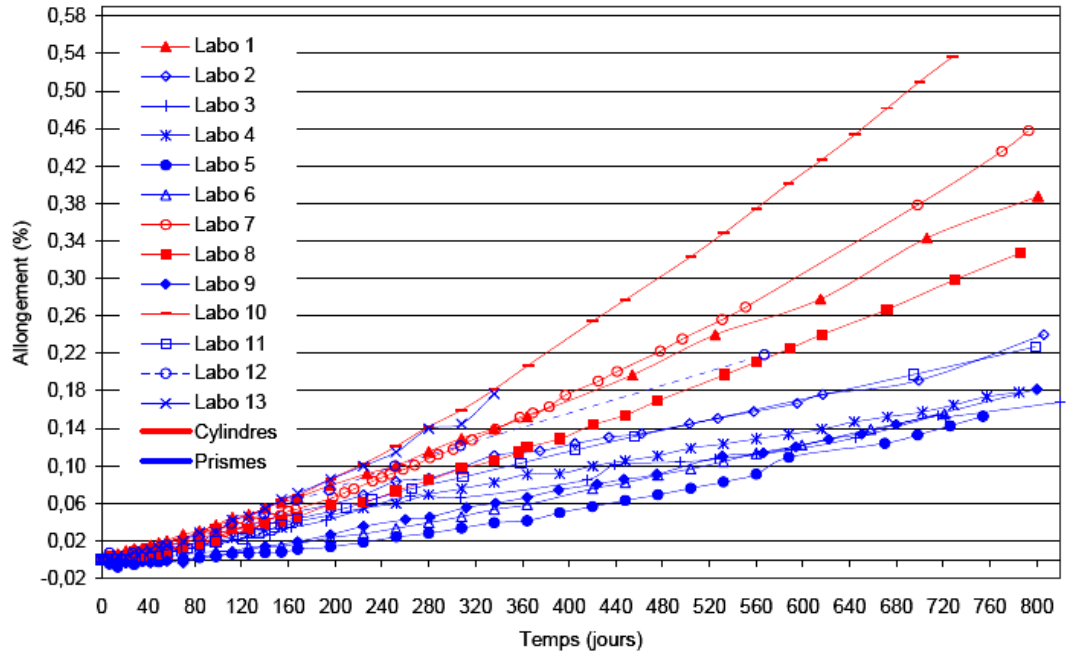


Figure III- 2 : Variations dimensionnelles moyennes mesurées au cours de la campagne n°1 « GranDuBé » sur le béton A, échauffement à 80°C pendant 10 heures

On remarque une dispersion importante des gonflements mesurés par les différents laboratoires. De plus, même si cela ne peut être observé sur cette figure, le compte-rendu des essais « Grandubé » rapporte que des disparités importantes ont aussi été observées sur des résultats obtenus sur les trois éprouvettes au sein d'un même laboratoire et que ces différences tendent à augmenter avec l'amplitude des gonflements.

Les causes possibles proposées [GranDuBé, 2007] et qui seraient à l'origine des écarts entre laboratoires sont les suivantes :

- les conditions de réalisation des cycles de séchage/humidification (différentes) ;
- le volume d'eau dans lequel sont immergées les éprouvettes lors de la phase d'immersion (variable) ;
- les échéances pour le démarrage des essais (différentes) ;
- la nature même des mécanismes à l'origine du gonflement ;
- l'influence de la forme des éprouvettes (cylindrique ou prismatique).
-

Ce dernier point concernant la forme des éprouvettes semble s'avérer déterminant sur la dispersion des gonflements car, si l'on observe la figure I-2, on constate que la dispersion entre laboratoire pour les éprouvettes prismatiques est plus faible que celle observée pour les éprouvettes cylindriques (mais les déformations sont aussi plus faibles).

Les principales différences induites par la forme des éprouvettes et qui sont mises en avant lors du projet GranDuBé sont :

- l'élancement, car les prismes 7cm x 7cm x 28cm ont un élancement de 4, au lieu de 2 pour les cylindres Ø11cm x H22cm, ce qui peut favoriser une déformation en courbe des éprouvettes et donc une sous-estimation de l'allongement ;
- la mise en place du béton dans les moules prismatiques qui pourrait générer une hétérogénéité du béton et ainsi accentuer une déformation en courbe ;
- le nombre et les caractéristiques des plots de mesure (une seule mesure axiale pour les éprouvettes prismatiques contre 3 mesures latérales pour les éprouvettes cylindriques).

Même si les raisons ne sont pas clairement élucidées, ces observations confirment la grande variabilité des résultats obtenus lorsque l'on étudie cette pathologie. Il convient donc de réaliser ces mesures sur un nombre minimal d'éprouvettes (au moins trois). Cependant, même en travaillant sur des éprouvettes identiques, qui ont subi les mêmes traitements et qui ont été conservées dans les mêmes conditions, la dispersion des résultats reste importante, ce qui serait davantage à mettre au crédit de la nature même des mécanismes à l'origine du gonflement.

III.4.3. Lenteur de l'apparition des expansions et recherche d'essais accélérés

Les études portant sur la DEF ont à faire à une autre particularité liée à cette pathologie et qui peut avoir de lourdes conséquences. Il s'agit de la lenteur de l'apparition des phénomènes. En effet, la période avant qu'une expansion ne se déclare peut parfois prendre des mois, voire des années.

Une grande majorité des travaux [ZHANG et al., 2002 ; BARBARULO, 2002 ; PETROV, 2003 ; PAVOINE, 2003, BRUNETAUD, 2005] montre des expansions de mortier ou de béton ne se déclarant qu'après 200 voire 600 jours. Yang et al. [YANG et al., 1996] montrent, pour des pâtes de ciment ayant subi une cure à 100°C pendant 3 heures (figure III.3), des expansions significatives qui ne débutent qu'après 3 ans de conservation dans de l'eau à 20°C.

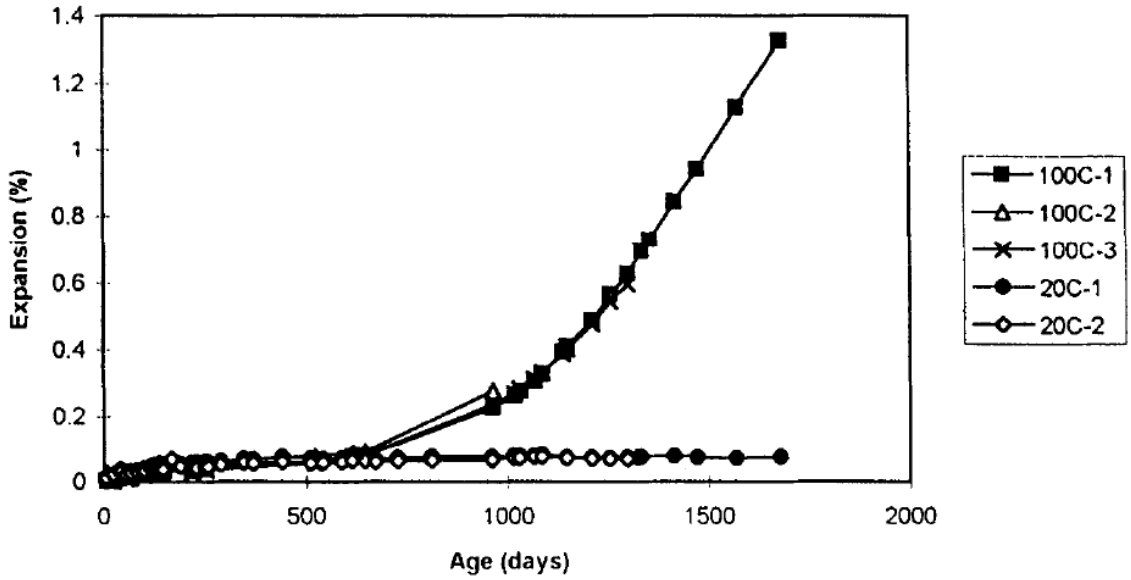


Figure III.3. Courbes d'expansion de pâtes de ciment ayant subi une cure de 100°C pendant 3 heures et conservées dans l'eau à 20°C comparées aux courbes d'expansion de pâtes de ciment n'ayant pas subi de cure et directement immergées dans l'eau à 20°C [YANG et al., 1996]

En conséquence, vu la lenteur de l'apparition des gonflements, il est parfois difficile, et donc risqué, de se prononcer sur la sensibilité de certains mélanges à cette pathologie. Des chercheurs ont donc tenté de mettre au point des essais permettant d'accélérer les phénomènes comme cela a pu être fait par le passé pour la réaction alcali-granulat, par exemple.

III.4.4. Les essais accélérés pour évaluer la réactivité des matériaux

Dans la littérature, différents essais accélérés ont été proposés afin d'évaluer le potentiel réactif de mortiers ou de bétons vis-à-vis de la formation d'ettringite différée. Les principaux essais sont décrits succinctement ci-après :

III.4.4.a) Le test de Duggan

L`essai de Duggan [DUGGAN et al., 1986] est réalisé sur des éprouvettes de béton cylindriques Ø25mm x 50 mm par une succession de phases de séchage à 82°C et d'humidification dans l'eau ;

Le suivi des déformations longitudinales au cours de l'immersion définitive montre que les bétons les plus expansifs atteignent une expansion égale à 0,2% après 30 jours. Les auteurs vérifient que l'expansion est bien due à la formation d'ettringite.

Gillot et al. (Gillot et al. 1990) jugent cet essai trop sévère. Ils estiment que les cycles imposés à plusieurs reprisent modifient les caractéristiques physiques et chimiques du matériau de manière irréaliste.

III.4.4.b) Les travaux d'Attiogbe et al.

Ce test accéléré est également basé sur des cycles de séchage et d'immersion (Attiogbe et al. 1990). La température de séchage est de 80°C conformément à l'essai Duggan mais, l'essai ne comporte pas de phase de séchage courte puisque chacune des phases de séchage dure 72 heures. De plus, contrairement au mode opératoire proposé par Duggan, cet essai ne comporte que deux cycles.

Les dimensions d'éprouvettes retenues pour cet essai sont plus importantes. Ce sont des éprouvettes de béton prismatiques (75 x75 x 380 mm) et cubiques (150 mm).

Une synthèse a été rédigée par Day (Day 1992) sur la DEF. Dans celle-ci, il compare les résultats obtenus par chacun de ces deux groupes de travail sur des matériaux similaires et montre qu'il n'existe pas de corrélation entre les expansions mesurées au cours de ces deux essais. En constatant cette hétérogénéité, Day insiste sur la nécessité de retenir un mode opératoire unique pour évaluer la réactivité des bétons.

III.4.4.c) L'essai de Stark et Bollmann

L'essai Stark et Bollmann [STARK et BOLLMANN, 1992] a pour objectif de reproduire des conditions cycliques, en température et en humidité, proches de la réalité. Le mode opératoire comporte des phases de gel-dégel et n'inclut pas de phase d'immersion prolongée ;

Les éprouvettes de béton sont des prismes dont les dimensions (100 x 100 x 00) mm sont importantes. Les trois niveaux d'agressivité retenus par l'auteur sont présentés dans le tableau III.1.

Agressivité de l'essai	Temps	Durée d'une phase	Température	Humidité
1er niveau	2 semaines	Permanent	20°C	65%
	8 semaines	Permanent	20°C	Eau
2 ème niveau	2 semaines	24 heures 24 heures	60°C 20°C	$\rightarrow$ 0% < 40%
	8 semaines	Permanent	20°C	Eau
	24 heures	4 heures 3 heures 4 heures 1 heure	20°C $\rightarrow$-20°C 20°C -20°C $\rightarrow$20°C 20°C	Eau saturée par $Ca(OH)_2$ " " "
3ème niveau	2 semaines	Permanent	60°C	$\rightarrow$ 0%
	8 semaines	Permanent	20°C	Eau
	24 heures	4 heures 3 heures 4 heures 1 heure	20°C $\rightarrow$-20°C -20°C -20°C $\rightarrow$20°C 20°C	Eau saturée par $Ca(OH)_2$ " " "

Tableau III.1. Représentation graphique de l'expansion de ciments, en fonction du temps. (Stark &Bollmann 1992).

III.4.4.d) L'essai de Fu

L'essai de Fu [FU, 1996] est réalisé sur des éprouvettes de mortier prismatiques 40 x 40 x 160 mm qui vont subir deux traitements thermiques, le premier traitement est une cure de 12 heures à 95°C ± 1,7°C, suivi d'une immersion dans de l'eau pendant 6 heures à 23°C et le second traitement est une cure de 24 heures à 85°C ± 1,7°C.

La mesure initiale des dimensions des éprouvettes de béton est réalisée avant le deuxième étuvage. Le délai d'une heure, accordé pour la maturation des bétons à température ambiante a pour objectif d'augmenter la quantité d'ions sulfate adsorbés à la surface des C-S-H.

Le deuxième traitement thermique doit permettre d'accélérer les processus d'expansion. A la suite de ces cycles, les échantillons sont conservés dans une solution saturée en chaux à 23°C. L'expansion des mortiers est mesurée tous les 7 jours. Le seuil critique exprimé est de 0,04% d'expansion après 42 jours d'immersion.

L'auteur présente ses résultats sous la forme d'un graphique ayant pour abscisse l'expansion mesurée à 90 jours d'immersion et pour ordonnée l'expansion mesurée à 28 jours, 42 jours ou 56 jours (fig. III.4). Il distingue 3 zones (A, F et X) sur ce graphique selon les propriétés données dans le tableau III.2.

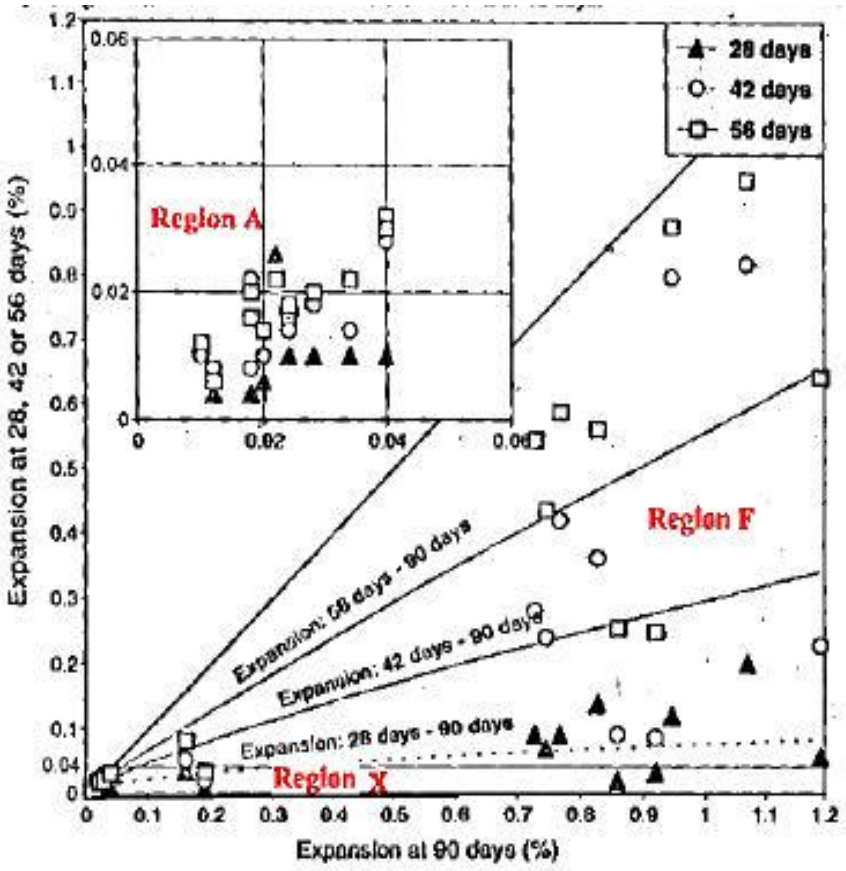


Figure III.4. Potentiel de réactivité de mortiers déterminé par le test de Fu (Fu 1996).

Zone du graphique	Propriété du mortier dans la zone
A	Non expansif
F	Potentiellement expansif
X	Potentiellement expansif à long terme

Tableau III.2. Spécificité des zones décrites par FU (Fu 1996).

III.5. Discussion sur les essais existants

Tous ces essais sont essentiellement basés sur un pré endommagement des éprouvettes (par des cycles de séchage et d'humidification ou des phases de gel-dégel) ou sur des traitements thermiques très élevés. Ils sont parfois jugés trop sévères par certains auteurs du fait d'une température trop élevée ou de la dimension des éprouvettes qui n'est pas appropriée [GILLOT et al, 1990 ; PAVOINE, 2003].

Pavoine et Divet [PAVOINE et al., 2003] ont donc pris en compte ces problèmes et ont mis au point un essai accéléré (qui a servi de support aux essais Grandubé décrits précédemment). L'essai de Pavoine et Divet est réalisé sur des éprouvettes de béton cylindriques (Ø11cm x22 cm) ou prismatiques (7cm x 7cm x 28cm) qui vont subir deux cycles d'humidification - séchage. Chaque cycle dure 14 jours et est composé d'une phase de séchage de 7 jours, à 38°C ± 2°C et HR < 30%, et d'une phase d'humidification pendant 7 jours dans de l'eau à 20°C ± 2°C. Ces deux cycles sont suivis par une phase d'immersion des corps d'épreuves dans de l'eau à 20°C ± 2°C.

En opposition à ces essais basés sur une microfissuration des éprouvettes, Petrov a développé au cours de sa thèse un essai accéléré qui, selon lui, n'entraîne pas de pré fissuration dans le matériau [PETROV, 2003]. Cet essai est réalisé sur différentes éprouvettes de mortier qui vont subir des cycles thermiques dans de l'eau saturée en chaux. La température de l'eau varie de 10°C à 50°C à raison de 6 cycles par jour. Selon l'auteur, « *l'idée était de simuler, de façon accélérée, les changements de température dans des conditions de climat chaud et humide, tout en évitant la microfissuration causée par l'application de la méthode d'évaluation elle même …* ».

Les résultats obtenus par Petrov montrent que l'utilisation de ces cycles permet en effet d'accélérer l'expansion et l'auteur conclut en insistant : « *La méthode des cycles thermiques dans l'eau elle-même ne crée pas les microfissures* ».
Par contre, les raisons de l'accélération des expansions par l'application de ces cycles thermiques ne sont malheureusement pas clairement établies par l'auteur. De plus, ce dernier ne justifie pas la nécessité des cycles, très lourds d'un point de vue expérimental, comparés à une immersion constante dans de l'eau à 50°C.

III.6. Conclusion

Tous ces essais réalisés ont pour but d'accélérer la formation d'ettringite différée, mais on constate dans la littérature que, même dans des conditions d'essais accélérés, les délais nécessaires à l'apparition d'expansions significatives restent relativement longs.

CHAPITRE IV

Etude physico-chimique de la DEF dans le béton

IV.1.Introduction.....66

IV.2. Présentation des échantillons…….…….. 66

IV.3. Définition des différents essais réalises ……..……..67

IV.3.1. La fluorescence des rayons X…….……...67

IV.3.2. La diffractométrie des rayons X ……...…….67

IV.3.3. L`analyse thermique ……..……68

IV3.3. a) L`analyse thermogravimétrique ……...68

IV.3.3. b) L`analyse thermique différentielle ……...……..69

IV.4. Analyses, résultats et interprétations……...……...……70

IV.4.1. Fluorescence X…….……..…....70

IV.4.2. Diffraction X ……..……71

IV.4.3. L`analyse thermique différentielle et thermogravimétrique ……..…… 76

IV.5. Conclusion ……...……..……81

IV.1. Introduction

Ce quatrième chapitre regroupe les résultats d`analyse thermique différentielle et thermogravimétrique, diffraction des rayons x et d`analyses chimiques élémentaires effectuées par fluorescence x réalisées dans le laboratoire des matériaux de construction de la Faculté des sciences et technologie de Boumerdes et le laboratoire CETIM-Boumerdes, sur des échantillons de béton provenant de différents ouvrages en béton de l'algérois, de plus de 20 ans d`âge et cela pour un but bien précis : déceler la pathologie causée par la formation de l`ettringite différée.

IV.2. Présentation des échantillons

Les essais cités précédemment ont été menés sur quatre échantillons de béton :

- le premier provient du pont du val d`Hydra situé sur l`ancienne auto-route d'Alger (la Rocade Sud), Réaliser par la SAPTA en 1985.
- Le deuxième échantillon est pris d`un pont sur la même rocade, situé un peu plus loin que le premier, connu sous le nom du pont de Ain Nadja, réalisé par la même entreprise pendant la même année.
- Le troisième échantillon a été extrait d`un tunnel en béton, situé sur la pénétrantes de Oued Ouchayeh d`où le nom lui-même du tunnel, construit en 1984 par l`entreprise algérienne des ponts et tunnels.
- Le dernier échantillon a été enlevé du monument du martyr, un ouvrage en béton réalisé par une entreprise canadienne (SLC Lavalin) bien avant 1984 date de son inauguration.

Tous les échantillons on été prélevé là où la fissuration du béton est importante, chose qui nous a facilité leurs extractions. L'état très dégradé de ces ouvrage se manifeste par l`existence de fissurations, d`écaillage de la surface du béton et même parfois par l'apparition de l`acier corrodé nu. Ce stade de dégradation assez avancée caractérise la structure d`où provient l`échantillon N°2, qui n`est pas le cas du monument du martyr qui vient d'être rénové il ya à peine une année.

IV.3. Définition des différents essais réalisés

IV.3.1. La fluorescence des rayons X

La fluorescence des rayons X (« ou fluorescence X ») est une technique d'essai permettant de détecter et de mesurer la concentration d'éléments dans les objets. On appelle *fluorescence* l'absorption d'un rayonnement incident et sa réémission sous la forme d'un rayonnement de plus basse énergie.

À l'échelle atomique, la fluorescence de lumière visible est causée par l'absorption de rayons ultraviolets causant l'éjection d'électrons peu énergétiques sur des couches externes des atomes. Les « trous » laissés par les électrons éjectés sont remplis par d'autres électrons qui descendent des couches encore plus éloignées du noyau. Cette chute s'accompagne de la libération de quantités spécifiques d'énergie que nous percevons comme de la lumière visible d'une couleur donnée.

Le même phénomène est en jeu pour la fluorescence X, toutefois l'énergie du rayonnement incident est plus élevée. Plutôt que d'exposer une substance au rayonnement ultraviolet et d'observer une fluorescence dans la lumière visible, on expose une substance aux rayons X et on observe la fluorescence de rayons X de moindre énergie.

Les rayons X émis par fluorescence possèdent des quantités discrètes d'énergie, qui résultent des niveaux d'énergie des couches électroniques d'un élément. Or, ces niveaux d'énergie sont caractéristiques de chaque élément. Ainsi, en analysant les énergies du spectre des rayons X qu'une substance émet par fluorescence, on peut déterminer quels éléments composent une substance et quelle est leur concentration.
L'information contenue dans le spectre peut être suffisante pour identifier la substance.

IV.3.2. La diffractométrie de rayons X

La diffractométrie de rayons X est une méthode d'analyse physico-chimique. Elle est utilisée pour identifier la nature et la structure des produits cristallisés, en effet, cette méthode ne s`applique qu`a des milieux cristallins (minéraux, métaux, céramiques, produits organiques cristallisés), et non sur la matière amorphe (liquides, polymères, verres).

Les rayons X sont une onde électromagnétique et interagissent avec le nuage électronique des atomes. Parmi les interactions possibles, il y a la diffusion élastique :

les rayons X sont diffusés dans toutes les directions de l'espace, en gardant la même énergie, la même longueur d'onde.

Lorsque les rayons X frappent un morceau de matière, ils sont donc diffusés par chacun des atomes de la cible. Ces rayons X diffusés interfèrent entre eux. Si les atomes sont ordonnés, c.-à-d. placés à des intervalles réguliers (ce qui caractérise les cristaux), alors ces interférences vont être constructrices dans certaines directions (c.-à-d., les ondes s'additionnent), destructrices dans d'autres (c.-à-d. les ondes s'annulent). Ces interférences d'ondes diffusées forment le phénomène de diffraction. Donc, pour certains angles de déviation 2θ du faisceau, on détecte des rayons X (interférences constructrices), ce sont les pics du diffractogramme ; ces angles de déviation sont caractéristiques de l'organisation des atomes dans la maille cristalline. Dans les autres directions, on ne détecte pas de rayon X, c'est la ligne de fond du signal.

IV.3.3. L`analyse thermique

Le terme "analyse thermique" désigne un ensemble de techniques permettant la mesure de caractéristiques d'un corps ou d'un système en fonction de la montée en température.

Les mesures sont effectuées le plus souvent en continu, l'échantillon étant soumis à un cycle de température préprogrammé. Les domaines de température explorés les plus courants s'étendent de la température ambiante jusqu'à 1000 et 1600°C.

On distingue essentiellement deux techniques :

- l'analyse thermogravimétrique
- l'analyse thermique différentielle

IV.3.3.a) L'analyse thermogravimétrique

L'analyse thermogravimétrique (ATG) permet l'étude d'espèces ou de systèmes réactionnels dont la transformation au cours du cycle de température s'effectue avec variation de masse.

C'est le cas des systèmes donnant lieu à des réactions de décomposition avec formation de gaz, vapeur ou tout produit volatile :

- réactions de déshydratation, décarbonatation, combustion etc.… qui donnent

lieu à des pertes de poids

- réactions d'oxydation par action de l'air, carbonatation, hydratation… qui conduisent à des gains de poids

L'exploitation à des fins analytiques utilise :

- la température de début de réaction pour identifier la nature de cette réaction (aspect qualitatif)
- la mesure en continu (balance enregistreuse) de la variation de masse pour un éventuel dosage quantitatif
- Des changements d'atmosphère gazeuse pouvant également être mis à profit pour identifier ou isoler une réaction

Les changements de pente de la courbe des variations pondérales permettent de repérer les débuts et fins de réactions ou de transformation. Les variations pondérales du système entre ces repères donnent des informations quantitatives et permettent certains dosages.

IV.3.3.b) L'analyse thermique différentielle

Beaucoup de réactions ou de transformations se produisent sans variations de poids, la thermogravimétrie est alors inapplicable seule.

En revanche toute transformation met en jeu une certaine dose d'énergie. Par conséquent, si l'on dispose d'un signal permettant de déceler et de mieux mesurer les échanges d'énergie d'un système soumis à un cycle de température, l'analyse thermique s'applique à un grand nombre de cas.

L'analyse thermique différentielle (ATD) permet d'enregistrer, en fonction du temps ou de la température la différence de température entre l'échantillon et un milieu de référence inerte et d'inertie calorifique comparable. Les différences de température sont mesurées à l'aide de deux systèmes de thermocouples en opposition. Les montages peuvent atteindre de très grandes sensibilités.

Les courbes se présentent sous l'allure de pics successifs orientés vers le haut ou vers le bas selon que la réaction est endo- ou exothermique. La proportionnalité entre l'aire d'un pic et la quantité de chaleur dégagée ou absorbée par l'échantillon, elle-même proportionnelle à l'enthalpie de la réaction conduit à des applications quantitatives, mais l'interprétation quantitative est assez délicate.

Outre les applications déjà données de la thermogravimétrie, l'ATD est très utilisée pour étudier la clinkérisation, certaines transformations allotropiques, l'évolution de polymères, etc…

IV.4. Analyses, résultats et interprétations

IV.4.1. Fluorescence X

L`analyse FX des quatre échantillons a été réalisée au Laboratoire de Minéralogie du CETIM-Boumerdes, les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau VI.1

N°	Nom de l'échantillon	Perte au feu en (%)	Somme en (%)	SiO2 en (%)	Al2O3 en (%)	Fe2O3 en (%)	CaO en (%)	MgO en (%)	SO3 en (%)	K2O En (%)	Na2O en (%)	P2O5 en (%)	TiO2 en (%)
1	EF ECH1	25.94	100.00	30.92	3,39	4,58	32,62	0,84	0,51	0,47	0,39	0,16	0,16
2	EF ECH2	19.78	100.00	39,79	8,63	4,02	23,69	0,81	0,60	1,30	0,83	0,09	0,46
3	EF ECH3	26.95	100.00	31,47	2,82	1,43	35,14	0,71	0,45	0,40	0,37	0,13	0,14
4	EF ECH4	16.48	100.00	48,25	6,19	3,22	20,92	1,32	0,28	1,15	1,68	0,12	0,40

Tableau IV.1. Analyse chimique des quatre échantillons

D'après les résultats, il est à remarqué que la composition chimique est très différente d'un échantillon à un autre. Ceci peut être expliqué par :

- Les constituants du béton utilisé (ciment, sable, agrégats, eau) dont la nature et la quantité sont forcément différents.
- la différence de dégradation qualitativement et quantitativement entre les quatre ouvrages.

La perte au feu est élevée, preuve d`une présence importante de calcite source d`oxyde de calcium qui est à taux élevé dans les quatre échantillons et surtout pour le premier et troisième.

Pour ce qui concerne l`importante concentration de la silice cela est due a la présence de du quartz dans nos échantillons de béton.

Le plus important pour nous est la teneur des sulfates et alcalins, pour ce qui est de l`oxyde de silicium, son taux est inferieur a 3% pour tous les échantillons [ODLER et

al, 1995 ; KELHAM, 1996], mais ceci n`exclu en aucun cas la présence de l`ettrigite différée. La teneur en alcalins équivalent ($Na_2O_{équi} = Na_2O + 0{,}658\ K_2O$) supérieure à 1% accentue les risques vis-à-vis de la DEF [HEINZ et al, 1999 ; HIME et MARUSIN, 1999 ; PAVOINE, 2003], le tableau IV.2. montre la teneur en alcalins équivalent calculées de chaque échantillon.

N°	$Na_2O_{équi}$ (%)
ECH 1	0.7
ECH 2	1.68
ECH 3	0.63
ECH 4	2.4

Tableau IV.2. Teneur en alcalins équivalent des quatre échantillons

On a deux échantillons dont la teneur en alcalins équivalente dépasse les 1%, l`échantillon N°2, et plus encore le N°4, donc on peut supposer une formation d`ettringite différée dans les deux structure ou proviennent nos deux échantillons.

IV.4.2. Diffraction X

L'appareil de mesure s'appelle un diffractomètre. On prépare nos 4 échantillons de béton sous la forme d'une poudre aplanie dans une coupelle. On envoie des rayons X sur ces échantillons l`un après l`autre, et un détecteur fait le tour de l'échantillon pour mesurer l'intensité des rayons X selon la direction. Pour des raisons pratiques, on fait tourner l'échantillon en même temps, ou éventuellement on fait tourner le tube produisant les rayons X.

On obtient le diagramme de diffraction ou diffractogramme de chaque échantillon comme suit :

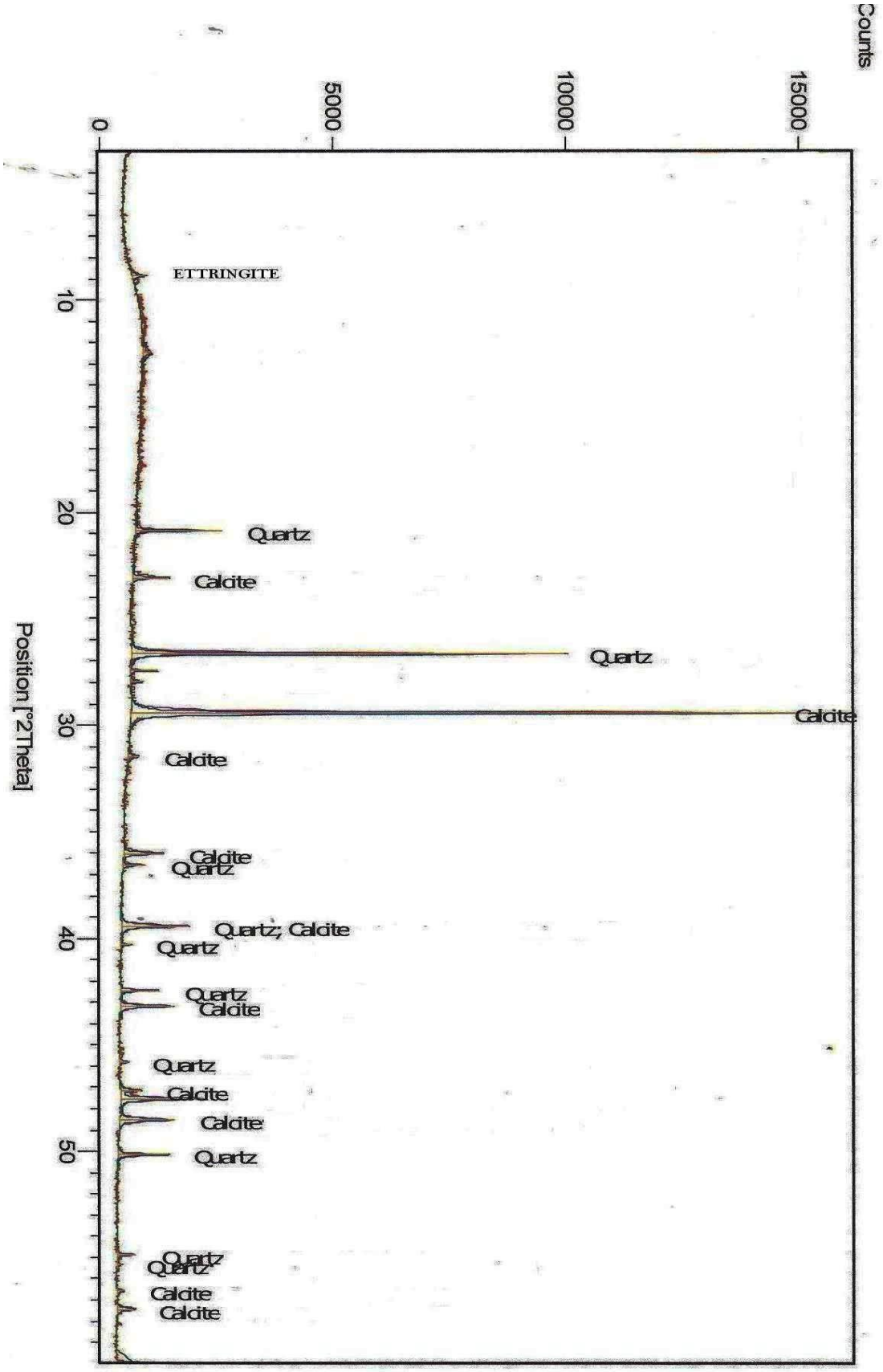


Figure IV.1. Diffractogramme de l`échantillon N°1

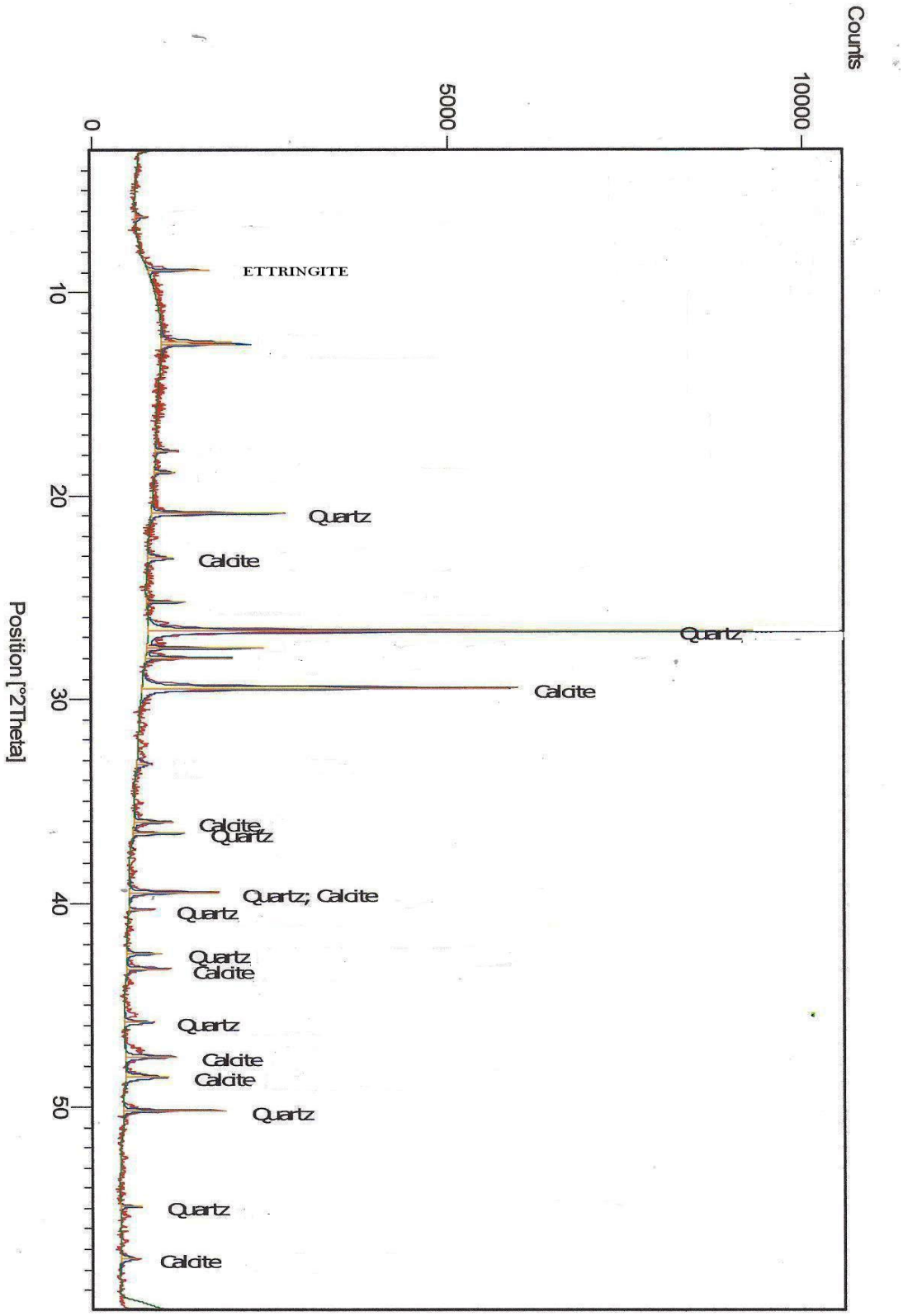


Figure IV.2. Diffractogramme de l`échantillon N°2

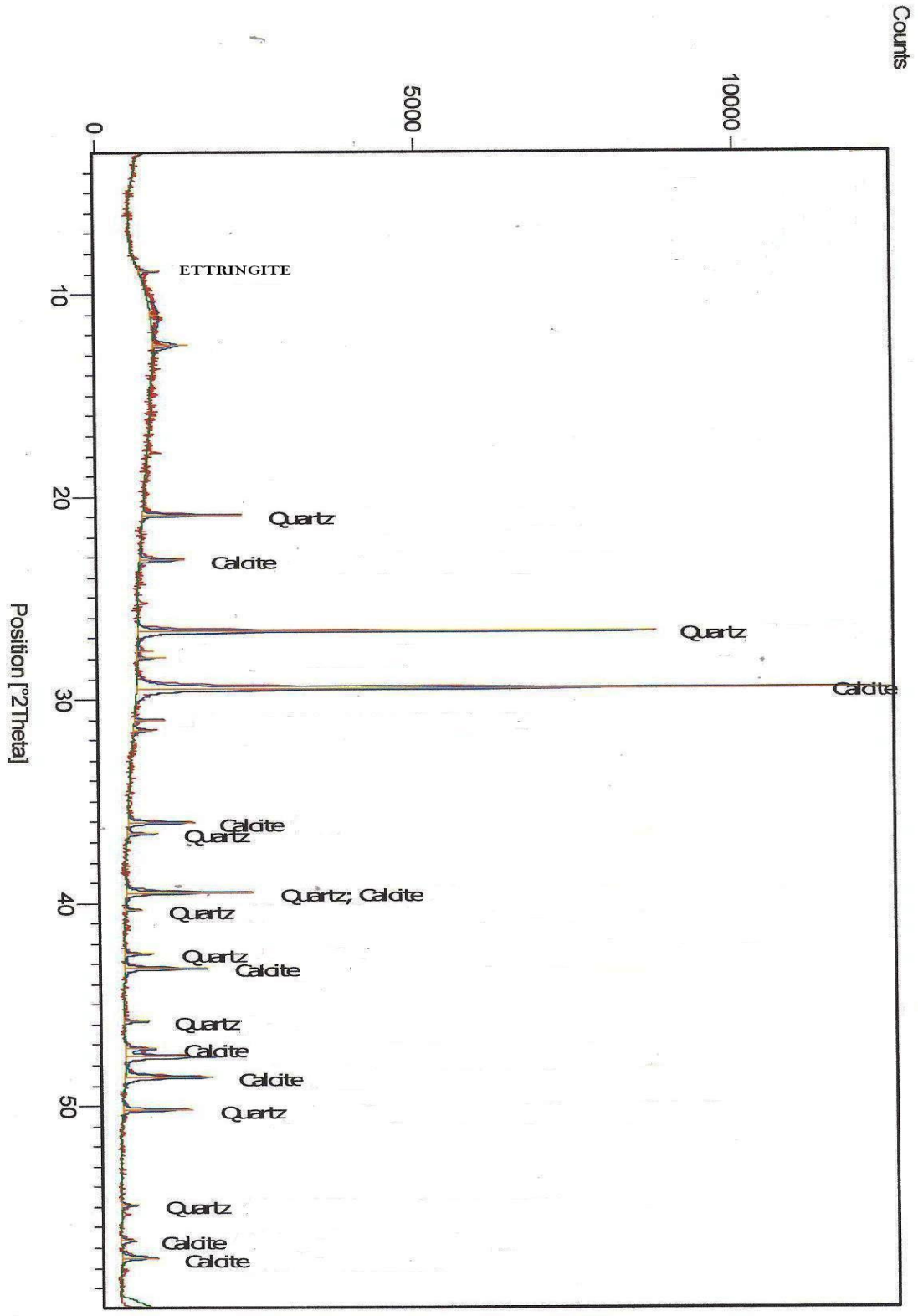


Figure IV.3. Diffractogramme de l`échantillon N°3

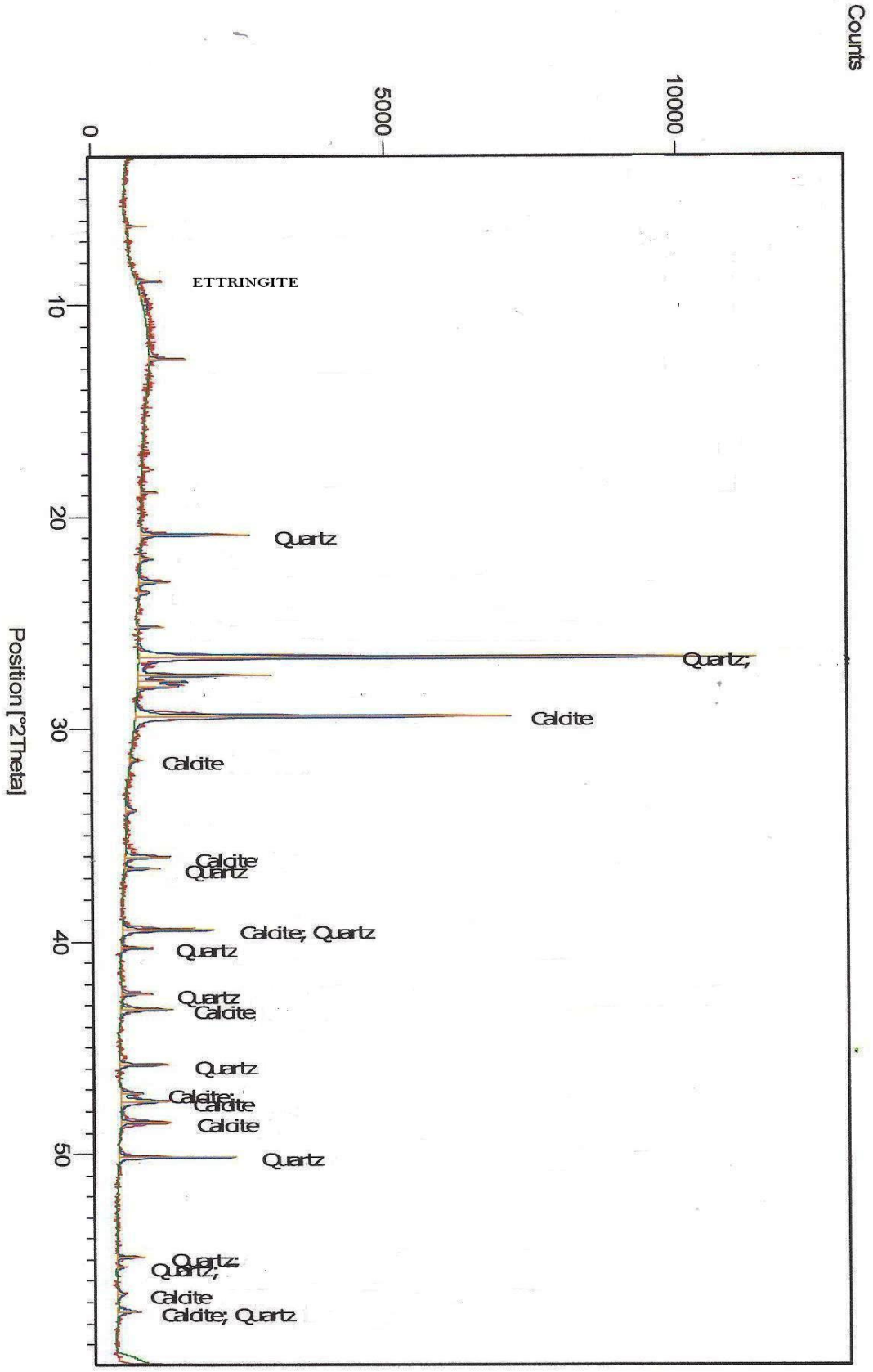


Figure IV.4. Diffractogramme de l`échantillon N°4

Les diffractogrammes de nos échantillons de béton révèlent une présence de différentes quantités de calcite et de quartz. On peut remarquer que les échantillons N°1 et N°3 présentent une quantité élevée calcite, contrairement aux échantillons N°2 et N°4 qui révèlent un taux élevé de quartz.

L`ettringite a été détectée pour chaque échantillon au environ les 10° de la raie principale 2θ, on peut constater que le pic correspondant a l`ettringite cristallisée dans le diffractogramme de l`échantillon N°2 est plus important par rapport au autre, cela veut dire que la quantité d`ettringite dans l`échantillon N°2 et la plus élevée.

IV.4.3. Analyse thermique différentielle et thermogravimétrique

L`appareil utilisé est un STA 409C, il se compose d`une enceinte étanche qui permet le contrôle de l`atmosphère de l`échantillon, d`un four permettant de gérer la température pouvant atteindre les 1700°C, d`un module de pesée (microbalance), d`un thermocouple pour mesurer la température et d`un ordinateur qui contrôle et enregistre l`ensemble des données.
Il est muni de deux cannes d`analyse permettant d`obtenir simultanément les signaux ATD-ATG, la plage de température utilisée est comprise entre l`ambiante et 1400°C avec une vitesse d`environ 10°C/min.

Ci-dessous, les figures représentants les thermogrammes qui illustrent le type de résultat obtenu sur nos quatre échantillons de béton.

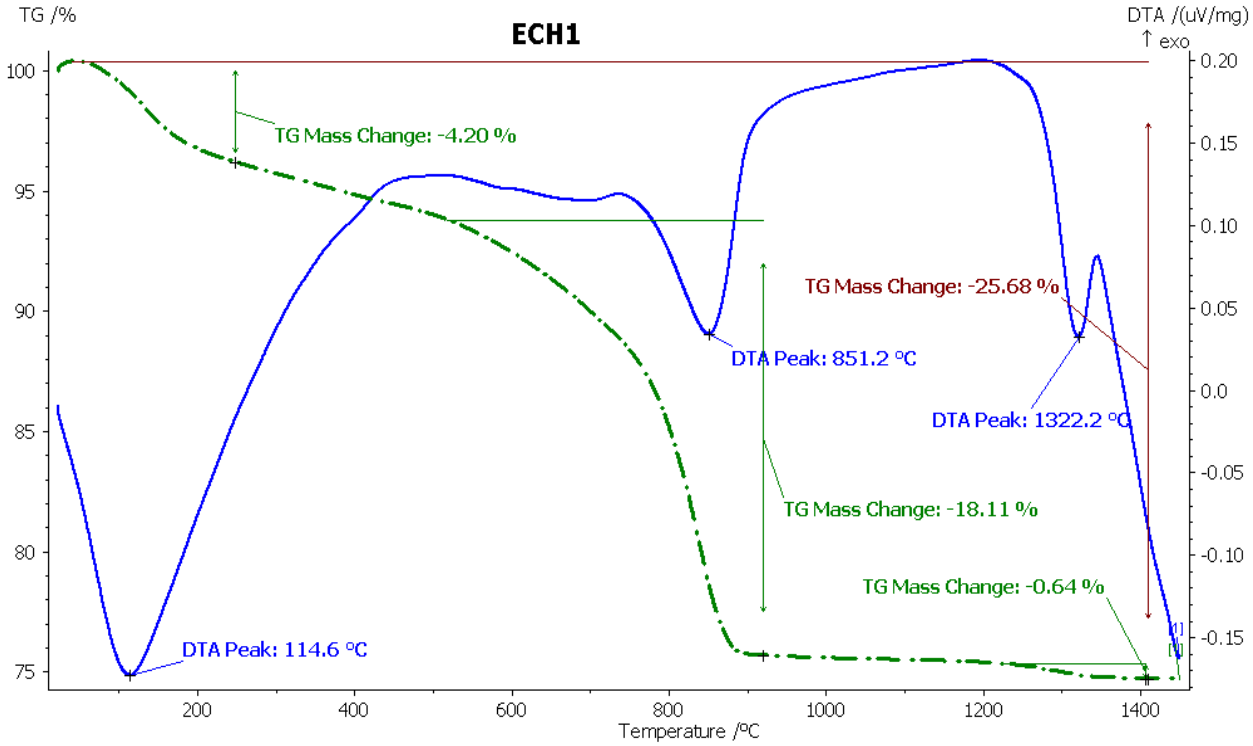


Figure IV.5. Thermogramme de l`échantillon N°1

La figure IV.5 les courbes des signales ATD-TG simultanément, sur laquelle on remarque trois importants pics endothermiques.

Le premier pic qui coïncide avec une température de 114.6°C indique principalement l`échappement de l`eau libre ainsi que l`eau constituant de certains hydrates notamment l`ettrigite. Alors, une dégradation de l'ettringite et des C-S-H est associée à ce pic car l'eau chimiquement liée commence à s'évaporer du béton dans cette gamme de température [Z.A.Kameche, 2009].

Un deuxieme pic endothermique important apparait avec une température maximale de 851,2°C. Il est bien définit dans la littérature que dans l'intervalle des températures entre 700˚C et 900˚C les calcaires se décomposent donc ce pic indique la décomposition des carbonates de calcium en libérant de la chaux et du CO_2 selon la réaction :

$$CaCO_3 \longrightarrow CaO + CO_2$$

On remarque que le pic indiquant la décomposition du calcaire, dite aussi ; calcite, est grand de taille (surface de pic importante) et on observe une grande perte de masse (dans les environ de 15%) ceci traduit qu'il y a une quantité importante de calcaire

dans notre béton testé, car il est à base des granulats calcaires et non siliceux [Z.A.Kameche, 2009 ; Hanaa FARES, 2009].

Le dernier pic avoisinant les 1322°C correspond à la détérioration complète de notre échantillon (Fonte du béton) [M. ANTAO, 2002].

A l`aide de cette analyse, on peut constater que dans cette échantillon l`ettringite est présente mais en faible quantité, on peut supposer aussi que les granulats utilises pour ce béton sont des granulats calcaires.

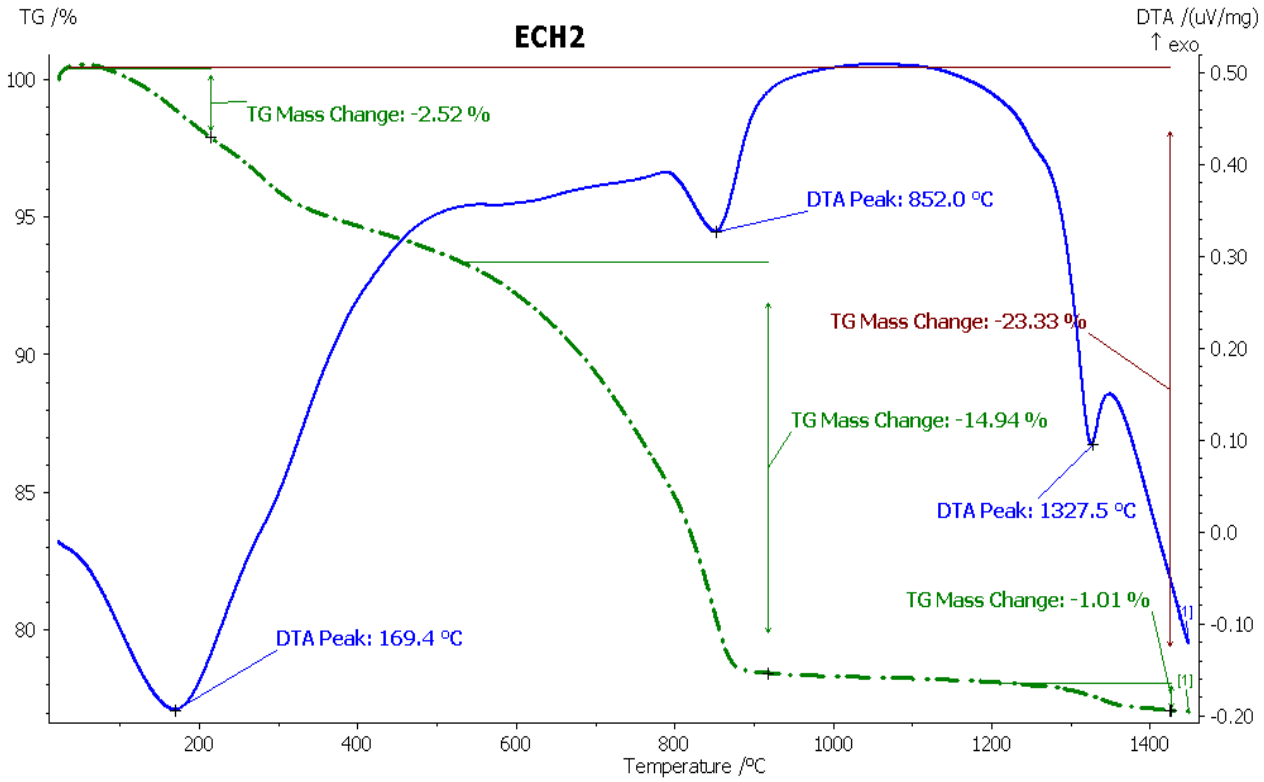


Figure IV.6. Thermogramme de l`échantillon N°2

On observe aussi trois pics endothermique dans la courbe ATD de l`échantillon N°2. Ces pics de flux thermiques sont essentiellement liés aux températures de changement de phase des différents hydrates de la pâte de ciment.

Les études effectuées sur l`ettringite ont montrées que les pics correspondant a celle-ci sont dans les environ de 160°C [S.J Barnett, 2002 ; D.E.Macphee, 2002 ; E.E. Lachowski, 2002] et c`est le cas dans notre premier pic qui coïncide avec une température de 169,4°C, donc il pourrait s'agir de la décomposition de l`ettringite, et comme la surface du pic est importante, ceci montre que l`ettringite est présente en grande quantité.

On remarque que le deuxième pic à 852°C indiquant la décomposition de la calcite est petit de taille, donc on peut supposer que la quantité de calcaire est faible dans notre béton et par conséquence ce dernier a été mélangé en utilisant des granulats siliceux.

Le troisième pic est présent aussi celui attribué a la destruction et fonte de notre échantillon a une température de 1327,5°C.

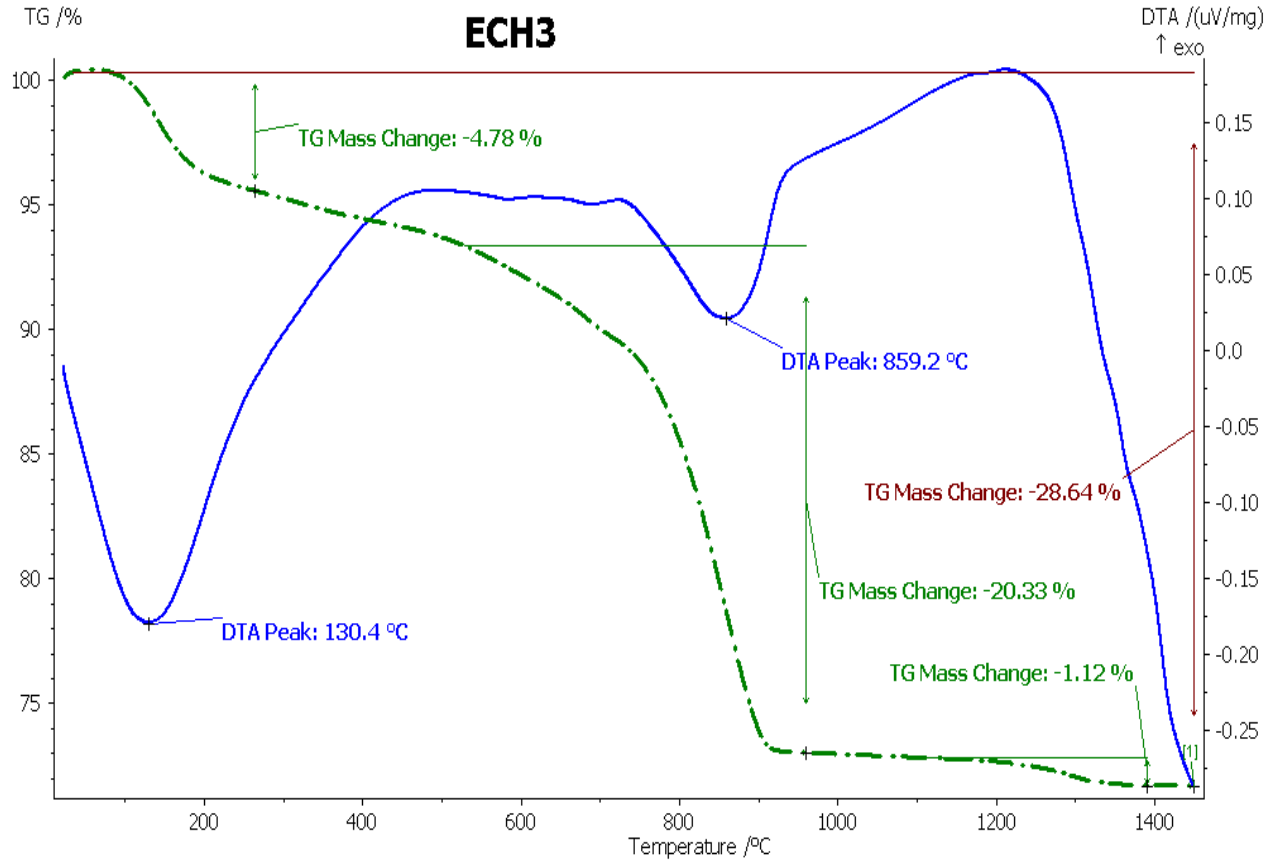


Figure IV.7. Thermogramme de l`échantillon N°3

On remarque la figure IV.7 celle du thermogramme de l`échantillon N°3 deux important pic seulement, celui attribué au départ de l'eau (absorbé) de constitution de certains hydrates : les C-S-H et l'ettringite a 130.4°C et le deuxième a 859.2°C indiquant la décomposition des granulats et des fillers calcaires en chaux vive et une libération de CO_2.

Le pic correspondant a la dégradation total de l`échantillon n`est pas visible, cela ne veut pas dire qu`i n ya pas eu fonte de du béton mais on peut supposer qu`il ya eu interférence entre les changements de phases de différents hydrates.

Cet échantillon ne montre pas de grande concentration d`ettringite  ni de quartz cela donne un faible pourcentage a notre pathologie mais  ne l`exclut pas.

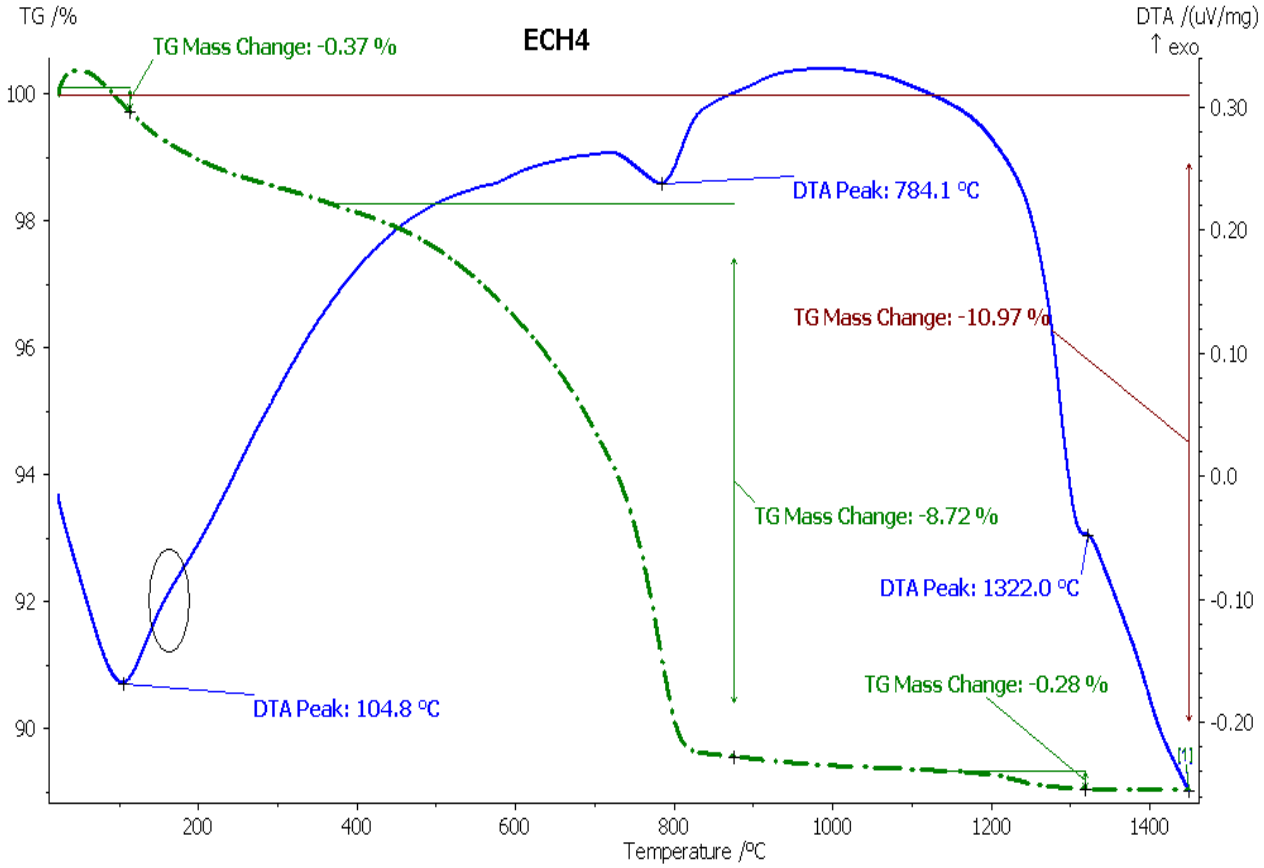


Figure IV.8. Thermogramme de l`échantillon N°4

Dans cette courbe d`ATD du dernier échantillon, le premier pic à 104.8 °C attribué a la l'échappement de l'eau libre ainsi que l'eau constituant de certains hydrates, est suivi d`un tout petit pic presque invisible coïncidant a une température avoisinante des 200°c, qui indique la transformation des monocarboaluminates de calcium hydraté.

Le pic attribué a la décomposition des carbonates de calcium qui coïncide à la température de 784.1°C est petit par rapport au pics observés précédemment, preuve que le béton d`ou provient notre échantillon est a base d`agrégats siliceux.

Le dernier pic de la fonte de l`échantillon est visible a une température de 1322°C.

Cet échantillon présente des pics de flux thermique presque similaire a l`échantillon N°2, on peut donc supposer que les deux ouvrages d`ou proviennent nos deux échantillons sont peut être atteins de la pathologie en question.

IV.5. Conclusion

Les trois différentes analyses nous ont aidées dans notre présente étude de la DEF, car l`une complétée l`autre, leurs interprétation nous a permise de récolter assez de d`informations qui nous ont conduit a des suppositions cohérentes.

L`analyse chimique élémentaire effectuée par fluorescence X sur nos quatre échantillons nous a montrée que les échantillons N°1 et N°3 ont une teneur élevée en calcite cela prouve que les bétons des deux ouvrages 1 et 3 sont a base de granulats calcaires, contrairement au reste des échantillons (2 et 4) qui montre une forte teneur en silice et un taux élevé en alcalins, deux facteurs influençant la formation d`ettringite différée.

La diffraction des rayons X n`a fait que confirmer notre constatation précédente pour la forte teneur en quartz pour les échantillons N°2 et N°4, ainsi qu`une nouvelle observation celle de la présence de l`ettringite dans nos quatre échantillons, et celle de l`échantillon N°2 est plus au moins élevée par rapport au autre.

L`analyse thermique différentielle et l`analyse thermogravimétrique complètent notre étude et renforce nos observation du faite que l`ettringite est présente dans les quatre échantillons, mais est-ce une ettringite de formation primaire non nuisible au béton ou c`est une formation d`ettringite différée ?

Pour ce qui est de la teneur élevée des alcalins (>1%), de la quantité importante de la silice (deux facteurs influençant la formation d`ettringite différée) dans les structures N°2 et N°4, on prend aussi en considération que l`ouvrage N°2 est un pont donc réalisé avec du béton préfabriqué, le N°4 est le grand monument du martyr dont la mise en œuvre été un coulage sur place du béton, tout les deux ont subis un traitement thermique. L`ensemble nous laisse supposer que ces deux Ouvrages sont peut être atteint de cette pathologie.

La Courbe d`ATD du deuxième échantillon qui provient du pont de Ain Nadja indique que la quantité d`ettringite est plus élevée, ceci est confirmé par la DRX. Si on compare aussi l`état de dégradation visuel des quatre ouvrages, ce pont en question présente plus de fissurations par rapport aux autres, donc on ne peut que lui diagnostiquer la pathologie de la formation d`ettringite différée.

CHAPITRE V

Moyens de prévention et de réparation

V.1.Introduction.....83

V.2.Recommandation pour la prévention des désordres lies a la DEF.....83

V.3. Réparation des ouvrages.....90

V.3.1. Injection des fissures.....90

V.3.2. Application d`une Peinture.....90

V.3.3. Mise en œuvre de revêtements d`étanchéité.....90

V.3.4. Mise en œuvre d`un renfort a base d`armatures passives et actives.....90

V.3.5. Libération des contraintes par sciage des structures.....91

V.3.6. Démolition et reconstruction des ouvrages.....91

V.4. Conclusion.....91

V.1. Introduction

Dans ce cinquième et dernier chapitre, nous avons fait une recherche bibliographique dans le but de récolté le plus de renseignements possible pour faire valoir des recommandations pour la prévention des désordres dus a la DEF, trouver des moyens de réparation d`ouvrage déjà atteins par cette pathologie, et peut être même des méthodes de guérison contre cette maladie.

V.2. Recommandations pour la prévention des désordres liés a la DEF

De nombreuses recherches, aussi bien au sein du réseau des laboratoires de l'équipement que dans les centres de recherches de l'industrie cimentière et l'industrie du béton préfabriqué, ont permis de mettre au point et de valider des principes de prévention à mettre en œuvre.

Un groupe de travail piloté par le LCPC a rédigé des recommandations pour se prémunir contre le développement de réactions sulfatiques internes (RSI) et limiter le risque d'apparition des désordres induits par ces réactions. Elles font l'objet d'un guide technique publié en août 2007 intitulé: « Recommandations pour la prévention des désordres dus à la réaction sulfatique interne ».

Ces recommandations précisent des dispositions constructives à mettre en œuvre pour la conception et la réalisation de l'ouvrage et des précautions à appliquer pour la mise en œuvre et la formulation du béton. Elles sont complémentaires des spécifications de la norme NF EN 206-1.

Elles prennent en compte:
– la catégorie d'ouvrages ;
– les actions environnementales auxquelles seront soumises les parties d'ouvrages concernées pendant la durée d'utilisation de la structure;
– les conditions thermiques du béton lors de sa mise en œuvre et au cours de son durcissement.

Les précautions à mettre en œuvre sont fonction d'un niveau de prévention défini pour chaque partie d'ouvrage potentiellement « critique ». Sont concernées par ces recommandations uniquement les parties d'ouvrages en béton de dimensions importantes en contact avec l'eau ou soumises à une ambiance humide. Il s'agit de pièces massives ou « critiques » pour lesquelles la chaleur dégagée lors de l'hydratation du ciment (la prise et le durcissement du béton génèrent un dégagement de chaleur dû à l'exothermie des réactions d'hydratation) est peu évacuée vers

l'extérieur, ce qui conduit à une élévation importante de la température au coeur du béton.

Le principe de la démarche préventive consiste à identifier les parties d'ouvrages susceptibles d'être soumises au phénomène de RSI, puis à définir un niveau de prévention nécessaire en fonction de la catégorie de l'ouvrage (catégories I à III du tableau. V.1, traduisant le niveau de risque que le maître d'ouvrage est prêt à accepter) ou de la partie d'ouvrage et des classes d'exposition spécifiques à la RSI (tableau V.2), (intégrant l'importance des paramètres eau et humidité) traduisant l'environnement dans lequel se trouve le béton. À chaque niveau de prévention (As, Bs, Cs, Ds) correspond un niveau de précaution à appliquer.

Catégorie d'ouvrages	***Niveau de conséquences d'apparition des désordres***	***Exemples d'ouvrage ou de partie d'ouvrage***
I	Faibles ou acceptables	* Ouvrage en béton de classe de résistance inférieure à C 16/20 * Éléments non porteurs de bâtiment
II	Peu tolérables	* Éléments porteurs de la plupart des bâtiments et les ouvrages de Génie Civil
III	Inacceptables ou quasi inacceptables	* Bâtiments réacteurs de centrales nucléaires * Barrages, tunnels * Ponts et viaducs exceptionnels

Tableau V.1. Catégorie d`ouvrages

Classe d'exposition	Description de l'environnement	Exemples informatifs
XH1	Sec ou humidité modérée	* Partie d'ouvrage en béton située à l'intérieur de bâtiments où le taux d'humidité de l'air ambiant est faible ou moyen * Partie d'ouvrage en béton située à l'extérieur et abritée de la pluie
XH2	· Alternance d'humidité et de séchage · Humidité élevée	· Partie d'ouvrage en béton située à l'intérieur de bâtiments où le taux d'humidité de l'air ambiant est élevé · Partie d'ouvrage en béton non protégée par un revêtement et soumis aux intempéries sans stagnation à la surface
XH3	· En contact durable avec l'eau · Immersion permanente · Stagnation d'eau à la surface · Zone de marnage	· Partie d'ouvrage en béton submergée en permanence dans l'eau · Partie d'ouvrage en béton régulièrement exposée à des projections d'eau

Tableau V.2. Classes d`exposition de la partie d`ouvrage vis-à-vis de la RSI

Il convient alors de mettre en œuvre pour chaque partie d'ouvrage concernée les précautions adaptées à chaque niveau de prévention (tableau V.3, obtenu par croisement des classes d'exposition et des catégories d'ouvrages).

Catégorie d'ouvrage	Classe d'exposition		
	XH1	XH2	XH3
I	As	As	As
II	As	Bs	Cs
III	As	Cs	Ds

Tableau V.3. Choix du niveau de prévention

Les précautions à appliquer sont fonction de chaque niveau de prévention par ordre croissant d'exigences de As à Ds. Elles visent essentiellement à limiter la température maximale susceptible d'être atteinte au cœur de chaque pièce critique.

À titre d'exemples :

- Les précautions à appliquer pour le cas le plus courant, soit le niveau de prévention As, est la suivante : la température Tmax susceptible d'être atteinte au sein de l'ouvrage doit rester inférieure à 85 °C;

- Pour le niveau de prévention Bs, l'une des deux précautions suivantes doit être mise en œuvre:
    - La température Tmax doit rester inférieure à 75 °C;
    - Si Tmax ne peut rester inférieure à 75 °C, elle doit rester inférieure à 85 °C et une des conditions suivantes doit être respectée;
    - Maîtrise du traitement thermique (durée du maintien de la température au-delà de 75 °C limitée) ;
    - Utilisation d'un ciment adapté;
    - vérification de la durabilité du béton vis-à-vis de la RSI à l'aide de l'essai de performance (LPC n° 59).

Niveau de prévention	Température maximale du béton T_{max}	Température limite du béton T_{limite}	Conditions à respecter si température comprise entre T_{max} et T_{limite}
As	85 °C	/	/
Bs	75 °C	85 °C	- Maîtrise du traitement thermique ou - ciment adapté ou - essai de performance
Cs	70 °C	80 °C	- Maîtrise du traitement thermique ou - ciment adapté ou - essai de performance
Ds	65 °C	75 °C	- Ciment adapté - Validation de la formulation par un laboratoire indépendant expert en RSI

Tableau V.4. Récapitulatif des précautions a appliquer vis-à-vis de la RSI

Le guide propose des dispositions pour limiter les risques potentiels de réaction sulfatique interne.

- Au niveau de la conception et du dimensionnement des ouvrages, en évitant les zones de stagnation d'eau, en protégeant le béton par une étanchéité, en privilégiant les pièces creuses.

- Au niveau de la formulation: il est préférable de choisir des ciments à faible chaleur d'hydratation notés LH (cf. amendement A1 à la norme NF EN 197-1).

A priori les 5 types de ciments courants (CEM I, CEM II, CEM III, CEM IV et CEM V) sont utilisables. Une partie du CEM I peut aussi être substituée par des additions minérales (dans la limite permise par la norme NF EN 206-1) afin de diminuer l'exothermie de béton.

Un compromis peut s'avérer nécessaire sur le choix du ciment adapté par exemple dans le cas de pièces critiques soumises à un gel sévère associé à des sels de déverglaçage et qui seraient susceptibles d'être aussi soumises à un risque de réaction sulfatique interne. En effet les recommandations relatives au gel imposent des dosages élevés en ciment de type CEM I, solution pas favorable pour limiter la température du béton au jeune âge.

La détermination du ciment adapté doit donc faire l'objet très souvent d'une analyse multicritère privilégiant en priorité la durabilité de l'ensemble de l'ouvrage, en

respectant les spécifications liées aux classes d'exposition, tout en prenant en compte de manière pertinente les exigences de mise en œuvre.

- Lors de la fabrication (refroidissement des granulats, eau de gâchage froide…) et du transport du béton (réduction du temps de transport et d'attente des toupies).

- Au cours de la mise en œuvre: il convient en particulier d'éviter le coulage des ouvrages en période de fortes chaleurs ou de mettre en œuvre tous les moyens nécessaires pour réduire la température du béton (par exemple en incorporant des serpentins dans le béton dans lesquels on fait circuler de l'eau fraîche) et/ou de privilégier des coffrages non isolants.

Ces dispositions doivent permettre:

- de limiter la température atteinte au sein du béton;
- d'éviter les contacts prolongés du béton avec l'eau.

Le LCPC a développé un essai de performance accéléré sur béton (méthode d'essai des LPC n° 66: réactivité d'une formule de béton vis-à-vis d'une réaction sulfatique interne) permettant d'évaluer la durabilité des couples « Formule de béton et échauffement du béton » vis-à-vis de la formation d'ettringite différée suivie d'expansion, qui soit représentatif des phénomènes observés dans des cas réels et adaptés aux conditions d'exécution, tels que le cycle de traitement thermique appliqué au béton lors de l'étuvage en usine de préfabrication et l'échauffement d'une pièce massive, de taille critique, coulée en place sur chantier.

Cet essai d'une durée de 12 à 15 mois, consiste à caractériser le risque de gonflement d'un béton vis-à-vis de la RSI. Il permet de valider une formulation de béton en déterminant sa réactivité potentielle à la formation différée d'ettringite.

Le guide LCPC rappelle (annexe III) les principes de l'exothermie des réactions d'hydratation et l'incidence du dosage en liant et de sa nature. Il propose aussi (annexe IV) une méthode de calcul simplifiée permettant d'estimer la température atteinte au cœur du béton.

L'élévation de température au sein d'une partie d'ouvrage en béton est fonction:

- de l'exothermie du béton;
- de la géométrie de la partie d'ouvrage;
- de la température initiale du béton lors de la mise en œuvre dans le coffrage;
- des déperditions thermiques liées en particulier au type de coffrage.

Ce calcul permet d'évaluer si la partie d'ouvrage doit être considérée comme une pièce critique vis-à-vis des risques de RSI. Il comprend une succession d'étapes :

- le dégagement de chaleur induit par le ciment à partir de données propres en particulier à son dosage et sa chaleur d'hydratation;
- la présence éventuelle d'additions minérales ;
- les déperditions thermiques.

Niveau de prévention	Ciment adapté
Bs	• Ciment conforme à la norme NF P 15-319 (ES) (1) • CEM II/B-V, CEM II/B-S, CEM II/B-C, CEM II/B-M (S-V), CEM III/A, CEM V (2) • CEM I en combinaison avec cendres volantes, laitiers de haut-fourneau (3) Proportion d'additions supérieure à 20 % (4)
Cs	• Ciment conforme à la norme NF P 15-319 (ES) (1) • CEM II/B-V, CEM II/B-S, CEM II/IB-C, CEM II/B-M (S-V), CEM III/A, CEM V (2) • CEM I en combinaison avec cendres volantes ou laitiers de haut-fourneau (3) Proportion d'additions supérieure à 20 % (4)
Ds	Ciment conforme à la norme NF P 15-319 (ES) (1)

Tableau V.5. Recommandation sur le choix des ciments vis-a-vis de la RSI, selon le niveau de précaution

1. Dans le cas CEM I et CEM II/A. Teneur en alcalins équivalents actifs du béton limitée à 3 kg/m3.
2. Ciment avec teneur en So3 inférieure à 3 % et dont le C3A du clinker est inférieur à 8 %.
3. Le CEM I doit respecter C3A (rapporté au ciment) inférieure à 8 % et SO3 inférieure à 3 %.
4. La proportion d' addition doit respecter les spécifications de la norme NF EN 206-1.

V.3.Réparation des ouvrages

Actuellement Il n'existe pas de méthodologie de traitement qui soit suffisamment efficace pour réparer durablement les ouvrages atteints de la formation d`ettringite différée, voire même pour arrêter l'évolution des désordres.

Le calcul des structures dégradées permet de déterminer la résistance résiduelle de l'ouvrage et de prévoir l'effet des réparations envisagées.

Les interventions possibles sur l'ouvrage malade n'ont pas toutes la même efficacité :

V.3.1. Injection des fissures

Les réparations basées sur l'injection des fissures à l'aide de résines époxydes se sont soldées par des échecs suite à la réouverture des fissures existantes ou à l'ouverture de fissure nouvelles.

V.3.2. Application d'une peinture

Le revêtement, de faible épaisseur (200 à 300 microns), a une efficacité quasiment nulle dans la mesure où le système est perméable à la vapeur d'eau et relativement perméable à l'eau.

V.3.3. Mise en œuvre de revêtements d'étanchéité

La mise en œuvre d'un revêtement étanche peut apporter un résultat positif, permettant de prolonger la vie des ouvrages, à condition de faire appel à des systèmes suffisamment étanches, mis en œuvre dans des conditions satisfaisantes et susceptibles de suivre les gonflements successifs (élasticité du revêtement).

V.3.4. Mise en œuvre d'un renfort à base d'armatures passives ou actives

Le confinement de la réaction de gonflement du béton à l'aide d'armatures passives ou actives a une action immédiate sur l'évolution des dommages mais l'efficacité à long terme d'un tel système dépend de l'évolution postérieure de la réaction.

V.3.5. Libération des contraintes par sciage des structures

Le comportement après gonflement pouvant empirer du fait du blocage de la structure, il peut être envisagé le sciage de certains éléments afin de libérer les contraintes nuisibles à cette dernière. Cette solution ne s'applique que dans des cas très particuliers et doit être reconduite au fur et à mesure de la poursuite de cette pathologie.

V.3.6. Démolition et reconstruction des ouvrages

Cette procédure est envisageable dans les cas extrêmes, quand l`ouvrage atteint son stade final de dégradation.

V.4. Conclusion

L`objectif de ce dernier chapitre était de collecter un maximum d`informations sur les moyens de prévention, de réparation et peut être même de guérison des ouvrages atteins de cette pathologie.

Les résultats de notre dernier but qui est la guérison des ouvrages atteins par cette maladie sont incomplets pour le moment, de nombreux essais sont nécessaires et des études plus fondamentales devront être menées pour bien comprendre ce phénomène.

Conclusion générale

Conclusion générale

Au début de notre travail, nous avions fixé des objectifs : faire une large étude bibliographique pour améliorer la compréhension du phénomène de la formation d`ettrigite différée, établir des analyses physico-chimiques sur des échantillons de béton provenant d`ouvrage ayant plus de 20 ans d`âge et qui présentent des signes de dégradations visuels relatifs a cette pathologie dans le but de l`identifier, et chercher des moyens de prévention contre celle-ci.

La littérature scientifique est riche en publications et en résultats expérimentaux, surtout sur des échantillons de ciment et mortier, mais on a trouvé que peu de résultats sur le béton lui-même. Alors que le béton est le plus important dans cette présente étude, mais cela ne nous a pas empêché de satisfaire notre premier objectif qui est de donner une meilleure définition de la pathologie en question.

Notre deuxième objectif, celui de nous initier à la recherche, a été réalisé avec succès, car nous avons eu le privilège de faire trois expériences sur nos échantillons de béton, celle de la fluorescence X, la DRX et l`ATD-TG, et les résultats de ses analyses physico-chimique nous ont permis de supposer qu`au moins un de nos quatre ouvrages étudiés est atteint de la DEF.

Une des analyses que nous espérions faire, dont les procédures ont été lancé, et qui malheureusement n`a pas abouti, faute de temps, est l`observation de nos échantillons avec le microscope électronique a balayage (MEB), cette dernière nous aurait été d`une grande utilité pour confirmer nos suppositions, car elle aurait permis de vérifier la présence de notre ettringite dans nos échantillons étudiés, mais rien ne nous empêche de poursuivre cette idée ultérieurement.

Enfin, nous avions atteint notre dernier objectif qui était de trouver a travers l`étude bibliographique des moyens pour prévenir la DEF, on a trouvé aussi d`autre moyens pour réparer les ouvrages déjà malade, mais pas pour ralentir, voire stopper cette pathologie et en guérir. Ce dernier point devrait être prit sérieusement en considération par l`ensemble des chercheurs passionnés par cette pathologie, ou peut être que ces études sont déjà en cours, chose qui est fort probable.

Références Bibliographiques

Références bibliographiques

BARBARULO R. (2002) Comportement des Matériaux Cimentaires: actions des sulfates et de la température. Thèse de doctorat, Ecole Normale Supérieure de Cachan - Université de Laval.

BRUNETAUD X. (2005), "Etude de l'influence de différents paramètres et de leurs interactions sur la cinétique et l'amplitude de la réaction sulfatique interne au béton", Thèse de doctorat, Ecole Centrale des Arts et Manufactures « Ecole Centrale Paris », France.

BRUNETAUD X., LINDER R., DIVET L., DURAGRIN D., DAMIDOT D. (2006) Effect of curing conditions and concrete mix design on the expansion generated by delayed ettringite formation. Materials and Structures.

BARNETT. M. J, MACPHEE. D. E, LACHOWSKI. E. E, CRAMMOND. N. J. (2002) XRD, EDX and IR analysis of solid solutions between thaumasite and ettringite.

BOGUE, R.H. (1952) La chimie du ciment Portland, Edition Eyrolles, Paris.

BROWN, P.W., BOTHE, Jr. J.V. (1993) The Stability of Ettringite, Advances in Cement Research, vol. 5, n° 18, p. 47-63.

COLLEPARDI M. (1997) A Holistic Approach to concrete Damage Induced by Delayed Ettringite Formation. fith CANMET/ACI international Conference on Superplasticizers and Other Chemical Admixtures in Concrete, Rome,Itali.

COLLEPARDI M. (1999) Damage by Delayed Ettringite Formation, Concrete International.

COLLEPARDI M. (2003) A state of the art review on delayed ettringite attack on concrete, Cement and Concrete Composites.

CHIKOUCHE MOHAMED AZIZ. (2008) Effet des ajouts a base d`argiles gréseuses et vaseuses sur les propriétés des matériaux cimentaires.

DIAMOND S. (1996) Delayed Ettringite Formation - Processes and Problems. Cement and Concrete Composites

.
DIAMOND S. (2000) The relevance of laboratory studies on delayed ettringite formation to DEF in field concretes. Cement and Concrete Research.

DIVET L., RANDRIAMBOLOLONA R. (1998) Delayed Ettringite Formation: The Effect of Temperature and Basicity on the Interaction of Sulfate and C-S-H Phase, Cement and Concrete Research.

DIVET L. (2000) Etat des connaissances sur les causes possibles des réactions sulfatiques internes aux bétons. Bulletin de Liaison des Laboratoires des Ponts et Chaussées.

DIVET L. (2001) Les réactions sulfatiques internes au béton : contribution à l'étude des mécanismes de la formation différée de l'ettringite, Laboratoire Central des Ponts et Chaussées, Ouvrage d'art .

DWECK. J, FERREIRA DA SILVA. P. F, BUCHLER. P. M and CARTLEDGE. K. F. (2002) Study by thermogravimetry ef the evolution of ettringite phase during type II Portland cement hydration.

ESCADEILLAS G., AUBERT J-E., MAXIMILIANO S., WILLIAM P. (2007) Some factors affecting delayed ettringite formation in heat-cured mortars. Cement and Concrete Research.

E. NONNET, N. LEQUEUX, and P. BOCH. (1999) Elastic properties of high alumina cement castables from room temperature to 1600°C. Journal of the European Ceramic Society, Vol. 19 :1575–1583, 1999.
.
FAMY C. (1999) Expansion of Heat-Cured Mortars. Thesis Departement of Materials. London, Royal School of Mines, Imperial College of Sciences, Technology and Medecine.

FAMY C., SCRIVENER K. L., ATKINSON A., BROUGH A. R. (2001) Influence of the storage conditions on the dimensional changes of heat-cured mortars. Cement and Concrete Research.

FAMY C., TAYLOR H.F.W. (2001) Ettringite in hydratation of Portland cement concrete and its occurrence in mature concretes. ACI Materials Journal.

FU Y. (1996) Delayed Ettringite Formation in Portland Cement Products. Thesis Civil Engineering, Ottawa.

FU Y., DING J., BEAUDOIN, J.J. (1997) Expansion of portland cement mortar due to internal sulfate attack. Cement and Concrete Research.

FU, Y., BEAUDOIN J.J. (1996) Mechanisms of Delayed Ettringite Formation in Portland Cement Systems, ACI Materials Journal .

GA. KHOURY. (1992) Compressive strength of concrete at high temperatures : a reassessment. Magazine of concrete Research, no 161 :291–309, 1992.

GHORAB, H.Y. (1999) Review of Ettringite – Monophase Relationships in Portland Cement Systems, Ettringite the Sometimes Host of Destruction, ACI International, SP 177-5, p.65- 79.

G. PLATRET. (2002) Suivi de l'hydratation du ciment et de l'´evolution des phases solides dans les bétons par analyse thermique, caractéristiques microstructurales et propriétés relatives a la durabilité des bétons. méthodes de mesure et d'essai de laboratoire. In Méthode d'essai N°58, Laboratoire Central des Ponts et Chaussées.

GranDuBé. (2007) Grandeurs associées à la durabilité des bétons. Presses de l'école nationale des Ponts et Chaussées (ENPC) Juin 2007.

H. FARES. (2009) Propriétés mécaniques et physico-chimiques des bétons autoplaçants exposés à une température élevée.

JP. PERSY and FX. DELOYE. (1986) Investigations sur un ouvrage en béton incendié.
Bulletin des laboratoires des Ponts et Chaussées, Vol. 145 :108–114, 1986.

KATSIOTI. M, PATSIKAS. N, KATSIOTI. N, MIKEDI. K, CHANIOTAKIS. M. (2010) Delayed ettringite formation (DEF) in mortars of white cement.

KAMECHE. A. Z, KAZI AOUAL. F, SEMCHA. A, BELHADJI. M. (2009) Effets des hautes températures sur le comportement du béton : application au revêtement des tunnels.

LE CHÂTELIER, M.H. (1904) Action du chlorure de calcium et du sulfate de chaux sur les ciments, Extrait de la thèse intitulée Recherches expérimentales sur la constitution des mortiers hydrauliques, p. 151-162.

LE PETIT LAROUSSE, (1999) p. 131.

LCPC (2007) Recommandations pour la prévention des désordres dus à la réaction sulfatique interne. Journée technique du LCPC, Octobre 2007, Paris.

MOORE, A.E., TAYLOR, H.F.W. (1970) Crystal Structure of Ettringite, Acta Crystallographica, vol. B26, p. 386–393.

M. ANTAO, MICHAEL. J. DUANE, ISHMAEL. HASSAN. (2002) DTA, TG, and XRD studies of stormanite and ettringie.

NOUMOWE. A. (1995) Effet des hautes performances sur le béton - cas particulier des bhp. In Thèse de doctorat, INSA Lyon. 1995.

PAVOINE A. (2003) Evaluation du potentiel de réactivité des bétons vis-à-vis de la formation différée de l'ettringite. Thèse de doctorat, Université Pierre et Marie Curie – Paris VI.

PETROV N. (2003) Combined Effect of Different Factors on Concrete Expansion due to DEF, Thèse de doctorat, Université de Sherbrooke, Canada.

PETROV N., TAGNIT-HAMOU A. (2003) Approche holistique de la formation différée de l`ettringite.

PETROV N., TAGNIT-HAMOU A. (2003) Conception d`une méthode pour évaluer le risque d`expansion causée par la formation différée de l`ettringite.

PETROV N., TAGNIT-HAMOU A. (2004) Is microcracking really a precursor to delayed ettringite formation and consequent expansion? ACI Materials Journal.

PAJARES. I, MARTINEZ-RAMIREZ. S, BLONCO-VALERA.M.T.(2003) Evolution of ettringite in presence of carbonate, and silicate ions.

REGOURD, M. (1982) L'hydratation du ciment Portland in « Le béton hydraulique », Presses de l'École Nationale des Ponts et Chaussées, Paris, France.

RILEM (2002) Internal sulphate attack and delayed ettringite formation, Proceedings of the International RILEM TC 186-ISA Workshop, edited by SCRIVENER K. and SKALNY J., RILEM Publications, Villars, Switzerland.

TAGNIT-HAMOU, A. (1989) Influence of Alkalis and Sulfur on Clinker Phase Composition and Microstructure, Ph.D. Thesis in Silicate Chemistry, University of Chemical Engineering, Veszprém, Hungary, 91 p.

TAYLOR H.F.W. (1993) Sulfate Reactions in Concrete – Microstructural and Chemical Aspects,Cement Technology.

TAYLOR H.F.W., FAMY C., SCRIVENER K.L. (2001) Delayed ettringite formation in heatcured Portland cement mortars. Cement and Concrete Research.

UBRIACO. P and CALABRESE. D (2000) Hydration behavior of mixtures of cement and fly ah with high sulphate and chloride content.