



HAL
open science

Contribution à la connaissance de la réaction sulfatique interne

Nordine Leklou

► **To cite this version:**

Nordine Leklou. Contribution à la connaissance de la réaction sulfatique interne. Génie civil. L'UNIVERSITE PAUL-SABATIER TOULOUSE III, 2008. Français. NNT: . tel-01086605

HAL Id: tel-01086605

<https://hal.science/tel-01086605>

Submitted on 24 Nov 2014

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

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



THÈSE

En vue de l'obtention du

DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE

Délivré par *L'UNIVERSITE PAUL-SABATIER TOULOUSE III*
Discipline ou spécialité : *GENIE CIVIL*

Présentée et soutenue par **LEKLOU Nordine**

Le **05 Décembre 2008**

Contribution à la connaissance de la réaction sulfatique interne

JURY

Rapporteurs :	André LECOMTE	Professeur des Universités - IUT de Nancy-Brabois
	Abdelhafid KHELIDJ	Professeur des Universités - IUT de Saint Nazaire
Examineurs :	Alain SELLIER	Professeur des Universités - INSA de Toulouse
	Loïc DIVET	Chef de la division PCM - LCPC
	Gilles ESCADEILLAS	Professeur des Universités – Université Paul Sabatier
	Jean-Emmanuel AUBERT	Maître de Conférences – Université Paul Sabatier

Ecole doctorale : Mécanique, Energétique, Génie civil, Procédés

Unité de recherche : *Laboratoire Matériaux et Durabilité des Constructions – INSA – UPS*
135 Avenue de Ranguel – 31077 TOULOUSE Cedex 4

Directeur(s) de Thèse : *Gilles ESCADEILLAS et Jean-Emmanuel AUBERT*

RESUME

AUTEUR : M. Nordine LEKLOU

TITRE : CONTRIBUTION A LA CONNAISSANCE DE LA REACTION SULFATIQUE INTERNE

DIRECTEURS DE THESE : M. Gilles ESCADEILLAS, Professeur des Universités, Université Paul Sabatier

M. Jean-Emmanuel AUBERT, Maître de Conférences, Université Paul Sabatier

La formation différée de l'ettringite (DEF) est une réaction chimique qui peut être à l'origine de la dégradation des bétons. Le mécanisme de gonflement de cette réaction est complexe et fait intervenir de nombreux paramètres (température, composition du béton, humidité...). Cependant, malgré les études menées sur le sujet depuis une dizaine d'années, de nombreuses questions restent encore sans réponse. L'objectif de notre travail de recherche est d'apporter autant que possible des éléments nouveaux permettant une meilleure connaissance de la réaction sulfatique interne et permettant ainsi de répondre à trois objectifs qui sont « Comprendre », « Prévenir » et « Guérir ». Pour cela, nous avons mis en place toute une série d'essais pour nous permettre d'arriver, par une approche expérimentale spécifique, à satisfaire à ces objectifs.

Pour répondre à l'objectif « Comprendre », une étude Macro-Micro de la DEF a été effectuée. Les résultats ont été exploités macroscopiquement (par mesure des variations de longueurs) et microscopiquement (par observation au MEB sur échantillons ou sur répliques). L'effet des différents paramètres sur le développement de cette pathologie a été étudié. Les résultats ont montré que les teneurs en alcalins et C_3A sont d'une grande importance pour le développement de la DEF alors que le rapport E/C et l'état de préfissuration des matériaux sont importants pour la cinétique de la DEF. Il apparaît aussi qu'un fort rapport E/C, une température d'eau de conservation maintenue à 40-50°C et un renouvellement fréquent de l'eau de conservation entraîne une apparition rapide des gonflements dus à la DEF. La nature du matériau (mortier ou béton) détermine aussi les expansions. L'évolution des principaux indicateurs (pH, ions OH^- , Ca^{2+} , K^+ , Na^+ , conductivité) est bien corrélée aux expansions. Les résultats montrent que le déclenchement de la DEF n'est pas directement lié à la composition minéralogique du ciment, mais plutôt aux conditions physiques et chimiques environnantes (température de cure, teneur en alcalins, etc.). L'auréole de transition, prédominante pour les granulats siliceux, constitue un site favorable au démarrage de la DEF.

Afin de répondre aux objectifs « Prévenir » et « Guérir », des essais originaux permettant de statuer plus rapidement sur un risque de DEF ont été mis en place. Le principe est basé sur un lessivage accéléré des alcalins par application d'un courant électrique faible. Les expériences réalisées sur mortiers montrent une accélération certaine alors que celles sur bétons (de rapport E/C plus faible) sont moins probantes. Enfin, des essais exploratoires de stabilisation de la DEF, par immersion dans des solutions alcalines ou par interruption des échanges avec l'extérieur, ont été réalisés. Dans le premier cas, l'influence de la nature de la solution sur les équilibres chimiques est déterminante. Dans le second cas, l'isolement du matériau évite ou arrête la DEF.

Mots clés : Formation d'Ettringite Différée (DEF) ; Béton ; Mortiers ; Pathologie ; Accélérés ; Comprendre ; Prévenir ; Cinétiques ; Expansions ; Alcalins.

ABSTRACT

AUTHOR : M. Nordine LEKLOU

TITLE : CONTRIBUTION TO THE KNOWLEDGE OF INTERNAL SULFATE REACTION

DIRECTORS OF THESIS : M. Gilles ESCADEILLAS, Professeur des Universités,
Université Paul Sabatier

M. Jean-Emmanuel AUBERT, Maître de Conférences,
Université Paul Sabatier

The delayed formation of ettringite (DEF) is a chemical reaction that can cause the deterioration of concrete. The swelling mechanism of this reaction is complex and involves many parameters (temperature, composition of concrete, humidity ...). However, despite the studies on the subject over the past decade, many questions remain unanswered. The aim of our research is to provide as much as possible new elements to a better understanding of the internal sulfate attack and thus meet three objectives are "Understanding", "Prevention" and "Healing". For that, we developed a series of tests to enable us to achieve a specific experimental approach to meet these objectives.

To meet the goal "Understanding", a Macro-Micro study of DEF was done. The results have been exploited macroscopically (by measuring changes in length) and microscopic (SEM observations on direct samples or replicas). The effect of different parameters on the development of this pathology has been studied. The results showed that the levels of alkalis and C_3A are of great importance for the development of DEF while the E/C ratio and the pre-microcracking of the materials are important for the kinetics of DEF. It also appears that a high E/C ratio, a temperature of water conservation maintained at 40-50°C and frequently renewed water conservation causes rapid swelling due to DEF. The nature of the material (mortar or concrete) also determines the expansions. The evolution of the main indicators (pH, OH^- , Ca^{2+} , K^+ , Na^+ , conductivity) is well correlated with expansions. The results show that the start of the DEF is not directly related to the mineralogical composition of cement, but rather to physical and chemical environment (temperature cure, alkali content, etc.). The interfacial transition zone to predominantly siliceous aggregates, is a favorable site to start the DEF.

To meet the "Prevention" and "Healing", original tests have been developed to rule soon on a risk of DEF. The principle is based on the acceleration of alkalis leaching by applying a low electrical current. The experiments carried out on mortars show some acceleration, while those on concrete (from E/C lower) are less conclusive. Finally, exploratory tests of stabilizing the DEF, by immersion in alkaline solutions or interruption of exchanges with the outside, have been made. In the first case, the influence of the nature of the solution on the chemical balance is crucial. In the second case, insulating material prevents or stops the DEF.

KEYWORDS: Delayed ettringite formation (DEF); Concrete; Mortar; Pathology; Accelerated testing; Understanding; Preventing; Kinetics; Expansions; Alkaline.

REMERCIEMENTS

Ce travail a été réalisé durant 3 ans au sein du Laboratoire Matériaux et Durabilité des Constructions (LMDC) de l'Institut National des Sciences Appliquées (INSA) et de l'Université Paul Sabatier (UPS) de Toulouse. Pendant ces années j'ai pu côtoyer de nombreuses personnes qui ont pu contribuer de près ou de loin à mes travaux. Je vais donc les remercier à travers ces quelques lignes.

Je remercie sincèrement mon directeur de thèse, le professeur Gilles ESCADEILLAS Directeur du Laboratoire Matériaux et Durabilité des Constructions. Je le remercie pour son approche de chercheur, pour sa passion pour le sujet ainsi que pour sa patience, dont il a vraiment eu besoin avec moi. Ses conseils avisés, sa clairvoyance et sa grande expérience dans le domaine des matériaux du génie civil ont sans aucun doute permis à ce travail d'aboutir. Qu'il trouve ici un témoignage de mon estime.

Je remercie également mon deuxième directeur de thèse, le Maître de Conférence Jean-Emmanuel AUBERT qui a su lui aussi avoir beaucoup de patience avec moi, je le remercie sincèrement pour toute l'aide et le soutien qu'il m'a données tout au long de la thèse et surtout dans la grande partie rédactionnelle. Qu'il trouve ici l'expression de ma plus vive reconnaissance.

Je suis très honoré que Messieurs André LECOMTE et Abdelhafid KHELIDJ aient accepté d'être rapporteur de ce mémoire. Je tiens également à souligner ma reconnaissance à Messieurs Loïc DIVET et Alain SELLIER qui ont bien voulu faire partie de mon jury lors de la soutenance de thèse.

Je remercie tous les Professeurs et Maîtres de conférences que j'ai côtoyé. Je remercie également tous les techniciens qui mon permis de réaliser cette thèse dans de très bonne condition. Bernard ATTARD, Marc BEGUE, René BOUJOU, Laurent BOIX pour la partie électricité, Guillaume LAMBARE pour la partie DRX et enfin Frédéric LECLERC qui est toujours disponible☺. Je remercie vivement, le service chimie avec Maud et Simone non

seulement pour toutes les analyses des ions sulfates et alcalins mais aussi pour m'avoir appris tout leur savoir-faire et leur expérience dans la chimie analytique.

Je remercie aussi les personnels administratifs et les personnels contractuels de la division Transfert avec par ordre croissant Raphaël EDIEUX « le Boss », Frédéric REAU « le Tech », Jean-Claude DEGEILH « Mr MUSCL » et Laurent LARREGAIN « Mr foot », merci pour tous les bons moments (le foot, les séances de musculation, le café de 10H30, etc...). Qu'ils trouvent ici l'expression de ma plus vive reconnaissance.

Je tiens à remercier tous les thésards Sam, Hikmat, Paco, Xiaoxiao, Rashid, Rani, Cuong Nicolas, Wahid, Camille, Abdelkadir, Samir, Hieu, Abdelkader, Harifidy Rackel, Isabelle, Oly Ruijin, VU, Christelle, Fabrice, Pierre-Yves, Franck, Marie, Laurie, Kada (d'ORAN) et Sifaques. Je vous souhaite à tous une bonne continuation.

Un grand merci bien sûr à mes collègues de bureau, Jean-Chills (le Camerounais), Jérôme (l'absent), Etienne (pour un court moment), Guillaume (la réponse à mes questions), Rachida (pour son caractère difficile et inoubliable) et je n'oublie pas le patron du bureau 316, Youcef (le « Blédard »). Merci à vous pour tous les débats et coups de gueule que l'on a eu ensemble.

A travers ces derniers mots je finis (enfin) mes études. Si j'y suis parvenu c'est avec l'aide de mes parents, de mes sœurs (Sophia, Melissa, Sarra) et de mon frère (Samir) qui ont fait de moi ce que je suis. Merci à ma petite maman pour son soutien et ses encouragements. Et enfin, un grand merci à ma tendre épouse (Djouher) que j'embrasse, qui a été à présente à mes cotés durant ma thèse, qui ma soutenue et encouragée. Une pensée également à mon oncle (Rachid « الله يرحمه ») parti trop tôt. Je vous dédie ce travail.

الحمد لله الذي وفقني لهذا

Table des matières

INTRODUCTION GENERALE	3
-----------------------------	---

CHAPITRE I : Revue des connaissances Problématique

I	ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE.....	9
I.1	QUELQUES DEFINITIONS RELATIVES A LA FORMATION D'ETTRINGITE DIFFEREE	10
I.2	PARTICULARITES DES ESSAIS RELATIFS A L'ETUDE DE LA DEF	12
I.3	PRINCIPAUX FACTEURS INFLUENÇANT LA DEF	18
I.4	MECANISMES D'EXPANSION	29
II	PROBLEMATIQUE ET PROGRAMME DE RECHERCHE	36
II.1	BILAN SUR L'ETAT DES CONNAISSANCES	36
II.2	PROBLEMATIQUE ET OBJECTIFS POURSUIVIS DURANT LA THESE	38
II.3	DESCRIPTION DU PLAN DE LA THESE	40

CHAPITRE II : Matériaux - Procédures

I	MATERIAUX.....	43
I.1	CIMENTS.....	43
I.2	GRANULATS	44
I.3	COMPOSITIONS DES MELANGES ETUDIES	44
II	PREPARATION DES EPROUVETTES DE MORTIERS ET BETONS	45
II.1	FABRICATION.....	45
II.2	TRAITEMENT THERMIQUE UTILISE	46
II.3	CONSERVATION DES EPROUVETTES	47
II.4	EXTRACTION ELECTROCHIMIQUE DES ALCALINS	48
III	PROCEDURES EXPERIMENTALES	54
III.1	METHODE DE SUIVI DES EPROUVETTES DE MORTIER ET DE BETON	54
III.2	SUIVI IONIQUE DANS L'EAU DE CONSERVATION	55
III.3	ETUDE AU MICROSCOPE ELECTRONIQUE A BALAYAGE.....	57
III.4	SUIVI MINERALOGIQUE DE PATES DE CIMENT PAR DIFFRACTION DE RAYONS X	61
III.5	ETUDES SUR EPROUVETTES MIXTES	63
IV	REFERENCES DES EPROUVETTES ET PRESENTATION SCHEMATIQUE DU PLAN EXPERIMENTAL	65
V	CONCLUSIONS.....	66

CHAPITRE III : Etude macro-micro de la DEF

I	ETUDE SUR MORTIERS ET BETONS DE DIFFERENTS PARAMETRES	70
I.1	EFFET DE LA NATURE DU LIANT (ESSAIS SUR MORTIER)	70
I.2	EFFET DU RAPPORT E/C (ESSAIS SUR MORTIER).....	76
I.3	EFFET D'UN TRAITEMENT DE PREENDOMMAGEMENT.....	81
I.4	EFFET DES CONDITIONS DE CONSERVATION (ESSAIS SUR MORTIER).....	84
I.5	EFFET DU TYPE DE MATERIAU : COMPARAISON MORTIER/BETON.....	91
II	SUIVI DE LA FORMATION D'ETTRINGITE DIFFEREE AU MEB LORS DE L'EXPANSION	94
II.1	ETUDE SUR MORTIER	94
II.2	ETUDE SUR BETON	97
II.3	DISCUSSION SUR LES OBSERVATIONS FAITES AU MEB AU COURS DE L'EXPANSION.....	99
III	CONCLUSIONS.....	101

CHAPITRE IV : Essais spécifiques pour la compréhension des phénomènes

I	INTRODUCTION	105
II	SUIVI IONIQUE AU COURS DE LA CONSERVATION DES MORTIERS.....	106
II.1	CONTEXTE EXPERIMENTAL.....	106
II.2	SUIVI DES EXPANSIONS	108
II.3	ETUDE DU LESSIVAGE DES ELEMENTS MAJEURS.....	114
II.4	CONCLUSIONS.....	133
III	ETUDE DE PATES DE CIMENT PAR DIFFRACTION DE RAYONS X.....	134
III.1	INTRODUCTION	134
III.2	CONDITIONS EXPERIMENTALES.....	135
III.3	EFFETS DE LA NATURE DU CIMENT (ESSAIS A 80°C).....	136
III.4	EFFET DE LA TEMPERATURE DE TRAITEMENT (60°C ET 80°C)	142
III.5	EFFET DES SULFATES ALCALINS.....	147
III.6	CONCLUSIONS.....	151
IV	ETUDE DES EPROUVETTES MIXTES (PATES MIXTES)	152
IV.1	ETUDE PAR D.R.X DE LA PATE DE CIMENT.....	152
IV.2	ETUDE AU M.E.B COUPLEE AVEC L'EDS.....	153
V	CONCLUSIONS.....	157

CHAPITRE V : Moyens de prévention et de guérison

I	INTRODUCTION	161
II	ESSAIS ACCELERES PAR MIGRATION DES ALCALINS	162
II.1	INTRODUCTION	162
II.2	ESSAIS SUR MORTIER	163
II.3	ESSAIS SUR BETON	167
II.4	CONCLUSION	171
III	ESSAIS DE STABILISATION DES EXPANSIONS DUES A LA DEF	173
III.1	INTRODUCTION	173
III.2	STABILISATION PAR IMMERSION DANS DES SOLUTIONS RICHES EN SODIUM	173
III.3	STABILISATION PAR ISOLEMENT DES EPROUVETTES.....	180
III.4	CONCLUSION	182
IV	CONCLUSION	184
	CONCLUSION GENERALE	188
	PERSPECTIVES	190
	REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	194
	LISTE DES FIGURES	204
	LISTE DES TABLEAUX	210

Introduction Générale

Introduction générale

La formation d'ettringite différée (ou DEF pour « Delayed Ettringite Formation » en anglais) 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.

Cette pathologie « DEF » est rencontrée pour des parties d'ouvrages en béton soumis à un environnement humide, ayant subi au jeune âge un traitement thermique relativement élevé en préfabrication ($> 70^{\circ}\text{C}$) ou ayant atteint des températures équivalentes suite à la seule exothermie des bétons (dans le cas de pièces massives), et utilisant des formulations de bétons « sensibles » (teneurs en sulfates et en aluminates du ciment, et en alcalins du béton) avec des teneurs en ciment élevées.

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-granat (RAG), mais ce constat ne doit aucunement diminuer l'importance de l'étude du ou des mécanismes de l'expansion provoquée par la DEF. Le cas le plus connu est celui de la fissuration de traverses de chemin de fer au Canada et aux Etats-Unis, mais quelques parties d'ouvrages d'art relativement jeunes sont aussi atteintes (piles de pont, chevêtres), notamment en France. Les symptômes observés sont une fissuration multidirectionnelle à maille large (30 à 40 cm).

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.

Dans ce contexte, le but de notre étude est d’apporter autant que possible des éléments nouveaux permettant une meilleure connaissance de la réaction sulfatique interne et permettant ainsi de répondre à nos trois objectifs qui sont « Comprendre », « Prévenir » et « Guérir ». Pour cela, nous avons mis en place toute une série d’essais pour nous permettre d’arriver, par une approche expérimentale spécifique, à satisfaire à ces objectifs.

Cette thèse est présentée et développée en cinq chapitres, en plus de l’introduction et des conclusions et perspectives.

Dans le premier chapitre, intitulé « Revue des connaissances – Problématique », nous ferons une brève revue des notions de base et des théories concernant la formation différée d’ettringite ainsi qu’un recensement des écrits portant sur les principaux paramètres impliqués dans la réaction. Cette première partie permettra également de justifier les besoins en recherche pour cette pathologie, sur les points divisant encore la communauté scientifique, et de préciser les choix expérimentaux retenus pour notre étude en nous basant sur les essais proposés dans la littérature.

Le chapitre 2, intitulé « Matériaux - Procédures », a pour objet la présentation des matériaux utilisés et des différents essais mis en œuvre au cours de ce travail de thèse.

Le chapitre 3, intitulé « Etude macro-micro de la DEF », est basé sur l’influence de l’effet de certains paramètres sur l’expansion des mortiers et bétons qui nous paraissaient essentiels dans le déclenchement de la pathologie (nature du liant, rapport E/C, pré-endommagement des éprouvettes, ...). De plus, afin d’améliorer le niveau de nos interprétations, nous avons

associé de manière systématique les mesures des variations dimensionnelles avec des observations au microscope électronique à balayage en utilisant, entre autres, la technique de la simple réplique développée il y a plusieurs années au laboratoire.

Dans le chapitre 4, intitulé « Essais spécifiques pour la compréhension des phénomènes », nous avons développé des essais plus approfondis toujours dans le but d'apporter une meilleure compréhension à cette pathologie. Ainsi, nous avons étudié le lessivage de mortiers stockés dans de l'eau déminéralisée en poursuivant un programme de recherche initié depuis plus de quatre ans, et donc avant le commencement de cette thèse. Nous avons également suivi l'évolution de la structure minéralogique par diffractométrie de rayons X (DRX) de différentes pâtes de ciment au cours du traitement thermique. Ces études ont porté sur les pâtes elles-mêmes mais aussi plus particulièrement au niveau des interfaces pâte-granulat, où généralement le phénomène de formation d'ettringite différée est localisé. Pour cela, nous avons réutilisé le procédé des éprouvettes mixtes lui aussi développé il y a plusieurs années au laboratoire.

Le chapitre 5, intitulé « Moyens de prévention et de guérison », est consacré à la recherche d'essais visant soit à accélérer l'apparition de la DEF soit à la ralentir.

Tout d'abord, et dans le but de faire de la prévention, nous nous sommes attardé sur la mise au point d'un essai accéléré afin d'obtenir des résultats fiables et rapides. En effet, la formation d'ettringite différée est une pathologie qui se développe très lentement ce qui peut poser des problèmes pour évaluer correctement l'influence de certains produits (ciments, additions, adjuvants,..).

Ensuite, et pour répondre à l'objectif de guérison, il nous a paru intéressant d'agir sur les matériaux dégradés en l'immergeant dans des solutions alcalines afin de ralentir ou, mieux encore, de stopper l'évolution des dégradations.

Ces essais accélérés ou d'immersion en solutions alcalines sont des essais exploratoires qui ont pour but d'ouvrir de nouvelles pistes pour appréhender cette pathologie sous un autre angle, en privilégiant le rôle des alcalins, et ainsi trouver dans l'avenir des solutions préventives et curatives à cette pathologie.

Ce manuscrit s'achèvera traditionnellement par les conclusions et les perspectives de ce travail de thèse. Nous espérons ainsi contribuer à une meilleure connaissance de cette pathologie car il est primordial de mieux connaître cette pathologie car les incidences

économiques (et sociétales) sont déjà très importantes et pourraient s'amplifier ces prochaines années.

CHAPITRE I

Revue des connaissances

Problématique

I	<i>Etude bibliographique</i>	9
I.1	Quelques définitions relatives à la formation d'ettringite différée	10
I.2	Particularités des essais relatifs à l'étude de la DEF	12
I.2.1	Types de matériaux étudiés	12
I.2.2	Variabilité des résultats d'expansion.....	13
I.2.3	Lenteur de l'apparition des expansions et recherche d'essais accélérés.....	15
I.3	Principaux facteurs influençant la DEF	18
I.3.1	Température de cure et durée de maintien.....	18
I.3.2	Exposition à l'eau	21
I.3.3	Caractéristiques du ciment	23
I.3.4	Caractéristiques des granulats	26
I.3.5	Porosité, perméabilité et rapport eau /ciment	27
I.3.6	La microfissuration préexistante	28
I.4	Mécanismes d'expansion	29
I.4.1	Expansion par adsorption d'eau par l'ettringite colloïdale.....	30
I.4.2	Expansion produite par le phénomène de double couche électrique	30
I.4.3	Expansion par l'expansion uniforme de l'ettringite	30
I.4.4	Expansion par croissance cristalline de l'ettringite	31
I.4.5	Mécanisme proposé par Brunetaud [Brunetaud, 2005]	32
II	<i>Problématique et programme de recherche</i>	36
II.1	Bilan sur l'état des connaissances	36
II.2	Problématique et objectifs poursuivis durant la thèse	38
II.3	Description du plan de la thèse	40

L'objectif de ce premier chapitre est de préciser et de présenter la problématique suivie au cours de cette thèse, en se limitant à la description de la seule réaction sulfatique interne.

Pour cela, nous avons réalisé l'étude bibliographique en essayant de séparer les points pour lesquels un consensus existait, et qui ne mériteraient donc pas d'être approfondis, et ceux, au contraire, qui soulevaient encore de nombreuses questions.

Les résultats de cette synthèse bibliographique seront présentés dans la première partie de ce chapitre. Cet état des lieux des connaissances nous permettra, dans un second temps, de présenter la réflexion que nous avons menée en amont et qui nous a permis de cibler certains objectifs que nous tenterons ensuite d'atteindre durant notre travail. Nous concluons ce chapitre par la présentation de notre plan d'étude.

I Etude bibliographique

La réaction sulfatique interne est une pathologie relativement récente par rapport à d'autres telles que la réaction alcali-granulat ou la réaction sulfatique externe. En effet, 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 réels 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 :

- les particularités des essais liés à l'étude de cette pathologie,
- les principaux facteurs liés à son apparition,
- et, enfin, les principales théories visant à expliquer les mécanismes qui se produisent.

Avant de présenter en détail ces différents points, nous donnerons quelques définitions liées à la formation d'ettringite différée afin d'apporter quelques précisions sur les différents termes utilisés et de mieux préciser notre domaine d'étude.

1.1 Quelques définitions relatives à la formation d'ettringite différée

La formation d'ettringite différée peut se produire dans le béton durci de deux manières différentes, la source de sulfate qui va engendrer cette pathologie pouvant être d'origine externe ou interne :

- dans le premier cas, les sulfates sont amenés par le milieu extérieur (sols, eaux usées, eau de mer, ...). Cette pathologie, souvent appelée « DEF by ESA » (Delayed Ettringite Formation by External Sulfate Attack) dans la bibliographie, a très largement été étudiée depuis plusieurs décennies. Ses causes et ses conséquences sont donc, à présent, bien maîtrisées et les maîtres d'ouvrage disposent de moyens efficaces permettant de se protéger contre cette agression ;
- dans le second type de formation différée d'ettringite, il n'y a pas d'apport extérieur de sulfate, les sulfates nécessaires à la formation d'ettringite sont déjà à l'intérieur du béton. L'étude de cette pathologie, dénommée « DEF by ISA » (Delayed Ettringite Formation by Internal Sulfate Attack) dans la bibliographie [COLLEPARDI, 2003], est plus récente que celle sur l'attaque sulfatique externe et de nombreuses recherches sont toujours en cours sur cette pathologie.

L'ensemble des études menées jusqu'à présent a montré que la réaction sulfatique interne pouvait être due :

- à la libération tardive de sulfates piégés dans les grains de clinker lors de l'hydratation du ciment,
- à la présence de sulfates dans les granulats (la plupart du temps sous forme de pyrite),
- mais, surtout, et c'est ce à quoi nous nous intéresserons durant cette thèse, à un échauffement excessif du béton durant sa prise qui empêche l'ettringite initiale de se former normalement. Cette situation peut se produire lors des traitements par étuvage du béton ou au cœur de pièces massives de béton (exothermie naturelle du matériau) ou même par échauffement tardif du béton durci [BARBARULO, 2002].

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.

1.2 Particularités des essais relatifs à l'étude de la DEF

Avant de présenter les données disponibles dans la bibliographie, qui sont issues pour la plupart d'essais expérimentaux, il nous a paru intéressant de nous pencher de plus près sur ces essais. 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.

1.2.1 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.

I.2.2 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 (\emptyset 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 granulats 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 I-1 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).

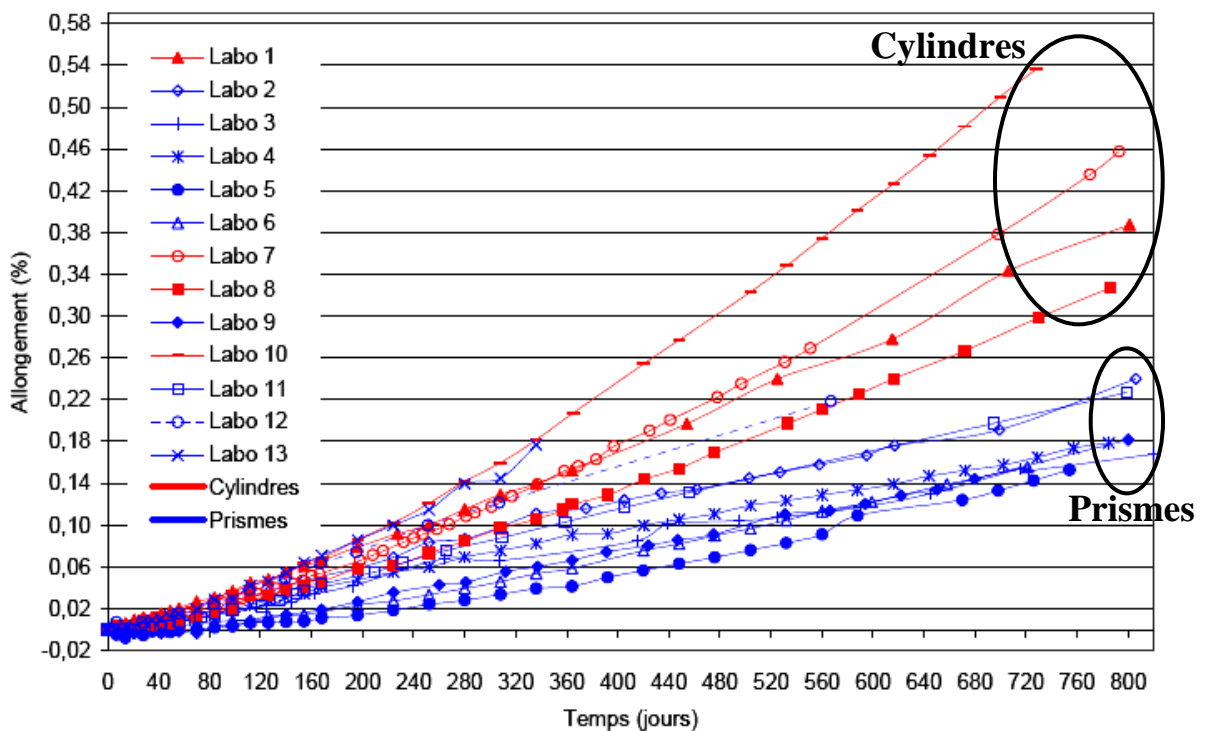


Figure I- 1 : Variations dimensionnelles moyennes mesurées au cours de la campagne n°1 « GranduBé » sur le béton A, échauffement à 80°C pendant 10 heures

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-1, 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'élanement, car les prismes 7cm x 7cm x 28cm ont un élanement 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.

I.2.3 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 I-2), des

expansions significatives qui ne débutent qu'après 3 ans de conservation dans de l'eau à 20°C.

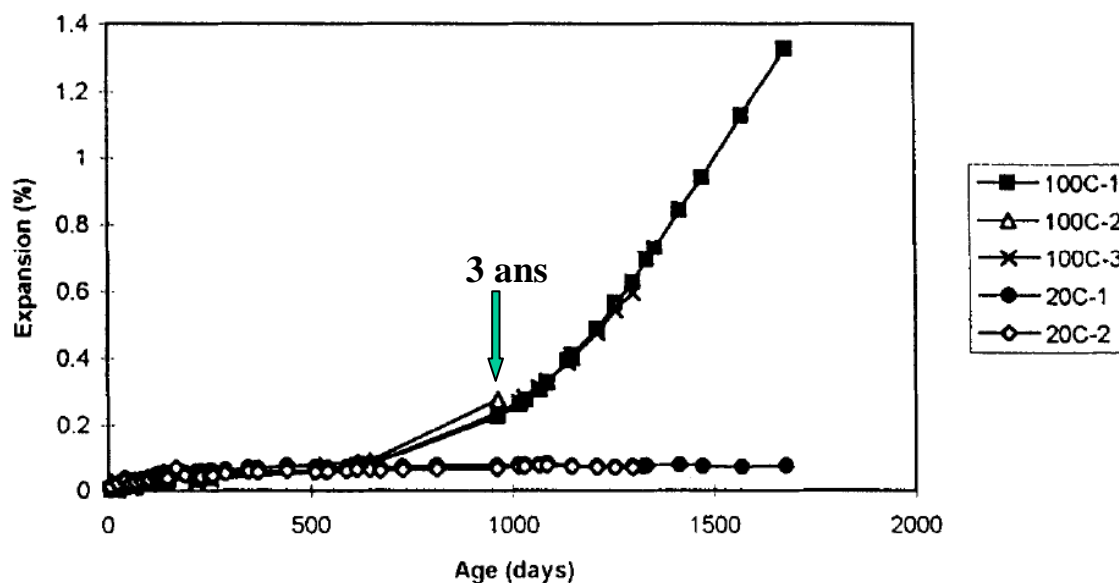


Figure I- 2 : Courbes d'expansion de pâtes de ciment ayant subi une cure de 100°C pendant 3 heures et conservées dans l'eau à 20°C comparées aux courbes d'expansion de pâtes de ciment n'ayant pas subi de cure et directement immergées dans l'eau à 20°C [YANG et al., 1996]

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.

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 :

- le test de Duggan [DUGGAN et al., 1986] : l'accélération de l'essai 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 ;
- l'essai Stark et Bollmann [STARK et BOLLMANN, 1992] : l'essai 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 ;
- l'essai de Fu [FU, 1996] : l'essai 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 $95^{\circ}\text{C} \pm 1,7^{\circ}\text{C}$, 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 $85^{\circ}\text{C} \pm 1,7^{\circ}\text{C}$.

Tous ces essais sont essentiellement basés sur un préendommagement 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 ($\text{Ø}11\text{cm} \times 22\text{cm}$) ou prismatiques ($7\text{cm} \times 7\text{cm} \times 28\text{cm}$) 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 $38^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ et $\text{HR} < 30\%$, et d'une phase d'humidification pendant 7 jours dans de l'eau à $20^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$. Ces deux cycles sont suivis par une phase d'immersion des corps d'épreuves dans de l'eau à $20^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$.

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 préfissuration 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 .

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.

1.3 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'exposition à l'eau,
- les caractéristiques du ciment,
- les caractéristiques des granulats,
- les vides dans le béton (porosité, perméabilité et rapport E/C),
- une 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].

I.3.1 Température de cure et durée de maintien

a) Résultats de recherche

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.

b) 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 prêt 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 (voir section I.3.2.b), 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 T_{max} 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 T_{max} 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 $T_{max} = 85^{\circ}\text{C}$ est autorisée jusqu'à 90°C , à condition que la durée pendant laquelle la température dépasse 85°C soit limitée à 4 heures ;
- 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 I-1 résume les principales règles et recommandations en vigueur à l'heure actuelle.

Tableau I- 1: Recommandations pour la réalisation des traitements thermiques [DIVET, 2000 ; PAVOINE, 2003].

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)
<u>Environnement sec :</u> 30°C, 3 heures <u>Environnement humide :</u> 40°C, 4 heures	< 20	<u>Environnement sec :</u> 80 <u>Environnement humide :</u> 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 SO ₃ ciment < 2% 55, si SO ₃ ciment < 3% 50, si SO ₃ ciment < 4%	Pr EN 13 230-1 (1998)
38°C, 2 heures	< 14	66	Etat d'Iowa, Meritt & Johnson (1962)

I.3.2 Exposition à l'eau

a) Résultats de recherche

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 aux caractéristiques des ciments.

b) 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 I-2 qui présente également, à titre informatif, des exemples de parties d'ouvrage classées dans les milieux ambiants appropriés.

Tableau I- 2: Classes d'exposition de la partie d'ouvrage vis-à-vis de la DEF d'après [LCPC, 2007].

Désignation de la classe d'exposition	Description de l'environnement	Exemples informatifs illustrant le choix des classes d'exposition
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 soumise 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 :	Partie d'ouvrage en béton submergée en permanence dans l'eau

	immersion permanente, stagnation d'eau à la surface, zone de marnage	Eléments de structures marines Un grand nombre de fondations Partie d'ouvrage en béton régulièrement exposée à des projections d'eau
--	--	--

I.3.3 Caractéristiques du ciment

a) Résultats de recherche

Le ciment joue un rôle extrêmement important dans l'attaque sulfatique interne. Parmi les paramètres les plus importants, on peut relever la composition chimique du ciment (teneurs en sulfates, en aluminates et en alcalins), sa finesse et le rôle joué par les additions minérales.

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.

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 ($\text{Na}_2\text{O}_{\text{équi}} = \text{Na}_2\text{O} + 0,658 \text{ K}_2\text{O}$) 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 I-3) pour montrer que l'expansion d'un mortier, due à la formation différée de l'ettringite, dépend fortement de sa teneur en alcalins.

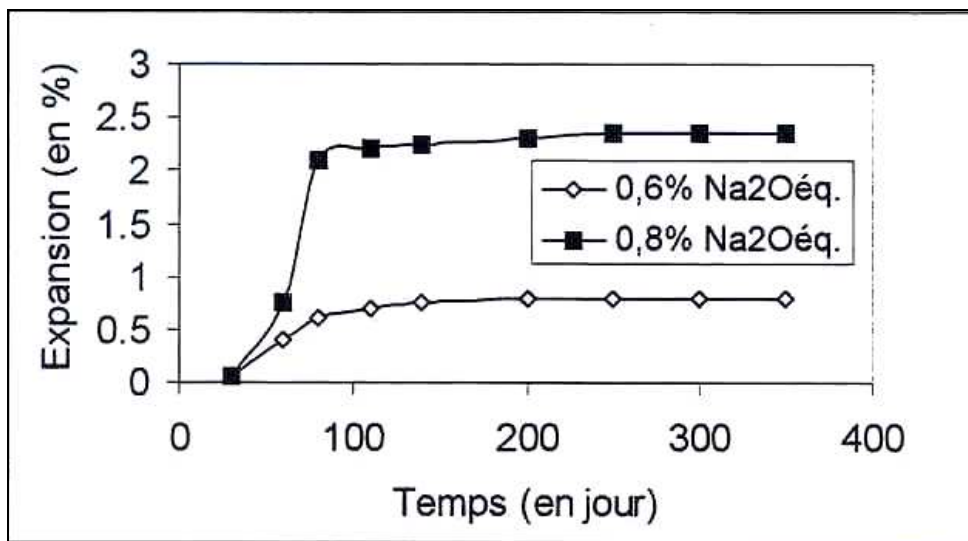


Figure I- 3: Influence de la teneur en alcalins sur l'expansion de mortiers 16 x 16 x 160 mm, $\text{SO}_3 = 5\%$, $\text{E/C} = 0,5$, $\text{S/C} = 3$, 4 heures de pré-cure à 25°C , 12 heures à 90°C et conservation dans l'eau [LEWIS, 1995 ; cité par DIVET, 2001]

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).

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].

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 dû 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.

b) 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.

I.3.4 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.

I.3.5 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 accroît 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. Nous reviendrons en détails sur ce point au cours de nos expérimentations.

I.3.6 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 apparaît même pour des éprouvettes n'ayant pas subi un pré endommagement.

1.4 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, quatre 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].

On constate qu'actuellement seules les deux dernières théories sont citées dans la littérature. Pour tenter d'être exhaustifs, nous présenterons donc aussi mais de manière succincte la théorie concernant les expansions par l'adsorption d'eau par l'ettringite colloïdale [MEHTA,

1973] et la théorie des expansions produit par le phénomène de double couche électrique [LI et al., 1996]. Par contre, nous détaillerons les deux autres grandes théories qui continuent d’opposer les chercheurs travaillant sur le sujet.

Enfin, nous présenterons le mécanisme proposé récemment par Brunetaud durant sa thèse [BRUNETAUD, 2005] qui présente l’intérêt d’associer les deux grandes théories à des moments différents dans le développement de la pathologie.

I.4.1 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.

I.4.2 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.

I.4.3 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 scénario 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 feuillettes 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 feuillettes 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.

I.4.4 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 vont cristalliser 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 :

$$P_C = \frac{RT}{V} \times \ln \frac{K}{K_S}$$

Avec :

P_c : Pression de cristallisation (en MPa),

R : Constante des gaz parfaits ($8,31 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$),

T : Température (en K),

V : Volume de la solution interstitielle (m^3),

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/ K_S 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].

I.4.5 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 (figure I-4) :

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.

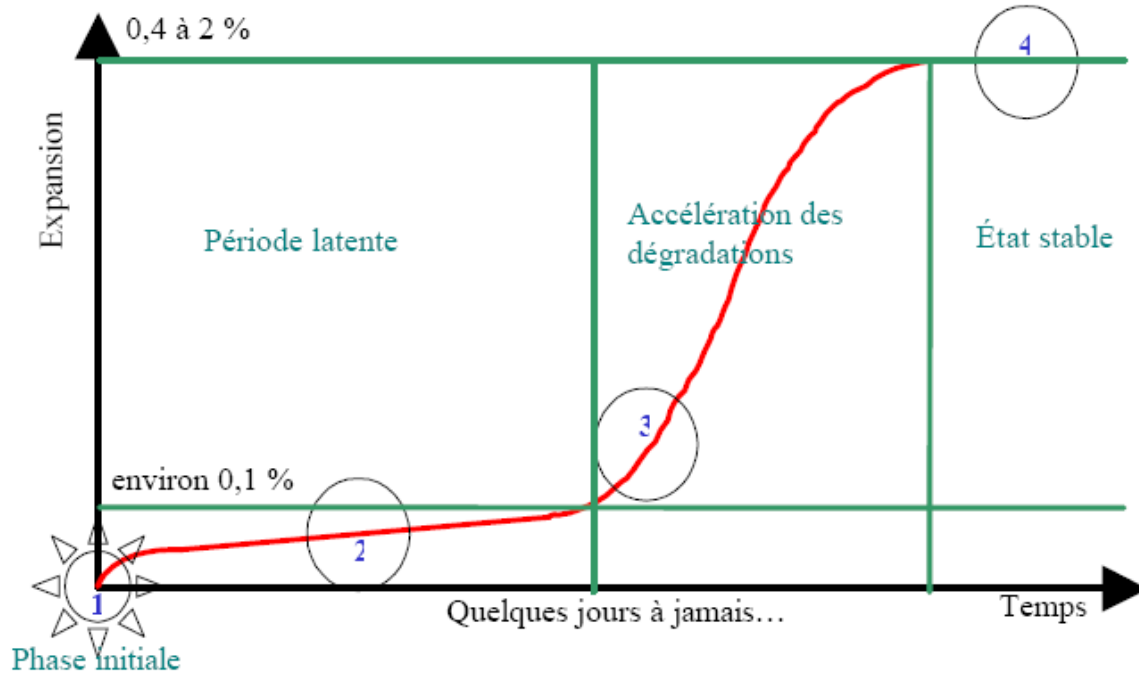


Figure I- 4: Schéma général du mécanisme de la dégradation proposé par Brunetaud [BRUNETAUD, 2005]

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 intergranulaire, 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/granat 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'accroissent : les interfaces pâte/granat 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 créée 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 Problématique et programme de recherche

II.1 Bilan sur l'état des connaissances

Cette étude bibliographique avait pour but de faire le bilan sur les principales connaissances acquises depuis plus de dix ans sur la formation différée de l'ettringite. Un très grand nombre de paramètres relatifs à la DEF semble être admis par l'ensemble des scientifiques et nous n'avons pas jugé utile de travailler sur les effets de ces paramètres.

L'étude bibliographique nous a donc permis de fixer les choix expérimentaux suivants pour notre étude.

- Il faut que le béton ait subi durant les premières heures une température élevée. Cette température peut être la conséquence d'un étuvage ou de l'exothermie naturelle du béton. Dans les deux cas, une température supérieure à 70°C semble nécessaire même si des recherches récentes ont montré que, dans des conditions favorables, la température pouvait être plus faible.

Afin d'être certains que les conditions de température soient optimales et ne s'éloignent pas trop de cas réels, nous avons décidé de travailler avec un étuvage atteignant une température maximale de 80°C. De plus, dans la majorité de notre travail, nous avons choisi de maintenir le traitement thermique appliqué à nos éprouvettes constant (en température et en durée).

- Le second paramètre important concerne la présence d'eau nécessaire au développement de cette pathologie. Nous avons montré, dans l'étude bibliographique, qu'une humidité relative minimale était nécessaire à l'apparition des phénomènes.

Pour se placer là encore dans le sens favorable à l'apparition de la DEF, nous avons choisi de ne conserver nos échantillons qu'en immersion dans l'eau.

- Enfin, du point de vue de la composition des mélanges, il semble unanime que la nature des granulats est très importante et que la pathologie se déclare plus rapidement et de manière plus marquée avec des granulats siliceux qu'avec des granulats calcaires.

Ainsi, pour notre étude, nous n'avons pas fait varier la nature des granulats et nous avons

systématiquement utilisé des granulats siliceux en s'assurant au préalable qu'ils n'étaient pas réactifs vis-à-vis de la réaction alcali-granulat.

Par contre, la synthèse bibliographique nous a permis de mettre en avant certaines zones d'ombre et certaines contradictions que nous avons essayé d'aborder durant notre travail, du moins en partie pour certaines d'entre elles.

- Tout d'abord, nous avons vu que de nombreux chercheurs utilisaient des mortiers comme matériaux d'étude par commodité alors que des études relativement récentes [PETROV, 2003] ont montré que l'extrapolation des résultats obtenus sur mortiers aux cas des bétons n'était pas, pour cette pathologie particulière, toujours possible.

Nous avons choisi durant notre étude de travailler avec différents types de matériaux allant de la pâte de ciment au béton même s'il est vrai que pour certaines parties lourdes expérimentalement nous avons, comme d'autres chercheurs, travaillé sur mortiers.

- Ensuite, l'ensemble de la communauté scientifique travaillant sur le sujet semble unanime sur le fait que la composition chimique du ciment est un des paramètres prépondérant dans l'apparition des phénomènes. Cependant, le rôle et l'importance des différents éléments entrant dans la composition chimique des ciments ne sont toujours pas clairement établis. Historiquement, les teneurs en SO_3 et en Al_2O_3 ont d'abord été considérées comme gouvernant cette pathologie notamment parce que ces éléments entraînent directement dans la composition de l'ettringite. Puis, le C_3S fut pris en compte parce qu'il était à l'origine de la formation des C-S-H et que certains chercheurs avaient montré que les sulfates libérés lors du traitement thermique pouvaient être adsorbés sur ceux-ci et qu'ils jouaient ainsi un rôle important lors de la libération tardive des sulfates pour former de l'ettringite différée. Enfin, ce n'est que récemment que le rôle important joué par les alcalins a été mis en avant. Il est maintenant communément admis qu'un taux élevé en alcalin dans le ciment est un facteur favorable à la DEF mais le rôle exact joué par ces derniers n'est toujours pas établi.

La composition du ciment étant un paramètre prépondérant, nous avons, durant cette thèse, travaillé avec 3 ciments différents. Nous avons aussi choisi de faire varier les concentrations en sodium et/ou en sulfate en dopant certains de ces ciments avec des ajouts de NaOH ou de Na_2SO_4 . Ceci avait pour objectifs d'accélérer et d'amplifier les

phénomènes mais aussi de confirmer le rôle important joué par les alcalins sur l'apparition de la DEF.

- Enfin, il reste des zones d'ombre sur le rôle joué par les vides présents dans le matériau. Dans cette notion de vides, il est possible d'englober de nombreux paramètres qui ont fait l'objet d'études spécifiques : l'effet du rapport E/C, la préfissuration des éprouvettes, l'utilisation d'air entraîné, etc... Il est fréquent dans la bibliographie de trouver des résultats contradictoires sur ces différents paramètres et il semble que les phénomènes entrants en jeu ne soient pas encore totalement élucidés.
Nous étudierons donc l'influence de la préfissuration en pré endommageant nos éprouvettes mais aussi celle de la porosité en faisant varier le rapport E/C de nos mortiers.

II.2 Problématique et objectifs poursuivis durant la thèse

Avant de passer à la présentation des objectifs de cette thèse, nous souhaiterions présenter l'idée directrice que nous avons suivie durant ce travail. Cette idée avait été à l'origine développée par Diamond [DIAMOND, 2000] qui s'était appuyé pour cela sur les résultats obtenus lors des deux thèses de Famy [FAMY, 1999] et de Zhang [ZHANG, 1999].

Selon Diamond, le déclencheur de la DEF serait la diminution de la concentration en alcalin dans le matériau due, soit à la consommation des alcalins lors de la réaction alcali-granulat, soit au lessivage des alcalins lors de la conservation des éprouvettes dans l'eau. Toujours selon Diamond, ce lessivage serait accentué durant les essais de laboratoire (immersion) ce qui rendrait ces essais non représentatifs de ce qui se passerait en réalité.

Bien que cette théorie ait été publiée en 2000, il n'y a pas eu depuis, à notre connaissance, de travaux cherchant à la vérifier. Néanmoins, les chercheurs du LMDC qui travaillent sur ce sujet depuis plus de six années et qui sont à l'origine de ce travail croient en cette théorie selon laquelle la DEF serait contrôlée par la lixiviation des alcalins notamment parce que les résultats issus de la bibliographie concordent systématiquement avec cette théorie (ou du moins ne la réfutent pas).

Concrètement, nous avons organisé notre recherche durant cette thèse autour de trois objectifs majeurs : comprendre, prévenir et guérir.

« Comprendre »

Nous avons vu lors de la bibliographie que tous les phénomènes n'étaient pas encore parfaitement expliqués malgré de nombreuses études sur le sujet. Nous avons donc souhaité lors de cette thèse apporter notre pierre à l'édifice en explorant des pistes visant à une meilleure compréhension des phénomènes.

Pour cela, nous avons étudié les effets de certains paramètres qui nous paraissaient essentiels dans le déclenchement de la pathologie. De plus, nous avons eu recours à l'utilisation du MEB et de la DRX pour aller plus loin dans nos interprétations.

Les études au MEB ont porté sur deux aspects : l'étude de la microfissuration induite par la formation d'ettringite différée et l'étude de la formation et du développement de l'ettringite différée en fonction des expansions mesurées. La première partie de cette étude nous a conduit à réutiliser des techniques d'observation au MEB utilisées jusqu'alors pour suivre l'endommagement mécanique des éprouvettes de béton.

Lors de l'étude bibliographique, nous avons constaté que peu d'études avaient porté sur les transformations minéralogiques des minéraux de la pâte de ciment. La majorité des études étant réalisées sur mortier, les études par DRX sont souvent difficiles et imprécises du fait de la présence importante de quartz provenant des granulats. Dans la plupart des cas, les études minéralogiques consistent à utiliser les résultats des analyses à l'EDS pour déterminer, par le calcul, la forme des minéraux présents dans la pâte de ciment. Pour notre étude, nous avons décidé d'étudier les transformations minéralogiques qui se produisent lors du traitement thermique par DRX en travaillant sur pâtes. L'objectif de cette partie de l'étude est de voir s'il existe à l'issue du traitement thermique des différences minéralogiques notables entre des ciments « réactifs » à la DEF et d'autres « non réactifs » qui pourraient expliquer ces différences de susceptibilité à la DEF.

« Prévenir et guérir »

Du point de vue de la prévention, nous souhaitons orienter une partie des travaux sur la mise au point d'un nouvel essai accéléré pour deux raisons.

Tout d'abord, comme nous l'avons vu lors de l'étude bibliographique, l'apparition des phénomènes peut être, dans certains cas, très longue ce qui est souvent incompatible avec les attentes industrielles et la durée d'une thèse. Aussi, il nous semblait important de trouver un moyen d'accélérer les réactions pour faciliter l'étude de cette pathologie. Deuxièmement, la mise au point d'un essai accéléré permettrait d'améliorer la prévention de formules à risque

vis-à-vis de cette pathologie en simulant de façon accélérée le comportement des structures à long terme.

Le dernier objectif de cette thèse sera d'étudier la possibilité d'agir sur les ouvrages atteints de DEF afin de voir s'il est possible de réduire voire d'arrêter l'évolution des dégradations. Cette partie du travail ne sera malheureusement que peu développée dans ce présent travail, le temps ayant manqué. Par contre, nous présenterons l'approche que nous avons suivie et les premiers résultats expérimentaux qui permettront de dégager des pistes intéressantes pour la poursuite de ce travail.

II.3 Description du plan de la thèse

Le plan de ce mémoire aurait logiquement pu se présenter avec trois chapitres portant sur chacun des objectifs de ce travail. Cependant, pour des raisons d'équilibre entre les différentes parties, nous avons préféré découper cette thèse de la manière suivante.

Après avoir présenté dans le chapitre II, l'ensemble des matériaux et des méthodes que nous avons utilisé pour les expérimentations durant cette thèse, nous axerons les chapitres III et IV sur la compréhension des phénomènes.

Ainsi, dans le chapitre III, nous étudierons les effets de certains paramètres sur l'apparition ou non de la DEF. Le chapitre IV sera consacré à la présentation d'essais spécifiques mis en place pour améliorer la compréhension des phénomènes. Ce chapitre comprendra notamment le suivi ionique des solutions de conservation de mortiers atteints de DEF, des études par DRX des évolutions minéralogiques de pâte de ciment au cours du traitement thermique et une étude spécifique des différences d'auréole de transition entre des granulats calcaires et des granulats siliceux.

Enfin, le chapitre V sera consacré à la partie « prévenir et guérir » et portera sur des essais précurseurs qui permettront de dégager des pistes intéressantes pour la suite de ce travail. Il sera constitué de deux parties indépendantes. La première partie (« prévenir ») sera dédiée à la mise en place d'un essai accéléré par migration. La deuxième partie (« guérir ») portera essentiellement sur des essais visant à immerger les bétons atteints de DEF dans des solutions alcalines pour voir si cela permet de ralentir ou de stopper l'évolution de la pathologie.

CHAPITRE II

MATERIAUX - PROCEDURES

I	Matériaux.....	43
I.1	Ciments	43
I.2	Granulats	44
I.3	Compositions des mélanges étudiés	44
I.3.1	Eprouvettes de mortier	44
I.3.2	Eprouvettes de béton	45
II	Préparation des éprouvettes de mortiers et bétons	45
II.1	Fabrication.....	45
II.1.1	Eprouvettes de mortier	45
II.1.2	Eprouvettes de béton	46
II.2	Traitement thermique utilisé	46
II.3	Conservation des éprouvettes	47
II.4	Extraction électrochimique des alcalins.....	48
II.4.1	Préparation des éprouvettes pour l'extraction électrochimique des alcalins	49
II.4.2	Application de l'extraction électrochimique des alcalins.....	50
III	Procédures expérimentales	54
III.1	Méthode de suivi des éprouvettes de mortier et de béton.....	54
III.1.1	Suivi de la masse	54
III.1.2	Suivi de l'expansion	54
III.2	Suivi ionique dans l'eau de conservation	55
III.2.1	Suivi ionique des éprouvettes de mortier conservées dans de l'eau déminéralisée renouvelée	56
III.2.2	Suivi ionique des éprouvettes de béton soumis à un champ électrique	56
III.3	Etude au microscope électronique à balayage.....	57
III.3.1	Observation des composés au MEB	57
III.3.2	Observation de la microfissuration au MEB.....	57
III.4	Suivi minéralogique de pâtes de ciment par diffraction de rayons X	61
III.5	Etudes sur éprouvettes mixtes	63
III.5.1	Historique de la méthode.....	63
III.5.2	Préparation des éprouvettes mixtes	63
III.5.3	Traitement thermique des éprouvettes mixtes	64
IV	Références des éprouvettes et présentation schématique du plan expérimental.....	65
V	Conclusions	66

Ce deuxième chapitre a pour objectif de présenter de manière synthétique l'ensemble du contexte expérimental qui a servi de support à cette thèse.

Dans le sous-chapitre I, nous commencerons par présenter les matériaux qui ont été utilisés durant cette étude. Ensuite, dans le sous-chapitre II, nous décrirons la préparation des éprouvettes. Enfin, dans le sous-chapitre III, nous présenterons les différents essais réalisés en cours de vieillissement.

I Matériaux

I.1 Ciments

Durant cette thèse, trois ciments de même classe (CEM I 52,5) ont été utilisés :

- le ciment A, riche en alcalins et avec des teneurs en sulfates et en aluminates dans des proportions supposées favorables à la DEF. Ce ciment a été utilisé lors des essais Grandubé comme ciment réactif à la DEF ;
- le ciment B est un ciment Portland considéré comme « ordinaire » que nous utilisons couramment dans notre laboratoire comme ciment de référence. Ce ciment a une composition proche du ciment A avec des teneurs en alcalins plus faibles ;
- le ciment C, conforme pour les travaux en eaux à haute teneur en sulfates, avec des teneurs en Al_2O_3 et SO_3 faibles (appellation ES, NF XP P 15-319).

Les compositions chimiques élémentaires et minéralogiques de ces ciments sont données dans les tableaux II-1 et II-2. Les ciments ont été analysés au sein du laboratoire par spectrométrie d'absorption atomique.

Tableau II- 1 : Analyse chimique élémentaire des ciments A, B et C (% massique).

	A	B	C
Eléments	Teneur (%)	Teneur (%)	Teneur (%)
SiO ₂	19,9	19,3	22,2
Al ₂ O ₃	4,0	4,6	2,8
Fe ₂ O ₃	3,3	2,2	2,1
CaO	63,4	63,9	66,4
MgO	1,7	2,4	0,6
SO ₃	3,2	3,3	2,3
K ₂ O	1,2	1,1	0,2
Na ₂ O	0,6	0,3	0,4
Na ₂ O _{eq.}	1,4	1,0	0,5

Tableau II- 2 : Composition minéralogique des ciments A, B et C, déterminée par les formules de Bogue (%g/g massique), et surface spécifique Blaine (cm²/g).

	A	B	C
Eléments	Teneur (%)	Teneur (%)	Teneur (%)
C ₃ S	53,1	60,0	64,0
C ₂ S	15,3	9,1	15,6
C ₃ A	6,9	10,0	3,9
C ₄ AF	9,3	7,3	5,6
Blaine (cm ² /g)	3930	4390	3450

I.2 Granulats

Comme nous l'avons vu dans la bibliographie (voir chapitre I, section I.3.4), la DEF est essentiellement observée en présence de granulats siliceux.

Pour la fabrication des mortiers, nous avons retenu le sable normalisé siliceux de Leucate, conforme aux normes EN 196-1 et ISO 679, non réactif vis-à-vis du phénomène d'alcali-réaction selon la norme NF-P 18-590.

Pour la fabrication des bétons, nous avons donc choisi des granulats siliceux roulés provenant de la sablière Palvadeau (granulats NF, non alcali-réactifs), en utilisant les deux coupures granulaires 0-4 mm (sable) et 4-12,5 mm (gravillon).

I.3 Compositions des mélanges étudiés

I.3.1 Eprouvettes de mortier

Les différents mélanges de mortier utilisés au cours de cette thèse sont présentés dans le tableau II-3. Nous avons utilisé une composition de mortier normalisée (rapport eau/ciment de 0,50 et rapport sable/ciment de 3). De plus, des mélanges ont été fabriqués avec des rapports E/C égaux à 0,55 et 0,60 afin d'étudier l'impact du rapport E/C sur la DEF.

Par ailleurs, afin d'obtenir des expansions significatives dans un laps de temps raisonnable et d'observer leur influence sur la DEF, la teneur en alcalins et en sulfates pour les échantillons confectionnés avec le ciment B ont été rehaussées en ajoutant 3,1% de poudre de Na₂SO₄ à l'eau de gâchage (mélange BS). Cet ajout de 3.1% a été calculé de manière à ce que la teneur totale des sulfates dans le ciment B soit égale à 5% [ESCADEILLAS et al, 2007]. A titre de comparaison, nous avons ajouté la même proportion de Na₂SO₄ (3,1%) au ciment C (mélange CS).

Tableau II- 3 : Composition et références des mortiers.

	A50	A55	A60	BS50	BS55
	B50	B55	B60	CS50	CS55
	C50	C55	C60		
Ciment (g)	450	450	450	450	450
Sable normalisé (g)	1350	1350	1350	1350	1350
Eau (g)	225	247,5	270	225	247,5
E/C effectif	0,50	0,55	0,60	0,50	0,55
Na ₂ SO ₄ (g)	0	0	0	13,9	13,9

I.3.2 Eprouvettes de béton

Les études que nous avons réalisées sur béton ont été inspirées des essais auxquels nous avons participé dans le cadre du projet GranDuBé (voir chapitre I, section I.2.2).

Deux compositions de béton ont été étudiées : une formule potentiellement réactive (ciment A) et une formule non réactive (ciment C) (les caractéristiques des ciments A et C ont été données dans le tableau II-1). La formule de béton comprend un dosage en ciment de 424 kg/m³ et un rapport E/C de 0,48. Ces valeurs sont représentatives de celles utilisées pour un béton d'ouvrage d'art.

Les proportions massiques des différents constituants sont données dans le tableau II-4.

Tableau II- 4 : Composition des bétons utilisés dans cette étude.

	Proportions massiques (kg/m ³)
Granulats 4/12,5 mm	1102
Sable 0/4 mm	669
Ciment (A ou C)	424
Eau de gâchage	201

II Préparation des échantillons de mortiers et bétons

II.1 Fabrication

II.1.1 Eprouvettes de mortier

Les mortiers ont été coulés dans des moules métalliques de dimensions 40 x 40 x 160 mm. Des plots métalliques inoxydables ont été fixés à chaque extrémité des échantillons afin de mesurer l'expansion engendrée par la DEF. La procédure de fabrication des mortiers (temps

de malaxage et ordre d'introduction des matériaux) est celle des mortiers normalisés [EN 196-1].

II.1.2 Eprouvettes de béton

Des épreuves de béton prismatiques (70 x 70 x 280 mm) et des épreuves cylindriques (hauteur 220 mm ; diamètre 110 mm) ont été confectionnées. Le protocole de mélange des différents constituants du béton et de mise en place des bétons dans les moules est conforme aux normes NF XP P 18-303, NF P 18-400, NF P 18-404, NF P 18-421 et NF P 18-422.

Les épreuves prismatiques ont été réalisées avant le début de cette thèse lors du projet RGCU « GranDuBé » ce qui nous a permis d'observer les expansions à long terme et de réaliser des répliques et des études au MEB sur la microfissuration.

II.2 Traitement thermique utilisé

Comme il a été montré dans la littérature (voir chapitre I, section I.3.1), la température de cure des mortiers et des bétons joue un rôle essentiel dans le développement de la réaction sulfatique interne. Par conséquent, nous avons appliqué un échauffement type à toutes nos épreuves de mortier ou de béton. Pour cela, après fabrication des épreuves, nos moules sont couverts pour conserver une humidité relative proche de la saturation puis placés dans une étuve programmable permettant de reproduire le cycle thermique.

En comparant les différents types de cycles de température utilisés par différents auteurs tels que Barbarulo et Pavoine [BARBARULO, 2002 ; PAVOINE, 2003], nous avons adopté un cycle thermique aisément réalisable en laboratoire et correspondant à un traitement thermique de préfabrication. De plus, en choisissant un palier de 80°C, nous nous assurons d'exposer nos bétons ou mortiers à une température suffisamment élevée pour les rendre potentiellement réactifs vis-à-vis de la DEF.

Le cycle thermique que l'on a utilisé comporte quatre phases (figure II-1) :

- **Phase I (préprise)** : après la confection, les épreuves sont placées durant 1 heure dans une salle à 20°C ;
- **Phase II (montée)** : les épreuves sont introduites dans une étuve programmable pour subir une montée progressive en température de 20°C à 80°C avec une vitesse de montée en température de l'ordre de 20°C/h ;
- **Phase III (palier)** : les épreuves sont maintenues à 80°C durant 10 heures ;

- **Phase IV (descente)** : on éteint l'étuve pour obtenir un refroidissement naturel de nos éprouvettes durant à peu près 10 heures.

La durée totale du cycle thermique est de **24 heures**.

Afin de vérifier l'exactitude des températures subies par le mortier lors du cycle thermique imposé par l'étuve programmable, nous avons équipé une éprouvette 4 x 4 x 16 cm d'un thermocouple et nous avons suivi l'évolution de la température au cœur de l'éprouvette (« Température expérimentale » sur la « Température théorique » figure II-1).

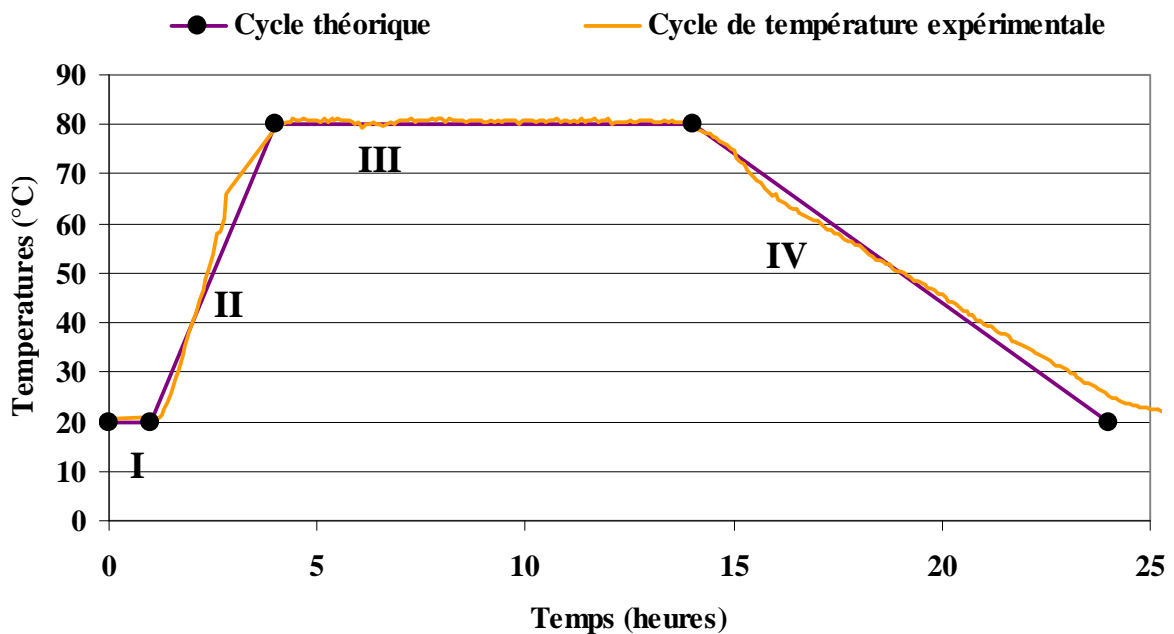


Figure II- 1 : Cycle de température théorique et réel imposé aux mortiers au cours de leur traitement thermique en étuve.

Les résultats de la figure II-1 montrent que le cycle thermique réel subi par les éprouvettes est conforme au cycle théorique imposé. De plus, compte tenu de la petite taille des éprouvettes, les thermocouples n'ont pas indiqué de dépassement de température attribuable à un dégagement de chaleur au cours de l'hydratation du ciment.

II.3 Conservation des éprouvettes

L'étude bibliographique a révélé que les conditions de conservation des éprouvettes peuvent jouer un rôle important sur l'apparition ou non de la DEF ainsi que sur les cinétiques d'apparition. De plus, nous avons vu, lors de la synthèse bibliographique, qu'il était possible que cela soit lié à la lixiviation des alcalins.

Ainsi, durant notre travail expérimental, nous avons fait varier les conditions de conservation. Pour cela, nous avons joué sur trois paramètres :

- le renouvellement de l'eau : deux types d'essai ont été menés :
 - o soit les échantillons sont immergés continuellement dans de l'eau du réseau sans qu'elle soit renouvelée (approche classique rencontrée dans la littérature) (référence : *SRE : Sans Renouvellement d'Eau*),
 - o soit l'eau est fréquemment renouvelée (à chaque mesure de l'expansion) ce qui aura pour conséquence d'accélérer la diffusion des ions contenus dans la solution interstitielle (référence : *ARE : Avec Renouvellement d'Eau*). Lorsque des analyses chimiques des solutions de conservation sont prévues, de l'eau déminéralisée est utilisée pour conserver les éprouvettes.
- la température de l'eau de conservation : trois températures ont été utilisées (20°C, 40°C et 60°C),
- le préendommagement des éprouvettes par cycles d'humidification-séchage : certaines éprouvettes ont été exposées à des cycles d'humidification-séchage, un cycle comprenant 5 jours d'immersion dans l'eau à 20°C et 2 jours de séchage dans une étuve à 50°C. (référence : *Pré : Préendommagée*).

II.4 Extraction électrochimique des alcalins

Toujours dans le but d'accélérer la lixiviation des alcalins, des éprouvettes ont été exposées à un courant électrique. Ces essais sont inspirés des travaux sur les techniques d'extraction électrochimique des chlorures qui ont été réalisés au LMDC par Orellan Herrera et Fajardo San Miguel [ORELLAN HERRERA, 2002; FAJARDO SAN MIGUEL, 2003].

Mais, une différence fondamentale nous a poussé à envisager des modifications concernant le montage expérimental. En effet, pour les essais d'extraction de chlorures, il s'agit de faire sortir les anions (Cl⁻) alors que dans notre cas, nous voulons faire sortir des cations (Na⁺ et K⁺). Il faut donc que la cathode soit à l'extérieur et l'anode à l'intérieur.

Ainsi, si nous n'y prenons garde, il se pourrait que l'anode noyée dans le mortier (ou le béton) se corrode et engendre des gonflements dus à la formation d'oxydes de fer expansifs. Aussi, nous avons testé différents dispositifs que nous exposerons dans la suite de ce chapitre.

II.4.1 Préparation des éprouvettes pour l'extraction électrochimique des alcalins

Confection des corps d'épreuve de mortier

Les mortiers sont des prismes de dimensions 40 mm x 40 mm x 160 mm. Des plots métalliques inoxydables ont été fixés à chaque extrémité des éprouvettes afin de mesurer l'expansion engendrée par la DEF.

Pour éviter les risques liés à la corrosion de l'anode et, éventuellement pouvoir la remplacer lorsqu'elle sera usagée (voir remarques précédentes), nous avons fabriqué des éprouvettes dotées d'une réservation centrale permettant l'introduction d'une anode amovible. Pour cela, les éprouvettes ont reçu lors de leur confection une réservation centrale en polystyrène (supportant le traitement thermique à 80°C) de dimensions 10 mm x 20 mm x 110mm.

La Figure II- 2 montre une représentation schématique des éprouvettes de mortier.

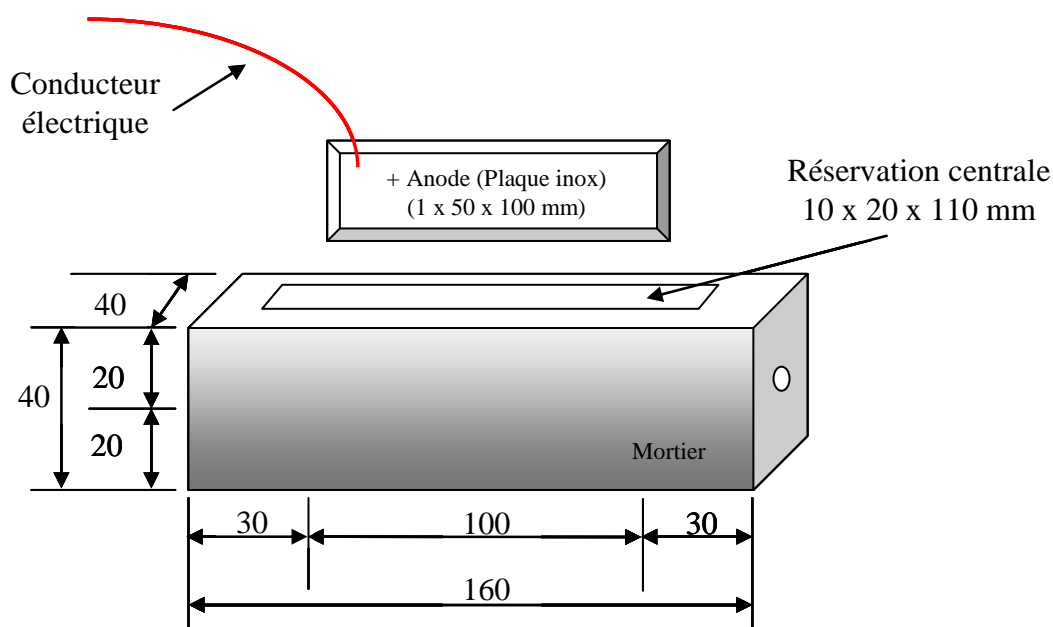


Figure II- 2 : Présentation schématique des éprouvettes de mortier (dimensions en mm).

Confection des corps d'épreuve de béton cylindrique

Pour les études sur béton, nous avons essayé de reproduire les essais classiques d'électrochimie en noyant l'électrode à l'intérieur du béton [MARCOTTE et al., 1999 ; FAJARDO SAN MIGUEL, 2003]. Par contre, étant donné les risques de corrosion évoqués précédemment, nous avons utilisé de l'acier inoxydable en espérant que cela suffise à éviter la corrosion.

Les éprouvettes de béton sont des cylindres de dimensions 110 mm x 220 mm. L'anode que l'on coule au centre des éprouvettes de béton est une anode en acier lisse inoxydable de 10 mm de diamètre préalablement préparée (soit une épaisseur d'enrobage de 50 mm pour toutes les éprouvettes). La préparation consiste à couper des morceaux d'acier de 22 cm de longueur, à délimiter la surface d'exposition de notre acier au courant électrique et à procéder au branchement du fil à une des extrémités. Hors surface d'exposition, la protection de l'acier au courant électrique est obtenue par l'application d'une peinture antirouille épaisse.

La Figure II- 3 montre une représentation schématique des éprouvettes de béton. Après démoulage, les plots métalliques inoxydables sont fixés à la surface des éprouvettes afin de mesurer l'expansion engendrée par la DEF.

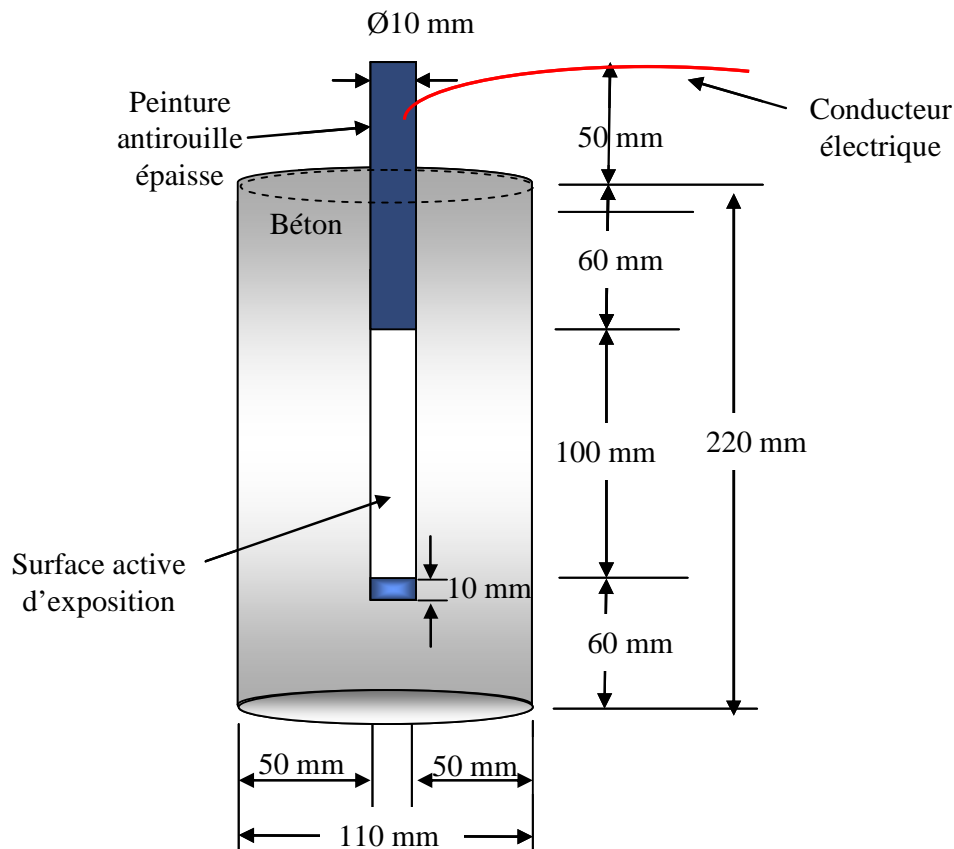


Figure II- 3 : Présentation schématique des éprouvettes de béton cylindrique.

II.4.2 Application de l'extraction électrochimique des alcalins

Montage expérimental

Le montage utilisé pour réaliser cette étude est relativement simple. Afin de déplacer les alcalins (Na^+ , K^+) à l'extérieur de nos éprouvettes, il suffit d'appliquer un courant entre une

cathode placée à l'extérieur des éprouvettes (qui va attirer les alcalins) et une anode placée à l'intérieur des éprouvettes (qui va repousser les alcalins). Afin d'obtenir une conductivité électrique optimale entre l'anode et la cathode, nos éprouvettes sont déposées dans des bacs remplis d'eau déminéralisée (électrolyte). Ceci permet aussi d'analyser les mouvements ioniques issus du processus de migration.

Montage expérimental pour les mortiers

Pour l'application de la technique d'extraction électrochimique aux mortiers, nous avons utilisé le montage détaillé Figure II- 4.

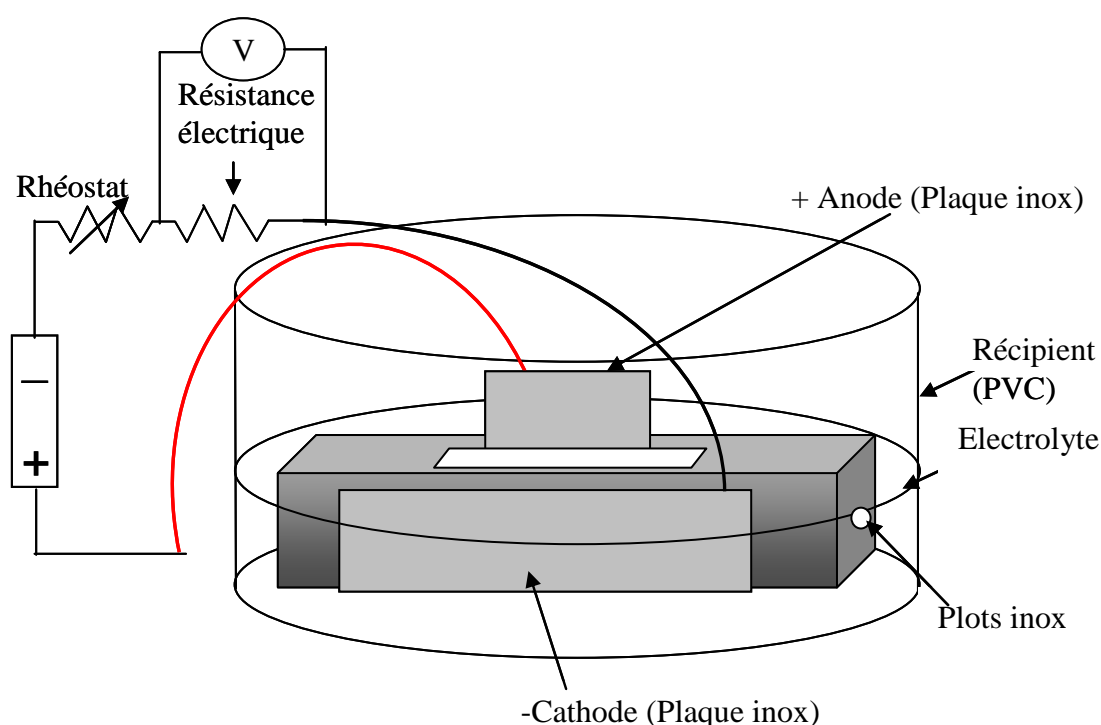


Figure II- 4 : Schéma d'une cellule type d'extraction des alcalins pour mortier (4 x 4 x 16cm).

Ce dispositif expérimental présente l'avantage de permettre le contrôle de l'état de corrosion de l'anode celle-ci étant amovible. De plus, la réserve étant beaucoup plus large que l'anode (plaque inox), il n'y a pas de risque d'expansion de l'ensemble due à la précipitation d'oxydes de fer. Par contre, ce dispositif présente un inconvénient majeur : pour que le courant électrique se transmette correctement, il faut que la réserve soit en permanence remplie d'un électrolyte qui permette la conduction d'électricité. Pour assurer cette conduction, nous remplissions cette réserve d'eau mais il était nécessaire de venir contrôler fréquemment le niveau de cette solution.

Montage expérimental pour les bétons

Pour l'application de la technique d'extraction électrochimique aux bétons, nous avons utilisé le montage détaillé Figure II- 5.

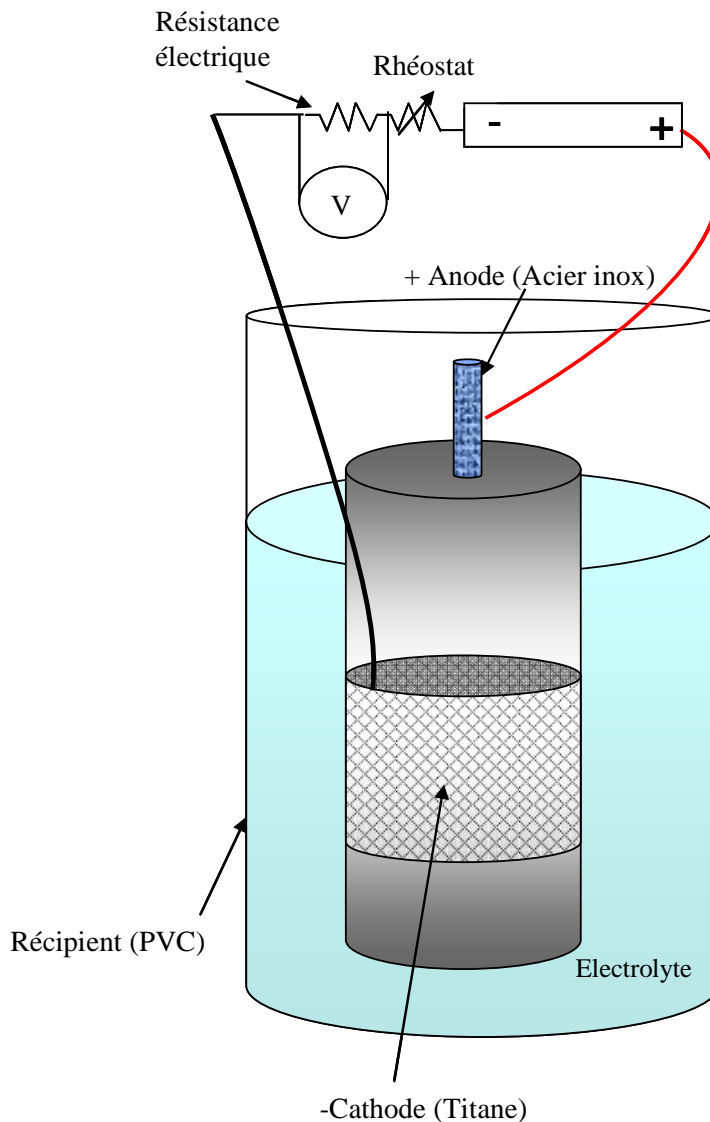


Figure II- 5 : Schéma d'une cellule type d'extraction des alcalins pour béton (11 x 22 cm).

Ce dispositif expérimental est nettement plus simple à réaliser que le précédent. De plus, le fait que l'électrode soit noyée dans le béton assure une bonne conduction du courant électrique ce qui n'était pas forcément le cas dans la configuration précédente. Par contre, il conviendra de vérifier avec ce dispositif qu'il n'y a, effectivement, pas de corrosion de l'anode noyée dans le béton sinon, cet essai ne conviendra pas.

Densité de courant

Dans la littérature, en ce qui concerne l'extraction électrochimique des chlorures, la densité de courant qui doit être appliquée varie de 1 A/m² jusqu'à 5 A/m².

Nous n'avons malheureusement pas eu le temps matériel de faire varier l'intensité du courant appliqué, cette partie du travail étant surtout exploratoire. Nous avons donc choisi un seul et même courant de 1 A/m² d'acier dénudé. Nous avons choisi la fourchette basse de courant car notre objectif était d'accélérer « en douceur » la lixiviation des alcalins sans modifier « violemment » les équilibres chimiques à l'intérieur des mélanges.

Ce courant continu est appliqué par l'intermédiaire d'une alimentation stabilisée (qui peut fonctionner en courant constant (max. 2A) ou en tension constante (max. 30V)). Le réglage et la vérification du courant sont réalisés à l'aide d'un circuit auxiliaire préfabriqué constitué d'un rhéostat en série avec une résistance électrique (1Ω), le tout placé en série entre le pôle négatif de l'alimentation et l'anode (positif). Ainsi, à partir de la mesure de la différence de tension aux bornes de la résistance, il est possible de connaître le vrai courant circulant entre l'anode et la cathode.

Etant donné que la surface de l'anode en acier inox est de 25cm² pour les essais sur mortier et de 31,4 cm² pour les essais sur béton, nous avons maintenu aux bornes de la résistance une valeur de 2,5 ± 0,5 mA pour les essais sur mortier et une valeur de 3,1 ± 0,5 mA pour les essais sur béton.

Durée d'application

Comme pour la valeur de l'intensité du courant appliqué, nous n'avons pas fait varier ce paramètre. Nous avons décidé d'appliquer le courant le plus faible donné dans la bibliographie sur une durée assez longue pour que les phénomènes puissent se produire (lessivage des alcalins). L'extraction électrochimique a donc été appliquée pendant une durée de 28 jours.

III Procédures expérimentales

III.1 Méthode de suivi des éprouvettes de mortier et de béton

De manière à suivre l'évolution des mortiers et des bétons au cours du temps, chaque éprouvette fait l'objet d'un suivi régulier de l'allongement et de la variation de masse. La fréquence du suivi est fixée par défaut à une fois par semaine et, si par la suite l'évolution des expansions et des masses se ralentit, la périodicité passe à deux semaines voire un mois.

III.1.1 Suivi de la masse

Pour suivre au cours du temps la variation de masse de nos éprouvettes de béton et de mortier, nous les pesons à l'aide d'une balance de résolution inférieure au centième de gramme. La plupart des éprouvettes sont conservées dans l'eau et sortent donc nécessairement ruisselantes d'eau de leur conditionnement. Afin de réduire l'incertitude liée à la masse d'eau présente sur la surface de l'éprouvette, cette dernière est brièvement époncée à l'aide d'un papier absorbant avant de procéder à la pesée.

III.1.2 Suivi de l'expansion

L'allongement des éprouvettes prismatiques de mortiers 40 mm x 40 mm x 160 mm et de béton 70 mm x 70 mm x 280 mm est mesuré axialement avec un extensomètre d'une précision de 1 μm (soit 6 $\mu\text{m}/\text{m}$ pour les éprouvettes de mortier et 4 $\mu\text{m}/\text{m}$ pour les éprouvettes de bétons).

Les mesures d'expansion des éprouvettes de béton cylindrique $\varnothing 110$ mm x H220 mm sont effectuées latéralement à l'aide d'un extensomètre à bille dont la résolution est inférieure au micromètre. Nous avons utilisé la même procédure que celle préconisée dans le projet Grandubé. Dans un premier temps, six plots sont collés autour de l'éprouvette cylindrique. Ces plots sont orientés par paire sur la hauteur de l'éprouvette pour représenter une génératrice comme l'indique le schéma de la Figure II- 6. Trois paires sont ainsi collées sur la périphérie de l'éprouvette de manière à représenter trois génératrices distantes de 120° . La distance initiale séparant les deux plots d'une même génératrice est fixée lors du collage à environ 100 mm. C'est la variation de cette longueur au cours du temps qui permettra d'évaluer l'expansion de l'éprouvette.

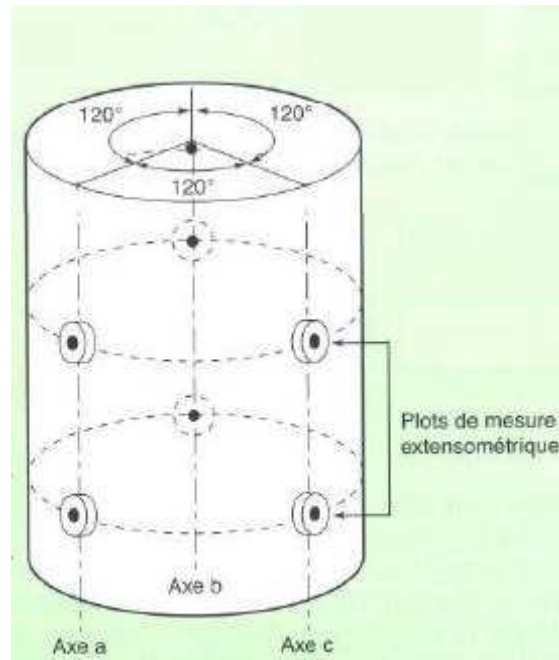


Figure II- 6 : Représentation schématique d'une éprouvette 11x22 cm équipée de 3 paires de plots de mesures collés suivant trois génératrices orientées à 120°.

Afin de limiter les sources d'incertitude de mesure, chaque valeur d'espacement « absolu » est, en fait, le résultat de la différence entre la mesure de l'espacement des plots et la mesure d'un étalon de 100 mm. La différence entre l'espacement absolu à un instant donné et l'espacement absolu initial définit l'allongement d'une génératrice. La moyenne des allongements mesurés sur chacune des trois génératrices fournit l'expansion d'une éprouvette. La moyenne des expansions mesurées pour trois éprouvettes d'un même lot donne l'expansion moyenne du béton correspondant.

III.2 Suivi ionique dans l'eau de conservation

Dans le but d'évaluer l'influence de la lixiviation des alcalins, la concentration en ions Na^+ et K^+ a été mesurée lors de la conservation en immersion de certaines éprouvettes de béton cylindrique et de mortier. Cette étude a été menée selon deux directions :

- la première consiste à mesurer la lixiviation des alcalins au cours du temps et de voir s'il est possible de relier ce lessivage à l'apparition des gonflements attribuables à la DEF. Cette étude a porté sur des échantillons de mortiers conservés dans de l'eau déminéralisée fréquemment analysée et renouvelée. De plus, deux températures de conservation ont été utilisées afin de voir si ce paramètre avait un effet sur le lessivage des alcalins et sur l'apparition de la DEF ;

- compte tenu de la lenteur des phénomènes, nous avons cherché aussi à accélérer la diffusion des alcalins par l'utilisation d'un champ électrique. Cette deuxième partie de l'étude a porté sur des éprouvettes de béton soumises ou non à un champ électrique et conservées dans une eau déminéralisée à 20°C.

III.2.1 Suivi ionique des éprouvettes de mortier conservées dans de l'eau déminéralisée renouvelée

Après leur confection et leur traitement thermique, trois éprouvettes de mortier sont placées dans des bacs individuels hermétiques remplis d'eau déminéralisée à 20°C et 40°C. La quantité d'eau ajoutée est toujours la même et telle que le rapport Liquide/Solide soit égal à 3.

A chaque mesure d'expansion (d'abord chaque semaine, puis, par la suite, chaque mois), l'eau de conservation est filtrée sous vide à 0,45 µm. Le pH de cette solution est mesuré puis la solution est acidifiée pour être conservée jusqu'à analyse. Les éléments Na, K et Ca sont ensuite dosés par Spectrométrie d'Absorption Atomique (SAA). Pour les sulfates, nous n'avons pas fait de dosage précis systématique mais nous avons vérifié par spectrométrie visible que la teneur en sulfate dans les solutions est toujours faible.

Ensuite, les variations longitudinales des éprouvettes sont mesurées puis la totalité du dispositif (éprouvettes et bacs) est nettoyée à l'eau déminéralisée puis séchée. Les éprouvettes sont alors de nouveau placées dans les bacs remplis d'eau déminéralisée puis stockées jusqu'à la prochaine échéance.

III.2.2 Suivi ionique des éprouvettes de béton soumis à un champ électrique

Après la confection et le traitement thermique des éprouvettes de béton cylindrique, on les conserve dans des bacs individuels remplis d'eau déminéralisée dont le volume et la masse sont connus. Certaines éprouvettes vont subir la migration des alcalins par l'utilisation d'un courant électrique, les autres éprouvettes sont simplement conservées dans de l'eau déminéralisée à 20°C qui n'est pas renouvelée.

Aux échéances de 7, 14, 21 et 28 jours, on prélève, avec une seringue équipée d'un filtre de 0,45µm, 50 ml environ d'eau de conservation. Le pH de cette solution est mesuré puis la solution est acidifiée pour être conservée jusqu'à analyse. Dans ce cas, seuls les alcalins (Na et K) sont dosés par SAA et les sulfates sont dosés par chromatographie ionique.

III.3 Etude au microscope électronique à balayage

III.3.1 Observation des composés au MEB

Il est connu que la microscopie électronique à balayage (MEB) est la meilleure technique pour diagnostiquer sans erreur la DEF tant la morphologie de cette pathologie est caractéristique (FAMY, 1999, BARBARULO, 2002 ; PAVOINE, 2003 ; BRUNETAUD, 2005).

Nous avons donc régulièrement utilisé le MEB, sur fractures ou sur échantillons polis, afin de confirmer la présence d'ettringite et aussi d'infirmer la présence d'autres pathologies comme la RAG par exemple. Nous avons aussi le plus souvent possible couplé l'observation au MEB à l'analyse chimique par EDS pour confirmer l'analyse élémentaire des composés observés.

Le microscope électronique utilisé est un JEOL 6380 LV, équipé de détecteurs SEI et BSE. Il peut fonctionner en vide poussé (HV) et en vide partiel (LV). Il est associé à un analyseur EDS de marque RÖNTEC. La tension d'accélération a été fixée à 15 kV.

III.3.2 Observation de la microfissuration au MEB

Dans de nombreux travaux, la microscopie électronique à balayage est utilisée aussi pour comprendre les phénomènes et, entre autres, pour suivre l'évolution de la fissuration. En effet, certains auteurs [COLLEPARDI, 1999] associent la DEF à la présence nécessaire de fissures, d'autres [ESCADEILLAS, 2003 ; BRUNETAUD, 2005] indiquent que la présence d'ettringite dans les fissures n'est pas la cause mais la conséquence de la DEF et que cette ettringite n'a pas de caractère expansif.

Or, les conditions expérimentales traditionnelles d'utilisation du MEB ne permettent pas de distinguer la fissuration présente initialement dans l'échantillon de celle provoquée par la préparation des échantillons et les conditions d'observation (vide poussé). C'est la raison pour laquelle la plupart des auteurs concluent qu'il est difficile de savoir si la microfissuration observée sur les clichés est directement attribuable à la DEF ou alors si celle-ci se forme lors de la préparation des échantillons et de leurs observations au MEB. D'autres, au contraire, attribuent sans problème la fissuration à la pathologie sans se soucier des artefacts de la technique utilisée.

Pour lever ce doute sur l'origine de cette microfissuration, nous proposons, en préliminaire, d'observer les effets de la préparation des échantillons de béton sur la microfissuration des

éprouvettes observées au MEB. Pour cela trois techniques de préparation et d'observation d'échantillons sont utilisées :

- la première est celle classiquement utilisée, à savoir une métallisation sous vide suivie d'une observation en mode high-vacuum (HV) ;
- la seconde consiste à utiliser le MEB en mode low-vacuum (LV). Le gros avantage de cette technique est qu'elle ne nécessite pas de métallisation sous vide préalable de l'échantillon et que les essais se font dans un vide proche de la pression atmosphérique ;
- la troisième est la technique de la réplique, développée au LMDC dans les années 1986, et utilisée notamment pour le suivi de l'évolution de la fissuration dans les bétons [OLLIVIER, 1985].

Prélèvement et polissage des échantillons

Les échantillons sont prélevés par sciage à l'eau dans les éprouvettes de mortier ou de béton atteintes de DEF. Dès la fin du prélèvement, les échantillons prélevés sont directement polis. Le polissage est effectué avec des papiers abrasifs (de 600 à 4000) pour enlever une couche inférieure à 1 mm d'épaisseur en utilisant comme lubrifiant de l'éthanol. Les surfaces polies sont ensuite nettoyées à l'éthanol.

Préparation des répliques

La méthode dite de la simple réplique, présente l'avantage de ne pas introduire d'artefact dans l'observation de microfissures puisqu'on observe uniquement un fac-similé de la surface de l'échantillon préalablement polie [OLLIVIER, 1985].

La préparation des répliques est assez simple. Une fois les échantillons prélevés par sciage à l'eau puis polis à l'éthanol, on pulvérise sur la surface de nos échantillons du méthyle acétate puis on vient y appliquer un film d'acétylène cellulose. L'acétylène cellulose, partiellement dissous par le méthyle acétate, va se déformer localement et « épouser » parfaitement la surface de l'échantillon en pénétrant légèrement dans les microfissures. Une fois que le dissolvant s'est évaporé (2 minutes), le film est délicatement enlevé et collé sur un support en laiton. Les répliques sont ensuite métallisées avant d'être observées au MEB en électrons secondaires (SEI) en mode high-vacuum.

Comparaison entre observations directes et méthode de la réplique

L'influence de la technique d'observation a été étudiée sur une même section polie de béton âgé de 1200 jours et pour lequel l'expansion est associée à la formation d'ettringite différée dans le matériau (Figure II- 7).

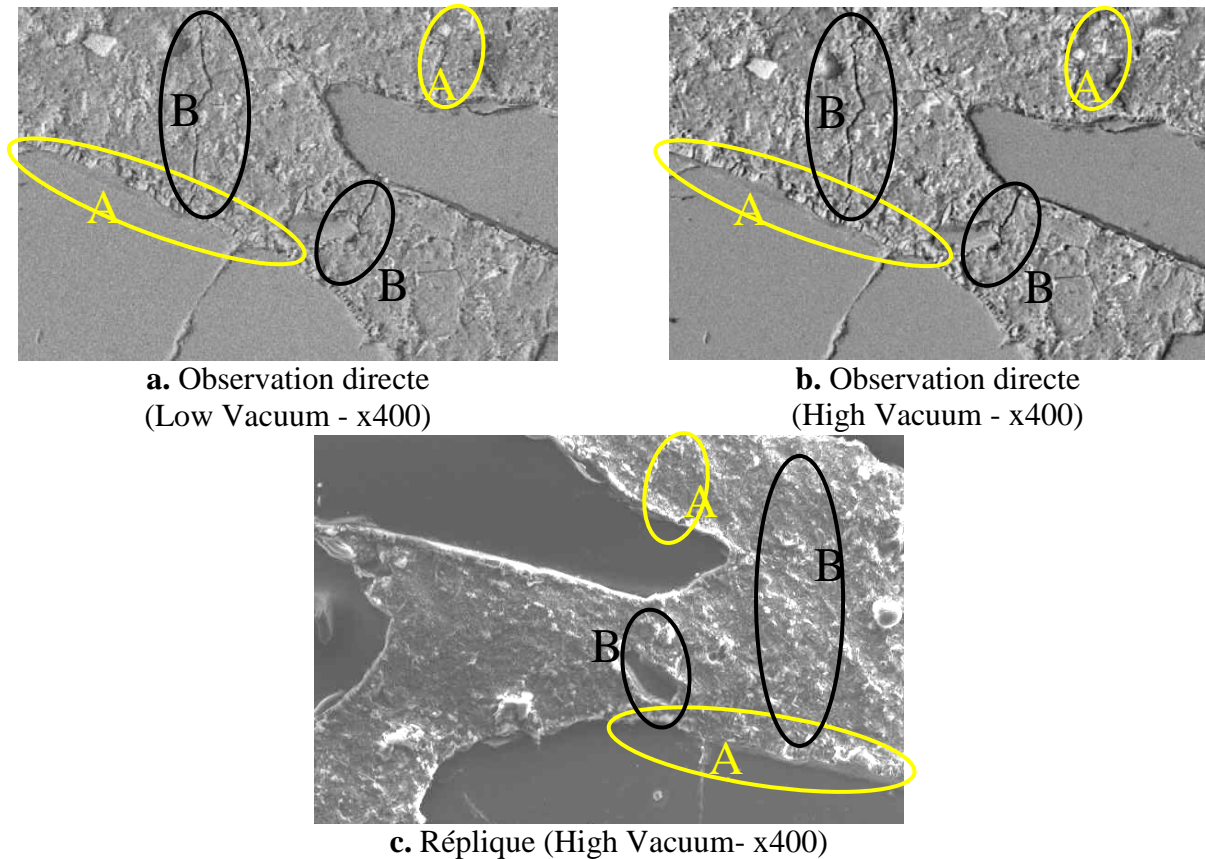


Figure II- 7 : Image BSE d'une surface polie de béton en mode low vacuum (a), high vacuum (b) et image de la réplique avant préparation et observation au MEB (c) (1200 jours).

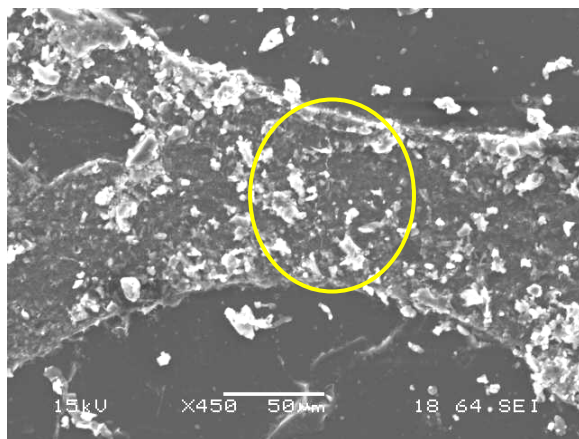
On observe que les Figure II- 7a et Figure II- 7b en mode low-vacuum et en mode high-vacuum sont semblables et tout à fait comparables aux images d'éprouvettes atteintes de DEF classiquement rencontrées dans la bibliographie. Ainsi, des palissades d'ettringite sont observées à l'interface pâte-granulat (zones entourées notées A) et des fissures vides traversent la pâte (zones entourées notées B).

La SEI de la réplique correspondante est un peu moins nette que les observations directes mais il est possible de reconnaître sur la Figure II- 7c les palissades d'ettringite à la surface du gros granulat à gauche de la photo (zones A). Par contre, il est très net sur ce cliché qu'il n'y a pas de fissure dans la pâte et notamment aux endroits où l'on observait les fissures vides en observation directe (zones B, mode low-vacuum ou high-vacuum).

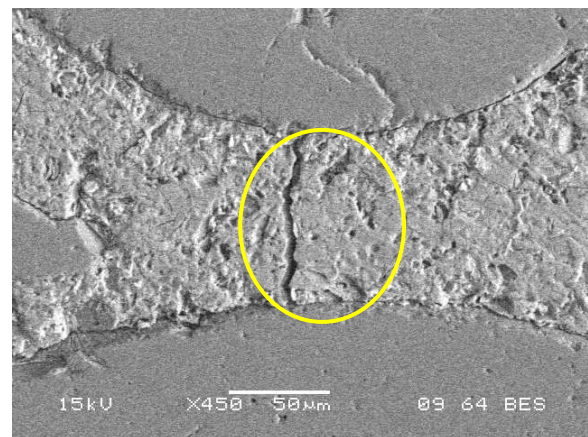
Ces résultats montrent que l'observation directe des échantillons, même en mode low-vacuum, n'est pas adaptée au suivi de l'évolution de la microfissuration des éprouvettes atteintes de DEF. En effet, la préparation des échantillons pour l'observation au MEB engendre une microfissuration importante qui n'est pas imputable à la formation d'ettringite différée. Pour une telle étude, l'utilisation de la technique de la réplique est plus appropriée.

Validation de la technique de la réplique

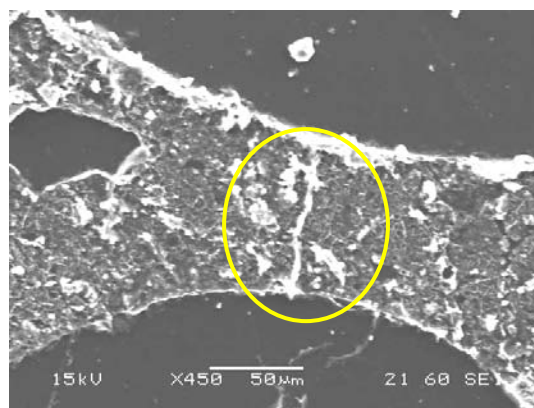
Afin de n'avoir aucun doute sur la fiabilité de l'essai de la technique de la réplique, nous avons voulu valider l'essai pour nous permettre de déterminer si les fissures créées par l'observation des bétons au MEB étaient clairement visibles sur la réplique. Pour cela, nous avons réalisé deux répliques sur un échantillon de béton poli : une réplique avant observation de l'échantillon en mode High-vacuum et une réplique après l'observation. Nous avons ensuite observé ces deux répliques et l'échantillon de béton poli (Figure II- 8).



a. Réplique avant préparation et observation de l'échantillon béton (HV- x450 - mode SEI)



b. Section polie du béton (HV - x450 - mode BSE)



c. Réplique après préparation et observation de l'échantillon béton (HV - x450 - mode SEI)

Figure II- 8 : Validation de la technique de la réplique.

Sur les clichés de l'échantillon et de la réplique après observation de l'échantillon (figures II- 8b et II- 8c), on distingue nettement la fissure entre deux granulats alors qu'elle n'apparaissait pas sur la réplique avant observation de l'échantillon (figure II- 8a). Ceci confirme donc les observations faites précédemment et permet de valider la technique de la réplique.

Conclusion sur l'effet de la préparation et de l'observation des échantillons

Ces résultats permettent de conclure que les observations directes, même en mode Low-vacuum, ne sont pas adaptées au suivi de l'évolution de la microfissuration des éprouvettes atteintes de DEF. Pour une telle étude, l'utilisation de la technique de la réplique est plus appropriée.

Cette technique est très bien adaptée au suivi des microfissures mais ne permet pas d'obtenir des clichés suffisamment clairs pour pouvoir étudier correctement la morphologie des échantillons (et notamment pour pouvoir suivre la localisation de l'ettringite).

Ainsi, il est souhaitable de coupler les observations faites en utilisant la technique de la réplique (suivi de la microfissuration) à des observations directes au MEB (étude de la morphologie) pour caractériser de manière efficace cette pathologie à l'échelle microscopique. C'est ce que nous ferons régulièrement dans ce manuscrit.

III.4 Suivi minéralogique de pâtes de ciment par diffraction de rayons X

Afin d'améliorer notre compréhension des phénomènes, nous avons étudié les transformations minéralogiques subies par des pâtes de ciment soumises à des températures plus ou moins élevées. De plus, nous avons voulu savoir si ces changements étaient aussi fonction de la nature du ciment et, notamment, de sa teneur en alcalin.

Ainsi, nous avons travaillé sur des pâtes confectionnées à partir de quatre ciments (A, B, BS et C). La quantité d'eau ajoutée pour toutes les pâtes est la même (telle que le rapport massique E/C soit égal à 0,30). Le gâchage du matériau est effectué dans un malaxeur normalisé dans une pièce à 20°C. La gâchée est coulée dans des tubes en polyéthylène hermétiques de diamètre 2 cm et de hauteur 5 cm résistants à des hautes températures (> 80°C). Une fois remplis, les tubes sont entreposés dans une salle à 20°C durant 1 heure avant de subir le traitement thermique.

Nous avons réalisé trois traitements thermiques différents constitués de trois étapes avec des paliers de 80°C, 60°C et 20°C (voir Figure II- 9).

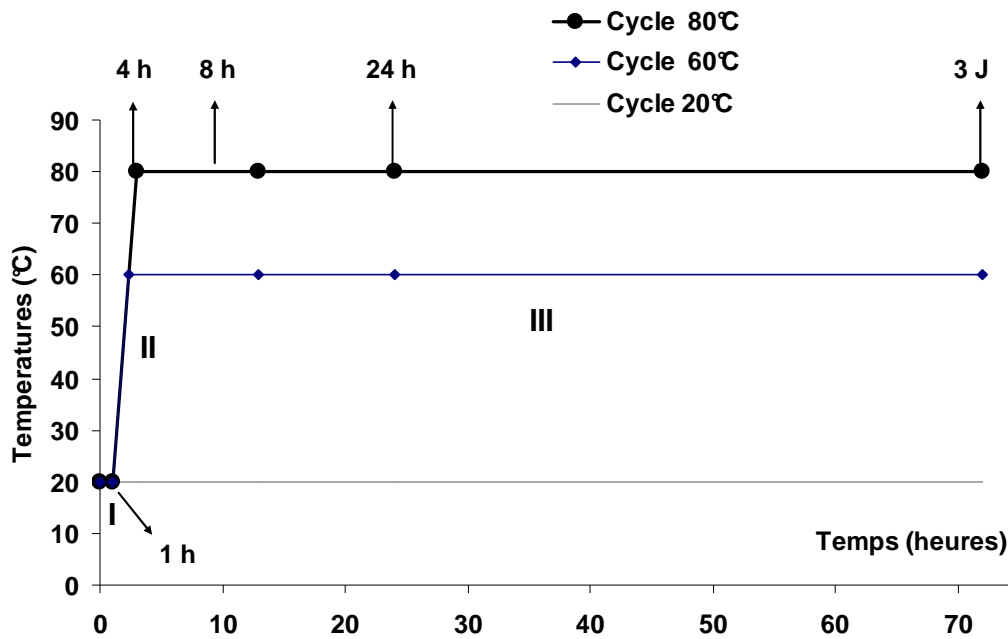


Figure II- 9 : Cycles thermiques utilisés pour les pâtes de ciment.

Afin d'identifier les différentes phases hydratées de la pâte au cours du temps, nous avons utilisé le diffractomètre de rayons X (DRX). Nous avons analysé à différentes échéances du traitement thermique (1h, 4h, 8h, 24 heures et 3 jours) des échantillons de pâte de ciment.

Avant chaque échéance, un disque de pâte est scié manuellement pour éviter les échauffements provoqués par une scie mécanique. Ce disque est ensuite broyé manuellement au mortier d'agate afin de ne pas endommager les phases de notre matériau car on a constaté lors des premiers essais qu'un broyage mécanique trop poussé avait pour conséquence de diminuer l'intensité des pics d'ettringite et de portlandite. Après un premier broyage sommaire, les pâtes sont mélangées à de l'acétone puis séchées rapidement à 50°C, afin d'arrêter l'hydratation de la pâte de ciment (l'acétone permet d'évacuer plus rapidement l'eau libre contenue dans les pâtes). Les pâtes sont ensuite broyées et tamisées jusqu'à ce que le refus au tamis de 40 μ m soit nul.

Les diagrammes de rayons X sont tous réalisés de la même manière avec le même appareillage. L'appareil utilisé est un SIEMENS D5000 muni d'un monochromateur arrière ainsi que de fentes Soller arrières et utilisant une anticathode de cobalt (Co $K\alpha$, $\lambda = 1,789 \text{ \AA}$). Les conditions d'analyse sont une tension d'accélération de 40 kV et une intensité de 40 mA. Le pas d'avancement est de 0.04° et le temps de comptage de 10 s.

III.5 Etudes sur éprouvettes mixtes

III.5.1 Historique de la méthode

Les travaux de FARRAN [FARRAN, 1956] ont mis en évidence, à l'aide de la microscopie optique, le rôle joué par l'interface pâte de ciment-granulat, appelé aussi « auréole de transition » sur les propriétés mécaniques et physico-chimiques des bétons. Les progrès technologiques, avec l'apparition du microscope électronique à balayage couplé avec l'EDS, et l'utilisation appropriée de la diffraction des rayons X, ont permis par la suite une connaissance plus approfondie de cette zone [OLLIVIER, 1981 ; LUCAS, 1985 ; TASONG, 1999].

Nous avons vu, dans l'étude bibliographique, que les premiers signes visibles de la DEF étaient observés dans cette zone interfaciale entre le granulat (essentiellement siliceux) et la pâte de ciment. Nous avons donc effectué quelques analyses spécifiques de cette zone en reprenant la technique d'étude des pâtes mixtes (ou éprouvettes mixtes) développée au laboratoire (Figure II- 10).

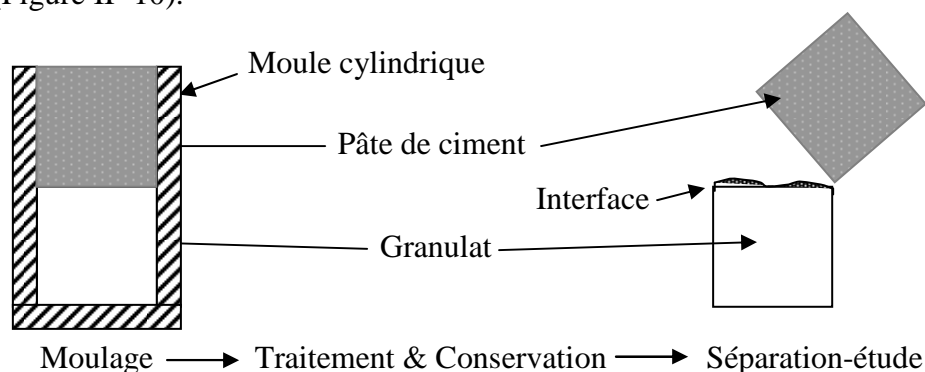


Figure II- 10 : Principe d'étude des éprouvettes mixtes.

III.5.2 Préparation des éprouvettes mixtes

Dans les éprouvettes mixtes, le granulat est carotté (2 cm de diamètre) dans une roche de la nature minéralogique souhaitée, scié et poli de manière à représenter, à l'échelle de la pâte, une surface plane infinie. Deux types de granulats ont été utilisés : un granulat quartzeux (98 % de SiO_2) et un granulat de marbre (100 % de CaCO_3). Les pâtes de ciment ont été confectionnées avec le ciment A avec un rapport E/C de 0.3. Après malaxage des pâtes de ciment, celle-ci est placée dans des tubes en polyéthylène hermétiques de diamètre 2 cm et de hauteur 5 cm, résistants à des hautes températures ($> 80^\circ\text{C}$), contre la surface polie du granulat.

III.5.3 Traitement thermique des éprouvettes mixtes

Une fois remplis, les tubes sont entreposés dans une salle à 20°C durant 1 heure avant d'être traités thermiquement à 80°C (cycle à 80°C identique à celui présenté Figure II- 9). Nous avons également confectionné des tubes témoins qui n'ont pas subi le traitement thermique et qui sont restés constamment à 20°C.

Après traitement thermique, les éprouvettes sont conservées pendant 7 jours dans une salle de conservation (50% HR et 20°C). Au bout de 7 jours de conservation, les éprouvettes mixtes sont rompues. Grâce au polissage du granulat, les accrochages mécaniques des hydrates sur le support sont faibles. Il est toutefois à noter que pour les éprouvettes ayant subi le traitement thermique, la séparation des deux demi-éprouvettes se produit sans difficulté alors que pour les éprouvettes témoins conservées à 20°C, la liaison pâte de ciment-granulat est forte.

Une fois séparés, tous les échantillons de pâte de ciment ont été étudiés par D.R.X. et puis observés au M.E.B. après métallisation selon le schéma de la Figure II- 11.

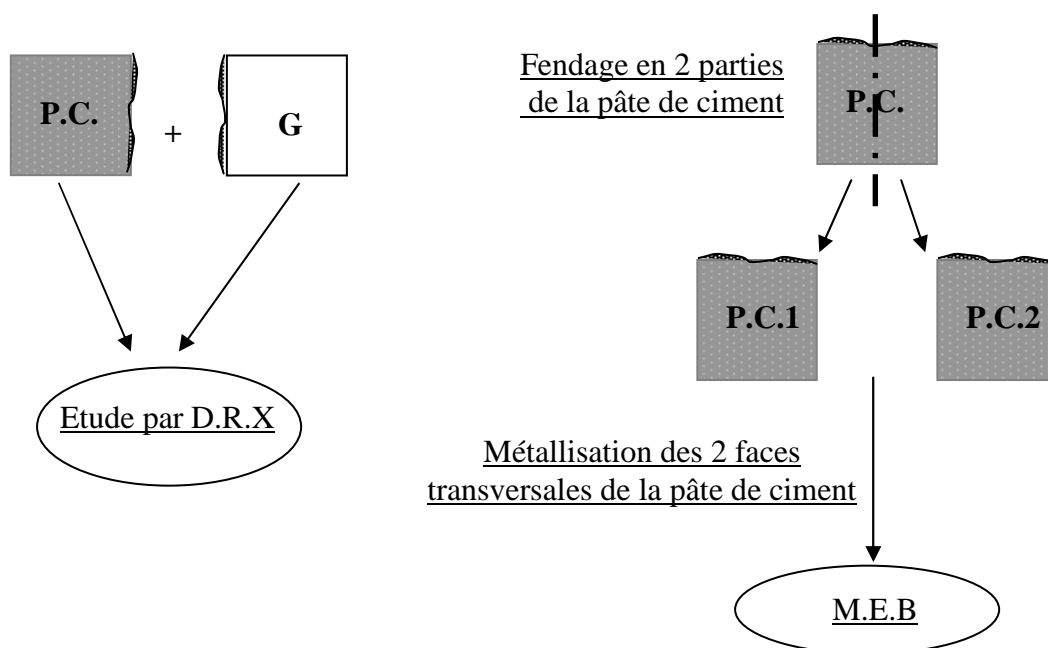
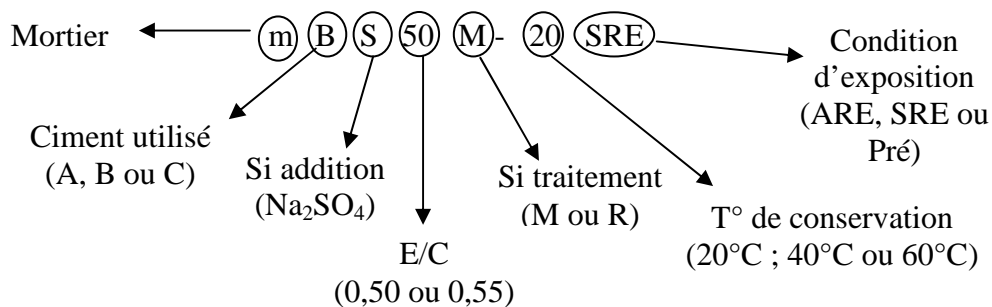


Figure II- 11 : Présentation schématique de la méthode expérimentale.

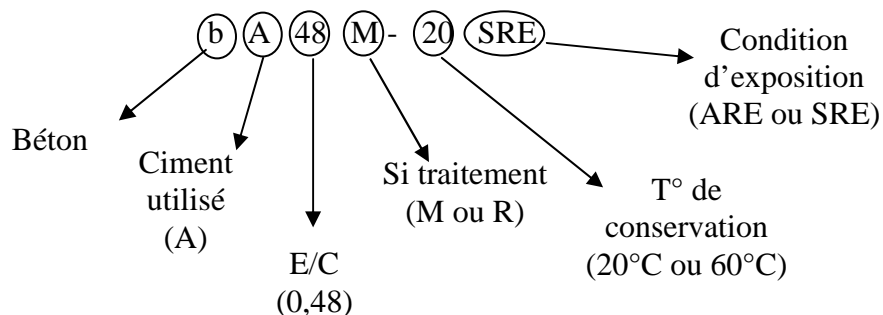
IV Références des éprouvettes et présentation schématique du plan expérimental

Compte tenu du grand nombre de paramètres étudiés, nous avons voulu utiliser des notations qui permettaient facilement d'identifier les paramètres de chaque mélange. Les notations qui ont été choisies pour l'identification des compositions sont présentées ci-après.

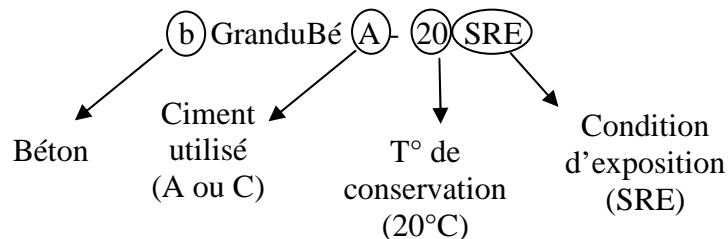
- Pour les mortiers :



- Pour les bétons, éprouvettes cylindriques (11 x 22 cm) :



- Pour les bétons GranDuBé (7 x 7 x 28 cm) :



A cette notation, nous avons également ajouté des références aux conditions de traitement et d'exposition des éprouvettes. La lettre M indique si les éprouvettes ont subi ou non l'extraction électrochimique (M = Migration) (voir chapitre V).

V Conclusions

Après avoir présenté dans ce chapitre, l'ensemble des matériaux et des méthodes que nous avons utilisé durant cette thèse, nous allons dans les trois prochains chapitres présentés les résultats obtenus durant nos différentes expérimentations ainsi que les discussions associées.

Le chapitre suivant sera consacré aux résultats et aux interprétations d'essais menés, sur mortiers et sur bétons, dans le but d'améliorer la compréhension globale des phénomènes à l'origine de cette pathologie.

CHAPITRE III

Etude macro-micro de la DEF

I	<i>Etude sur mortiers et bétons de différents paramètres</i>	70
I.1	Effet de la nature du liant (essais sur mortier)	70
I.1.1	Expansions mesurées	70
I.1.2	Variations de masse	73
I.1.3	Observations au Microscope Electronique à Balayage	74
I.1.4	Discussion sur les effets de la nature du liant	75
I.2	Effet du rapport E/C (essais sur mortier).....	76
I.2.1	Mortier avec ciment BS	76
I.2.2	Mortier avec ciment CS	77
I.2.3	Mortier de ciment A.....	78
I.2.4	Discussion sur les effets du rapport E/C.....	79
I.3	Effet d'un traitement de préendommagement.....	81
I.3.1	Essais d'expansion.....	81
I.3.2	Observations des répliques	82
I.3.3	Discussion sur les effets d'un traitement de préendommagement	84
I.4	Effet des conditions de conservation (essais sur mortier)	84
I.4.1	Effet de la température de l'eau de conservation	84
I.4.2	Effet du renouvellement de l'eau de conservation	87
I.4.3	Discussion.....	87
I.5	Effet du type de matériau : comparaison mortier/béton.....	91
II	<i>Suivi de la formation d'ettringite différée au MEB lors de l'expansion</i>	94
II.1	Etude sur mortier	94
II.2	Etude sur béton.....	97
II.3	Discussion sur les observations faites au MEB au cours de l'expansion	99
III	<i>Conclusions</i>	101

Comme nous l'avons vu lors de l'étude bibliographique, et malgré de nombreuses années d'étude, beaucoup d'interrogations liées à l'apparition et au développement de cette pathologie demeurent. Il est donc encore nécessaire de continuer à œuvrer pour comprendre et maîtriser cette réaction.

Ce troisième chapitre présente les résultats d'essais menés sur mortiers et bétons dans l'objectif d'améliorer la compréhension de cette pathologie complexe. Cependant, avant d'en présenter son contenu, il est important de préciser que tous les essais de référence que nous avons réalisés sur les mélanges non traités thermiquement et conservés à 20°C n'ont subi aucune expansion, même les mélanges enrichis en sulfate (par ajout de Na₂SO₄). Nous ne présenterons donc dans cette partie du travail que les résultats des mélanges dits « à risques » c'est-à-dire de ceux qui ont subi un traitement thermique durant leurs premières heures d'hydratation.

Ainsi, nous commencerons ce chapitre en nous intéressant aux effets de certains paramètres que l'on peut qualifier a priori d'importants vis-à-vis de l'apparition de la DEF. Les paramètres que nous avons étudiés sont la nature du liant, le rapport E/C des mélanges, le préendommagement des éprouvettes et, enfin, les conditions de conservation des échantillons.

Dans une deuxième partie de l'étude, nous présenterons les résultats des observations au MEB effectuées au cours de l'expansion des éprouvettes atteintes de DEF. L'objectif de ces observations couplées aux variations dimensionnelles est de mieux comprendre le couplage entre la formation d'ettringite et les fissures induites par cette formation.

Les différents résultats de ces essais sur mortiers et bétons nous permettront d'apporter en fin de chapitre des premières conclusions sur la compréhension de la DEF.

I Etude sur mortiers et bétons de différents paramètres

I.1 Effet de la nature du liant (essais sur mortier)

I.1.1 Expansions mesurées

L'étude bibliographique a montré (chapitre I, section I.3.3) que certains ciments étaient plus favorables que d'autres à la formation de la DEF, principalement du fait de leur composition (teneurs importantes en C_3A , SO_3 et alcalins) et d'une finesse élevée du ciment [KELHAM, 1996 ; FU et al., 1997; HEINZ et al., 1999]. Cette partie traite du comportement des prismes de mortier, confectionnés avec différents ciments, soumis à un cycle de température pendant leur hydratation. C'est donc le degré de sensibilité des ciments qui est étudié.

Trois ciments (A, B et C) ont été utilisés pour fabriquer des échantillons de mortier, le ciment A étant le seul, au départ, « réputé » sensible à la formation d'ettringite différée. Nous avons également confectionné deux mortiers avec des ciments « dopés » au sulfate de sodium (BS et CS). Tous ces mortiers ont un rapport E/C de 0,50 et ont été conservés dans de l'eau à 20°C non renouvelée (SRE).

Les variations dimensionnelles des prismes de mortiers confectionnés avec les ciments A, B, C, BS et CS sont illustrées figures III-1 et III-2. En se basant sur la bibliographie [PETROV, 2003 ; BRUNETAUD, 2005] et en l'absence de toute autre valeur de référence, une expansion de 0,04 % a été fixée comme seuil arbitraire d'une expansion significative.

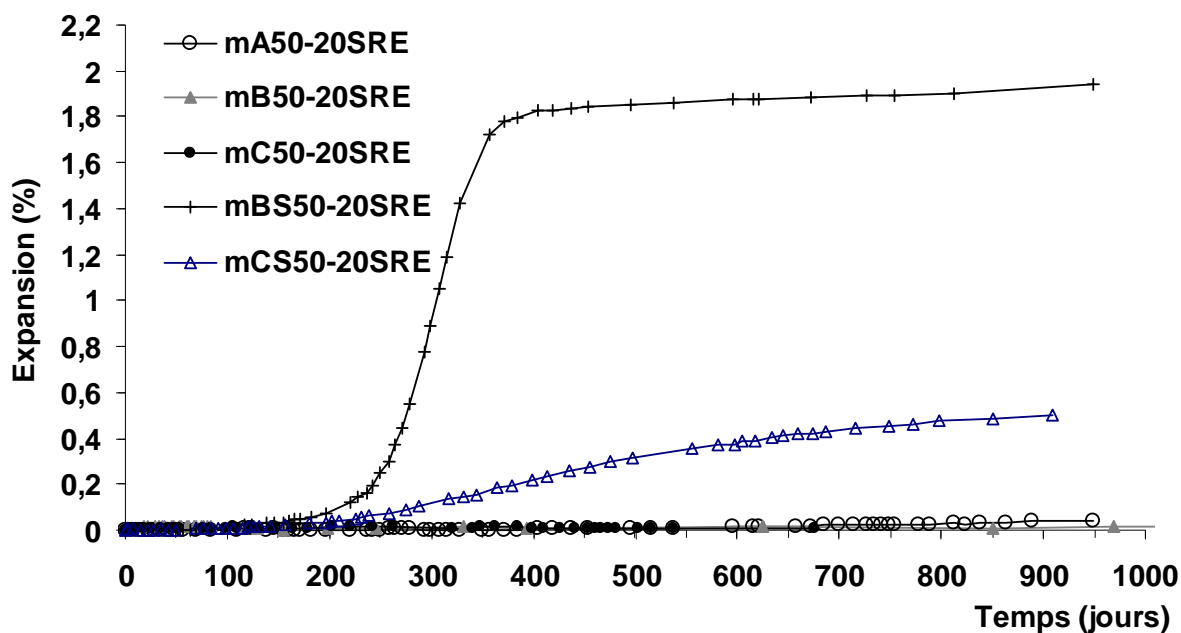


Figure III- 1: Expansion des mortiers fabriqués avec les ciments A, B, C, BS et CS ($E/C = 0,50$, conservation à 20°C sans renouvellement d'eau)

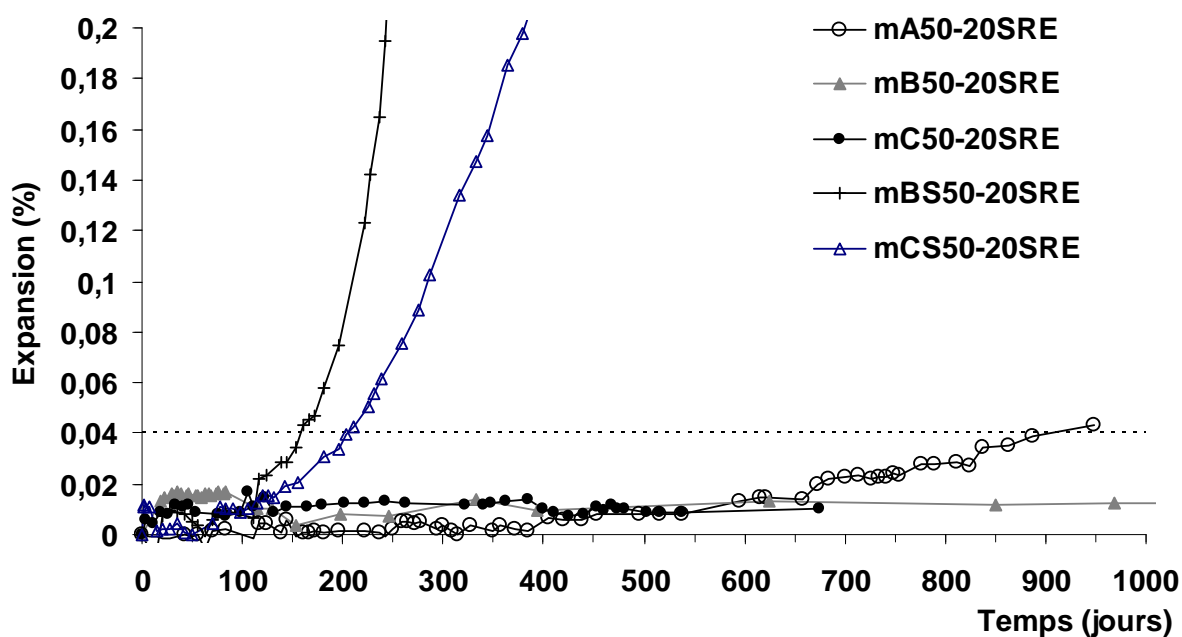


Figure III- 2: Agrandissement en expansion de la figure III-1

A la vue de ces courbes, on observe :

- concernant l'effet de la nature du ciment sur l'apparition de gonflements : sur les 3 ciments non dopés, seul le ciment A, qui a une teneur élevée en alcalins et en sulfate et qui est donc supposé favorable à la DEF, subi une expansion tardive puisqu'il faut attendre 900j pour atteindre une expansion de 0.04%. Les deux autres mortiers

confectionnés avec les ciments B et C, bien qu'ayant été traités thermiquement à 80°C, n'ont actuellement (plus de 1000 jours) toujours pas montré de gonflement.

La différence de comportement entre les ciments A et B est très intéressante. En effet, ces deux ciments ont des caractéristiques assez proches (composition chimique et surface spécifique), la différence la plus significative entre ces deux ciments portant sur leurs teneurs en alcalins ($\text{Na}_2\text{O}_{\text{eq}}$ de 1,4% pour le ciment A contre 1,0% pour le ciment B). Ceci semble confirmer qu'à teneurs équivalentes en Al_2O_3 et en SO_3 , la teneur en alcalins est de première importance dans l'apparition de la DEF. Cependant, compte tenu du délai d'apparition des gonflements pour le ciment A, rien ne permet de dire que le ciment B ne conduira jamais à un gonflement.

Concernant le ciment C, celui-ci est très pauvre en C_3A (3.9%), le classant dans la catégorie des ciments PM/ES, ce qui pourrait expliquer sa non réactivité vis-à-vis de la pathologie. De plus, ce ciment contient aussi très peu d'alcalins ($\text{Na}_2\text{O}_{\text{eq}}=0,5\%$), ce qui pourrait, compte tenu de ce que nous venons de voir pour le ciment A, augmenter sa résistance au développement de la DEF ;

- *concernant l'effet du dopage en Na_2SO_4 sur l'apparition de gonflements* : les deux ciments BS et CS, dopés en Na_2SO_4 , présentent des gonflements rapides et importants. Deux différences importantes sont observables sur le comportement de ces deux ciments : l'évolution des gonflements (voir point suivant) et l'amplitude des gonflements.

Pour une même quantité de Na_2SO_4 ajoutée, le ciment le plus riche en C_3A (ciment BS) est celui pour lequel les gonflements sont actuellement les plus importants. Malgré tout, même pour le ciment C, pauvre en C_3A , le fait d'ajouter du Na_2SO_4 a eu pour conséquence de déclencher la DEF. Ces résultats montrent donc que la teneur en C_3A intervient sur l'amplitude des gonflements des éprouvettes atteintes de DEF mais n'est en aucun cas un facteur limitant dans l'apparition de cette pathologie. Il est donc possible que des ciments classés PM/ES subissent de la DEF si, toutefois, les autres paramètres nécessaires à son développement sont réunis (traitement thermique élevé, présence d'humidité, fortes teneurs en SO_3 et en alcalins) ;

- *concernant la cinétique des gonflements* : on constate sur la figure III-1 que la courbe du mortier confectionné avec le ciment BS (mBS50-20SRE) présente une nette accélération aux alentours de 0,1 % d'expansion et, ensuite, se stabilise à un palier maximum de 1,8 % d'expansion. Ce type de gonflement en forme de « S » est généralement présenté dans de nombreux travaux [PETROV, 2003 ; PAVOINE,

2003 ; BRUNETAUD, 2005]. En ce qui concerne la courbe du mortier confectionné avec le ciment CS (mCS50-20SRE), elle présente une expansion lente et quasi-linéaire en fonction du temps avec un niveau d'expansion inférieur à 0,6 % au bout de 800 jours. Ce type d'expansion a aussi été observé durant les travaux de Brunetaud [BRUNETAUD, 2005].

I.1.2 Variations de masse

Il est d'usage lors des études liées à la DEF de coupler les mesures d'expansions longitudinales à un suivi de la masse des éprouvettes. La figure III-3 présente les variations de masse des 5 mélanges étudiés.

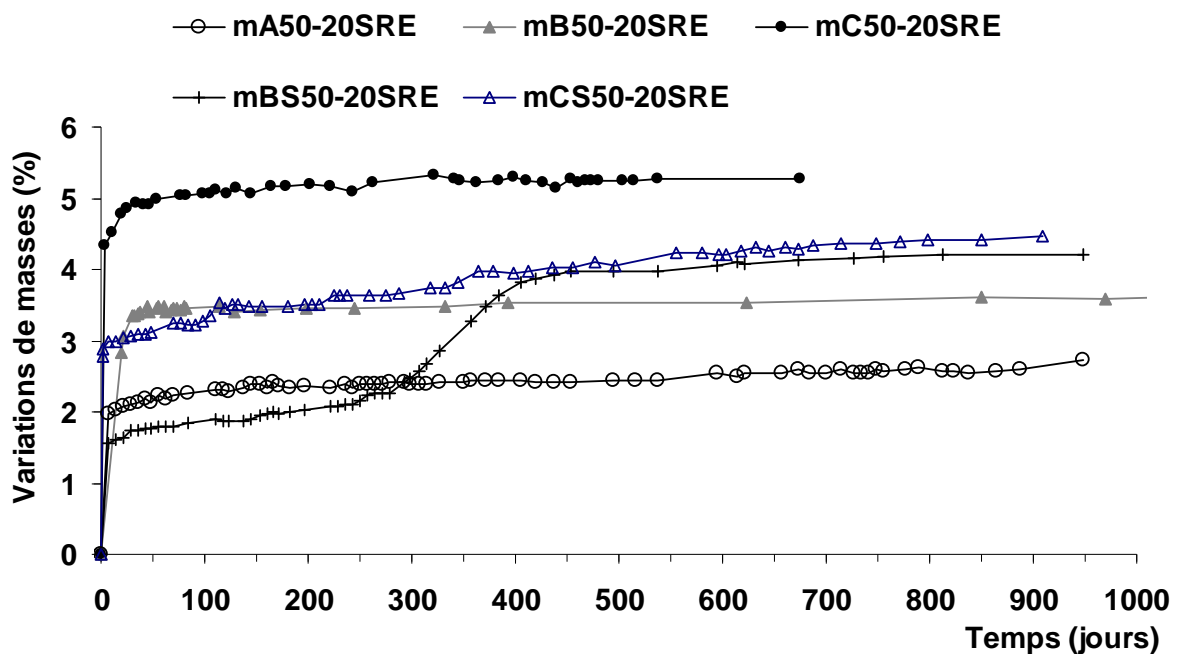


Figure III- 3: Variations de masses des mortiers fabriqués avec les ciments A, B, C, BS et CS (E/C = 0,50, conservation à 20°C sans renouvellement d'eau)

La totalité des mélanges subit une prise de masse plus ou moins marquée durant les premiers jours d'immersion. Cette prise de masse initiale est due à l'imbibition des éprouvettes. Ensuite, l'évolution de la prise de masse des échantillons dépend de l'apparition ou non de la DEF :

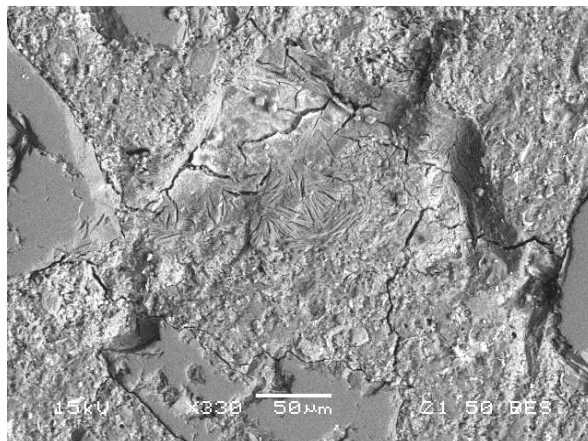
- pour le mélange qui subit les plus fortes expansions (mBS50-20SRE) la prise de masse est la plus marquée et débute au même moment que l'accélération des expansions (aux environs de 250 jours) ;

- pour le mélange mCS50-20SRE, l'augmentation de masse se fait de manière linéaire et moins marquée que dans le cas précédent. Cette évolution est d'ailleurs tout à fait comparable à celle de l'expansion subie par ces éprouvettes. Le mélange mA50-20SRE subit d'ailleurs le même type d'évolution mais de façon beaucoup plus tardive ;
- enfin, les mélanges qui n'ont pas présenté d'expansion au bout de 1000 jours (mB50-20SRE et mC50-20SRE) voient leur masse rester à peu près constante au cours de la conservation.

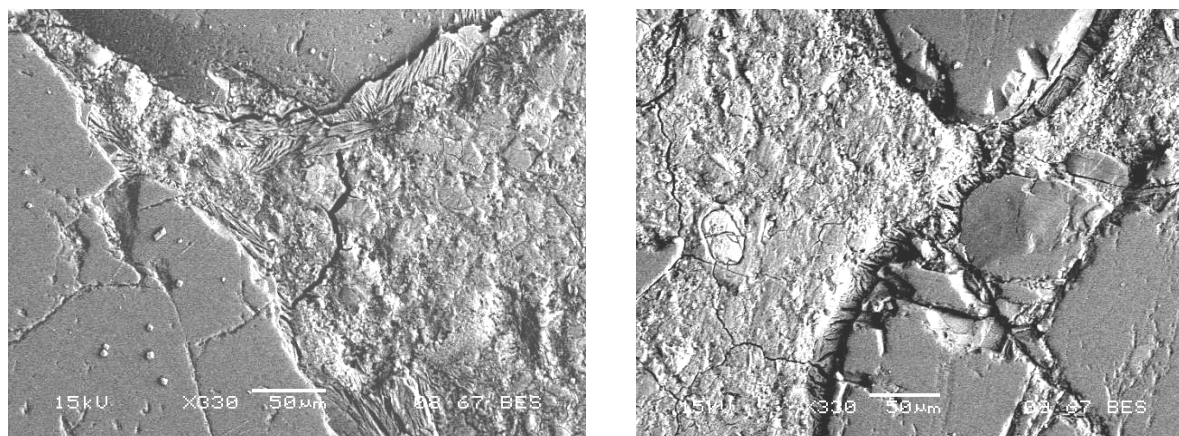
Cette augmentation de masse liée à l'apparition de la DEF a déjà été mise en évidence maintes fois dans la bibliographie. Les auteurs semblent unanimes pour attribuer cette augmentation de masse aux entrées d'eau conséquentes à la fissuration des éprouvettes et non à la formation directe de l'ettringite. Le suivi de la masse des éprouvettes au cours la conservation et durant le développement de la DEF en particulier, ne semble donc pas apporter d'informations supplémentaires sur l'évolution de la pathologie. Aussi, dans le reste du mémoire, nous nous cantonnerons à présenter les résultats des suivis d'expansion longitudinale sans les coupler de manière systématique au suivi de masse des éprouvettes.

I.1.3 Observations au Microscope Electronique à Balayage

Afin de s'assurer et de confirmer que les expansions observées soient bien dues à la formation d'ettringite différée, et non pas à de la réaction alcali-granulat par exemple, mais également pour observer le faciès de l'ettringite obtenue sur les éprouvettes dopées en Na_2SO_4 , des observations au microscope électronique à balayage (MEB) ont été effectuées sur des surfaces polies de mortiers confectionnés avec les ciments A, BS et CS (figure III-4).



a. Ettringite massive à l'interface pâte-granulat (mortier mA50-20SRE)



b. Ettringite massive à la surface d'un granulat et à l'interface pâte-granulat (mortier mBS50-20SRE)

c. Ettringite massive à l'interface pâte-granulat (mortier mCS50-20SRE)

Figure III- 4: Images BSE de la surface polie des mortiers confectionnés avec les ciments A, BS et CS présentant un gonflement significatif (High-Vacuum - 635 jours - x 330)

Ces observations montrent que :

- il n'y a pas d'alcali réaction car aucun symptôme caractéristique d'une éventuelle réaction alcali-granulats (gels silico-alcalis lisses ou mamelonnés, feuilletés ou surface alvéolaire classiquement décrits [LARIVE, 1997]) n'a été détecté. Les expansions observées ne sont donc pas la conséquence d'une réaction alcali-granulats ;
- les symptômes caractéristiques de la formation différée d'ettringite (DEF) sont facilement identifiables dans les mortiers présentant des expansions sous forme d'ettringite palissadique précipitée en masse autour des granulats. Les fissures observées – relativement rares – ne sont pas remplies d'ettringite. Leur origine, étudiée dans le chapitre II, vient certainement des phases de préparation et d'observation au MEB ;
- pour le ciment A, alors que les éprouvettes de mortiers ne montrent pas encore d'expansion significative (0,01% environ à 635 jours), on observe toutefois la présence d'ettringite massive dans les empreintes de granulats mais pas dans la pâte.

Les symptômes observés sont identiques à ceux rapportés par d'autres auteurs dans des cas avérés de DEF [BARBARULO, 2002 ; BRUNETAUD, 2005].

I.1.4 Discussion sur les effets de la nature du liant

Les résultats obtenus dans cette partie confirment le rôle important joué par la composition des ciments sur la formation différée de l'ettringite, toute chose étant égale par ailleurs

(température de traitement thermique, conservation, ...). Plus précisément, les comparaisons entre certains mélanges nous ont permis de hiérarchiser l'importance des différents éléments intervenant dans l'apparition et le développement de cette pathologie :

- pour des ciments dont les teneurs en C_3A et en SO_3 sont favorables (élevées), la teneur en alcalins est de première importance et une faible variation de cette teneur peut permettre, ou non, l'apparition de DEF. Ceci confirme donc le rôle prépondérant du sodium et du potassium dans la formation d'ettringite différée ;
- de plus, la teneur en C_3A , contrairement à ce qui est communément admis, ne semble pas un facteur limitant dans l'apparition de cette pathologie. En effet, il apparaît que la teneur en C_3A conditionne le niveau d'expansion final atteint mais aussi que le développement de la DEF reste possible malgré des teneurs très faibles en C_3A (<5%). Ainsi, dans le cas où les teneurs en SO_3 et en alcalins seraient élevées, il serait possible d'observer de la DEF (cas des ciments CEM I PM/ES par exemple).

I.2 Effet du rapport E/C (essais sur mortier)

Afin d'étudier l'effet de la porosité, au travers de la variation du rapport E/C, sur l'expansion des mortiers, nous n'avons utilisé que des ciments susceptibles de présenter un gonflement significatif sur la durée de l'étude.

Ainsi, les mortiers avec les ciments BS et CS, dopés au Na_2SO_4 et qui présentent les réactions les plus rapides, mais aussi les mortiers avec le ciment A, non dopé, ont été coulés avec des rapports E/C différents de 0,5.

I.2.1 Mortier avec ciment BS

Les expansions des mortiers fabriqués avec le ciment BS à différents rapports E/C (0,50 ; 0,55 et 0,60), et conservés dans de l'eau à 20°C non renouvelée (SRE), sont présentées sur la figure III-5.

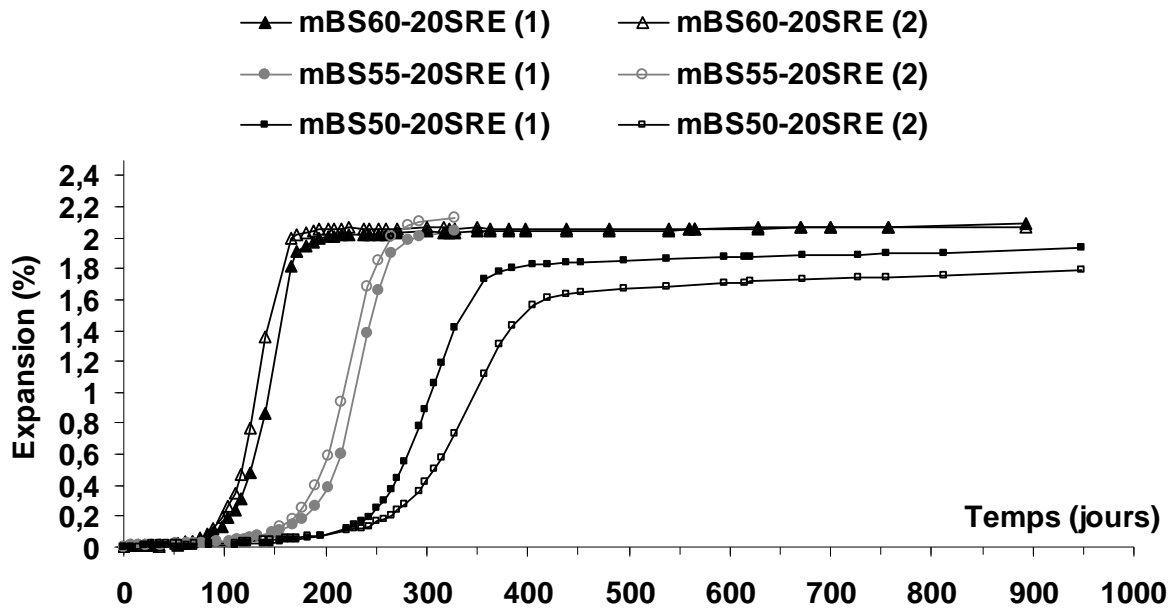


Figure III- 5: Expansion des mortiers fabriqués avec le ciment BS pour plusieurs rapports E/C (conservation à 20°C sans renouvellement d'eau, chaque essai est doublé)

La figure III-5 amène les commentaires suivants :

- plus le rapport E/C est important, plus les expansions surviennent rapidement. Ainsi, si pour un E/C de 0,50, une expansion de 0,1% est obtenue à 220 jours environ, il ne faut que 160 jours environ pour obtenir la même expansion avec un E/C de 0,55 et seulement 90 jours avec un E/C de 0,60 (l'expansion de 0,1% correspond au début de la dégradation des propriétés mécaniques des matériaux atteints de DEF d'après Brunetaud [BRUNETAUD, 2005]) ;
- l'augmentation du rapport E/C ne modifie pas de manière significative l'amplitude des expansions finales, qui atteignent un palier de l'ordre de 2%, la différence entre deux rapports E/C étant plus faible que la différence pour un même rapport E/C.

I.2.2 Mortier avec ciment CS

Les courbes d'expansions des éprouvettes de mortiers fabriqués avec le ciment CS à différents rapports E/C (0,50 et 0,60), conservés dans de l'eau à 20°C non renouvelée (SRE), sont présentées sur la figure III-6.

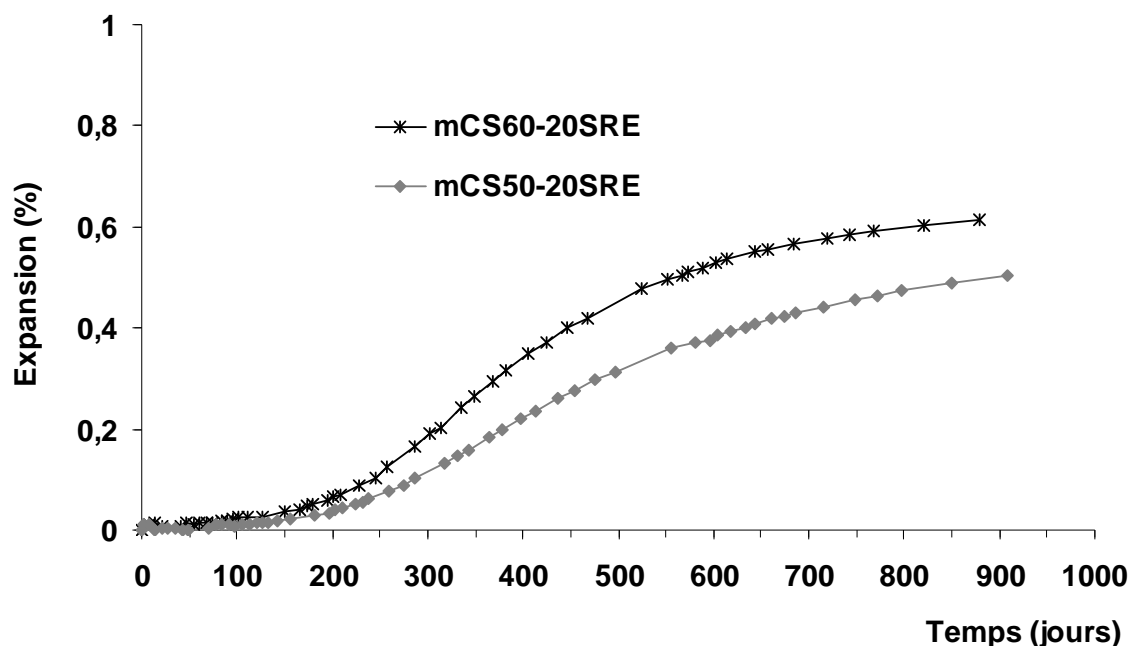


Figure III- 6 : Expansion des mortiers fabriqués avec le ciment CS pour plusieurs rapports E/C (conservation à 20°C sans renouvellement d'eau)

Pour ce ciment CS, on constate que l'augmentation du rapport E/C (de 0,50 à 0,60) se traduit par une légère augmentation de la cinétique de réaction mais de manière moins prononcée que pour le ciment BS (pour une expansion de 0,1%, le gain de temps entre les rapports E/C de 0,50 (280 jours) et 0,60 (240 jours) n'est que de 40 jours environ pour le ciment CS contre 130 jours environ pour le ciment BS).

Par contre, à l'heure actuelle, il est encore impossible de dire si le rapport E/C initial, et donc la valeur initiale de porosité, a une influence sur le niveau final de l'expansion

I.2.3 Mortier de ciment A

Les courbes d'expansion des éprouvettes de mortiers confectionnés avec le ciment A, supposé réactif à la DEF, pour deux rapports E/C (0,50 et 0,60) et conservés dans de l'eau à 20°C non renouvelée (SRE), sont présentées sur la figure III-7.

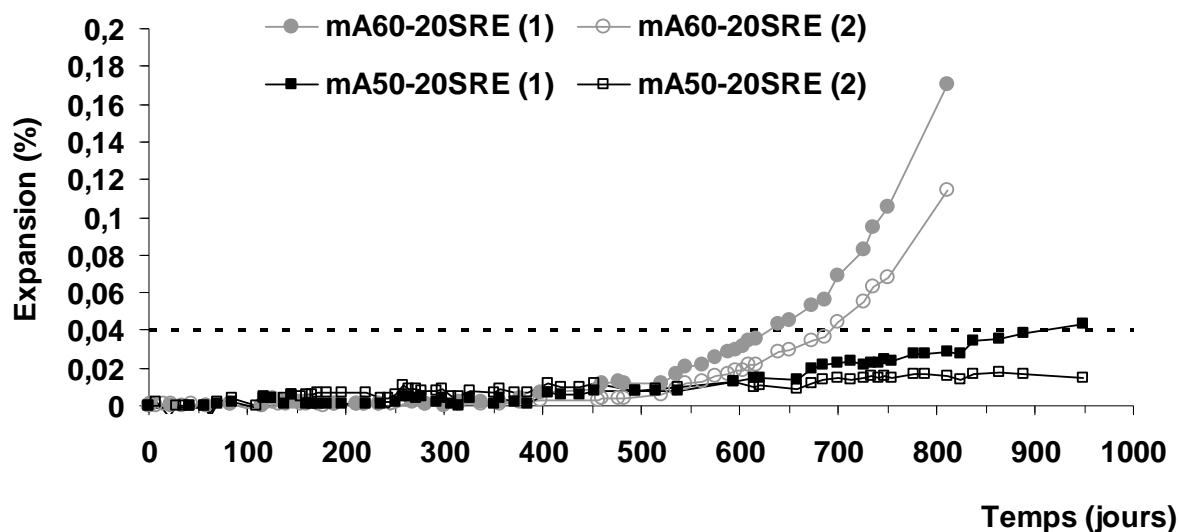


Figure III- 7 : Expansion des mortiers fabriqués avec le ciment A pour plusieurs rapports E/C (conservation à 20°C sans renouvellement d'eau, chaque essai est doublé)

En observant ces courbes d'expansion pour les mortiers confectionnés avec le ciment A, on s'aperçoit qu'effectivement, plus le rapport E/C est élevé, plus les expansions se déclenchent tôt. Pour ce ciment, et pour une expansion de 0,04%, le gain de temps obtenu pour le rapport E/C de 0,60, par rapport au rapport E/C de 0,50, dépasse 200 jours.

I.2.4 Discussion sur les effets du rapport E/C

Les résultats obtenus sur les 3 types de liant testés montrent que l'augmentation du rapport E/C des mortiers ($E/C > 0,50$) accélère de manière importante l'apparition des expansions. De plus, cette accélération est d'autant plus marquée que l'augmentation du rapport E/C est importante. Enfin, même si tous les mélanges étudiés n'ont pas encore atteint leur niveau maximal d'expansion, il semblerait que l'augmentation du rapport E/C (du moins jusqu'à un rapport de 0,60) n'ait pas une influence significative sur les amplitudes finales des gonflements.

Les résultats que nous avons obtenus sont globalement en accord avec ceux de Petrov [PETROV, 2003] qui montre que plus le rapport E/C est grand, plus la formation différée de l'ettringite est rapide. De plus, Brunetaud [BRUNETAUD, 2005] a aussi étudié, durant sa thèse, les effets du rapport E/C sur le développement de la DEF. Selon lui, la différence de rapport E/C jouerait surtout sur les réactions d'hydratation et notamment au niveau de la

formation et de la morphologie des grains de Hadley. Cependant, les interprétations de Brunetaud peuvent difficilement être extrapolées aux cas des mortiers que nous avons étudiés car les rapports E/C utilisés lors des deux études sont très différents : 0,35 et 0,48 pour les bétons étudiés par Brunetaud, rapports E/C supérieurs à 0,50 dans notre cas. On peut donc penser que pour des rapports E/C aussi élevés que ceux que nous avons utilisés, la quantité d'eau est telle que l'hydratation des grains de ciment est optimale dès le rapport E/C de 0,50 et que le fait d'ajouter de l'eau supplémentaire va surtout jouer sur l'augmentation de la porosité des mortiers.

Nous avons vu aussi que le niveau d'expansion maximal était indépendant du rapport E/C (pour des rapports E/C compris entre 0,50 et 0,60). Ceci tendrait à conclure que la quantité d'ettringite expansive formée associée aux expansions finales est indépendante du rapport E/C et ne dépendrait donc que des réactifs en présence (teneurs en C_3A , sulfates et alcalins comme nous l'avons vu à la section I.1). L'augmentation de la porosité due à l'élévation du rapport E/C serait dans notre cas trop faible pour absorber les expansions induites par la formation différée d'ettringite contrairement à ce qu'avait pu obtenir Petrov durant sa thèse grâce notamment à l'utilisation d'entraîneurs d'air [PETROV, 2003].

Concernant l'accélération des expansions avec l'élévation du rapport E/C, il est possible de trouver plusieurs explications à ce phénomène :

- tout d'abord, l'augmentation du rapport E/C a pour conséquence de fragiliser la pâte de ciment. Si l'on s'appuie sur le mécanisme proposé par Brunetaud durant sa thèse [BRUNETAUD, 2005], l'expansion uniforme de la pâte de ciment due à la DEF (période latente) va induire des pressions dans le matériau qui vont, selon sa résistance propre, pouvoir engendrer ou pas des fissures et ainsi accélérer les expansions du matériau (passage à la phase d'accélération des dégradations). Ainsi, selon cette théorie, plus la pâte de ciment sera résistante, plus le passage à la phase au cours de laquelle se produiront les expansions importantes se fera difficilement (et inversement).
- une autre explication de ce phénomène est possible (et qui n'est pas incompatible avec la précédente) : l'élévation du rapport E/C conduit à une augmentation de la porosité qui va avoir pour conséquence d'accroître les transferts hydriques et ioniques à l'intérieur du matériau et ainsi faciliter la formation d'ettringite différée. C'est d'ailleurs ainsi que Ouyang [OUYANG et al., 1988] explique la diminution des

expansions qu'ils ont obtenues avec des matériaux dont le rapport E/C diminue.

Ces transferts ioniques peuvent être divers et jouer des rôles différents sur l'apparition et le développement de la DEF. D'une part, ils concerneront les aluminates et les sulfates : en favorisant la mobilité de ces ions qui entrent dans la composition de l'ettringite, on va par la même favoriser sa formation. D'autre part, ils joueront aussi sur la diffusion et le lessivage des alcalins ce qui permettra de modifier localement les équilibres chimiques en diminuant la concentration en alcalins (et par voie de conséquence le pH local) et ainsi favoriser la désorption des sulfates des C-S-H comme l'a montré Divet durant ses travaux [DIVET, 2001].

I.3 Effet d'un traitement de préendommagement

De nombreuses études sont réalisées sur des bétons ayant subi des cycles d'humidification-séchage [PETROV, 2003 ; PAVOINE, 2003 ; BRUNETAUD, 2005] après le traitement thermique mais aucune d'elles n'a vraiment justifié ce choix notamment vis-à-vis de l'endommagement des éprouvettes. D'autres auteurs [FU, 1994 ; COLLEPARDI, 1999] indiquent en outre que la fissuration préalable des échantillons est un préalable nécessaire à la DEF.

L'objectif de cette partie de l'étude est d'une part d'observer si les cycles d'humidification-séchage pré-endommageaient les échantillons et, d'autre part, s'ils étaient nécessaires au développement de la DEF ou s'ils accéléreraient seulement cette DEF. Pour cela, nous avons confectionné des éprouvettes de mortiers dopés au sulfate de sodium « mBS50-20 Pré » et leur avons fait subir 10 cycles d'humidification-séchage (un cycle comprend 5 jours d'immersion dans l'eau à 20°C et 2 jours de séchage dans une étuve à 50°C). Avant chaque nouveau cycle, une réplique est prise à la surface de nos éprouvettes pour suivre, sans artefact, la formation et l'évolution de la fissuration engendrée par le cycle précédent.

I.3.1 Essais d'expansion

La figure III-8 présente les expansions de l'échantillon traité thermiquement ayant subi par la suite des cycles d'humidification et de séchage ainsi que celles de l'échantillon témoin traité aussi thermiquement mais conservé de manière continue dans de l'eau à 20°C.

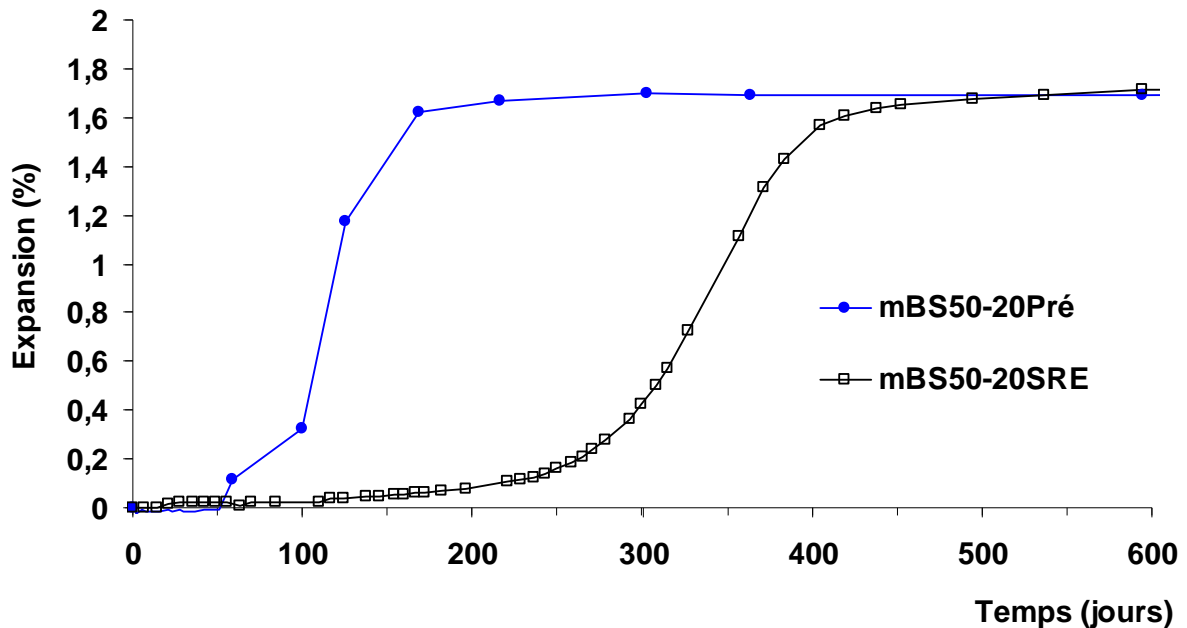


Figure III- 8: Courbes d'expansion des éprouvettes avec cycle H-S (mBS50-20Pré) et sans cycle H-S (mBS50-20SRE)

En observant les courbes d'expansions, on constate que l'initiation de l'expansion est plus rapide lorsque l'échantillon est soumis à des cycles d'humidification et de séchage : en effet, 60 jours environ ont été nécessaires pour avoir un gonflement de 0,1% alors que pour l'éprouvette qui n'a pas subi de cycles, 220 jours ont été nécessaires pour obtenir la même expansion. On remarque aussi que l'expansion finale est identique que les éprouvettes aient subies les cycles humidité – séchage, ou non.

I.3.2 Observations des répliques

L'observation au MEB des répliques prises avant chaque cycle (figure III-9) nous permet de localiser et de suivre la propagation des premières fissures engendrées par les cycles d'humidification-séchage.

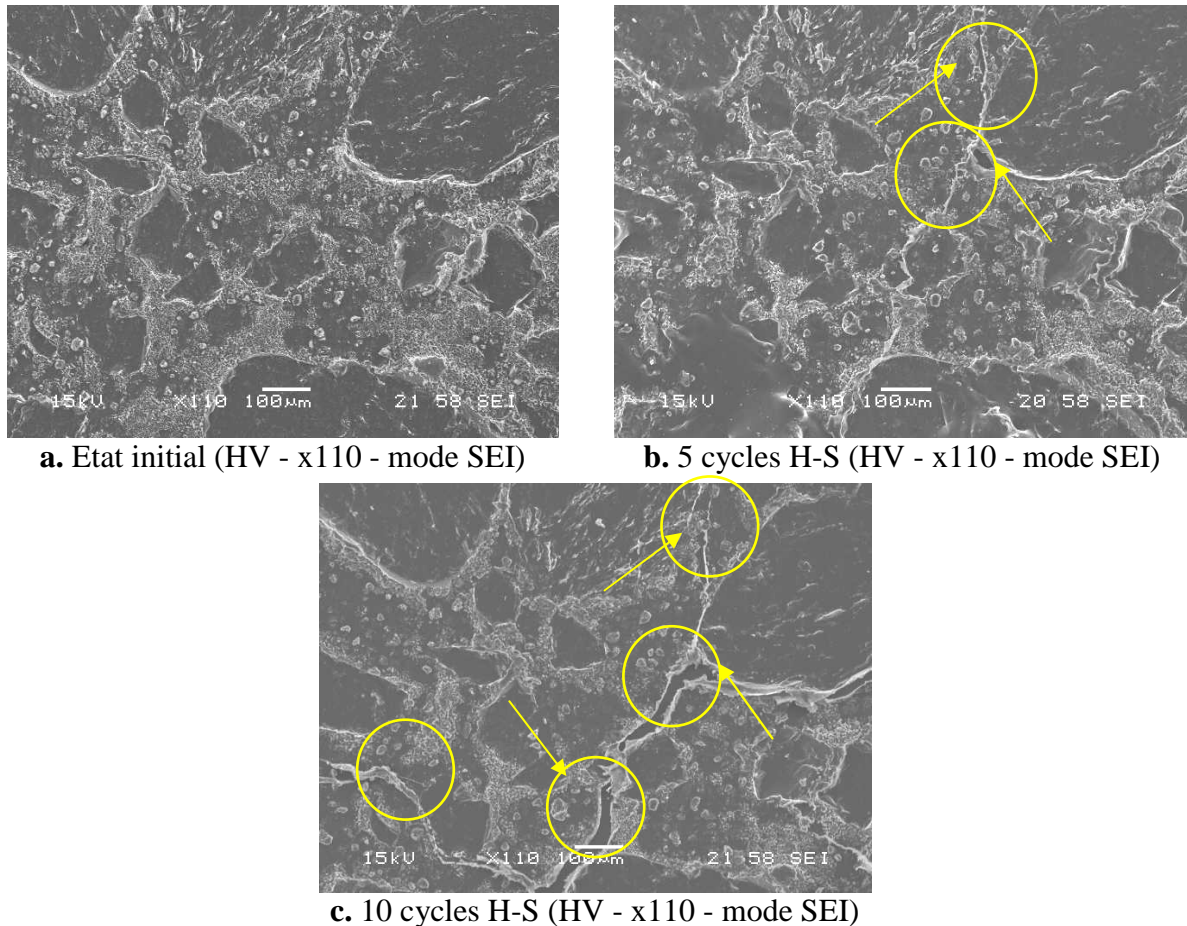


Figure III- 9: Répliques à différentes échéances sur une face polie d’une éprouvette de mortier avec cycle H-S, a/ Etat initial, b/ Etat au bout de 5 cycles H-S, c/ Etat au bout de 10 cycles H-S

En observant les répliques effectuées à la surface de nos éprouvettes (figure III-9), on constate effectivement que les cycles d’humidification-séchage endommagent les éprouvettes en créant des microfissures :

- à l’état initial, aucune fissure n’est visible dans la pâte de ciment et aucun endommagement n’est visible aux interfaces pâte-granulat. Ainsi, indirectement, cette observation montre que le traitement thermique initial, pourtant sévère, n’engendre pas d’endommagement, alors que la littérature indique souvent que le refroidissement consécutif au traitement thermique était à l’origine de fissuration importante ;
- après 5 cycles d’immersion-séchage, une fissure très peu ouverte est visible dans la pâte de ciment et se prolonge dans les interfaces pâte de ciment-granulats ;
- après 10 cycles d’immersion-séchage, cette première fissure s’est considérablement ouverte et une deuxième fissure perpendiculaire est apparue.

I.3.3 Discussion sur les effets d'un traitement de préendommagement

Les résultats obtenus permettent de tirer certaines conclusions importantes sur l'effet d'un traitement de préendommagement particulier (cycles humidification-séchage) sur l'apparition de la DEF :

- tout d'abord, comme on pouvait s'y attendre, bien que cela n'ait jamais été clairement démontré, la succession de ces cycles d'humidification-séchage a pour conséquence d'endommager le matériau en créant des microfissures dans l'éprouvette. En effet, la technique de la réplique a permis de montrer que 5 cycles de 7 jours suffisaient à initier des microfissures à la surface des éprouvettes et que la poursuite de ces cycles conduisait à l'ouverture et à la propagation de ces fissures ;
- de plus, comme cela avait été montré auparavant par d'autres chercheurs [PAVOINE, 2003 ; PETROV et al., 2004], le préendommagement créé par ces cycles d'humidification-séchage permet d'accélérer de manière importante l'apparition des expansions. Ceci peut s'expliquer de la même manière que l'effet du rapport E/C : la microfissuration induite par ce préendommagement va avoir pour conséquences, d'une part, de fragiliser la matrice cimentaire et, d'autre part, d'accroître les échanges ioniques et hydriques au sein du matériau ;
- enfin, les résultats que nous avons obtenus confirment que la fissuration des échantillons n'est pas un préalable nécessaire à la DEF puisque celle-ci se développe aussi (mais plus tardivement) dans des mortiers n'ayant pas subi de préendommagement. Ces observations confirment celles publiées récemment par Escadeillas et al. [ESCADEILLAS, 2007].

I.4 Effet des conditions de conservation (essais sur mortier)

I.4.1 Effet de la température de l'eau de conservation

Essais avec ciment BS

Pour évaluer l'influence de la température de l'eau de conservation, et peut être obtenir des résultats dans un délai raisonnable (essai accéléré), nous avons choisi de confectionner dans un premier temps une série d'éprouvettes de mortier composé du ciment BS (rapport E/C de 0,55) et de placer un lot de trois éprouvettes dans une eau non renouvelée (SRE) à 40°C, un autre lot de trois éprouvettes dans une eau non renouvelée (SRE) à 60°C et, enfin, un dernier lot de trois éprouvettes dans une eau non renouvelée (SRE) à 20°C.

Les déformations dans le temps de ces échantillons traités thermiquement et conservés ensuite dans une eau à 20°C, 40°C et 60°C sont présentées figure III-10.

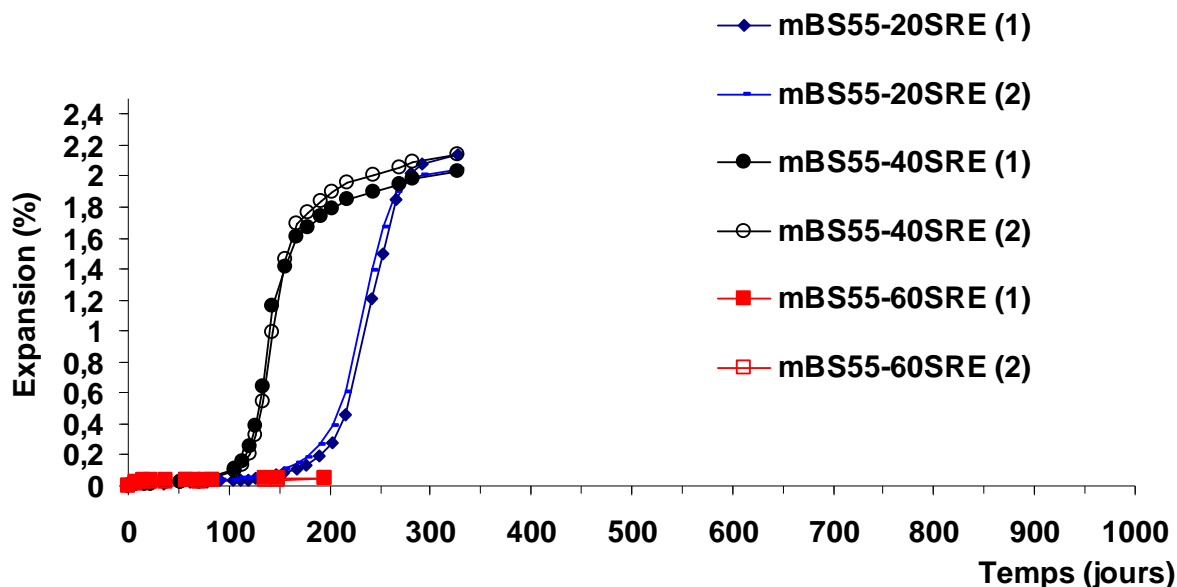


Figure III- 10 : Expansion des mortiers fabriqués avec le ciment BS et conservés dans de l'eau à 20°C, 40°C et 60°C (rapport E/C= 0,55, sans renouvellement d'eau, chaque essai est doublé)

A la vue de ces courbes, on observe que :

- le début de l'expansion est accéléré lorsque la température de l'eau de conservation augmente de 20 à 40°C. Ainsi, si pour une température de conservation de 20°C, une expansion de 0,1% est obtenue à 160 jours environ, il ne faut que 100 jours pour obtenir la même expansion avec une température de conservation de 40°C. Ceci est dû sans doute à une accélération des transports ioniques facilités par la hausse de température ;
- par contre, la conservation des éprouvettes à 60°C n'accélère pas la formation d'ettringite différée, bien au contraire. Ainsi, même si les résultats ne sont pas suffisamment avancés pour conclure, il apparaît que la formation différée d'ettringite est au moins retardée, voire supprimée. Ceci est dû sans doute au fait que cette température est proche de celle de l'instabilité de l'ettringite qui ne pourrait donc pas se former.

Essais avec ciment A

Pour confirmer si l'effet d'une conservation dans de l'eau à 40°C accélérerait effectivement le démarrage des expansions, nous avons effectué la même étude avec le ciment A, non dopé, mais qui est supposé être favorable à la DEF (en gardant le rapport E/C de 0,60, plus favorable à une expansion rapide).

Les courbes d'expansions des éprouvettes de mortier fabriquées avec le ciment A, avec un rapport E/C de 0,60, conservées dans de l'eau non renouvelée (SRE) à 20°C et 40°C, sont présentées sur la figure III-11.

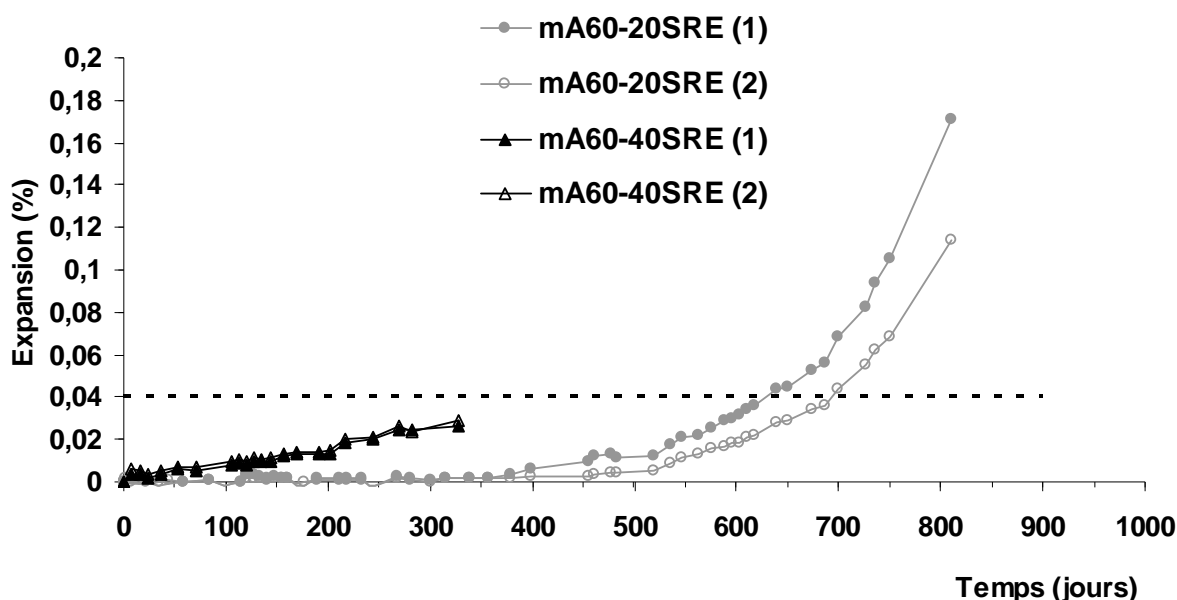


Figure III- 11: Expansion des mortiers fabriqués avec le ciment A et conservés dans de l'eau à 20°C et 40°C (rapport E/C= 0,60, sans renouvellement d'eau, chaque essai est doublé)

A la vue de ces courbes, il est encore difficile de se prononcer car les résultats d'expansion pour les éprouvettes de ciment A conservées dans de l'eau à 40°C ne sont pas suffisamment avancés pour pouvoir conclure (les essais sont actuellement poursuivis). Cependant, on peut tout de même constater que les courbes d'expansions des mortiers conservés dans de l'eau à 40°C montrent une allure tendant vers une expansion qui se déclencherait plus rapidement que celle des éprouvettes témoins conservées à 20°C.

I.4.2 Effet du renouvellement de l'eau de conservation

Dans cette partie, nous présentons les résultats relatifs aux mortiers qui ont subi l'effet du renouvellement de l'eau de conservation (ARE) après leur fabrication. Afin d'obtenir des résultats dans un laps de temps raisonnable, nous avons choisi de confectionner une série d'éprouvettes de mortier composé de ciment BS ayant un rapport E/C de 0,55.

Les variations dimensionnelles de ces prismes, conservés dans une eau renouvelée (ARE) ou non (SRE), sont présentées sur la figure III-12.

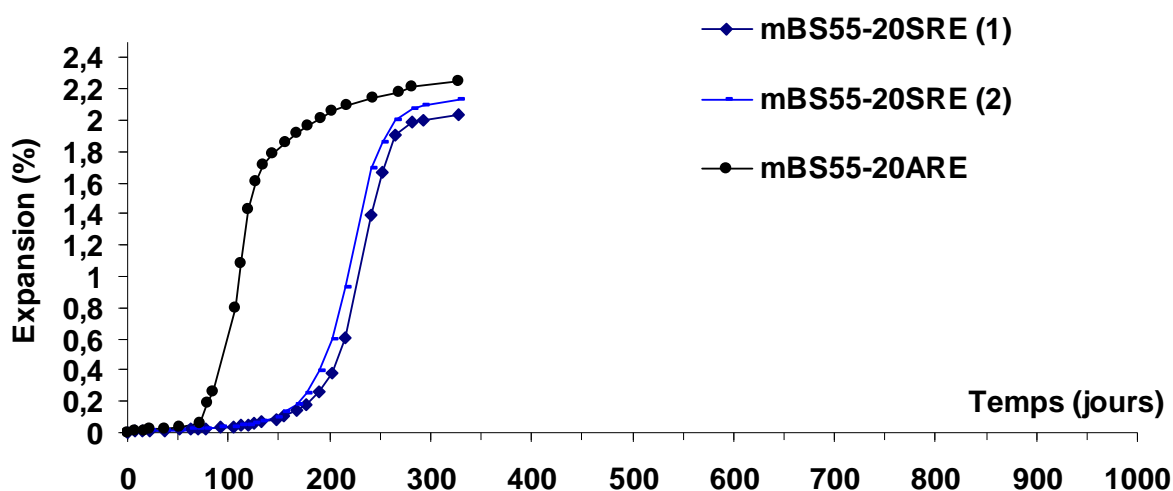


Figure III- 12 : Expansion des mortiers fabriqués avec le ciment BS, conservés dans de l'eau renouvelée (SRE) ou non renouvelée (ARE) (rapport E/C= 0,55, conservation à 20°C)

On observe que les mortiers qui ont subi un cycle de renouvellement de l'eau de conservation (mBS55-20ARE) développent des expansions plus rapidement (75 jours pour obtenir une expansion de 0,1%) que les mortiers qui sont restés immergés continuellement dans la même eau de conservation (mBS55-20SRE, 150 jours pour la même expansion de 0,1%). Par ailleurs, il semble que les expansions finales soient équivalentes (2,0% à 2,2%).

I.4.3 Discussion

Sur la température de conservation des éprouvettes

Les résultats présentés sur les conditions de conservation des éprouvettes montrent clairement que la température de l'eau de conservation influence de manière significative le

déclenchement de la DEF. La réaction (et par voie de conséquence les expansions) démarre plus rapidement lorsque la température de conservation est plus élevée. Il existe, cependant, une température maximale (entre 50 et 60°C) à partir de laquelle les réactions semblent être ralenties voire annihilées (il est encore un peu trop tôt pour affirmer ce dernier point).

Les résultats que nous avons obtenus sont en accord avec ceux de Petrov [PETROV, 2003] bien que les approches utilisées soient différentes.

En effet, Petrov a travaillé durant sa thèse sur l'influence de cycles thermiques dans l'eau sur l'apparition de la DEF, son objectif étant 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. Cet essai était réalisé sur différentes éprouvettes de mortier qui ont subi des cycles thermiques dans de l'eau saturée en chaux. La température de l'eau variait de 10°C à 50°C à raison de 6 cycles par jour. Les résultats obtenus par Petrov montrent que l'utilisation de ces cycles permet, en effet, d'accélérer l'expansion ce qui rejoint les résultats que nous avons obtenus. Par contre, l'auteur ne justifie pas la nécessité et le rôle joué par ces cycles (à part pour simuler des variations de température dans des conditions de climat chaud) sur l'accélération des expansions, ces cycles étant par ailleurs très lourds à mettre en place d'un point de vue expérimental.

Aux vues de nos résultats, nous pouvons penser qu'une immersion constante dans de l'eau à 50°C aurait eu un effet accélérant au moins aussi important que ces cycles de température passant alternativement de 10°C à 50°C.

L'élévation de la température de conservation va avoir plusieurs conséquences sur les évolutions du matériau au cours du temps. Tout d'abord, on sait que les réactions d'hydratation du ciment sont thermoactivables, c'est-à-dire qu'elles vont être accélérées par une élévation de la température de conservation. Lorsque nos mélanges sont conservés à 40°C au lieu de 20°C, il est probable que les réactions d'hydratation, du moins du point de vue cinétique, soient différentes (nous n'avons pas, durant ce travail, cherché à approfondir nos recherches dans cette direction et nous ne sommes pas en mesure de vérifier cette hypothèse). Or, ceci serait plutôt en défaveur du développement de la DEF et donc en contradiction avec les résultats que nous obtenons. En effet, si l'on s'appuie sur le mécanisme proposé par Brunetaud, la DEF se développera et se propagera d'autant plus rapidement que la pâte de ciment constitutive du matériau atteint par la pathologie sera de faible résistance. Ainsi, les

mélanges conservés à 40°C, pour lesquels les réactions d’hydratation seraient accélérées, devraient mieux résister à la propagation de la DEF (et notamment au passage de la phase latente à la phase d’accélération), ce qui est à l’opposé des résultats obtenus. D’autres paramètres entrent donc en compte.

Nous avons vu précédemment, lors des discussions des autres paramètres étudiés, que les modifications des transferts hydriques et ioniques pouvaient expliquer de nombreux résultats que nous avons obtenus. Or, l’effet de l’élévation de la température de conservation sur les transferts ioniques (lessivage de certains éléments) va dans le même sens.

En effet, de nombreux travaux ont montré que la température accélère de manière importante la diffusion des éléments au sein d’une matrice cimentaire, la plupart des auteurs modélisant l’effet de la température sur le coefficient de diffusion par une loi de type Arrhenius (avec un effet exponentiel de la température).

Cependant, la majorité des résultats que nous avons trouvé dans la bibliographie concerne les études sur la diffusion des ions chlorures. Page et al. [PAGE et al., 1981] ont ainsi analysé l’influence de la température sur la diffusion des chlorures dans les pâtes de ciment Portland pour plusieurs rapports E/C. Les pâtes sont conservées dans une solution de Ca(OH)₂ à 22°C pendant 2 mois, puis dans des solutions à différentes températures. Il est évident que le coefficient de diffusion effectif augmente avec la température d’essai (tableau III-1).

Tableau III- 1 : Influence de la température sur le coefficient de diffusion effectif des chlorures [PAGE et al., 1981]

Température	$D_{\text{eff}} \times 10^{13} \text{ m}^2/\text{s}^{-1}$		
	E/C = 0,4	E/C = 0,5	E/C = 0,6
7 °C	11,03	20,7	51,9
14,5 °C	12,7	23,6	84,6
25 °C	26,0	44,7	123,5
35 °C	44,7	94,8	165,2
44 °C	84,0	183,6	318,20

D’autres auteurs comme Jones et al. [JONES et al., 1995] ont aussi étudié l’influence de la température sur la diffusion de chlorures dans les bétons. Ils ont montré que l’augmentation de la température de l’eau d’exposition conduisait à une augmentation du coefficient de diffusion effectif des chlorures dans le béton.

Une autre étude plus récente réalisée au CEA par Peycelon et al. [PEYCELON et al., 2006] a montré que l’augmentation du coefficient de diffusion du calcium avec la température était

très importante et telle qu'elle permettrait de compenser la diminution de la solubilité de la Portlandite avec la température.

Nous n'avons malheureusement pas trouvé dans la littérature d'études similaires sur l'effet de la température sur la diffusion (et par voie de conséquence la lixiviation) des alcalins. Nous pouvons penser cependant (et ceci devra être vérifié) que, comme dans le cas des chlorures et du calcium, l'augmentation de la température de conservation des éprouvettes va accélérer le lessivage des alcalins. Ceci permettrait de déstabiliser plus rapidement les équilibres locaux entre les sulfates adsorbés sur les C-S-H et la solution interstitielle, et donc la précipitation d'ettringite secondaire.

Sur le renouvellement de l'eau de conservation

Nous avons vu que l'effet accélérateur dû à l'élévation de la température de l'eau de conservation pouvait être dû à la fois à des modifications intrinsèques du matériau (réactions d'hydratation activées par la température) et à des modifications des phénomènes de transfert ionique (et notamment des alcalins) vers la solution de conservation. Dans le cas présent, le fait de renouveler la solution déminéralisée de conservation va permettre de maximiser les gradients de concentration entre le mortier et la solution et donc accélérer le lessivage des espèces ioniques contenues dans le mortier.

Les résultats obtenus dans cette étude montrent qu'en favorisant le lessivage des espèces ioniques, on accélère considérablement l'apparition de la DEF.

Ceci est en accord avec les conclusions de Diamond [DIAMOND, 2000] selon lesquelles le déclencheur de la DEF serait la diminution de la concentration en alcalins dans le matériau due au lessivage de ceux-ci lors de la conservation des éprouvettes dans l'eau.

Ces points sont importants à discuter et lourds de conséquences en termes d'essais de laboratoire et de compréhension de la réaction. Nous y reviendrons plus en détails dans la suite de ce mémoire (section III de ce chapitre).

I.5 Effet du type de matériau : comparaison mortier/béton

Les essais présentés jusqu'à présent dans ce chapitre ont été réalisés sur mortiers comme c'est la plupart du temps le cas lors des études réalisées sur la DEF (voir chapitre I section I.2). Lors de l'étude bibliographique, nous avons montré que les études menées sur des échantillons de béton [PAVOINE, 2003 ; BRUNETAUD, 2005], et surtout les études comparatives entre échantillons de béton et de mortier, étaient plutôt rares [LAWRENCE, 1999; PETROV, 2003]. 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 ne sont pas toujours applicables au cas des bétons. C'est ce que nous avons souhaité vérifier dans cette partie de notre travail.

Nous avons donc voulu comparer les expansions d'éprouvettes de mortier avec celles d'éprouvettes de béton confectionnées avec le même ciment A et dans les mêmes conditions expérimentales (entre autre, même cycle de traitement thermique).

La figure III-13 présente les résultats des mesures d'expansions réalisées sur les éprouvettes de mortiers ayant un rapport E/C de 0,50 (4 campagnes de mesures) et celles réalisés sur les éprouvettes de béton GranDuBé confectionnées avec un E/C de 0,48 (3 campagnes de mesures), conservées dans l'eau à 20°C non renouvelée (SRE).

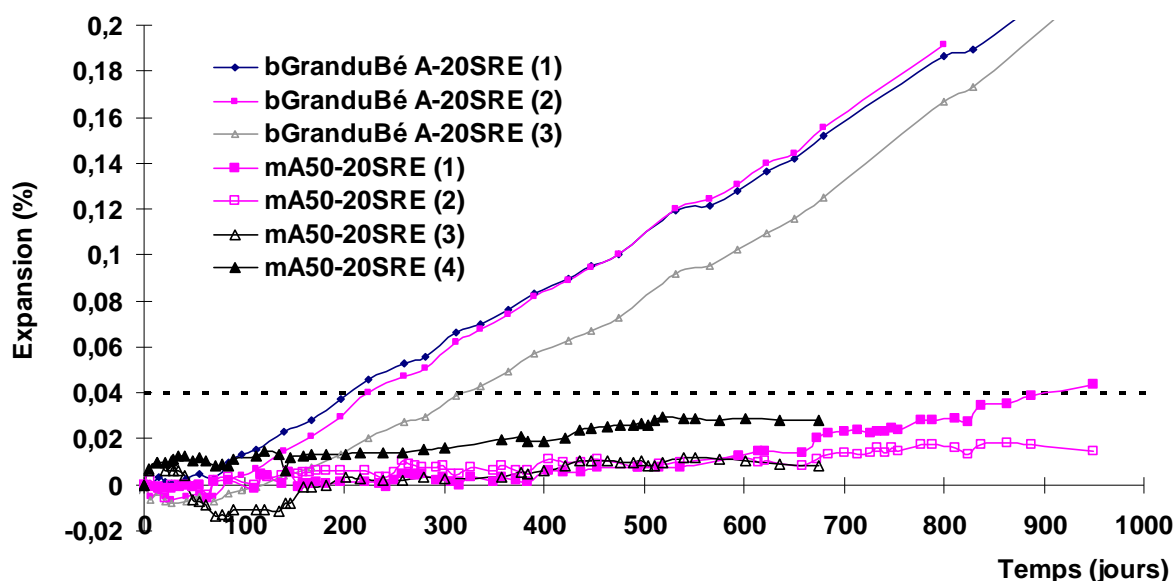


Figure III- 13: Expansion des bétons et des mortiers fabriqués avec le ciment A (conservation à 20°C sans renouvellement d'eau)

A la vue des ces courbes, on constate :

- une expansion significative ($> 0,1\%$ à 700 jours) pour les bétons bGranduBé A-20SRE alors que les mortiers mA50-20SRE montrent peu d'expansion ($< 0,04\%$ à 700 jours) ;
- une bonne reproductibilité des mesures, que ce soit pour les éprouvettes de mortier ou de béton, lorsque les échantillons sont confectionnés dans des conditions similaires.

Ainsi, si on devait simplement se référer à l'étude sur mortier, on conclurait que le ciment A n'est pas réactif (le guide technique [LCPC, 2007] indique qu'un ciment n'est pas réactif à la DEF si les expansions *sur béton* sont inférieures à $0,04\%$ à l'échéance de 12 mois, ce qui est le cas pour nos mortiers car à 12 mois on obtient une expansion $< 0,01\%$).

Par contre, si l'on observe les courbes de béton, les expansions à 12 mois sont supérieures à $0,07\%$, ce qui classe notre ciment A comme réactif à la DEF, en se basant sur ces mêmes recommandations du LCPC [LCPC, 2007].

On s'aperçoit donc qu'il est difficile, voire impossible, d'effectuer une étude sur mortier et d'appliquer les conclusions obtenues au béton.

Cette différence de comportement entre les échantillons de mortier et de béton est a priori difficilement interprétable à partir des données quantifiables dont nous disposons car celles-ci vont à l'encontre des résultats obtenus ou n'ont jamais été prises en compte (nous rappelons que les traitements thermiques étaient identiques entre mortiers et bétons) :

- tout d'abord, une des différences importantes entre les échantillons de mortier et de béton est leur teneur respective en ciment. La proportion de ciment contenu dans les mortiers est de 22% contre 18% dans le cas des bétons. Ainsi, les mortiers qui contiennent globalement plus le liant que les bétons devraient présenter de plus fortes expansions, ce qui n'est pas le cas ;
- ensuite, les mortiers et les bétons ont des rapports E/C voisins ($0,50$ pour les mortiers contre $0,48$ pour les bétons) et, donc, malgré une proportion globale de ciment plus importante, la pâte de ciment constitutive des mortiers n'a pas de raison d'être plus résistante que celle des bétons ce qui aurait pu constituer un début d'explication des différences d'expansion observées. N'ayant pas mesuré les résistances des mélanges, nous ne pouvons toutefois pas être affirmatifs sur ce point ;

- de même, les mortiers diffèrent des bétons par la taille des granulats (présence de gravillons dans le cas des bétons). Or, à volume de granulats identique, la surface développée par le sable est bien plus élevée que celle développée par les gravillons. Ainsi, le mortier présente un volume d'auréole de transition (zone perturbée à l'interface entre le granulats et la pâte de ciment) bien supérieur à celui du béton. Or, nous avons vu que l'ettringite différée était présente uniquement dans ces auréoles lors des premiers gonflements. On peut donc supposer qu'à teneur en sulfates et aluminates équivalents, les concentrations en ettringite dans les interfaces des mortiers seront plus faibles que celles dans les interfaces des bétons. En conséquence, les conséquences (gonflement) seront plus fortes dans le cas des bétons.

Cette hypothèse va dans le sens des résultats observés mais contredit les résultats de Petrov. Il serait certainement possible de valider ou infirmer cette hypothèse à partir de la modélisation mais cela n'a pas été fait durant cette thèse ;

- d'autre part, la taille des éprouvettes est très différente (4x4x16 cm pour les mortiers contre 7x7x28 cm pour les bétons). Or, il est courant de lire dans la bibliographie que les échantillons de petites tailles ont davantage de chance de développer rapidement des expansions car les échanges avec la solution de conservation sont plus rapides et plus importants que pour des échantillons de grandes tailles. C'est d'ailleurs ainsi que Petrov [PETROV, 2003] justifie les résultats qu'il obtient sur mortiers et bétons. Cependant, contrairement à ce que nous observons, les bétons étudiés par Petrov présentent de faibles expansions comparées à celles des mortiers.

II Suivi de la formation d'ettringite différée au MEB lors de l'expansion

L'étude décrite ci-après porte sur les relations entre l'évolution des expansions mesurées à l'échelle macroscopique et les transformations subies par le matériau à l'échelle microscopique.

L'apparition des premiers signes de cette pathologie étant parfois très longue (plusieurs années), une partie de l'étude a été réalisée sur un mortier dopé en sulfate de sodium (mBS50-20 SRE). Ceci a permis d'accélérer et d'amplifier les phénomènes et ainsi de faciliter leur étude en laboratoire. Cependant, pour que les conclusions de ce travail puissent être exploitables dans le cas de matériaux réels, les résultats obtenus sur le mortier dopé ont été confirmés lors d'une étude réalisée sur un béton traditionnel conservé durant plus de trois ans en laboratoire dans des conditions favorables (b GranduBé A-20 SRE).

Pour ces deux matériaux, nous avons réalisé des observations au MEB à différents stades de leur expansion afin d'étudier la chronologie, la localisation et les conséquences (en terme de gonflement et de microfissuration) de la précipitation d'ettringite différée.

II.1 Etude sur mortier

La figure III- 14 rappelle les variations dimensionnelles du mortier (mBS50-20 SRE) ainsi que les moments où les observations au MEB ont été réalisées.

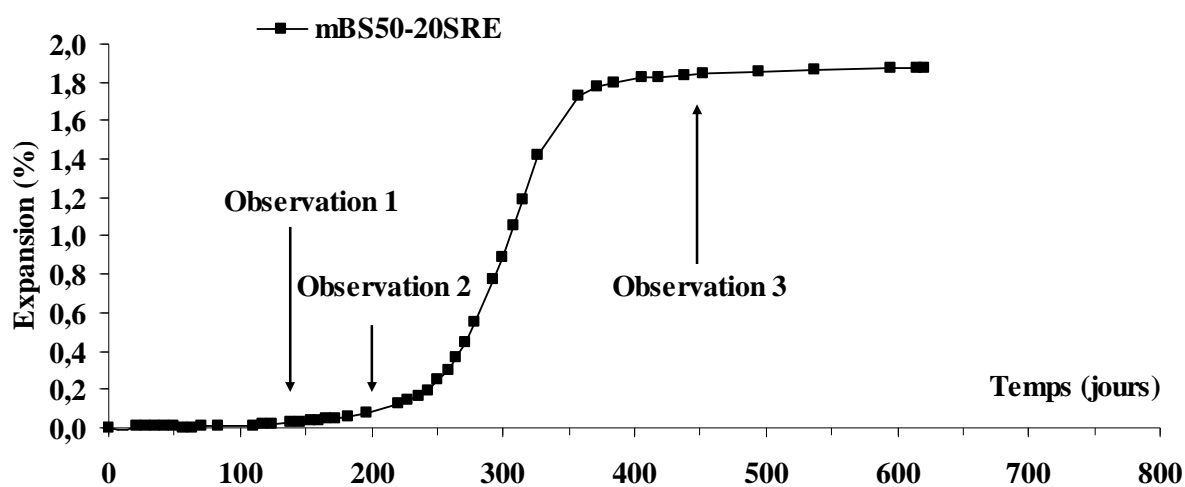


Figure III- 14 : Courbe de gonflement du mortier « mBS50-20SRE »

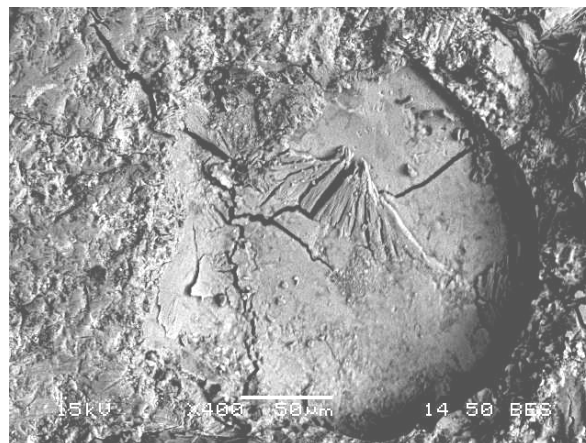
Comme nous l'avons déjà fait remarquer dans la section I.1 de ce chapitre, la courbe d'expansion est de forme sigmoïde marquée par 3 étapes :

- une période d'initiation durant laquelle les expansions évoluent lentement et restent à de très faibles amplitudes ;
- une phase d'accélération qui se traduit par un gonflement important du matériau accompagné rapidement d'une fissuration elle aussi importante (fissures visibles à la surface des éprouvettes dès que les expansions atteignent environ 0.2% d'expansion) ;
- une phase de stabilisation durant laquelle les expansions atteignent un palier.

Nous avons donc observé la microstructure de ce mortier à différents stades de l'expansion :

- au début du gonflement lorsque les expansions sont encore négligeables (0,02% à 145 jours) ;
- au moment où les vitesses d'expansion commencent à accélérer (0,1% à 200 jours) ;
- à la fin du gonflement lorsque les expansions ont atteint le palier (1,84% à 450 jours).

La figure III- 15 présente à la fois des images en électrons rétrodiffusés sur mortier que des images en électrons secondaires sur répliques effectuées à ces 3 stades d'observation, ces images sélectionnées étant représentatives de l'ensemble des observations que nous avons faites lors de notre étude des échantillons au MEB.



a. Mortier - 145 jours - x400

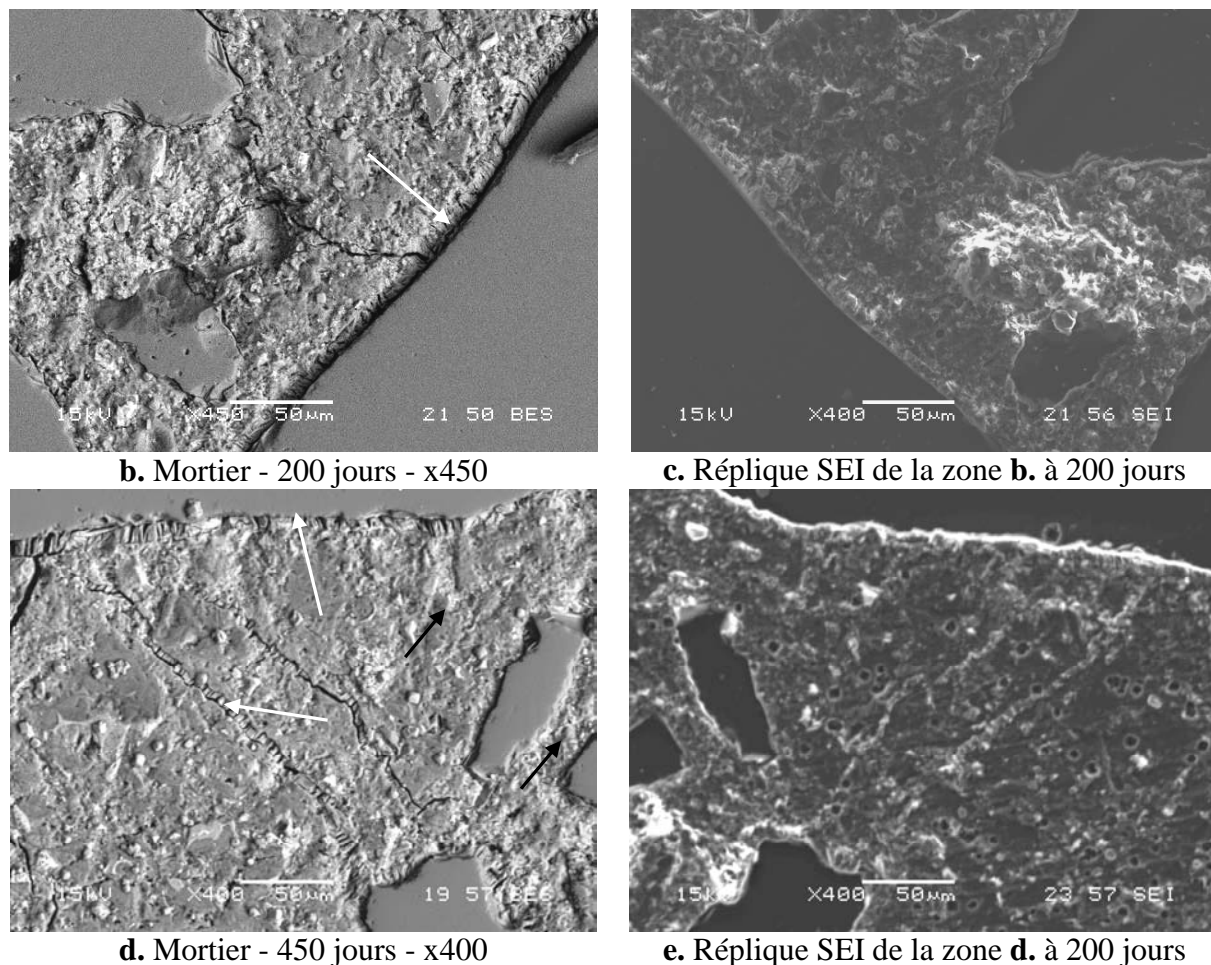


Figure III- 15 a, b et d : Image BSE de la surface du mortier « mBS50-20SRE » (High-Vacuum) : DEF à l'interface pâte/granulat (a, b), et dans les fissures traversant la pâte (d). c et e : Images SEI des répliques effectuées respectivement sur les mortiers b et d avant observation

Les photos de la figure III- 15 amènent les commentaires suivants :

- à l'échéance de 145 jours (expansion de 0,02%, image **a**), nous ne voyons de l'ettringite que dans les empreintes de certains granulats. Pour cette amplitude de gonflement, l'observation de l'échantillon n'a pas permis de mettre en évidence d'autres traces d'ettringite différée (que ce soit dans la pâte ou sous forme de palissades clairement distinctes autour des granulats). De plus, des observations faites avec la méthode de la réplique sur le même échantillon n'ont pas révélé la présence de microfissures ;
- à l'échéance de 200 jours (expansion de 0,10%), on observe facilement de l'ettringite dite « expansive » à l'interface pâte-granulat (image **b**). Par contre, on ne constate pas d'ettringite « expansive » dans la pâte de ciment ni de microfissuration dans la pâte comme le confirme la réplique présentée sur l'image **c**. En effet, cette réplique qui correspond à la même zone que l'image BSE de l'image **b** ne montre pas la présence

de microfissure dans la pâte de ciment contrairement aux observations faites en observation directe. Cela confirme (comme nous l'avons montré dans le chapitre II section III.3) que les fissures vides observables sur l'image **b** de la figure III-15 sont dues à la méthode d'observation et ne sont pas une conséquence de la pathologie ;

- à l'échéance de 450 jours (expansion de 1,84%), on constate la présence de fissures remplies d'ettringite situées à l'intérieur de la pâte de ciment en plus des palissades observées autour des granulats (cliché **d**). A ce stade du gonflement, nous n'avons pas observé la présence de fissure vide à l'intérieur de la pâte de ciment mais uniquement des fissures pleines d'ettringite à l'aspect comprimée comme celles observables sur ce même cliché **d** de la figure III.15. La réplique faite sur cette zone avant la préparation et l'observation de l'échantillon en mode high-vacuum (image **e**) confirme d'ailleurs l'absence de microfissures vides dans la pâte de ciment.

II.2 Etude sur béton

L'évolution des expansions du béton étuvé (bGranduBé A-20SRE) ainsi que les moments où les observations au MEB ont été réalisées sont présentés figure III- 16.

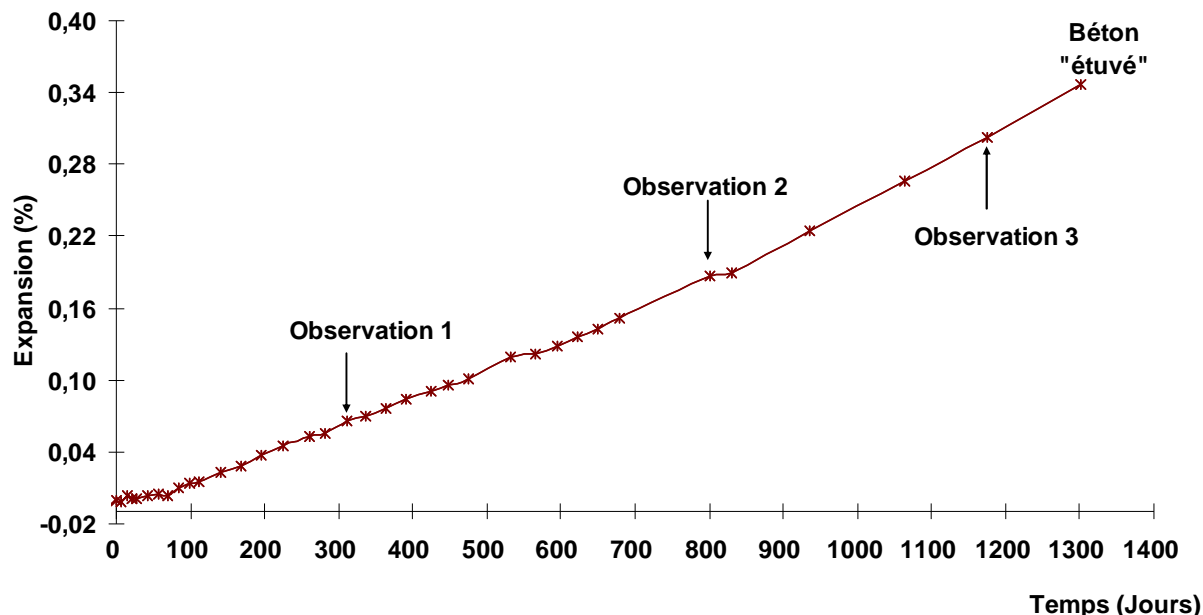


Figure III- 16 : Courbes d'expansion des bétons étuvés (bGranduBé A-20SRE)

Cette évolution est très différente de celle observée sur le mortier dopé en sulfate de sodium. En effet, les expansions étaient beaucoup plus rapides dans le cas du mortier avec une courbe d'évolution en forme de sigmoïde alors que, dans le cas du béton, l'évolution des expansions reste encore linéaire après 1200 jours (les gonflements ne se sont toujours pas stabilisés à la

date de la rédaction de ce mémoire). En l'absence d'événement marqué sur l'évolution de l'expansion, nous avons choisi de répartir nos trois observations dans le temps (300, 800 et 1176 jours). La figure III-17 présente des images en électrons rétrodiffusés d'échantillons prélevés à ces différentes échéances ainsi qu'une image de réplique réalisée avant observation sur l'échantillon à 1176 jours.

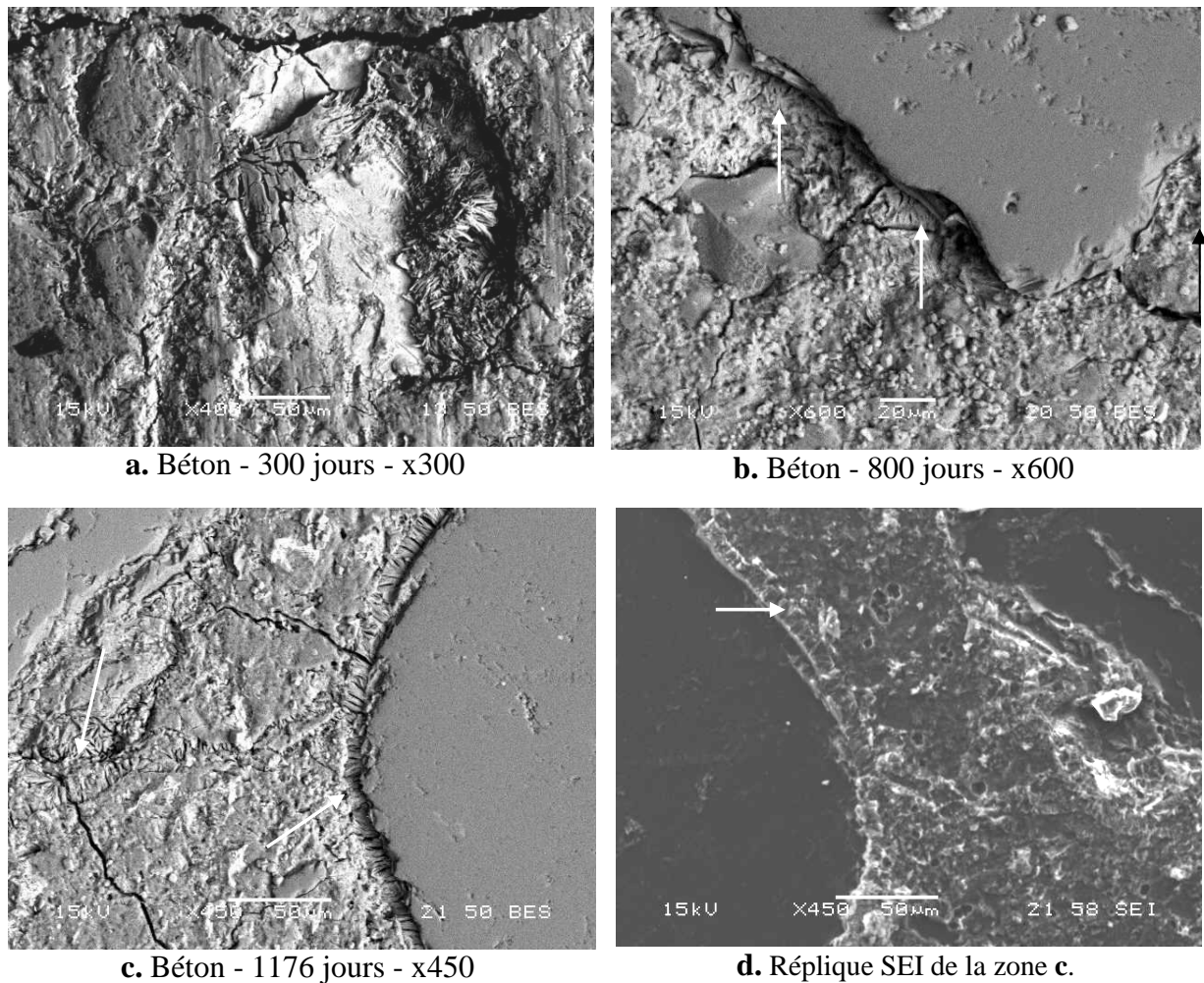


Figure III- 17 a, b et c : Image BSE de la surface polie du béton étuvé « bGranduBé A-20SRE » (High-Vacuum): DEF à l'interface pâte/granulat (a, b), et dans les fissures traversant la pâte (c) d : Image SEI de réplique effectuée sur le mortier c avant observation.

On observe que les clichés effectués sur le béton sont tout à fait similaires à ceux du mortier :

- à l'échéance de 300 jours (expansion de 0,05%), l'ettringite dite « expansive » est observable uniquement à l'interface pâte-granulat (image a) dans quelques traces laissées par les granulats (comme c'était le cas pour le mortier) ;

- à l'échéance de 800 jours (expansion de 0,20%), lorsque le niveau d'expansion augmente, l'ettringite dite « expansive » s'observe toujours à l'interface pâte-granulat mais cette fois-ci sous forme de palissade et de manière plus systématique (image **b**) ;
- à l'échéance de 1176 jours (expansion de 0,30%), on observe, en plus des palissades d'ettringite autour des granulats, des fissures remplies d'ettringite dans la pâte de ciment (image **c**). De plus, des fissures vides sont observables mais leur absence sur la réplique faite sur la même zone (image **d**) confirme qu'elles ne sont que la conséquence de l'observation directe des échantillons de béton au MEB.

II.3 Discussion sur les observations faites au MEB au cours de l'expansion

Les observations faites au MEB sur les 2 types de matériaux (mortier et béton) à différents stades de leur expansion sont tout à fait similaires malgré des différences très marquées entre les deux matériaux du point de vue de leur cinétique d'expansion (forme sigmoïde dans le cas du mortier et linéaire pour le béton) et des niveaux d'expansion atteints (beaucoup plus faible dans le cas du béton).

Les principales observations faites sur ces 2 matériaux sont les suivantes :

- tout d'abord, les premières traces visibles d'ettringite secondaire sont observables à l'interface pâte-granulat et, ce, même pour des niveaux d'expansion très faibles. De plus, on peut noter que pour ces niveaux d'expansion, les observations au MEB n'ont pas permis de mettre en évidence de traces d'ettringite différée dans la pâte ni de microfissures imputables à une éventuelle expansion de la pâte ;
- ensuite, lorsque le niveau d'expansion augmente, l'ettringite continue à se densifier autour des granulats et forme des palissades facilement observables et reconnaissables. A ce stade, on n'observe pas de microfissures dans la pâte et, à plus forte raison, de fissures remplies d'ettringite dans la pâte ;
- enfin, c'est seulement lorsque les gonflements atteignent des valeurs importantes que des fissures pleines d'ettringite sont observées dans la pâte de ciment.

Au démarrage de cette thèse de nombreux doutes subsistaient sur les mécanismes liés à la formation différée d'ettringite et notamment sur les phénomènes responsables de l'expansion des matériaux atteints de DEF et sur leur ordre d'apparition. Comme nous l'avons vu lors de la bibliographie (voir chapitre I.4), deux grandes théories s'opposaient depuis des années : la théorie de l'expansion uniforme de la pâte de ciment et la théorie de la pression cristalline. Plus récemment, Brunetaud [BRUNETAUD, 2005] dans sa thèse a proposé un mécanisme

qui alliait chacune de ces théories mais à des stades différents de l'expansion. Il nous semble intéressant de confronter nos observations à celles de Brunetaud.

Tout d'abord, l'approche utilisée lors de nos travaux est légèrement différente. En effet, Brunetaud s'est attaché à étudier la formation d'ettringite très tôt dans l'expansion (la plupart de ses observations ont été faites après 50 jours de conservation) pour des niveaux d'expansion très faibles. Il s'est, entre autre, intéressé à la formation d'ettringite dans la pâte de ciment à une échelle d'étude très fine (grains de Hadley). Dans notre cas, nous nous sommes davantage intéressés à la formation d'ettringite différée qui engendrait des expansions importantes et nos observations ont été beaucoup plus tardives que celles de Brunetaud. De plus, nous n'avons pas approfondi nos essais sur les évolutions de la pâte de ciment, de nombreux travaux ayant traité cela par ailleurs [FAMY, 1999 ; TAYLOR, 2001] mais nous avons davantage cherché les traces visibles d'ettringite expansive qui pouvait être à l'origine d'une expansion importante ainsi que la microfissuration qu'elle pouvait engendrer. Notre façon de travailler a donc été différente du point de vue des objectifs, de l'état d'avancement des réactions et de l'échelle d'étude.

Pour des mélanges dont la courbe d'expansion est de forme sigmoïde, nous partageons totalement le mécanisme proposé par Brunetaud et, notamment, le fait que chacune des 2 grandes théories se succèdent : les expansions significatives des matériaux atteints de DEF seraient dues à la pression cristalline localisée de l'ettringite elle-même étant la conséquence d'une expansion uniforme de la pâte de ciment. Même si nos observations ne permettent de le confirmer, nous sommes d'accord sur le fait que la période latente corresponde à une expansion uniforme de la pâte de ciment pour la raison suivante : cette théorie couplée à celle du mûrissement d'Ostwald permet d'expliquer pourquoi, à un instant donné, les sulfates initialement repartis de manière homogène dans la pâte de ciment vont se retrouver localisés à l'interface pâte-granulat. De plus, comme il est dit dans la thèse de Brunetaud, cette expansion uniforme de la pâte de ciment ne génère pas des expansions importantes. Conformément à nos observations et à celles de Brunetaud, c'est la formation d'ettringite expansive localisée autour des granulats qui va être à l'origine des gonflements importants subis par le matériau. Enfin, les études faites avec les répliques montrent qu'apparemment l'expansion uniforme de la pâte de ciment lors de la période de latence n'engendre pas de microfissuration dans la pâte de ciment observable au MEB.

Si le mécanisme proposé semble cohérent avec l'évolution sigmoïdale des expansions, l'explication des évolutions linéaires des expansions dans le cas de nombreux mélanges demeure incomplète. En effet, d'après Brunetaud, la localisation de l'ettringite autour des granulats constitue le facteur déclenchant de l'accélération des expansions. Or, dans les observations que nous avons faites au cours de l'expansion du béton A, de l'ettringite expansive est observable à l'interface pâte-granat bien que les expansions restent linéaires. Nous n'avons, à ce jour, pas d'explication fiable à fournir sur les différences d'évolution de gonflement observées (forme linéaire ou en sigmoïde).

III Conclusions

L'objectif de ce premier chapitre de résultats était d'améliorer la compréhension globale des phénomènes à l'origine de cette pathologie. Pour cela, nous avons réalisé plusieurs essais sur mortiers ou bétons en faisant varier différents paramètres parmi ceux qui nous semblaient être les plus importants.

Les résultats obtenus sur les mesures d'expansion nous ont permis de tirer les conclusions suivantes :

- Comme nous l'avons vu lors de l'étude bibliographique, en dehors du traitement thermique, la composition chimique du ciment est de première importance dans l'apparition ou non de la pathologie. Parmi les différents éléments présents dans le ciment, les sulfates bien sûr mais aussi les alcalins jouent un rôle primordial sur le déclenchement de la DEF. Par contre, nos résultats ont montré que, contrairement aux idées reçues, la teneur en C_3A ne semble pas être un facteur limitant et que la DEF peut sous certaines conditions se développer dans des ciments à faible teneur en C_3A (type ciments PM).
- Nous avons aussi travaillé sur l'effet des paramètres suivants : augmentation du rapport E/C, élévation de la température de conservation, renouvellement de l'eau de conservation et pré-endommagement des éprouvettes. Nous avons vu que chacun de ses paramètres jouait de manière significative sur la vitesse de déclenchement de la pathologie. Pour chacun d'eux, nous avons trouvé plusieurs explications possible à cela mais une seule est commune à tous ces paramètres : plus les conditions sont favorables au lessivage rapide des alcalins, plus les expansions démarrent précocement. Bien que cela ne constitue en aucun cas une preuve, nous n'avons pas

trouvé dans les essais que nous avons menés de contre-exemple au fait que la DEF soit déclenchée par le lessivage des alcalins.

- Enfin, nous avons vu que les comportements de mortiers et de bétons confectionnés avec le même ciment pouvaient être différents. En particulier, la mesure des expansions à 365 jours sur ces deux types de matériaux peuvent conduire à des conclusions radicalement opposées quant à la réactivité à la DEF du ciment étudié.

Afin d'approfondir nos investigations, nous avons eu recours à l'utilisation de la microscopie électronique à balayage en utilisant notamment la technique de la réplique pour étudier l'évolution de la microfissuration induite par les expansions. Nous avons ainsi mis en évidence la présence de DEF aux interfaces pâte de ciment – granulats alors que les matériaux présentaient un gonflement limité et surtout aucune fissuration n'était observée dans la pâte. Ces constatations, si elles remettent en cause certaines conclusions d'autres chercheurs (présence nécessaire de fissuration pour que la DEF se déclenche), ne permettent pas de conclure de manière univoque sur la théorie d'initiation et de développement de la DEF.

De plus, même si l'évolution des mécanismes liés à la formation d'ettringite différée semble à présent plus claire, on ne sait toujours pas expliquer pourquoi à un instant donné (et quand ?) avec certains ciments (et pas d'autres ?), l'ettringite différée commence à se former.

Ainsi, même si les résultats présentés dans ce chapitre ont permis d'enrichir les connaissances sur cette pathologie complexe, ils ne suffisent pas à comprendre les raisons pour lesquelles de l'ettringite différée va précipiter dans certains cas et pas dans d'autres à des échéances qui peuvent être parfois extrêmement variables. Des études plus approfondies doivent donc être menées ce qui constitue l'objet du chapitre suivant.

CHAPITRE IV

Essais spécifiques pour la compréhension des phénomènes

I	Introduction.....	105
II	Suivi ionique au cours de la conservation des mortiers	106
II.1	Contexte expérimental	106
II.1.1	Mélanges étudiés	106
II.1.2	Procédures expérimentales	107
II.2	Suivi des expansions	108
II.2.1	Effet de la nature du liant.....	108
II.2.2	Effet de la température de conservation.....	110
II.2.3	Effet du renouvellement d'eau.....	111
II.2.4	Discussion sur la pertinence des essais de laboratoire	113
II.3	Etude du lessivage des éléments majeurs	114
II.3.1	Etude du pH, des ions calcium et de la conductivité.....	117
II.3.2	Etude du lessivage des alcalins	127
II.4	Conclusions	133
III	Etude de pâtes de ciment par diffraction de rayons X.....	134
III.1	Introduction	134
III.2	Conditions expérimentales.....	135
III.3	Effets de la nature du ciment (essais à 80°C)	136
III.3.1	Ciment A	136
III.3.2	Ciment B	138
III.3.3	Ciment C	139
III.3.4	Discussions sur l'effet de la nature du ciment (essais à 80°C).....	140
III.4	Effet de la température de traitement (60°C et 80°C).....	142
III.4.1	Ciment A	142
III.4.2	Ciment B	143
III.4.3	Ciment C	144
III.4.4	Discussions sur l'effet de la température de traitement.....	145
III.5	Effet des sulfates alcalins	147
III.5.1	Effet de l'ajout de Na ₂ SO ₄ pour un traitement thermique à 80°C	147
III.5.2	Effet de l'ajout de Na ₂ SO ₄ pour un traitement thermique à 60°C	148
III.5.3	Discussions sur les effets des sulfates alcalins	148
III.6	Conclusions	151
IV	Etude des éprouvettes mixtes (pâtes mixtes)	152
IV.1	Etude par D.R.X de la pâte de ciment	152
IV.2	Etude au M.E.B couplée avec l'EDS.....	153
IV.2.1	Observation au M.E.B des pâtes de ciment en contact des granulats.....	153
IV.2.2	Analyses E.D.S des pâtes de ciment en contact avec les granulats	154
V	Conclusions	157

I Introduction

Lors du chapitre précédent, nous avons vu que les différents paramètres étudiés (rapport E/C, température de conservation, renouvellement de l'eau de conservation et préendommagement des éprouvettes) ont une grande importance sur l'apparition et sur la cinétique de la DEF. Les interprétations des résultats obtenus ont montré que ces paramètres pouvaient jouer sur les caractéristiques mêmes des matériaux mais aussi et surtout qu'ils modifiaient de manière importante les transferts ioniques de ces matériaux vers le milieu extérieur. Ces résultats vont donc dans le sens de l'idée générale que nous avons présentée dans le premier chapitre de cette thèse selon laquelle le déclenchement de cette pathologie serait lié à une diminution locale de la concentration en alcalins due au lessivage progressif de ces derniers.

Cependant, les conclusions tirées du chapitre précédent n'apportent pas les preuves scientifiques nécessaires. C'est pourquoi nous avons souhaité étudier cette hypothèse en quantifiant le lessivage des alcalins de mortiers sensibles à la DEF durant leur conservation. Ceci constituera la première partie de ce chapitre dans lequel nous présenterons les résultats d'une étude particulière, initiée il y a quatre ans et poursuivie durant cette thèse, qui porte sur le suivi ionique des solutions de conservation d'éprouvettes atteintes de DEF. Cette étude avait pour objectif de quantifier l'importance que peuvent avoir les échanges ioniques entre les échantillons et le milieu extérieur sur l'apparition et le développement de la DEF.

Par ailleurs, dans le chapitre III, nous avons confirmé le fait que la nature du ciment jouait un rôle très important sur l'apparition de la DEF. Il est possible que cela soit dû à des différences de chimie des matériaux hydratés mais il n'est pas exclu que des différences minéralogiques importantes puissent aussi expliquer ces différences de susceptibilité à la DEF. Pour vérifier cela, nous avons suivi les modifications minéralogiques de pâtes confectionnées à partir de différents ciments au cours du traitement thermique. Cette étude, réalisée en utilisant la Diffraction de Rayons X, sera présentée dans la seconde partie de ce chapitre.

Enfin, nous terminerons ce chapitre en nous intéressant spécifiquement dans une troisième partie aux caractéristiques de l'interface pâte-granulat dans le cas d'un granulat siliceux et d'un granulat calcaire. Même si durant toute la thèse, nous n'avons travaillé qu'avec des granulats siliceux, il nous a paru intéressant d'apporter une contribution à la compréhension

du rôle joué par la nature des granulats. Pour cela, nous avons étudié les caractéristiques de l'auréole de transition en utilisant la technique des pâtes mixtes.

II Suivi ionique au cours de la conservation des mortiers

L'étude présentée dans ce chapitre a été initiée un an avant le démarrage de cette thèse et a été poursuivie durant ces trois dernières années ce qui nous a permis d'obtenir des résultats sur une durée d'étude importante.

Cette partie de notre travail présente certaines particularités notamment aux niveaux des conditions de conservation et des essais réalisés ce qui explique qu'elle soit traitée à part bien que les mélanges étudiés soient comparables à ceux du chapitre précédent. De plus, du fait de ces particularités, nous commencerons ce chapitre par la présentation du contexte expérimental propre à ces essais. Ensuite, nous étudierons les résultats obtenus sur les expansions des mélanges et sur le relargage de certains éléments dont, bien sûr, les alcalins.

II.1 Contexte expérimental

II.1.1 Mélanges étudiés

Un des objectifs de cette étude étant de voir l'effet des alcalins (et notamment de leur lessivage) sur l'apparition de la DEF, nous avons décidé de travailler avec un seul et même ciment de référence que nous avons enrichi en alcalins.

Le ciment que nous avons utilisé pour cette étude est le ciment B provenant du même lot que celui utilisé durant la thèse, a priori non réactif à la DEF d'après les résultats présentés précédemment. Deux types d'enrichissement ont été réalisés :

- un ajout de 3,11% de Na_2SO_4 comme réalisé durant la thèse dans l'objectif d'enrichir le mélange à la fois en alcalins et en sulfates (mélange BS),
- un ajout de 1,75% de NaOH pour apporter autant d'alcalins que dans le cas du mélange BS sans amener de sulfates supplémentaires (mélanges BN).

Ces deux ajouts ont été dissous dans l'eau de gâchage avant la confection des mortiers afin d'assurer une bonne répartition de ces éléments dans les mélanges. Le tableau IV-1 présente la composition des 3 liants utilisés. La composition du ciment B est identique à celle présentée durant le chapitre II et a été déterminée par Spectrométrie d'Absorption Atomique

alors que les compositions des liants BS et BN ont été calculées à partir de la composition du ciment B et des ajouts effectués.

Tableau IV- 1 : Composition des ciments B, BS et BN (% massique)

	B (non dopé)	BS (B + 3,11 % Na ₂ SO ₄)	BN (B + 1,75 % NaOH)
SiO ₂ (%)	19,28	18,69	18,94
Al ₂ O ₃ (%)	4,56	4,42	4,48
Fe ₂ O ₃ (%)	2,24	2,17	2,20
CaO (%)	63,94	62,01	62,84
MgO (%)	2,40	2,32	2,35
SO ₃ (%)	3,29	4,89	3,23
K ₂ O (%)	1,10	1,02	1,03
Na ₂ O (%)	0,30	1,61	1,63

II.1.2 Procédures expérimentales

L'étude a été réalisée sur mortiers. La confection des mortiers ainsi que le traitement thermique qu'ils ont subi sont parfaitement similaires à ce qui a été fait dans le reste de notre travail. Quatre lots de 3 éprouvettes de mortier ont été étudiés :

- mB50-20ARED : mortier fabriqué avec le ciment B et conservé à 20°C dans de l'eau déminéralisée (D) renouvelée ;
- mBN50-20ARED : idem avec le ciment B enrichi en NaOH ;
- mBS50-20ARED : idem avec le ciment B enrichi en Na₂SO₄ ;
- mBS50-40ARED : même composition que le mélange mBS50-20ARED, seule change la température de conservation qui passe de 20°C à 40°C.

Les principaux changements par rapport aux essais présentés dans le chapitre III concernent les conditions de conservation. Au lieu de conserver toutes les éprouvettes (parfois de compositions différentes pour gagner de la place de stockage) dans des bacs remplis d'eau du robinet, les éprouvettes sont ici conservées dans des bacs hermétiques (afin d'éviter l'évaporation et une carbonatation importante de la solution) contenant de l'eau déminéralisée. Cette eau est analysée à chaque mesure d'expansion puis renouvelée (voir chapitre II section III.2). Un maximum de précautions est pris lors des manipulations pour ne pas polluer les éprouvettes et par voie de conséquences la solution de conservation.

II.2 Suivi des expansions

La figure IV-1 présente la moyenne des expansions obtenues sur les 3 éprouvettes de chacun des 4 lots étudiés.

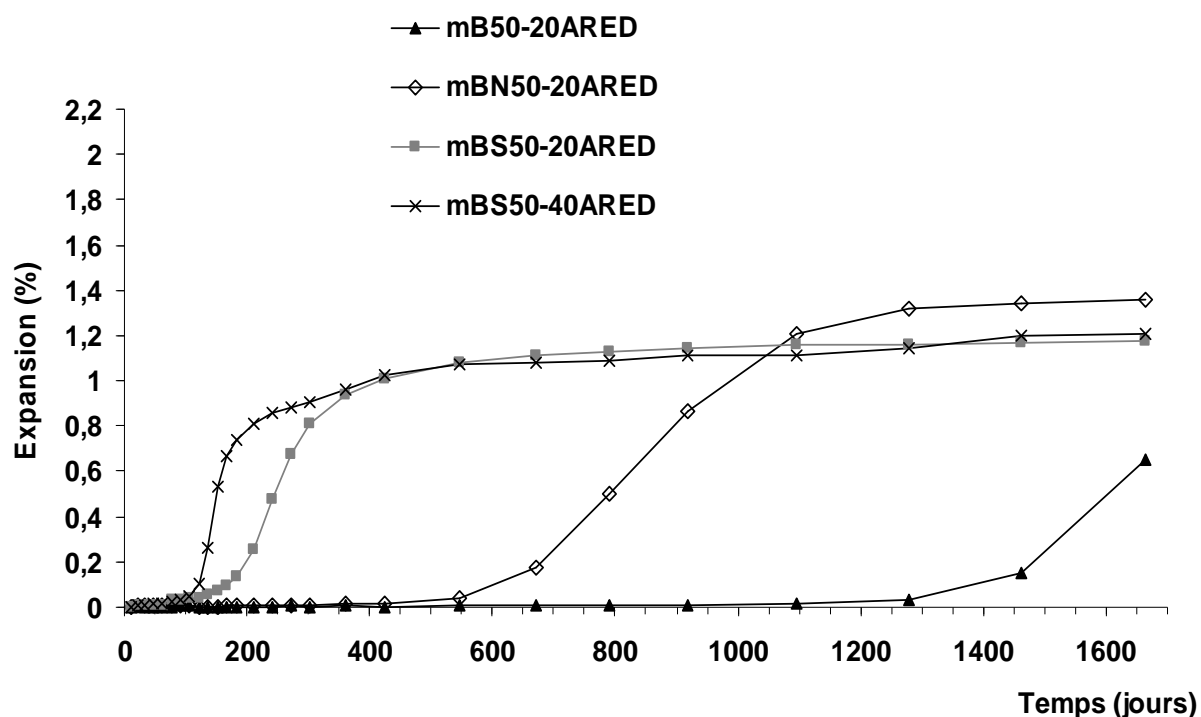


Figure IV- 1 : Expansion des mortiers fabriqués avec les ciments B, BS, et BN, ayant un rapport E/C= 0,50, conservés dans l'eau déminéralisée renouvelée à 20°C et 40 °C (ARED)

Cette figure montre que les 4 lots de mortier subissent des expansions mais avec des cinétiques très différentes. La forme des courbes d'expansion est néanmoins commune à tous les mélanges bien qu'il soit encore un peu tôt pour le confirmer sur le mélange mB50-ARED dont les expansions sont encore en période initiale de croissance.

Pour organiser la discussion de ces différentes courbes, nous proposons de séparer les commentaires en établissant des comparaisons entre ces résultats et ceux déjà obtenus dans le chapitre précédent.

II.2.1 Effet de la nature du liant

L'étude de l'effet de la nature du liant porte sur la comparaison des résultats des 3 mortiers fabriqués à partir du même ciment B mais contenant des quantités variables de sulfates et/ou d'alcalins (mB50-20ARED, mBS50-20ARED et mBN50-20ARED).

Ces résultats apportent un certain nombre d'éléments nouveaux par rapport à ceux présentés dans la section I.1 :

- tout d'abord, nous pouvons constater que le ciment B, qui avait été jugé non réactif à la DEF, présente, dans ces conditions de conservation particulière, des expansions qui démarrent toutefois très tardivement (aux environs de 1250 jours soit près de 3 ans et demi après leur fabrication) ;
- deuxièmement, les résultats obtenus sur le mélange enrichi en Na_2SO_4 confirment ce que nous avons déjà pu observer à savoir que l'ajout simultané de sulfates et d'alcalins accélère grandement l'apparition des phénomènes ;
- enfin, l'effet d'un ajout d'alcalin seul constitue une nouveauté par rapport à ce que nous avons déjà pu étudier. Comme dans le cas de l'ajout de Na_2SO_4 , l'ajout de NaOH accélère l'apparition des phénomènes mais dans une moindre mesure (le démarrage des expansions se produit après plus d'un an et demi de conservation). De plus, bien que la proportion de sulfates contenus dans le mélange BN soit bien plus faible que celle du mélange BS, les amplitudes finales sont légèrement supérieures à celles du mélange BN.

Il semble donc qu'à partir d'une certaine proportion, un ajout supplémentaire de sulfate n'entraîne pas d'expansion plus importante mais intervienne principalement sur la cinétique de formation. La proportion limite à partir de laquelle un supplément de sulfate n'entraîne pas de gonflement supplémentaire est très certainement liée à la teneur en aluminates disponibles dans le mélange. Ceci est en parfait accord avec nos premières conclusions (voir section I.1 de ce chapitre) selon lesquelles la teneur en C_3A conditionnerait l'amplitude finale des expansions atteintes.

Compte tenu des délais très longs d'apparition des expansions dans le cas des mélanges BN (un an et demi) et B (3 ans et demi), et notamment parce que le mélange BN a été fortement enrichi en alcalins, nous avons voulu vérifier par observations au MEB que les expansions n'étaient pas dues à de l'alcali réaction. Les figures IV-2 et IV-3 présentent des clichés caractéristiques des mélanges B et BN après 1461 jours de conservation.

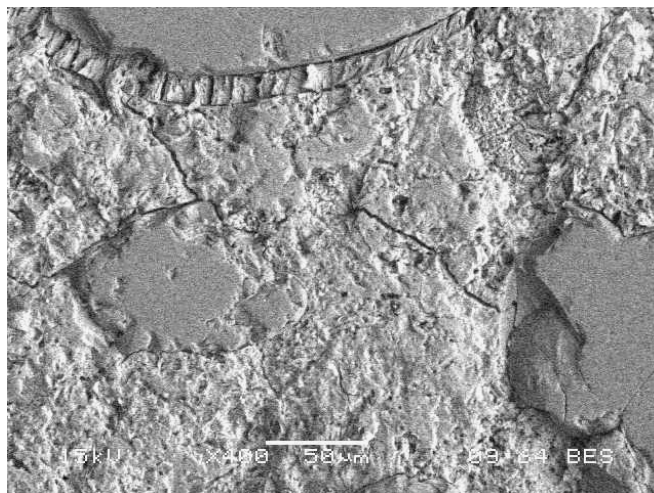


Figure IV- 2 : Image BSE de la surface polie du mortier « mB50-20ARED » : DEF à l’interface pâte/granulat et dans les fissures traversant la pâte (High Vacuum - 1461 jours - x400)

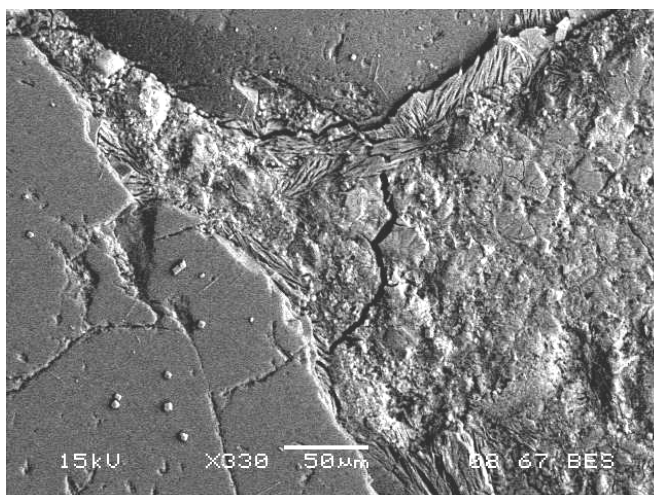


Figure IV- 3 : Image BSE de la surface polie du mortier « mBN50-20ARED » : DEF à l’interface pâte/granulat et dans les fissures traversant la pâte (High Vacuum - 1461 jours - x330)

Comme cela a été le cas jusqu’à présent, les observations réalisées sur ces 2 échantillons en cours d’expansion n’ont pas montré de symptômes caractéristiques d’alcali-réaction. En revanche, on reconnaît facilement sur ces échantillons les caractéristiques de la DEF.

II.2.2 Effet de la température de conservation

Dans la section I.4.1 du chapitre III, nous avons montré sur des mortiers BS ayant un rapport E/C de 0.55 et conservés dans des conditions classiques (pas de renouvellement d’eau) que le début de l’expansion était accéléré lorsque la température de l’eau de conservation augmentait de 20 à 40°C.

La comparaison des expansions des mélanges mBS50-20ARED et mBS50-40ARED confirme ce résultat avec un rapport E/C plus faible ainsi que des conditions de conservation

différentes. De plus, d'un point de vue cinétique, les résultats de ces 2 types de mélanges sont très proches.

II.2.3 Effet du renouvellement d'eau

La figure IV-4 présente une comparaison entre des mortiers BS conservés dans de l'eau déminéralisée renouvelée et les mortiers conservés sans renouvellement d'eau.

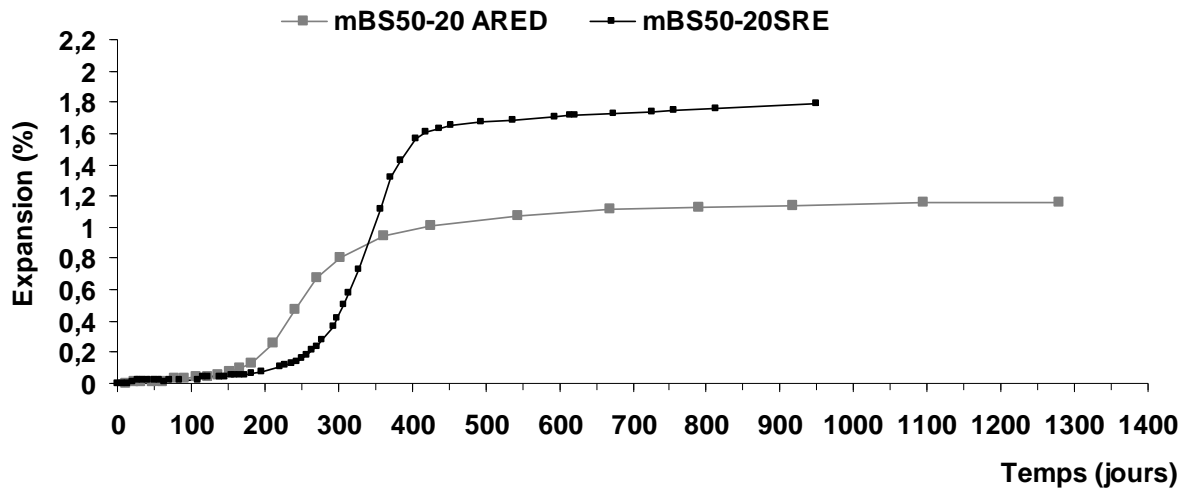


Figure IV- 4 : Expansion des mortiers fabriqués avec les ciments BS ayant un rapport E/C= 0,50, conservés dans l'eau déminéralisée renouvelée à 20°C (ARED) et dans de l'eau non déminéralisée et non renouvelée à 20°C (SRE)

Ces résultats confirment l'effet accélérateur du renouvellement d'eau déjà observé dans le début de ce chapitre (section II.2).

Par contre, la comparaison de ces 2 courbes soulève une question quant à l'amplitude des expansions atteintes. Les deux mélanges sont identiques et devraient présenter, en théorie, des expansions finales comparables, ce qui n'est pas le cas. Nous avons vu dans le reste de notre travail que des variations d'amplitude pouvaient exister pour des éprouvettes d'un même mélange mais les différences observées ici sont tout de même très marquées.

Nous ne sommes pas en mesure d'expliquer aujourd'hui ces différences mais nous pensons qu'il faut être prudent sur les interprétations liées aux amplitudes de gonflement, surtout lorsque celles-ci sont importantes. En effet, les mélanges qui atteignent des expansions importantes (> 1%) sont très endommagés, présentant des fissures macroscopiques très ouvertes en surface. Il arrive même parfois que les déformations ne soient plus du tout isotropes et que les éprouvettes se déforment en courbe ce qui biaise les mesures d'expansion.

La figure IV-5 présente les variations longitudinales des mortiers fabriqués avec le ciment B et conservés de deux manières différentes :

- classiquement, c'est-à-dire sans renouvellement d'eau, dans de l'eau du robinet et en présence d'autres éprouvettes d'autres compositions,
- dans de l'eau déminéralisée, fréquemment renouvelée, où les éprouvettes sont conservées seules dans des récipients hermétiques.

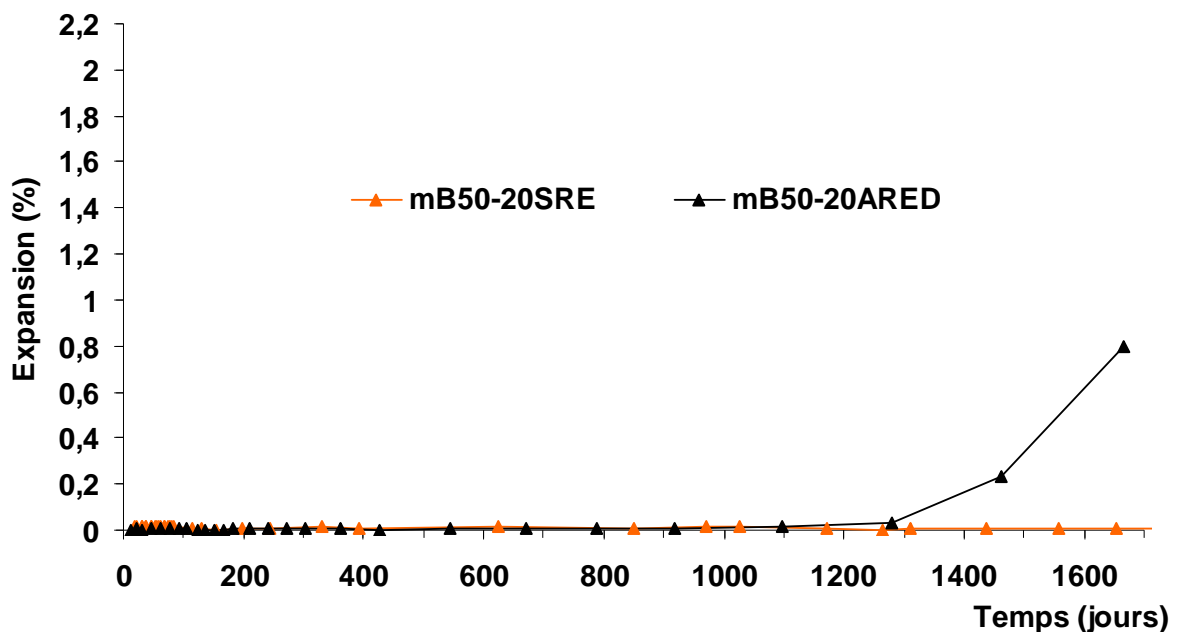


Figure IV- 5 : Expansion des mortiers fabriqués avec les ciments B ayant un rapport E/C= 0,50, conservés dans l'eau déminéralisée renouvelée à 20°C (ARED) et dans de l'eau non déminéralisée et non renouvelée à 20°C (SRE)

La figure IV-5 apporte un résultat important. Dans le début de ce chapitre, nous avons considéré, aux vues des résultats obtenus sur le mélange mB50-20SRE, que le ciment B n'était pas réactif à la DEF. Or, le même mélange ayant subi le même traitement thermique présente des expansions tardives importantes et nous avons vu au MEB que ces expansions sont attribuables à la DEF.

Ce résultat amène deux commentaires importants :

- tout d'abord, nous avons montré que le mode de conservation des éprouvettes jouait sur les cinétiques d'apparition de la DEF (effet accélérateur d'un renouvellement d'eau). Dans le cas présent (ciment B), les expansions étant particulièrement tardives, la susceptibilité du ciment va aussi dépendre du mode de conservation.

Ainsi, si dans le cas classique de conservation, il est possible de conclure que le ciment B n'est pas réactif à la DEF, la conclusion est inversée pour une conservation dans de l'eau déminéralisée renouvelée. Si l'on considère qu'un déséquilibre ionique local est nécessaire pour que les sulfates puissent être libérés des C-S-H afin de générer de la DEF, il est possible que des éprouvettes conservées de manière classique se mettent en équilibre avec la solution de conservation et que cela empêche le développement de la DEF. Par contre, sous certaines conditions permettant la poursuite des échanges ioniques avec l'extérieur, comme c'est le cas pour l'eau fréquemment renouvelée, la DEF pourrait apparaître pour ces mêmes éprouvettes même si cela se fait très tardivement ;

- le second commentaire porte sur la lenteur extrême d'apparition des phénomènes. Pour le ciment B, dans des conditions favorables, la DEF ne se déclare qu'après 3 ans et demi de conservation. Ce délai peut paraître long pour des études de laboratoire (supérieurs à la durée d'une thèse par exemple, ce qui rend difficile son étude) mais comparé aux durées de vie des ouvrages en service, ce temps est relativement court. Ceci confirme la nécessité de mettre en place des essais accélérés pertinents, couplés à une nécessaire modélisation pour permettre de prédire le comportement des structures face à cette pathologie.

II.2.4 Discussion sur la pertinence des essais de laboratoire

Aux vues de ce résultat, nous pouvons nous poser la question de la pertinence des essais de laboratoire classiques actuels.

Diamond, dans un de ses articles [Diamond, 2000], remet en cause la pertinence des essais de laboratoire en argumentant que ceux-ci ne sont pas représentatifs de la situation réelle des ouvrages en service. Selon l'auteur, c'est le lessivage des alcalins qui va déclencher la DEF durant les essais de laboratoire grâce à des conditions favorables (éprouvettes de petite taille immergées dans l'eau).

Si nous sommes d'accord sur l'hypothèse selon laquelle la lixiviation des alcalins jouerait le rôle de déclencheur dans l'apparition de la DEF, nous ne partageons pas l'avis de Diamond sur la pertinence des essais de laboratoire ou, du moins, nous voyons les choses un peu différemment.

Le résultat obtenu sur le mortier B montre, comme Diamond le pensait, que l'augmentation du lessivage des éprouvettes conduit à engendrer de la DEF alors que, lorsque celles-ci sont

conservées dans des conditions classiques, il ne se passe rien. Nous pensons que des deux, c'est la conservation dite classique qui est la moins pertinente. En effet, les essais réalisés en laboratoire sur l'étude de la susceptibilité des ciments à la DEF ont pour objectifs de dire, si sous certaines conditions, les bétons fabriqués avec ces ciments risquent de subir cette pathologie au cours de leur vie.

Depuis l'établissement de la norme EN 206-1, les durées de vie des bétons constitutifs des ouvrages doivent être assurées pendant 50 ans dans le cas des bâtiments et 100 ans pour les ouvrages d'art. Il semble donc inadapté de faire des essais en laboratoire durant 365 jours pour vérifier qu'une formule de béton n'est pas réactive à la DEF. De plus, dans les conditions classiques de conservation, il est possible que pour des essais plus longs, un équilibre chimique s'établisse entre la solution interstitielle du béton et la solution de conservation ce qui empêcherait de manière artificielle la réaction de se développer ou du moins retarderait encore davantage son apparition.

Enfin, concernant la représentativité des essais de laboratoire par rapport aux cas des ouvrages réels, nous pensons que la notion de scénario d'utilisation du béton est à prendre en compte. En effet, les essais dans des conditions de conservation classiques peuvent apparaître sévères dans le cas de partie d'ouvrage soumise à la présence ponctuelle d'eau stagnante ou d'humidité importante. Par contre, dans le cas de piles de pont immergées dans de l'eau douce perpétuellement renouvelée, les conditions de conservation de cet essai ne semblent plus être adaptées.

II.3 Etude du lessivage des éléments majeurs

Pour les quatre mélanges étudiés, les solutions de conservation sont récupérées avant chaque mesure d'expansion, renouvelées et analysées. Les résultats de l'ensemble de ces analyses sont présentés dans le tableau IV-1.

Tableau IV- 1 : Synthèse des calculs

Temps		jours	12	22	32	47	62	77	92	106	123	137	152	167	182	211	242	272	302	361	425	545	667	789	918	1096	1279	1461	
mB50-20ARED	pH		12,6	12,2	12,0	11,7	11,6	11,8	11,9	11,9	12,0	11,7	11,8	11,8	11,7	11,9	12,0	11,9	11,5	11,1	11,5	11,8	11,7	11,8	11,7	11,8	11,7	11,8	11,7
	OH ⁻	mmol/kgms	52,45	21,82	12,85	7,89	5,52	8,14	12,71	11,91	15,41	7,18	8,18	8,18	6,82	11,54	13,19	10,66	4,98	1,72	4,32	8,12	7,40	9,46	8,06	9,23	7,27	9,38	
	Ca ²⁺		14,30	8,28	4,44	3,62	3,93	4,42	3,87	4,06	4,22	3,72	3,54	3,28	2,74	4,95	4,43	4,31	4,16	4,75	5,15	5,10	5,02	4,37	5,19	5,11	4,46	4,37	
	Na ⁺		3,34	1,07	0,66	0,81	0,46	0,44	0,36	0,27	0,27	0,19	0,16	0,13	0,19	0,18	0,15	0,11	0,11	0,15	0,14	0,21	0,17	0,13	0,13	0,16	0,20	0,21	
	K ⁺		14,56	4,00	2,35	2,17	1,84	1,09	0,70	0,54	0,47	0,31	0,26	0,17	0,14	0,24	0,19	0,13	0,11	0,15	0,15	0,23	0,20	0,18	0,19	0,22	0,23	0,21	
	Electro-neutralité		-5,95	-0,20	-0,96	2,32	4,64	2,24	-3,89	-2,97	-6,22	0,76	-0,69	-1,33	-1,00	-1,21	-3,99	-1,79	3,56	8,08	6,28	2,51	3,01	-0,41	2,64	1,36	2,09	-0,23	
	conductivité théorique	mS/cm	15,06	6,65	3,81	2,63	2,19	2,77	3,52	3,39	4,11	2,34	2,49	2,42	2,03	3,50	3,70	3,16	1,99	1,49	2,10	2,85	2,69	2,94	2,86	3,07	2,53	2,93	
	conductivité mesurée		6,88	3,20	1,84	1,93	1,35	1,42	1,27	1,34	1,37	1,18	0,94	0,96	0,77	1,49	1,32	1,39	1,35	1,45	1,54	1,58	2,20	1,26	1,38	1,39	1,32	1,14	
	mB50-20ARED	pH		12,6	12,2	12,0	11,9	11,7	11,8	12,1	12,0	12,0	11,9	11,9	11,9	12,0	12,1	12,2	12,2	11,8	11,5	11,6	12,1	12,0	12,1	12,1	12,1	12,1	12,1
OH ⁻		mmol/kgms	55,67	23,23	15,35	11,61	7,62	10,07	18,36	14,72	15,84	11,62	13,47	12,22	14,71	20,08	22,71	23,64	9,85	5,39	5,67	18,70	16,53	21,25	17,45	18,23	17,95	19,70	
Ca ²⁺			11,40	7,73	4,17	3,92	3,95	3,86	3,43	3,62	3,59	4,25	4,21	3,89	4,27	5,82	6,64	7,39	7,61	10,76	11,35	14,42	13,70	13,04	12,88	13,56	12,21	10,89	
Na ⁺			30,23	7,34	6,39	5,87	4,58	3,83	3,32	3,19	2,87	1,39	1,62	1,17	1,26	2,13	2,44	2,35	2,35	2,35	2,35	0,97	0,40	0,17	0,13	0,12	0,12	0,14	
K ⁺			11,21	2,72	1,91	1,91	1,60	0,95	0,95	1,14	0,86	0,42	0,41	0,33	0,29	0,59	0,66	0,53	0,38	0,45	0,24	0,23	0,16	0,13	0,16	0,14	0,17	0,13	
Electro-neutralité			8,56	2,28	1,29	4,01	6,45	2,43	-7,23	-3,15	-4,93	-1,32	-3,02	-2,94	-4,61	-5,72	-6,33	-5,98	8,10	18,93	18,77	11,33	11,43	5,14	8,60	9,15	6,75	2,36	
conductivité théorique		mS/cm	16,11	7,02	4,50	3,67	2,80	3,18	4,70	4,03	4,21	3,42	3,79	3,44	4,02	5,52	6,26	6,61	3,91	3,78	3,92	7,21	6,57	7,34	6,55	6,86	6,49	6,52	
conductivité mesurée			9,06	3,88	2,32	2,24	2,32	1,69	1,92	1,54	1,49	1,59	1,58	1,35	1,45	2,28	2,58	2,55	2,74	3,76	3,49	4,11	3,81	3,30	3,28	3,65	3,22	2,58	
mB50-20ARED		pH		12,5	12,1	11,9	11,8	11,7	11,7	11,9	11,9	12,0	11,9	11,7	11,6	11,8	11,7	11,8	11,8	11,4	11,5	11,2	11,8	11,6	11,9	12,0	12,1	12,1	12,2
	OH ⁻	mmol/kgms	50,12	19,27	12,77	9,26	6,55	7,86	12,83	10,52	13,43	10,40	7,00	6,31	8,49	8,17	9,44	9,89	3,58	4,44	2,58	9,36	5,80	11,00	13,62	19,51	20,04	23,22	
	Ca ²⁺		11,73	6,94	4,05	3,33	3,18	2,73	2,72	2,38	2,45	2,13	2,23	1,97	2,22	1,79	2,32	1,68	1,54	1,84	1,34	2,06	1,77	2,99	8,83	14,97	13,79	12,29	
	Na ⁺		28,02	6,44	4,84	4,50	4,10	3,47	3,14	2,26	2,63	1,85	1,74	1,54	1,77	2,73	2,52	2,16	2,10	3,65	3,93	5,20	4,48	4,33	2,94	1,81	0,44	0,27	
	K ⁺		9,34	2,69	1,55	2,10	1,45	2,02	0,95	0,80	1,02	0,65	0,58	0,54	0,56	0,93	0,86	0,73	0,61	1,02	0,88	1,31	1,29	0,88	0,63	0,54	0,30	0,22	
	Electro-neutralité		10,69	3,74	1,71	4,00	5,35	3,09	-3,30	-2,68	-4,89	-3,65	-0,22	-0,29	-1,72	-0,92	-1,42	-3,65	2,22	3,91	4,90	1,27	3,52	0,19	7,62	12,78	8,27	1,86	
	conductivité théorique	mS/cm	14,83	6,00	3,86	3,01	2,37	2,53	3,42	2,83	3,46	2,71	2,05	1,84	2,34	2,25	2,61	2,53	1,23	1,58	1,09	2,70	1,89	3,18	5,00	7,57	7,31	7,57	
	conductivité mesurée		8,52	3,27	1,87	1,87	1,62	1,38	1,23	1,16	1,22	0,87	1,15	0,78	0,91	1,02	1,22	0,96	1,04	1,37	0,99	1,65	1,42	1,49	2,97	4,33	3,83	3,01	
	mB50-40ARED	pH		12,6	12,2	12,1	11,9	11,8	11,8	12,0	12,0	12,0	11,9	11,9	11,9	11,9	12,0	12,0	12,0	11,6	11,6	11,5	12,0	11,8	12,0	11,9	12,0	11,9	12,0
OH ⁻		mmol/kgms	54,10	24,09	15,98	11,85	8,95	9,97	14,44	13,37	14,14	11,45	11,55	11,67	11,63	14,60	15,07	15,71	6,22	5,37	4,73	13,02	9,51	12,92	11,16	13,43	11,29	14,34	
Ca ²⁺			10,31	5,70	4,60	3,67	3,73	3,13	3,01	3,02	3,32	4,67	4,73	4,36	4,36	5,22	5,26	4,94	4,91	6,40	6,62	7,51	6,81	6,18	6,81	6,98	6,68	6,67	
Na ⁺			34,48	11,01	7,20	8,14	6,25	6,26	4,45	4,29	3,91	2,39	2,22	2,04	1,72	1,89	1,09	0,63	0,63	0,63	0,33	0,30	0,29	0,24	0,25	0,27	0,24	0,36	
K ⁺			12,72	3,33	2,14	2,55	1,84	1,49	1,20	0,99	1,05	0,89	0,96	0,73	0,59	0,65	0,43	0,28	0,21	0,34	0,26	0,41	0,57	0,49	0,62	0,69	0,70	0,69	
Electro-neutralité			13,70	1,64	2,55	6,17	6,60	4,03	-2,77	-2,04	-2,53	1,17	1,08	-0,17	-0,59	-1,62	-3,03	-4,28	4,43	8,39	9,09	2,71	4,98	0,17	3,33	1,49	3,02	0,65	
conductivité théorique		mS/cm	15,86	6,94	4,79	3,82	3,12	3,15	3,89	3,66	3,87	3,57	3,60	3,51	3,48	4,28	4,33	4,35	2,45	2,64	2,55	4,42	3,57	4,09	3,90	4,39	3,90	4,50	
conductivité mesurée			9,56	3,68	2,84	2,57	2,24	1,84	1,59	1,66	1,63	1,99	2,14	2,26	1,69	2,17	1,97	1,69	1,69	2,075	2,08	2,39	1,63	1,91	2,08	2,21	2,14	1,93	

Dans ce tableau figurent :

- le temps,
- les mesures de pH et de conductivité,
- les concentrations en ions hydroxydes (calculées à partir de la mesure de pH) et les concentrations mesurées des ions calcium, sodium et potassium. Les concentrations de ces différents ions sont exprimées en mmol / kgms (concentrations en mmol ramenées à la masse sèche initiale des éprouvettes) plutôt qu'en mmol/l pour pouvoir comparer entre eux les résultats des différents mélanges qui n'ont pas exactement les mêmes masses initiales,
- les valeurs de l'électronégativité calculée à partir des concentrations en mmol / kgms et du nombre de charges de chaque ion,
- les conductivités théoriques calculées à partir des concentrations de chaque élément dosé, exprimées en mmol/l (nous n'avons pas donné les concentrations exprimées dans cette unité pour ne pas surcharger le tableau de données), et des conductivités molaires ioniques de ces éléments.

Nous rappelons que durant ces essais nous n'avons pas dosé de manière systématique les ions sulfates. Nous avons commencé à doser cet élément aux cours des premiers essais mais, très vite, les concentrations en sulfates dans les solutions sont devenues négligeables (de l'ordre de 0.1 mmol / kgms) et nous avons décidé d'arrêter ces dosages (voir figure IV-6).

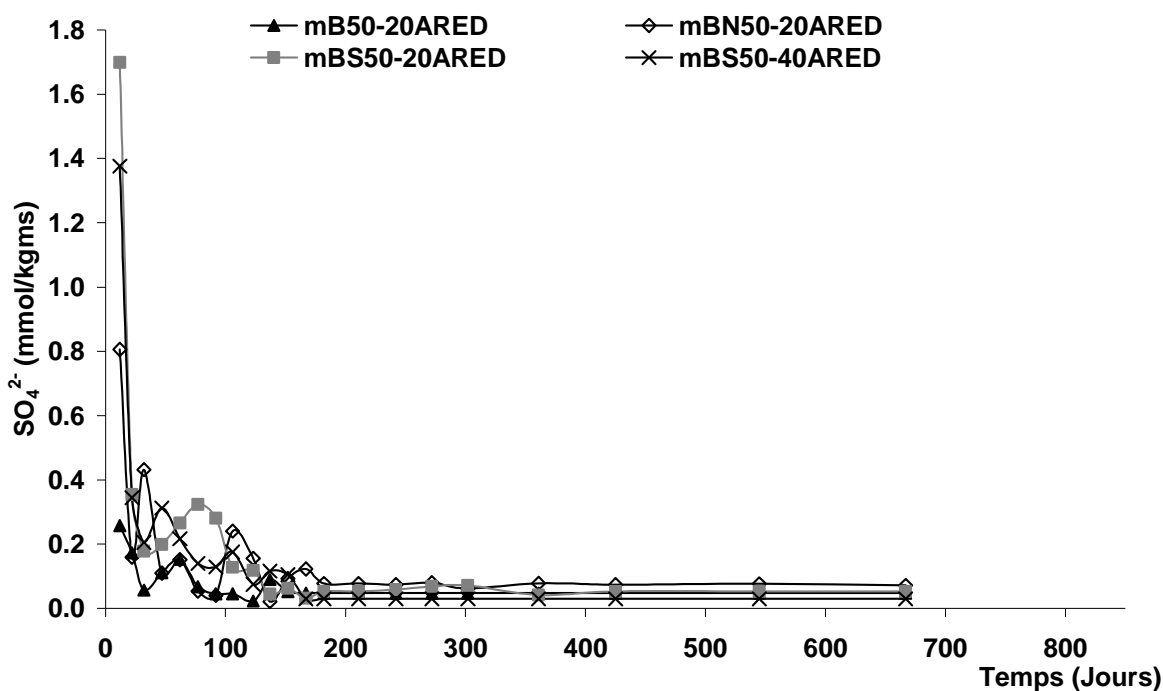


Figure IV- 6 : Evolution des concentrations en ions sulfates dans l'eau de conservation (en mmol / kgms)

Pour clarifier et organiser les interprétations des autres résultats, nous allons procéder de la manière suivante :

- nous commencerons par étudier les éléments lessivés en grande quantité à savoir le calcium et les ions hydroxydes (pH). En effet, ces deux ions étant présents en grande quantité dans les solutions de conservation, ce sont principalement eux qui contrôleront la conductivité des solutions, qui sera aussi explicitée ;
- dans un second temps, nous nous intéresserons au lessivage des alcalins (sodium et potassium) dont les concentrations sont plus faibles dans les solutions de conservation mais qui constituent une particularité vis-à-vis du rôle qu'ils peuvent jouer sur la DEF.

II.3.1 Etude du pH, des ions calcium et de la conductivité

Evolution du pH

La figure IV-7 présente l'évolution du pH des solutions de conservation des quatre mélanges étudiés au cours de la conservation.

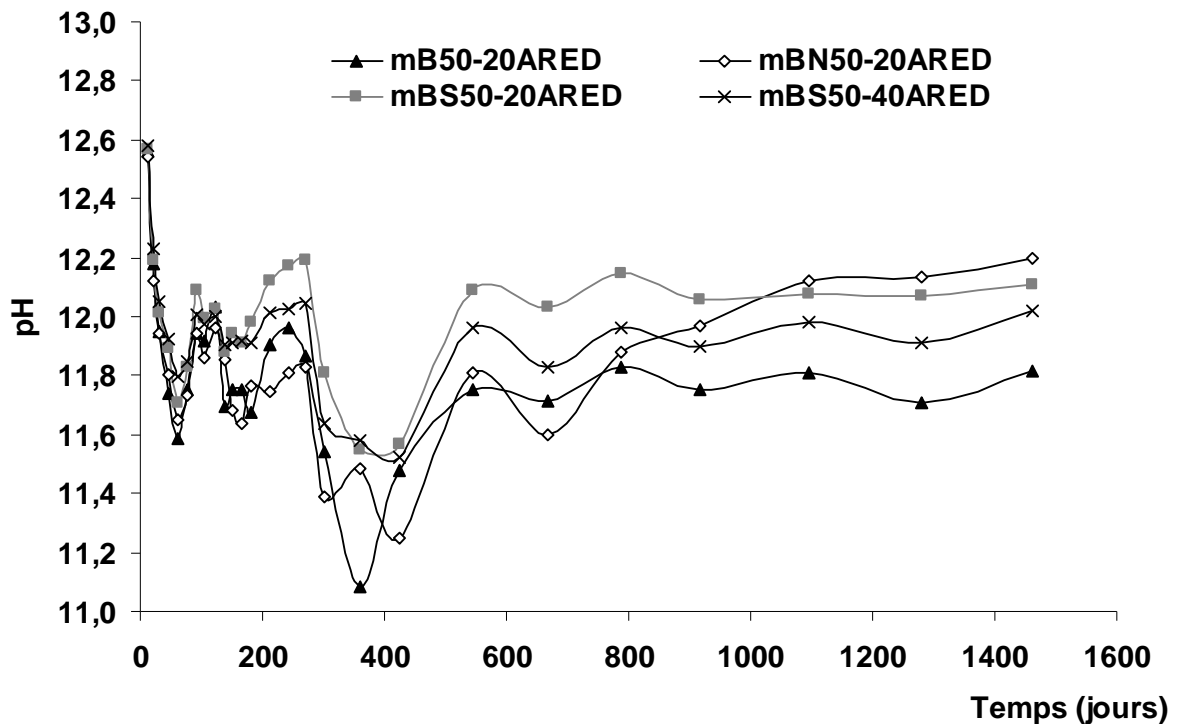


Figure IV- 7 : Evolution du pH dans l'eau de conservation

Cette figure amène les observations et commentaires suivants :

- le pH diminue rapidement au cours des premiers jours de conservation et ce quelque soit le mélange considéré en passant d'un pH de 12.6 à un pH avoisinant les 12.0. Le pH des solutions semble ensuite se stabiliser autour de valeurs comprises entre 11.8 et 12.1 sauf pour 3 points particuliers correspondant aux mesures à 302, 361 et 425 jours. Pour ces 3 échéances, les valeurs de pH mesurées sont nettement plus faibles et ceci pour toutes les solutions.

Compte tenu de la remontée des pH après 425 jours et étant donné que ces diminutions concernent toutes les solutions, il est difficile d'attribuer cette baisse brutale à un phénomène physique ou chimique qui aurait pu se produire. Nous pensons qu'il s'agit davantage d'un problème lié à la mesure (changement d'électrode ou problème avec les solutions étalons). Nous reviendrons plus tard sur cet événement grâce à l'analyse des autres résultats pour voir si l'hypothèse d'un problème expérimental se vérifie ;

- concernant la comparaison des valeurs de pH des différentes solutions, on constate que le pH est systématiquement plus élevé pour les mélanges enrichis en alcalins comparés au mélange témoin (mB50-20ARED) ;

- concernant l'élévation de température de conservation, il semble qu'elle ne modifie pas de manière significative le pH de la solution, la solution conservée à 40°C ayant des valeurs de pH légèrement plus faible que celle conservée à 20°C ;
- enfin, l'évolution des pH après 600 jours pour le mélange mBN50-20ARED est particulière puisque les valeurs des pH augmentent d'une manière significative après cette échéance.

En comparant cette courbe à celle des expansions mesurées sur les mortiers, nous constatons que cela correspond parfaitement avec le démarrage des expansions pour ce mélange ce qui permet d'expliquer ce résultat. En effet, les mortiers subissant des expansions importantes vont rapidement se fissurer ce qui permet d'offrir une surface de contact avec la solution de conservation plus importante et ainsi faciliter les échanges ioniques ainsi que la dissolution de la portlandite, principale responsable de la libération des ions OH^- .

Cette augmentation nette du lessivage provoquée par la fissuration des éprouvettes est cependant difficilement remarquable pour les mélanges enrichis en Na_2SO_4 (mBS50-20ARED et mBS50-40ARED) car elle arrive assez tôt dans la conservation (aux environs de 100 jours) lorsque le lessivage des mortiers est encore important.

Dans le but de confirmer les observations faites sur ces courbes de pH et de représenter d'une manière différente les résultats obtenus, nous présentons sur la figure IV-8 les quantités cumulées d'ions OH^- lessivés dans les solutions de conservation.

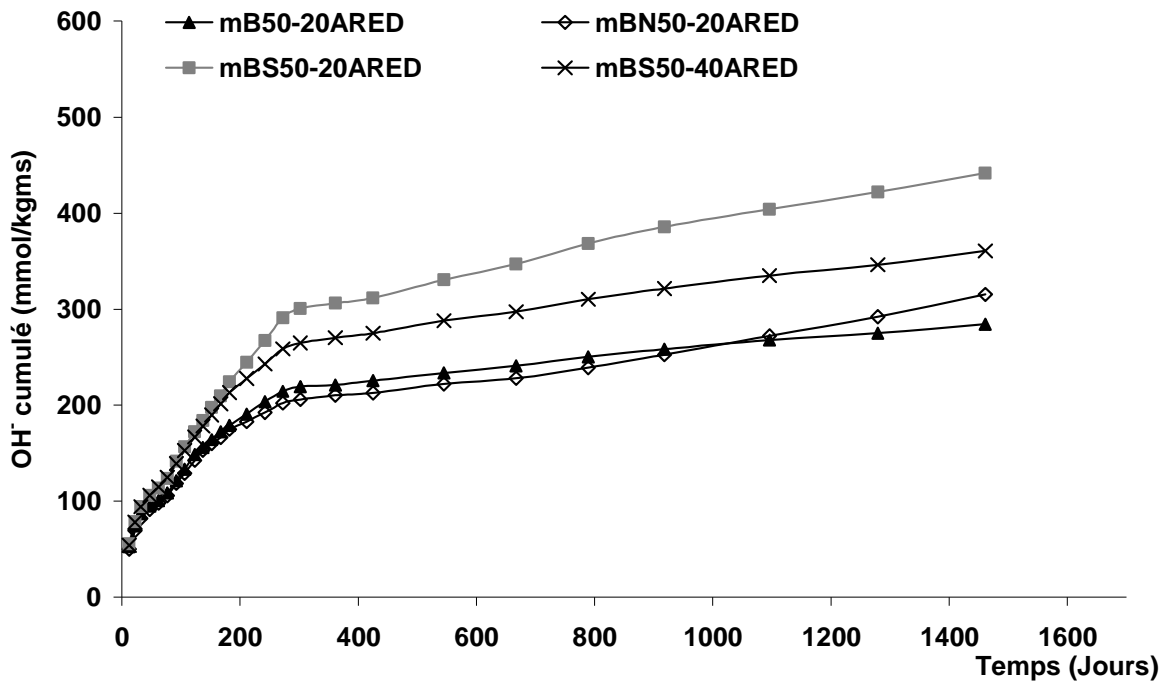


Figure IV- 8 : Evolution des concentrations cumulées en ions OH⁻ dans l'eau de conservation (en mmol / kgms)

Cette représentation des résultats confirme les principales observations précédemment faites et permet de compléter l'analyse des résultats :

- la première chose remarquable au niveau des quatre courbes est la cassure vers 300 jours avec un changement de pente important. Ce résultat s'explique facilement par le changement des intervalles de mesures. En effet, après un an d'essai, nous avons décidé d'espacer nos mesures pour des raisons de commodité (tous les 2 mois d'abord puis tous les quatre mois et enfin tous les six mois). Ainsi, la solution de conservation étant tamponnée à un pH voisin de 12.0, il semble normal que la pente de relargage cumulé s'aplatisse ;
- comme nous l'avons observé lors du suivi de l'évolution de pH, le mélange mBN50-20ARED connaît une accélération de son lessivage en ions OH⁻ après sa fissuration (vers 600 jours) ;
- si l'on compare les quantités cumulées des différentes solutions, les mélanges enrichis en Na₂SO₄ (mBS50-20ARED et mBS50-40ARED) relarguent davantage d'ions OH⁻ que les deux autres mélanges qui atteignent des niveaux similaires. On peut penser que cela est dû à l'endommagement précoce de ces éprouvettes qui facilite l'accession de la solution de conservation à l'intérieur de celles-ci et augmentent ainsi le passage en solution de ces ions ;

- pour ce qui est de l'effet de la température, le mélange conservé à 40°C relargue globalement moins d'ions OH⁻ que celui conservé à 20°C. Nous allons voir avec l'analyse des résultats sur le lessivage en ions calcium comment il est possible d'expliquer ce résultat.

Evolution de la concentration en ions Ca²⁺

La Figure IV- 9 présente les concentrations mesurées en ions calcium lessivés dans les solutions de conservation lors de la conservation des éprouvettes.

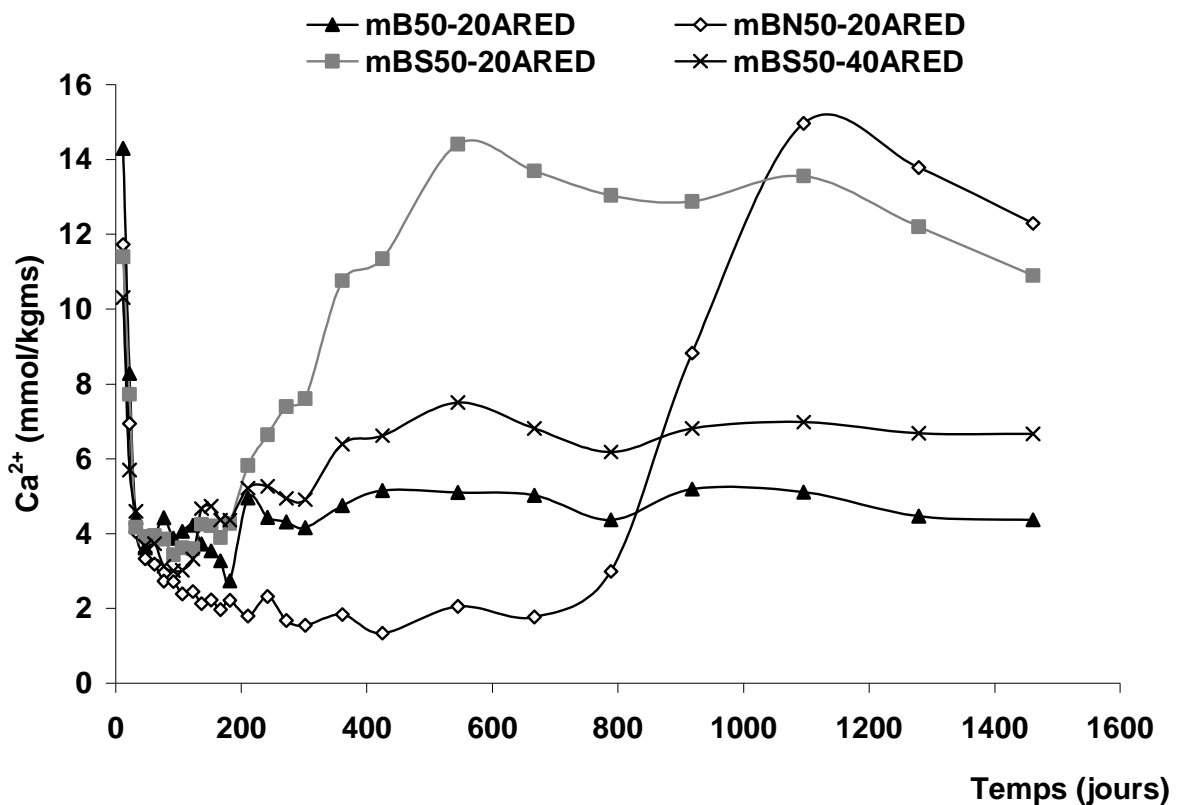


Figure IV- 9 : Evolution des concentrations en ions Ca²⁺ lessivés dans l'eau de conservation (en mmol / kgms)

Comme pour le pH, l'évolution des courbes débute par une forte diminution du lessivage en ions Ca²⁺. Par contre, contrairement au cas du pH, la suite de l'évolution des courbes est très différente en fonction de la solution considérée :

- pour le mélange mBS50-20ARED, on note une forte augmentation du lessivage en ions calcium qui coïncide avec le démarrage des expansions importantes de ces mortiers (100 jours environ) ;
- il en est de même, comme nous l'avons remarqué avec le pH, pour le mélange enrichi en NaOH (mBN50-20ARED). Par contre, pour le mélange enrichi en Na₂SO₄ et

conservé à 40°C (mBS50-40ARED), cet effet de l'apparition des expansions (et, par voie de conséquence, de l'endommagement des éprouvettes) sur l'augmentation du lessivage du calcium est nettement moins marqué.

Afin de mieux apprécier les différences de relargage en calcium entre les différentes compositions de mortiers, nous avons présenté sur la Figure IV- 10 ces résultats en concentrations cumulées.

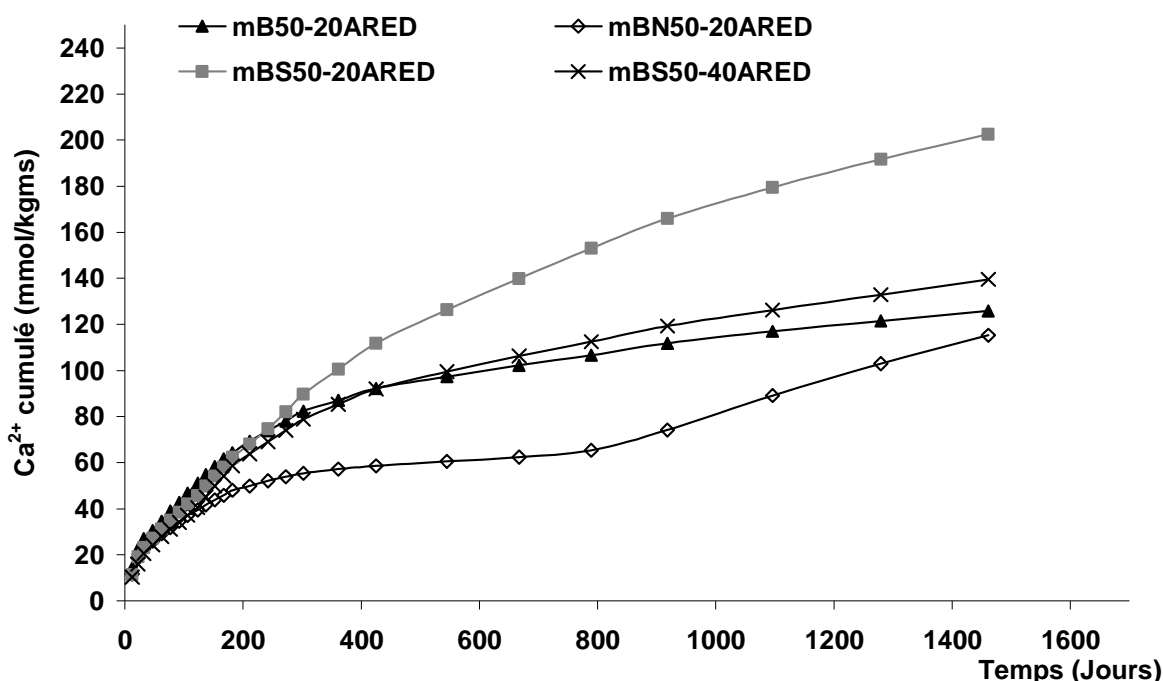


Figure IV- 10 : Evolution des concentrations en ions Ca^{2+} cumulés, lessivés dans l'eau de conservation (en mmol / kgms)

Les quantités cumulées lessivées d'ions calcium sont cohérentes par rapport à celles des ions hydroxydes présentées figure IV- 8, ce qui est logique.

Comme dans le cas des ions OH^- , nous pouvons remarquer que l'élévation de la température de conservation (de 20°C à 40°C) n'entraîne pas d'augmentation du lessivage des ions calcium. Ceci peut s'expliquer par le fait que la solubilité de la portlandite diminue lorsque la température augmente.

Cependant, Peycelon et al. dans leurs travaux [PEYCELON et al., 2006] avaient montré que malgré cette diminution de la solubilité de la portlandite, l'augmentation du coefficient de diffusion du calcium avec la température faisait qu'au global le lessivage du calcium était plus important lorsque la température passait de 20°C à 50°C.

Ceci est en apparence contradictoire avec nos résultats mais nos essais sont très différents sur au moins un point : dans le cas des travaux de Peycelon et al., les éprouvettes restaient intègres durant la conservation alors que notre cas, les mortiers enrichis en Na_2SO_4 subissent très tôt des dégradations importantes. La notion de diffusion dans un matériau poreux perd donc de son sens dans notre cas d'étude et l'augmentation de la portlandite accessible par la solution de conservation accentue le rôle joué par la solubilité de la portlandite.

Vérification de l'électroneutralité de solutions

Maintenant que nous avons étudié le lessivage des deux éléments les plus importants en quantité, nous nous proposons de vérifier si les ordres de grandeur obtenus durant nos essais sont réalistes. Pour cela, il est facile de vérifier si l'électroneutralité des solutions est atteinte, connaissant la concentration des ions en solution.

Pour le calcul de l'électroneutralité (figure IV-11), nous avons utilisé l'ensemble des résultats (y compris les concentrations en alcalins même si pour le moment nous ne les avons pas commentées).

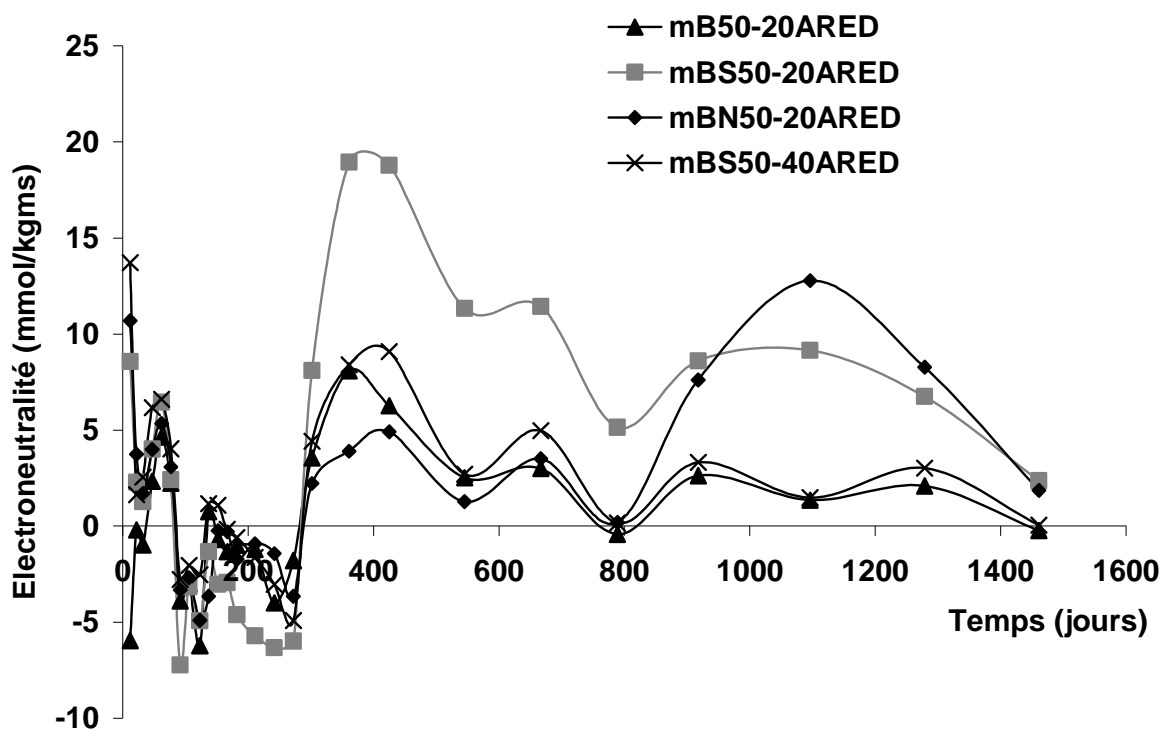


Figure IV- 11 : Evolution de l'électroneutralité dans l'eau de conservation

Les résultats présentés peuvent être scindés en deux :

- tout d'abord, jusqu'à 365 jours, les résultats que nous obtenons sont assez proches de l'électroneutralité (plus ou moins 5 mmol / kgms) ;
- par contre, après 365 jours, les résultats s'éloignent certaines fois de manière importante de l'électroneutralité surtout dans le cas des mélanges mBS50-20ARED et mBN50-20ARED. De plus, les résultats sont toujours positifs et les différences marquées apparaissent surtout après que les intervalles de mesure aient été espacés. Pour les mesures à 302, 361 et 425 jours, nous avons vu lors de l'étude du pH que les valeurs obtenues pouvaient être remises en question car beaucoup plus faibles que les autres. Nous avons alors émis l'hypothèse d'un problème expérimental lié à la mesure du pH.

Pour le reste des mesures (après 425 jours), nous pensons que le déficit en anions observé sur les courbes d'électroneutralité pourrait provenir d'une légère carbonatation de nos solutions durant la conservation des éprouvettes malgré les précautions prises pour éviter ce phénomène. En effet, les bacs de conservation sont fermés mais nous n'avons pas assuré l'étanchéité à l'air. Ainsi, la carbonatation a été limitée car nous n'avons pas observé de dépôt de carbonate précipité à l'intérieur des bacs comme cela peut être le cas lorsque les bacs d'eau sont ouverts. Par contre, une légère carbonatation des solutions n'est pas exclue et permettrait d'expliquer le non-respect des conditions d'électroneutralité. En effet, le CO₂ de l'air passe en solution sous forme d'ions hydrogénocarbonates (souvent appelés ions bicarbonates) HCO₃⁻ qui se transforment ou non (en fonction du pH de la solution) en ions carbonates CO₃²⁻. Pour des pH supérieurs à 12, comme c'est le cas dans nos solutions, la forme majoritaire est celle des carbonates CO₃²⁻. Cette forme étant bivalente, une concentration relativement faible de cet ion permettrait d'obtenir l'électroneutralité.

Evolution de la conductivité de l'eau de conservation:

La Figure IV- 12 présente les conductivités mesurées de chaque solution de conservation.

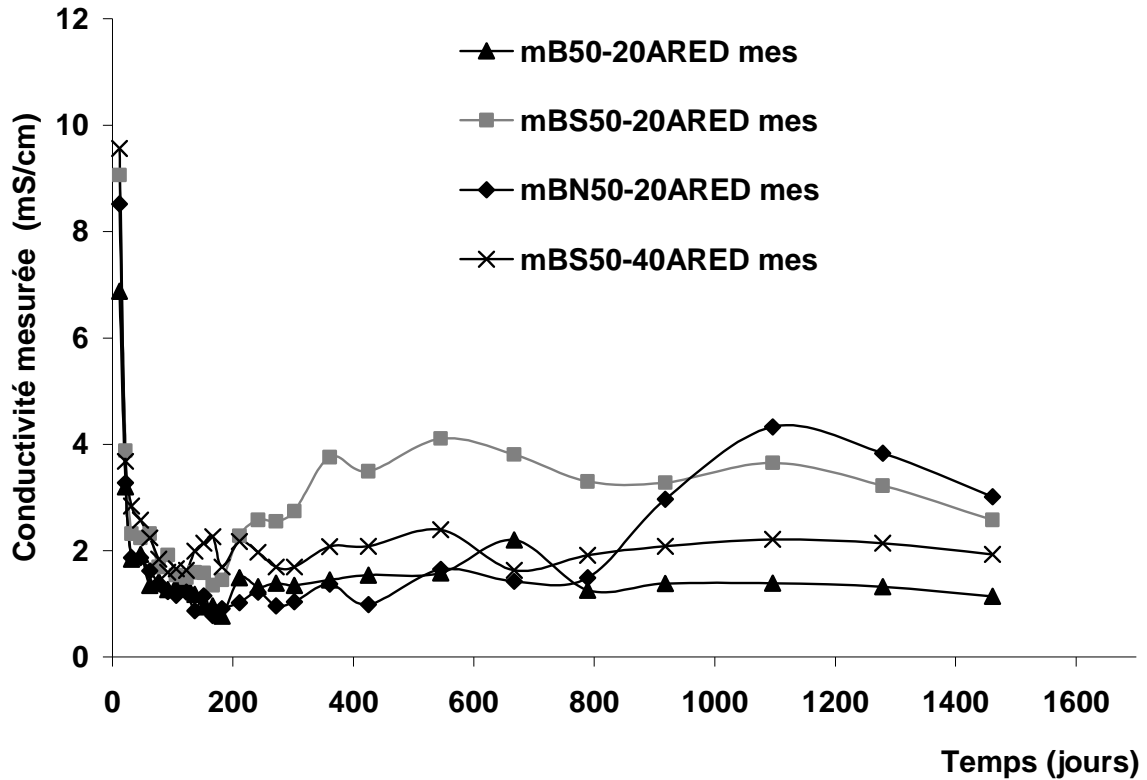


Figure IV- 12 : Evolution de la conductivité mesurée de l'eau de conservation (en mS/cm)

L'évolution de la conductivité des solutions confirme les observations faites lors de l'analyse des courbes de pH et de lessivage des ions calcium, à savoir:

- une atténuation rapide durant les premiers jours de conservation,
- une augmentation marquée aux moments des expansions des mélanges mBS50-20ARED et mBN50-20ARED,
- pas d'augmentation importante de la conductivité pour le mélange conservé à 40°C malgré l'endommagement des éprouvettes.

Afin d'effectuer une nouvelle vérification de la cohérence des résultats mesurés durant cette étude, nous avons calculé la conductivité présumée des solutions en tenant compte de la concentration des ions dosés dans la solution. Pour cela, nous avons utilisé la formule suivante qui permet de calculer la conductivité σ d'une solution à partir des concentrations $[X_i]$ et des conductivités molaires ioniques λ_i des ions qui composent la solution:

$$\sigma = \sum z^i \lambda_i \cdot [X_i]$$

Avec : σ en $S.m^{-1}$, λ_i en $S.m^2.mol^{-1}$ (données dans des tables pour $T = 25^\circ C$), z^i est le nombre de charges portées par l'ion indépendamment de leur signe et $[X_i]$ en $mol.m^{-3}$.

Deux remarques concernant l'utilisation de cette formule peuvent être faites :

- les valeurs des conductivités molaires ioniques des ions sont données dans le cas de solutions aqueuses très diluées ce qui ne correspond pas tout à fait à notre cas d'étude,
- de plus, ces valeurs sont données pour une température de $25^\circ C$ alors que la température des solutions lors de nos mesures est proche de $20^\circ C$. Or, la conductivité est fortement influencée par la température mais l'effet de la température est différent selon la nature de l'ion. Pour simplifier, nous proposons d'appliquer la correction moyenne donnée dans le manuel d'utilisation du conductivimètre à savoir $1.5\%/^\circ C$ (cas des solutions salines, des acides ou des bases).

La Figure IV- 13 présente la conductivité ionique théorique de chaque mélange.

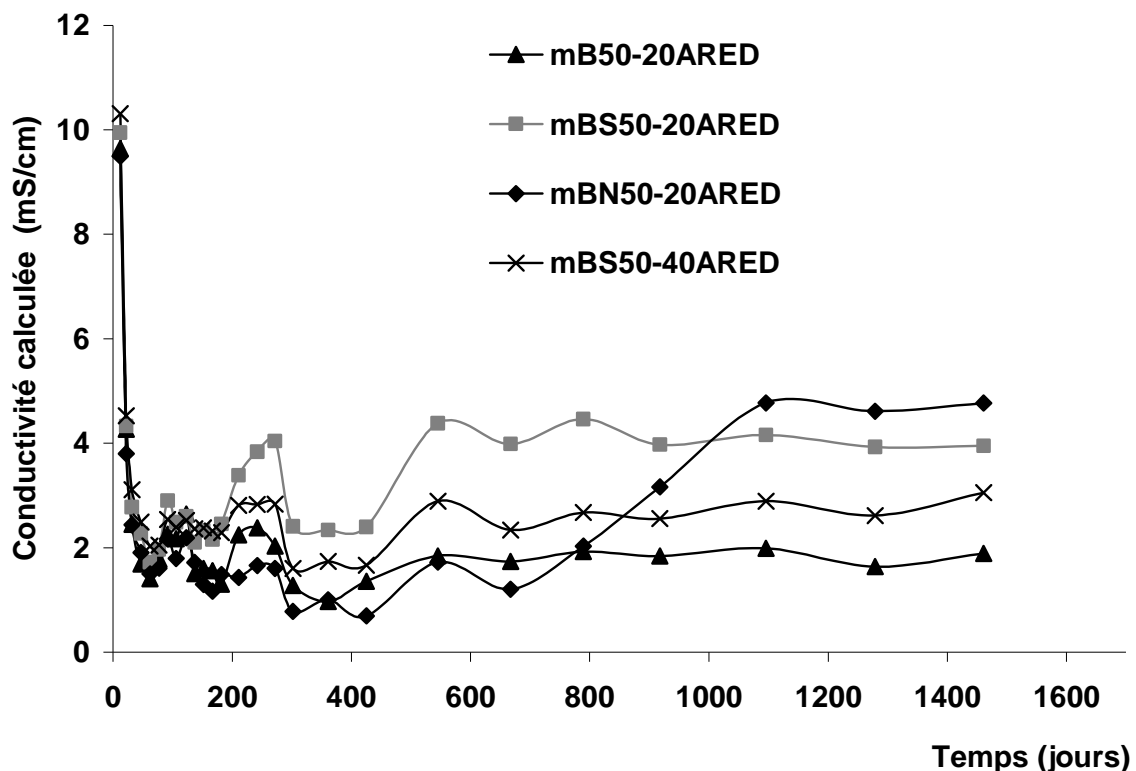


Figure IV- 13 : Evolution de la conductivité calculée de l'eau de conservation (en mS/cm)

On constate que les courbes mesurées et calculées ont des allures identiques à quelques exceptions près :

- tout d'abord, malgré la correction de conductivité liée à la température, les valeurs de conductivités calculées sont toujours supérieures à celles mesurées (cet écart d'intensité serait encore plus marqué si l'on avait pris en compte la carbonatation et la contribution des ions CO_3^{2-} dans le calcul de la conductivité même si nous avons vu lors de l'étude de l'électroneutralité que la concentration de ces ions devait être limitée). Nous pensons que ces différences d'intensité proviennent d'une utilisation abusive des lois de calcul de la conductivité et, surtout, des valeurs des conductivités molaires ioniques utilisées qui ne sont valables que dans le cas de solutions aqueuses très diluées ce qui n'est pas notre cas ;
- enfin, les allures des 2 conductivités sont très similaires sauf la présence d'une diminution manifeste de la valeur de la conductivité calculée à 302, 361 et 425 jours qui n'est pas observable lors des mesures de conductivité. Nous avons vu lors de l'étude du pH que le pH diminuait fortement pour ces 3 échéances et ce pour toutes les solutions. Cette diminution du pH (et donc de la concentration en ions OH^-) explique la diminution de la conductivité calculée d'autant plus que l'ion hydroxyde a une très forte conductivité ionique molaire comparée à celles des autres ions. L'absence d'une diminution de la conductivité expérimentale va dans le sens d'un problème de manipulation lié à la mesure de pH pour ces trois échéances.

II.3.2 Etude du lessivage des alcalins

Evolution de la concentration en ions K^+

La Figure IV- 14 présente l'évolution des concentrations en K^+ dans les solutions de conservation.

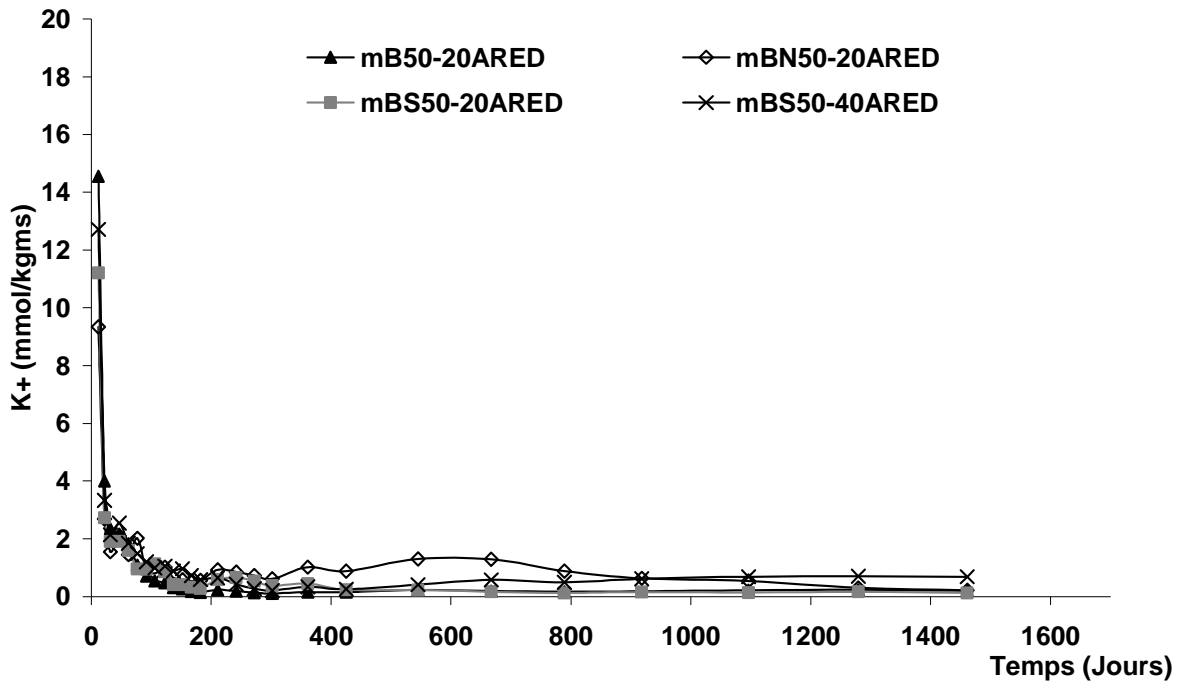


Figure IV- 14 : Evolution des concentrations en ions K^+ lessivés dans l'eau de conservation (en mmol / kgms)

Le potassium contenu dans les mortiers est lessivé rapidement et les quantités lessivées deviennent rapidement faibles (inférieures à 1 mmol / kgms). Tous les mélanges présentent le même comportement, à l'exception du mélange mBN50-20ARED qui connaît une légère augmentation du lessivage en potassium après 300 jours, ce qui peut en partie s'expliquer par l'allongement entre les prélèvements des solutions.

Si l'on présente le cumulé de ces concentrations (Figure IV- 15), on confirme que les solutions des différents mélanges ont un comportement identique. Ceci semble normal puisque les différents mélanges ont les mêmes teneurs initiales en potassium.

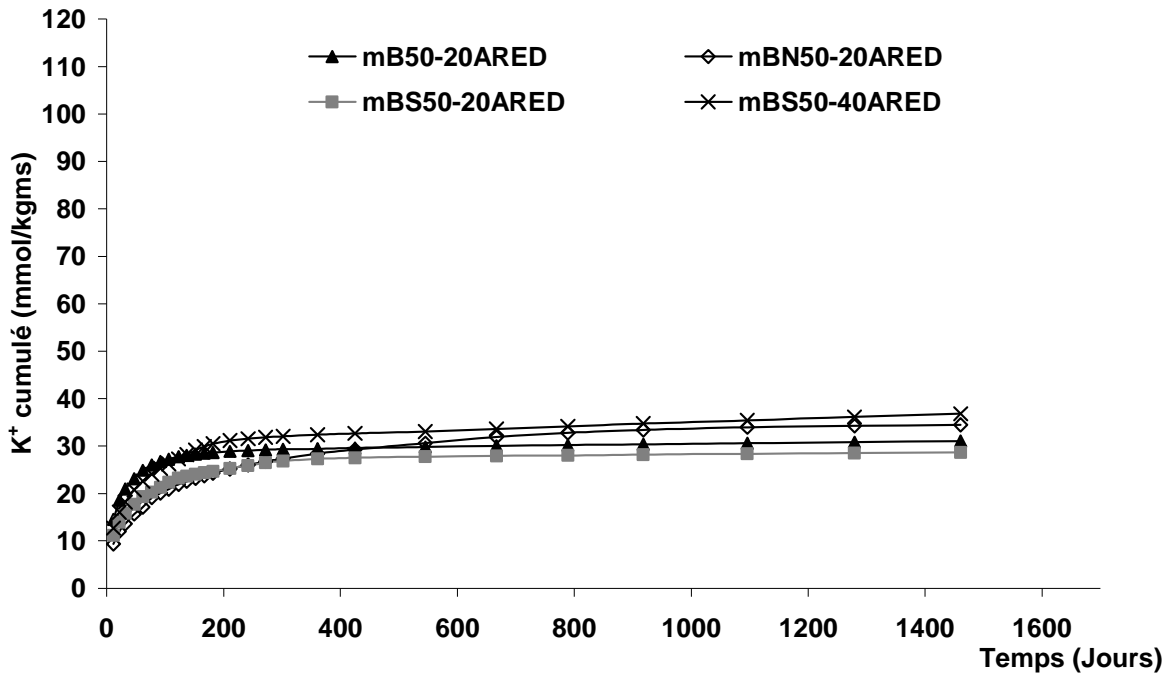


Figure IV- 15 : Evolution des concentrations cumulées en ions K^+ lessivés dans l'eau de conservation (en mmol / kgms)

Enfin, il nous a paru intéressant de comparer ces quantités de potassium lessivées par rapport aux quantités initiales contenues dans les mortiers : les quatre mortiers contiennent une proportion de potassium à peu près équivalente (au facteur de dilution près) proche de 48 mmol / kgms.

Ainsi, au bout de 1500 jours de lessivage, en considérant que le lessivage cumulé moyen est d'environ 30 mmol / kgms, on constate qu'il reste encore dans les mortiers près de 40% du potassium contenu initialement dans les mélanges.

Cette proportion est très élevée et soulève des questions quant à la nature et au rôle que peut jouer le potassium dans cette pathologie. En effet, il est d'usage de considérer que les alcalins amenés par le ciment sont solubles et présents majoritairement dans la solution interstitielle. Les résultats que nous obtenons ne vont pas dans ce sens et il semble qu'une proportion importante de potassium n'est pas soluble ou du moins difficilement.

On peut dès lors se demander s'il est pertinent de raisonner en fonction des concentrations totales en alcalins lorsque l'on évalue les risques liés à la présence de ces éléments dans le développement de certaines pathologies (RSI dans notre cas mais ceci peut aussi être vrai dans le cas de la RAG). Etant donné qu'une partie seulement de ces alcalins semble être soluble et donc potentiellement réactive, nous pensons qu'il serait peut être plus opportun de ne prendre que la part soluble en considération.

Evolution de la concentration en ions Na^+

La Figure IV- 16 présente l'évolution des concentrations en Na^+ dans les solutions de conservation.

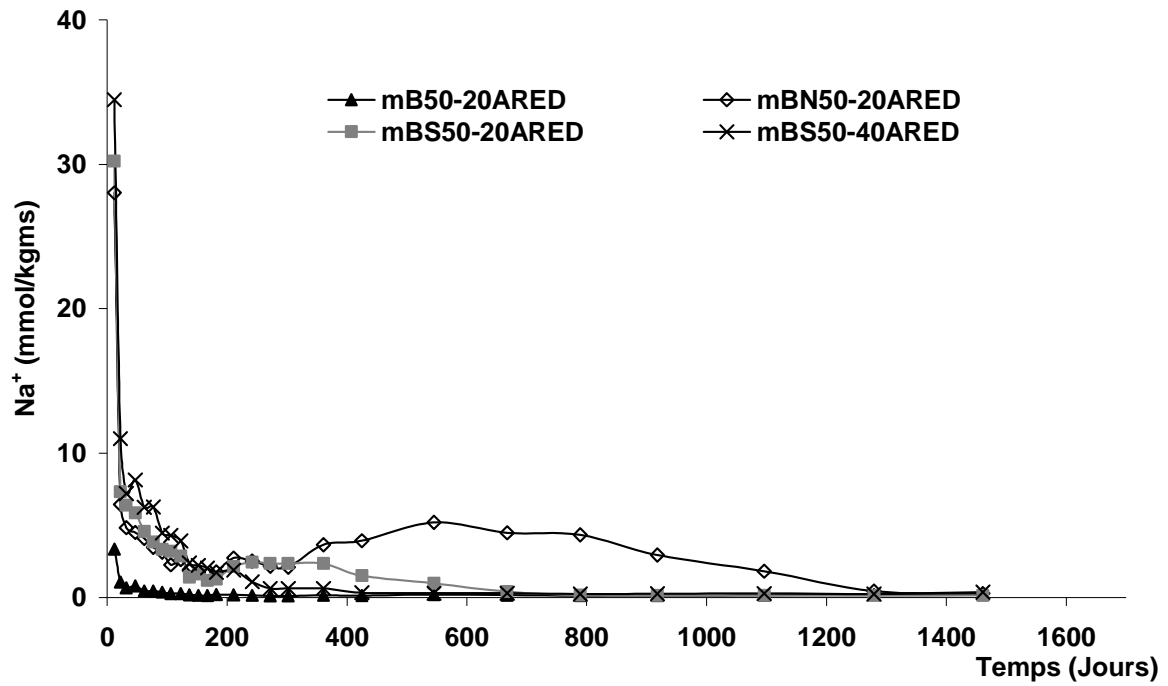


Figure IV- 16 : Evolution des concentrations en ions Na^+ lessivés dans l'eau de conservation (en mmol / kgms)

Comme dans le cas des autres ions, il y a une rapide atténuation des proportions de sodium lessivées dans les solutions. Pour les mélanges enrichis en sodium (ajout de Na_2SO_4 ou de $NaOH$), les quantités lessivées restent tout de même importantes avant de devenir négligeables (inférieures à 0.3 mmol / kgms) au bout de 400 jours pour le mélange mBS50-40ARED, après 670 jours pour le même mélange conservé à 20°C et 1280 jours pour le mélange mBN50-20ARED. Dans le cas de ce mélange enrichi en $NaOH$, on observe comme cela a été le cas pour le lessivage du potassium une évolution atypique du lessivage du sodium avec une augmentation marquée après 300 jours. Enfin, le mélange témoin, qui n'a pas été enrichi en sodium, est rapidement lessivé en sodium et les quantités lessivées par la suite, bien que non nulles, restent très faibles (de l'ordre de 0.2 mmol/kgms).

Pour mieux apprécier les différences entre les solutions, nous présentons sur la Figure IV-17, les mêmes résultats cumulés dans le temps.

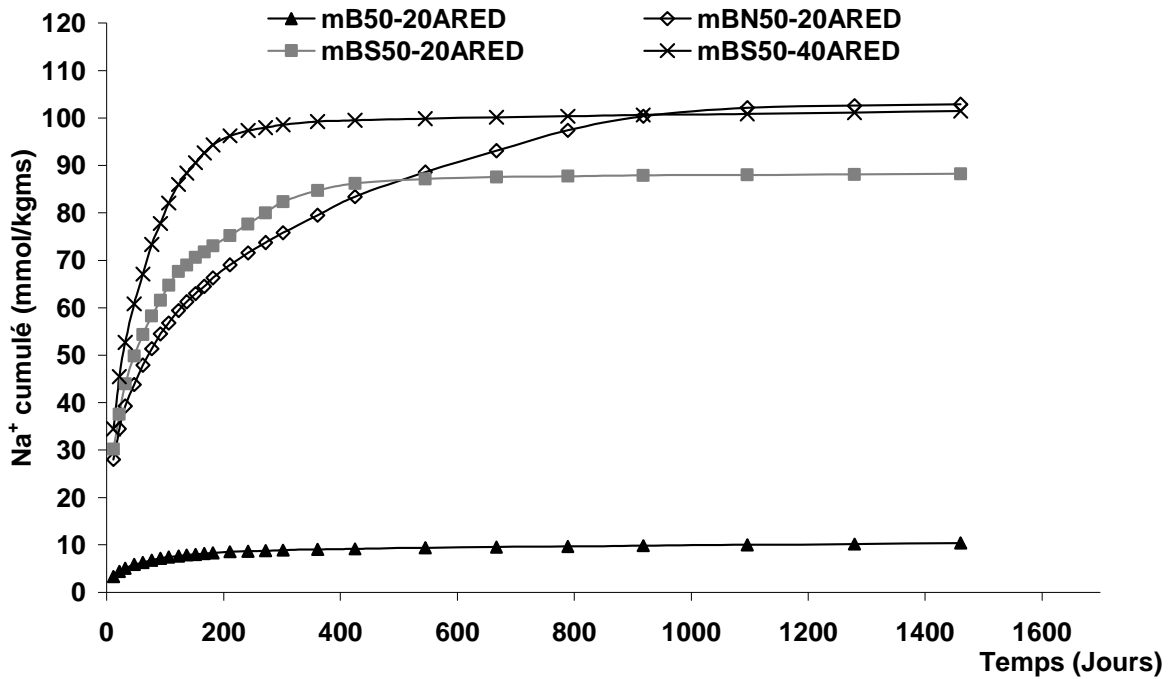


Figure IV- 17 : Concentrations cumulées en ions Na^+ lessivés dans l'eau de conservation (en mmol / kgms)

En observant ces courbes, on constate que les quantités finales lessivées de sodium pour les mélanges enrichis en Na_2SO_4 et en NaOH sont à peu près identiques (seul le mélange mB50-20ARED relargue une quantité de sodium légèrement inférieure aux deux autres).

La principale différence entre ces 3 mélanges porte sur la cinétique de relargage de ces ions. Si l'on compare les deux mélanges enrichis en Na_2SO_4 , le lessivage du sodium est beaucoup plus rapide lorsque les solutions sont conservées à 40°C qu'à 20°C . Ceci démontre l'effet accélérateur de la température sur la diffusion du sodium que nous avons supposé plus tôt dans ce chapitre à la section II.2.2 par comparaison avec ce qui se passait pour l'effet de la température sur la diffusion des chlorures ou du calcium. Bien que cela n'apporte pas de preuve irréfutable, cette accélération du lessivage des alcalins avec la température coïncide avec une accélération des expansions mesurées sur mortier.

Dans le cas du mélange enrichi en NaOH (mBN50-20ARED), le lessivage des alcalins est comparable à celui du mélange enrichi en Na_2SO_4 . En suivant le raisonnement selon lequel les expansions seraient conditionnées par le lessivage des alcalins, on pourrait penser que ces deux mélanges devraient subir des expansions au même moment. Cependant, le mélange mBN50-20ARED contient beaucoup moins de sulfate que le mélange mBS50-20ARED ce qui peut expliquer que les expansions arrivent plus tardivement. Il semble donc qu'il y ait un

couplage entre les proportions de sulfates contenus dans le ciment et la concentration en alcalins libres présents dans la solution interstitielle. Si l'on considère que la désorption des sulfates libres adsorbés sur les C-S-H ne devient possible qu'à partir d'une certaine concentration en alcalins dans la solution interstitielle, ceci peut expliquer le lien avec le lessivage des alcalins. Ensuite, plus le mélange contiendra de sulfates, plus ils pourront se mobiliser facilement et rapidement pour faire précipiter de l'ettringite tardive et entraîner des expansions du matériau.

Cependant, le cas du mélange témoin échappe à cette logique. En effet, dans le cas de ce mélange, la lixiviation des alcalins est rapide. Elle devrait donc permettre d'atteindre rapidement des conditions locales de concentration en alcalins dans la solution interstitielle favorables à la désorption des sulfates. Il n'y a pas de raison que leur remobilisation (si l'on fait l'hypothèse que celle-ci dépende de la teneur en sulfate du ciment) soit plus longue que dans le cas du mélange enrichi en NaOH. Or, les expansions subies par ce mortier arrivent beaucoup plus tardivement que dans le cas du mortier mBN50-ARED. Malgré nos efforts, nous n'avons pas réussi à expliquer de manière satisfaisante ces différences et, notamment, les liens qui peuvent exister entre l'apparition des gonflements, le lessivage des alcalins et les teneurs en sulfate dans les matériaux.

Les phénomènes liés à l'apparition de la DEF sont complexes et il semble qu'ils soient essentiellement liés à des conditions d'équilibres chimiques locaux. Ainsi, nous pensons qu'il faudrait prendre en compte dans l'analyse le comportement local des autres espèces et notamment la dissolution de la portlandite qui joue un rôle équilibrant vis-à-vis des alcalins.

Enfin, comme nous l'avons fait pour le potassium, nous avons comparé les quantités lessivées aux quantités initiales contenues dans les mélanges. Dans ce cas précis, des ajouts d'alcalins libres ayant été réalisés, il nous a paru plus pertinent de comparer les quantités de sodium restant dans les mélanges plutôt que de ramener ces quantités aux quantités initiales. Nous présentons sur la Figure IV- 18 les quantités de sodium restant dans les mortiers au cours du lessivage.

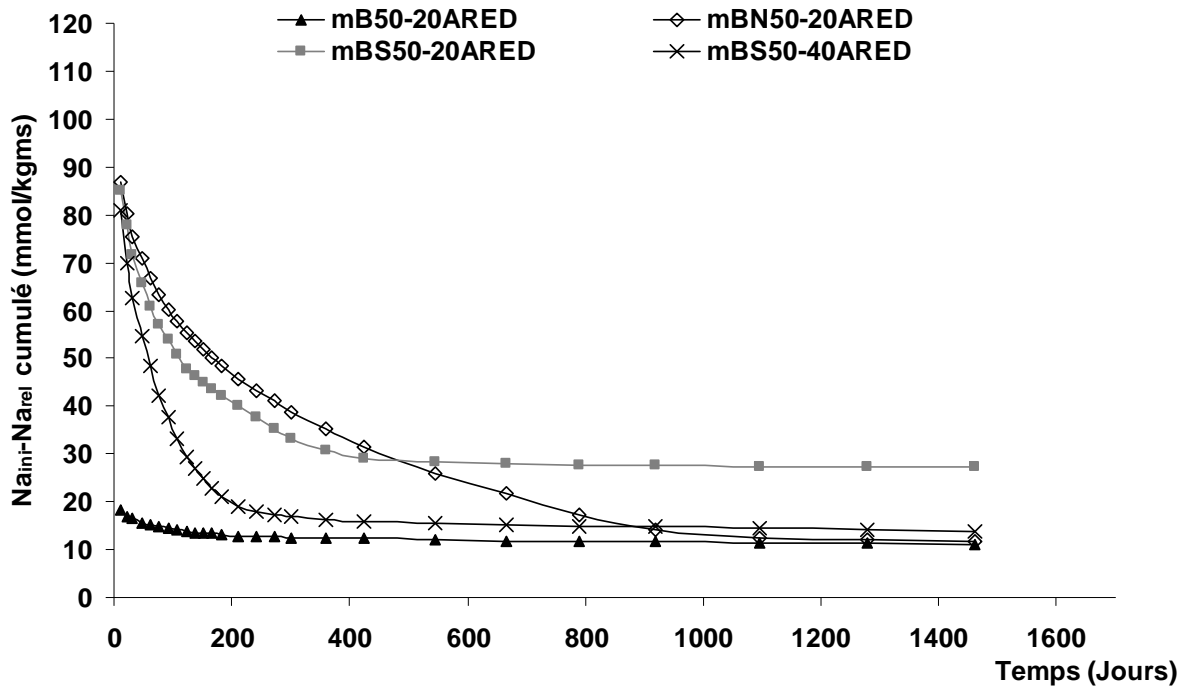


Figure IV- 18 : Evolution de la quantité de sodium restant dans les mortiers (en mmol / kgms)

Hormis dans le cas du mélange mBS50-20ARED que nous n'expliquons pas, la quantité de sodium restant dans les mortiers au bout de 1500 jours de lessivage est la même pour tous les mortiers. Cette quantité est loin d'être négligeable (aux environs de 10 mmol / kgms) ce qui montre, comme cela a été observé pour le potassium, qu'une proportion importante de sodium n'est pas mobilisable même après des temps de séjour dans l'eau très longs (dans le cas du mélange témoin mB50-20ARED, cela représente 50% de la quantité initiale).

Le fait que les quantités restantes soient identiques pour le témoin et pour les mélanges enrichis en sodium nous laisse penser que cette part de sodium restante peut être attribuée au ciment. Les alcalins libres que nous avons ajoutés sous forme de Na_2SO_4 ou de NaOH se sont au cours du temps lessivés.

Comme nous l'avons discuté dans le cas du potassium, il nous semblerait nécessaire de distinguer les alcalins libres des alcalins totaux lors de l'évaluation des risques liés à la présence de ces éléments dans le cas de certaines pathologies et notamment en ce qui concerne la DEF.

II.4 Conclusions

Les essais présentés dans ce chapitre avaient pour objectif de voir s'il était possible de relier le lessivage de certains éléments dont les alcalins à l'apparition de la DEF. Pour cela, le lessivage de mortiers faits à partir du même ciment réputé non réactif à la DEF enrichis en

Na₂SO₄ et en NaOH a été mesuré en conservant les éprouvettes dans de l'eau déminéralisée fréquemment renouvelée. Les mesures d'expansion ont montré que tous ces mortiers subissaient des expansions plus ou moins tardives même le mortier fabriqué à partir du ciment seul (pourtant réputé être non réactif). Ce nouveau résultat nous a donc conduits à discuter la pertinence et la représentativité des essais de laboratoire classiques visant à qualifier les mélanges vis-à-vis de cette pathologie.

L'étude menée sur le lessivage des éléments majeurs (ions OH⁻, Ca²⁺, K⁺ et Na⁺) a apporté certains éléments nouveaux (par exemple l'effet de la température de conservation sur le lessivage du sodium) mais n'a pas permis d'élucider totalement les phénomènes entrant en jeux lors dans la précipitation tardive de l'ettringite. Les résultats obtenus durant cette étude ouvrent néanmoins des perspectives intéressantes. Ils pourront servir de base à des études ultérieures durant lesquelles il conviendra d'aller plus loin dans l'expérimentation et dans l'analyse pour mieux appréhender les équilibres chimiques locaux à l'origine de cette pathologie.

III Etude de pâtes de ciment par diffraction de rayons X

III.1 Introduction

Dans l'objectif d'améliorer la compréhension des phénomènes liés à la DEF, il nous a semblé intéressant d'étudier les modifications minéralogiques subies par le matériau au cours du traitement thermique. En effet, nous avons trouvé dans la bibliographie assez peu de travaux traitant de cela et, dans la majorité des cas, ils portaient sur des études de mortier ce qui rend plus difficile l'analyse des diagrammes de rayons X.

Cette étude a plusieurs objectifs :

- tout d'abord, nous avons vu à travers les études menées sur les ciments A, B et C que la nature du ciment influait de manière importante sur le développement de la DEF. Nous avons donc voulu savoir s'il était possible d'observer des différences minéralogiques entre des pâtes fabriquées à partir de ces 3 ciments et traitées à 80°C permettant d'expliquer pourquoi certains ciments sont sensibles à la DEF et d'autres non ;
- ensuite, nous avons voulu voir l'effet du palier de température atteint durant le traitement thermique sur les modifications minéralogiques des pâtes de ciment.

L'objectif est d'apporter des arguments supplémentaires sur la valeur de la température à partir de laquelle des risques de DEF sont à craindre. Pour cette partie de l'étude, nous avons travaillé à 60°C et à 80°C en utilisant les 3 ciments A, B et C ;

- enfin, nous avons souvent eu recours lors de la thèse à des ajouts de Na₂SO₄ pour accélérer l'apparition de la DEF. Nous avons donc cherché à étudier les effets de ces ajouts sur les modifications minéralogiques des pâtes de ciment au cours du traitement thermique.

Les suivis minéralogiques des pâtes de ciment ont été réalisés en suivant la méthodologie présentée au chapitre II section III.4. Un des objectifs de ces essais est d'expliquer les résultats obtenus sur les mortiers traités à 80°C. Or, pour ces mortiers, la fin du palier de température a lieu 14 heures après le début du gâchage. D'un point de vue pratique, il nous a été impossible de suivre l'évolution minéralogique au cours des premières heures de traitement et d'avoir à la fois une échéance à 14 heures. Nous devons donc nous contenter, lors de nos analyses, des résultats obtenus au bout de 8 heures. De plus, nous avons choisi de poursuivre nos mesures à 24 heures et à 3 jours car nous avons voulu voir si des changements minéralogiques importants se produisaient pour des durées d'échauffement plus longues. En effet, cela peut parfaitement se produire notamment pour des ouvrages en béton de grandes dimensions pour lesquels l'élévation de température est due à l'exothermie du ciment.

III.2 Conditions expérimentales

Afin d'étudier les modifications minéralogiques des pâtes de ciment lors du traitement thermique, nous avons étudié par DRX différentes compositions de ciment (A, B, C et BS) à différentes échéances (1h, 4h, 8h, 24h et 3j) pour deux paliers de température différents (60°C et 80°C) (voir chapitre II section III.4).

A partir de ces différents diffractogrammes, nous avons suivi qualitativement l'évolution des phases (nouvelles phases détectées et phases minéralogiques disparues) dans nos pâtes de ciment au cours du traitement thermique (l'analyse par diffraction de rayons X ne peut pas donner une mesure quantitative par absence de référence interne au matériau).

Le tableau IV-2 donne la nature des minéraux suivis au cours de l'hydratation et du traitement thermique de la pâte de ciment et les distances réticulaires des raies caractéristiques pour

chaque minéral. Les formules chimiques des minéraux ainsi que les numéros des fiches JCPDS utilisées sont également donnés.

Tableau IV- 2: Distances réticulaires des raies des minéraux suivis au cours du traitement thermique des pâtes de ciment

Minéral	Formule	Fiche JCPDS	d (Å)	2θ
C ₄ AF	Ca ₄ (Al,Fe) ₂ O ₁₀	30-0226	7.25	14.17
			3.65	28.34
C ₃ S	Ca ₃ SiO ₅	42-0551	5.93	17.35
			5.49	18.75
P = Portlandite	Ca(OH) ₂	04-0733	4.90	21.04
			3.11	33.40
E = Ettringite	Ca ₆ Al ₂ (SO ₄) ₃ (OH) ₁₂ .26H ₂ O	41-1451	9.72	10.56
			5.61	18.35
Gypse	CaSO ₄ , 2H ₂ O	33-0311	7.63	13.46
			4.28	24.10
MSA = Monosulfoaluminate	Ca ₄ Al ₂ (SO ₁₀)16H ₂ O	44-0602	10.22	10.03
			5.11	20.15
Hg = Hydrogrenat	Ca ₃ Al ₂ (O ₄ H ₄) ₃	84-1354	5.12	20.08
			4.44	23.23

On constate, en observant le tableau IV-2, que la distance réticulaire de la première raie de l'hydrogrenat et celle de la deuxième raie du MSA sont confondues. Afin d'identifier sans aucun doute ces deux phases, nous les repérerons pour le MSA avec la distance réticulaire du premier pic (d = 10.22 Å) et pour l'hydrogrenat avec le deuxième pic (d = 4.44 Å).

III.3 Effets de la nature du ciment (essais à 80°C)

III.3.1 Ciment A

Les diagrammes de rayons X de la pâte de ciment A, obtenus au cours du temps pour un traitement thermique avec un palier de 80°C, sont présentés Figure IV- 19.

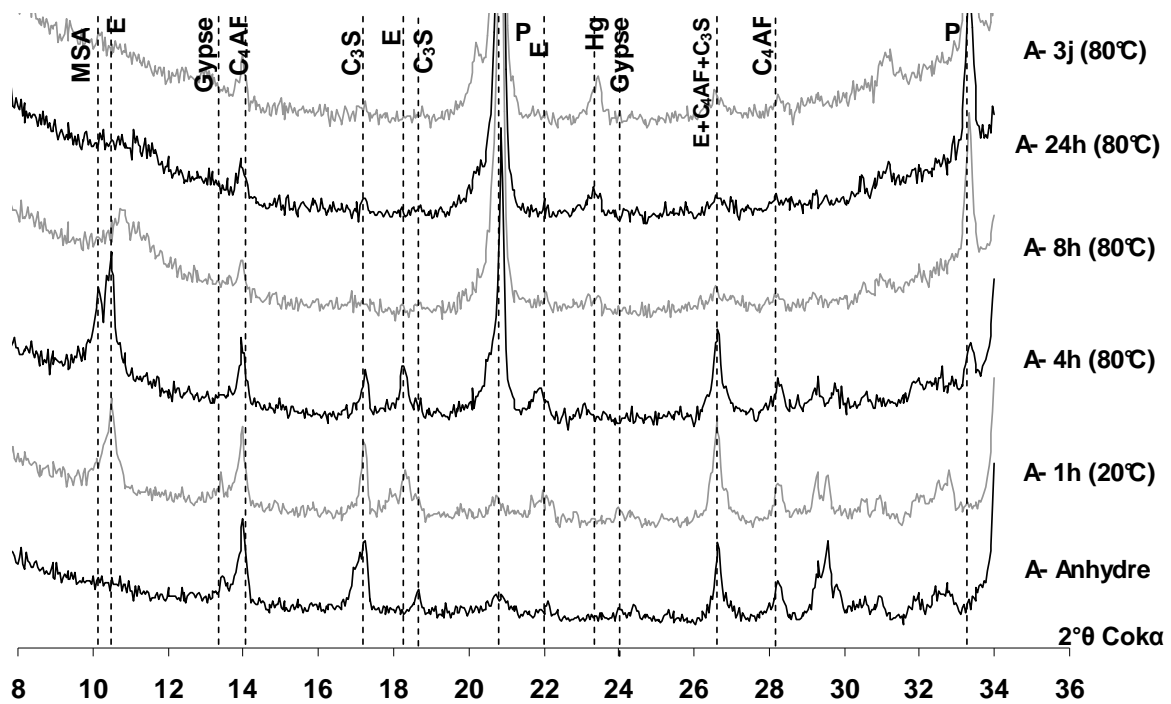


Figure IV- 19 : Diffractogrammes de rayons X de la pâte de ciment A, pour un traitement thermique à 80°C

A la vue de ces diffractogrammes de rayons X, on constate que :

- l'ettringite est bien visible sur les diffractogrammes effectués après 1 heure d'hydratation à 20°C (phase I) et après 4 heures de traitement thermique (fin de la phase II). Ensuite, après 8 heures de traitement thermique à 80°C (phase III), le pic d'ettringite disparaît pour laisser place à une « bosse » légèrement décalée. Après 24 heures de traitement thermique à 80°C, la « bosse » d'ettringite disparaît complètement ;
- le monosulfoaluminate (MSA) n'est visible que sur le diffractogramme effectué après 4 heures de traitement thermique (fin de la phase II) et disparaît ensuite ;
- l'hydrogrenat, reconnaissable surtout à sa raie caractéristique ($d = 4.44 \text{ \AA}$), commence à apparaître au bout de 4 heures et s'intensifie progressivement jusqu'à 3 jours de traitement thermique ;
- il n'y a pas de phase minérale pouvant contenir des sulfates tels que le gypse, la bassanite ou l'anhydrite détectable dans ces pâtes de ciment A ;
- les phases anhydres du ciment présentent des comportements différents : le C_3S disparaît progressivement au cours du traitement thermique alors que le C_4AF est encore présent même après 3 jours de traitement à 80°C.

III.3.2 Ciment B

Les diagrammes de rayons X, obtenus pour un traitement thermique avec un palier de 80°C de la pâte de ciment B, sont présentés Figure IV- 20.

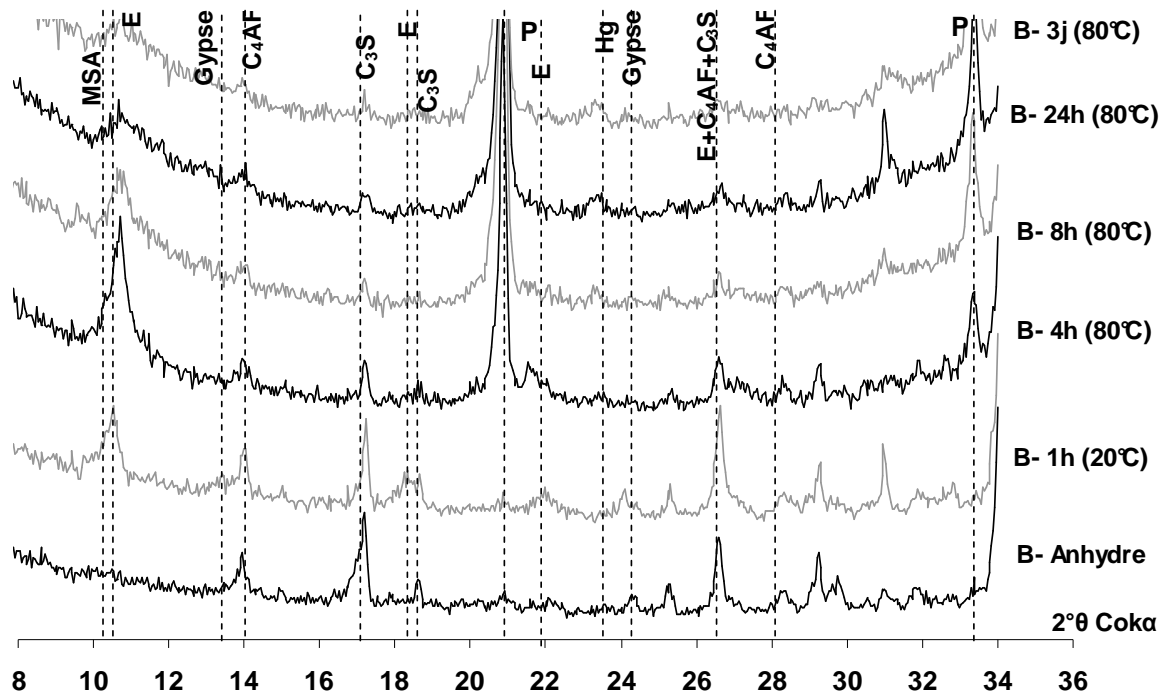


Figure IV- 20 : Diffractogrammes de rayons X de la pâte de ciment B, pour un traitement thermique à 80°C

Dans ces diffractogrammes de rayons X, on note également que :

- l'ettringite est déjà présente après 1 heure d'hydratation à 20°C (phase I), son intensité augmente ensuite considérablement pendant la phase de montée en température (phase II), puis diminue au cours du traitement thermique à 80°C pour disparaître au bout de 24 heures de traitement thermique en laissant place à une « bosse », toujours présente après 3 jours de traitement ;
- il est possible que du monosulfoaluminate (MSA) se forme au bout de 4 heures (déformation du pic principal d'ettringite) mais ce pic, comme celui de l'ettringite disparaît après 8 heures de traitement;
- comme dans le cas du ciment A, l'hydrogrenat commence à apparaître au bout de 4 heures et s'intensifie progressivement jusqu'à 3 jours de traitement thermique ;
- aucune trace de phases minérales à base de sulfates (gypse, bassanite, anhydrite) ne sont détectées.

- les phases anhydres du ciment (C_3S et C_4AF) diminuent fortement au cours du traitement thermique mais restent encore visibles après 3 jours de traitement thermique.

III.3.3 Ciment C

Les diagrammes de rayons X de la pâte de ciment C, obtenus pour un traitement thermique avec un palier de $80^\circ C$, sont présentés Figure IV- 21

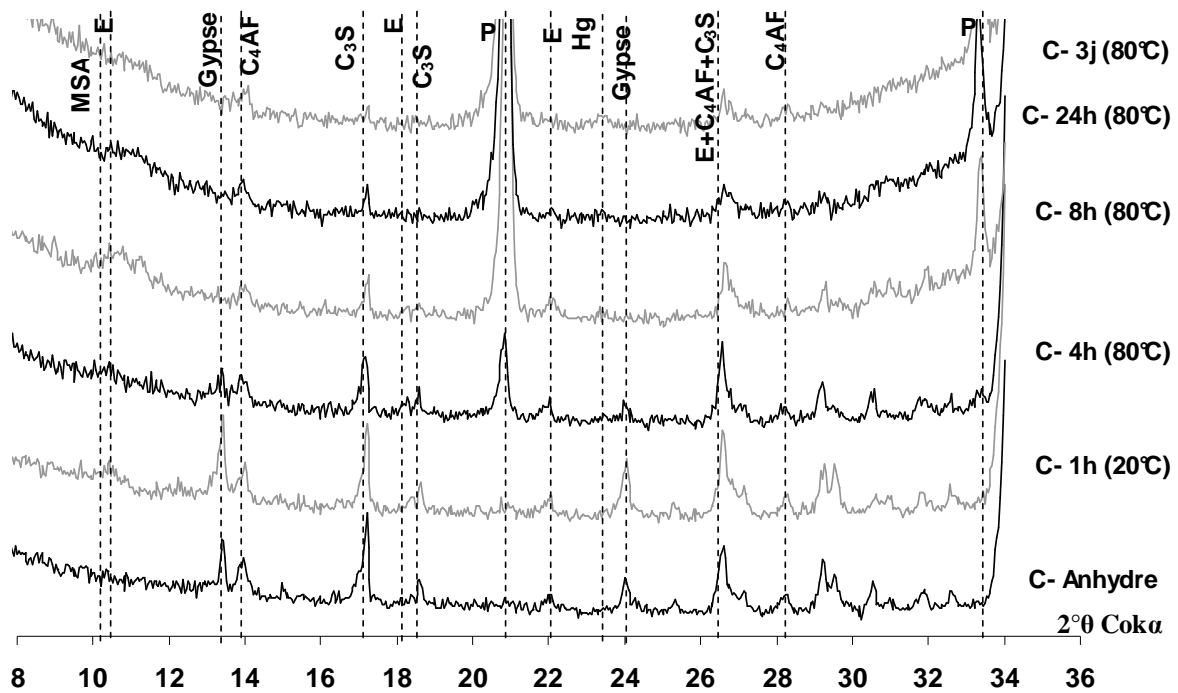


Figure IV- 21 : Diffractogrammes de rayons X de la pâte de ciment C, pour un traitement thermique à $80^\circ C$

On observe grâce à la Figure IV- 21 que :

- l'ettringite ne se forme quasiment pas quelque soit l'échéance. Cependant, à la fin de la montée en température (palier II), il est possible d'observer une petite « bosse » qui disparaît presque complètement au bout de 3 jours de traitement ;
- il n'y a pas de trace de formation de monosulfoaluminate (MSA) ;
- une quantité très faible d'hydrogrenat semble se former au bout de 3 jours de traitement thermique à $80^\circ C$;
- le gypse se retrouve en très forte quantité jusqu'à 4 heures de traitement thermique et disparaît ensuite ;

- le pic du C_3S diminue fortement au cours du traitement thermique sans toutefois disparaître totalement, même après 3 jours de traitement thermique, alors que le pic de C_4AF ne diminue que très légèrement.

III.3.4 Discussions sur l'effet de la nature du ciment (essais à 80°C)

L'étude par diffraction de rayons X des différents ciments, avec un palier de traitement thermique à 80°C, nous a permis de dégager plusieurs points. Afin de mieux mettre en avant les différences obtenues, nous avons regroupé les principales observations dans le Tableau IV- 3.

Tableau IV- 3 : Synthèse des observations faites sur les pâtes de ciment A, B et C traitées à 80°C

	80°C		
	A	B	C
Expansion <i>Apparition</i>	+	0	0
	$E/C=0,50$ $\approx 900 \text{ jours}$		
Ettringite <i>Apparition → Disparition</i>	++ $1h \rightarrow 8h$	++ $1h \rightarrow 8h$	0
Bosse à $d = 9.72$ <i>Apparition → Disparition</i>	++ $8h \rightarrow 3j$	++ $8h \rightarrow ?j$	++ $8h \rightarrow 3j$
MSA <i>Apparition → Disparition</i>	++ $4h \rightarrow 8h$	$0^+ ?$ $4h \rightarrow 8h$	0
Hydrogrenat <i>Apparition</i>	++ $4h$	+ $4h$	0^+ $3j$

Dans les 3 cas, il ne reste plus, avant la fin du cycle thermique utilisé lors de la thèse (diagrammes à 8 heures), d'ettringite détectable dans les pâtes de ciment traitées à 80°C. Pour les ciments A et B, l'ettringite se forme puis disparaît alors que dans le cas du ciment C, l'ettringite ne peut même pas se former. De plus, la décomposition de l'ettringite peut passer pour certains ciments par la formation transitoire de monosulfoaluminate (certaine pour le ciment A, supposée dans le cas du ciment B).

Après 8 heures de traitement thermique, les pics d'ettringite et de monosulfoaluminate ont totalement disparu quelque soit le ciment. A la place, une phase mal cristallisée sous forme de « bosse » apparaît. Cette dernière a aussi été observée dans les travaux de Famy qui a étudié des diagrammes de rayons X de mortiers traités à 90°C [FAMY, 1999]. Comme dans nos travaux, Famy a montré qu'il ne restait plus de monosulfoaluminate cristallisé mais que cette phase laissait place à une phase mal cristallisée. Grâce à des mesure de la résonance

magnétique nucléaire (RMN) de ^{27}Al , Famy a pu montrer que cette phase mal cristallisée correspondait à du monosulfoaluminate (résonance correspondante à de l'aluminium octaédrique).

Après plus de 8 heures de traitement thermique à 80°C , il ne reste donc plus de phase minérale identifiable par DRX qui contienne des sulfates (hormis éventuellement cette phase mal cristallisée, s'il s'agit bien de monosulfoaluminate). Les sulfates sont donc sous une autre forme et si l'on se réfère à la bibliographie, il est courant de dire qu'ils sont adsorbés sur les C-S-H néoformés ou libres dans la solution interstitielle.

Enfin, il est possible de faire un parallèle avec les aluminates. Dans ce cas, on observe au cours du traitement thermique à 80°C l'apparition progressive d'hydrogrenat. Cette phase est surtout présente dans le cas des ciments A et B alors qu'elle est presque indétectable après 3 jours de traitement à 80°C dans le cas du ciment C. Ceci peut s'en doute s'expliquer par le fait que ce ciment contienne beaucoup moins de C_3A que les deux autres. Cette présence d'hydrogrenat pourrait être favorable à la limitation du développement de la DEF. En effet, cette phase est stable [TAYLOR et al., 2001] et en stabilisant les aluminates, sa formation pourrait contribuer à limiter la formation d'ettringite tardive. Dans le cas du ciment A, l'expérience montre néanmoins qu'elle a été insuffisante, les mortiers subissant des expansions. Par contre, notre étude met en avant que la proportion d'hydrogrenat formé augmente au fil du temps durant le traitement thermique. Ceci pourrait constituer un début d'explication de certains résultats obtenus par Brunetaud durant sa thèse [BRUNETAUD, 2005]. En effet, ce dernier a montré que lorsque la durée des traitements thermiques augmentait, les expansions mesurées sur béton passaient par un maximum avant de diminuer. La formation accrue d'hydrogrenat pour des traitements longs pourrait expliquer ce phénomène.

Pour conclure, nous pouvons dire que les observations des modifications minéralogiques sur les 3 pâtes de ciment étudiées n'ont pas présenté de différence permettant d'expliquer leur susceptibilité à la DEF. En effet, dans tous les cas, il ne reste plus d'ettringite ou de MSA avant la fin du traitement thermique à 80°C (14 heures) quelque soit le ciment utilisé. Les études de la minéralogie de ces pâtes ne permettent donc pas de dire pourquoi, à un instant donné, de l'ettringite différée va se former tardivement dans certains cas (ciment) et pourquoi

dans d'autres cas, ceci ne se produira pas (cas du ciment C, le ciment B comme nous l'avons vu dans les chapitres précédents étant un cas un peu à part).

III.4 Effet de la température de traitement (60°C et 80°C)

Dans cette partie, nous avons voulu aussi étudier l'effet de la température du palier de traitement thermique sur la minéralogie des pâtes de ciment. Nous avons donc fait les mêmes essais que précédemment sur les pâtes ayant été traitées à 60°C.

III.4.1 Ciment A

Les diagrammes de rayons X de la pâte de ciment A, obtenus pour un traitement thermique avec un palier de 60°C, sont présentés Figure IV- 22.

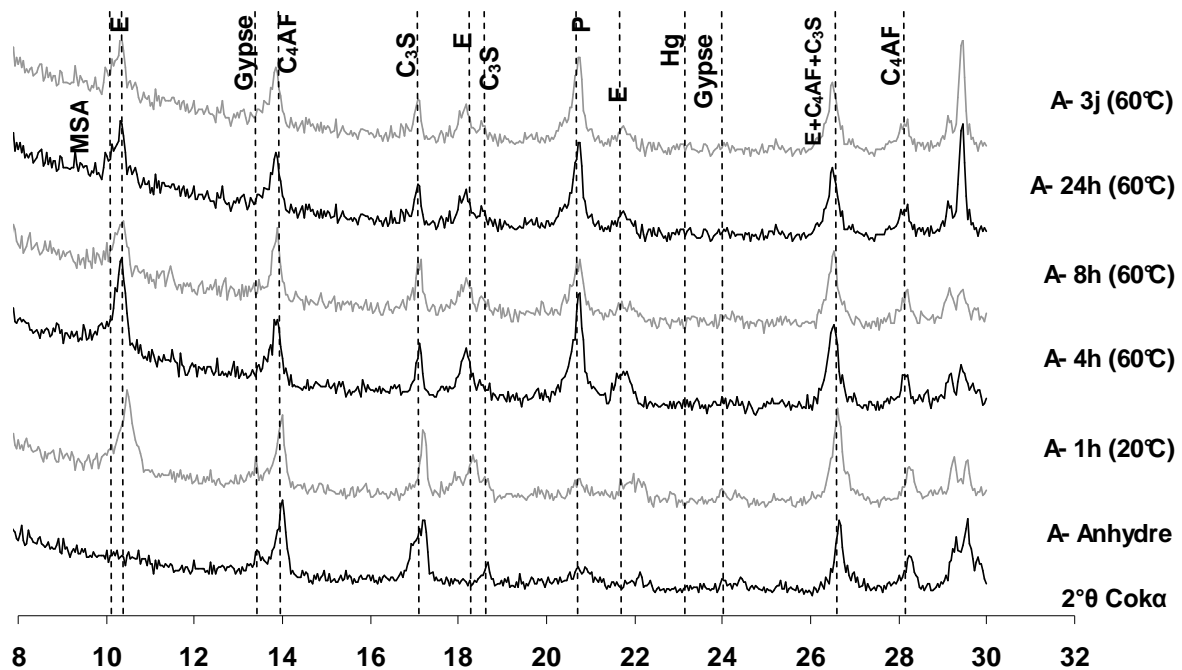


Figure IV- 22 : Diffractogrammes de rayons X de la pâte de ciment A, pour un traitement thermique à 60°C

A la vue de ces diagrammes de rayons X, on constate que :

- l'ettringite est visible sur tous les diagrammes de pâtes de ciment traitées thermiquement à 60°C, même après 3 jours de traitement thermique, contrairement à ce qui avait été observé avec le même ciment à 80°C. Toutefois, le pic d'ettringite passe par un maximum après la fin du palier II (4 heures de traitement) puis diminue légèrement par la suite ;

- la présence du monosulfoaluminate est supposée à partir de 24 heures de traitement thermique mais il demeure moins important que pour le cycle thermique à 80°C ;
- l'hydrogrenat n'est pas détecté pour une température de traitement de 60°C contrairement au traitement de 80°C ;
- le C₃S et le C₄AF ne sont que partiellement hydratés, même après 3 jours de traitement thermique à 60°C, alors que tout le gypse a disparu.

III.4.2 Ciment B

Les diagrammes de rayons X de la pâte de ciment B, obtenus pour un traitement thermique avec un palier de 60°C, sont présentés Figure IV- 23.

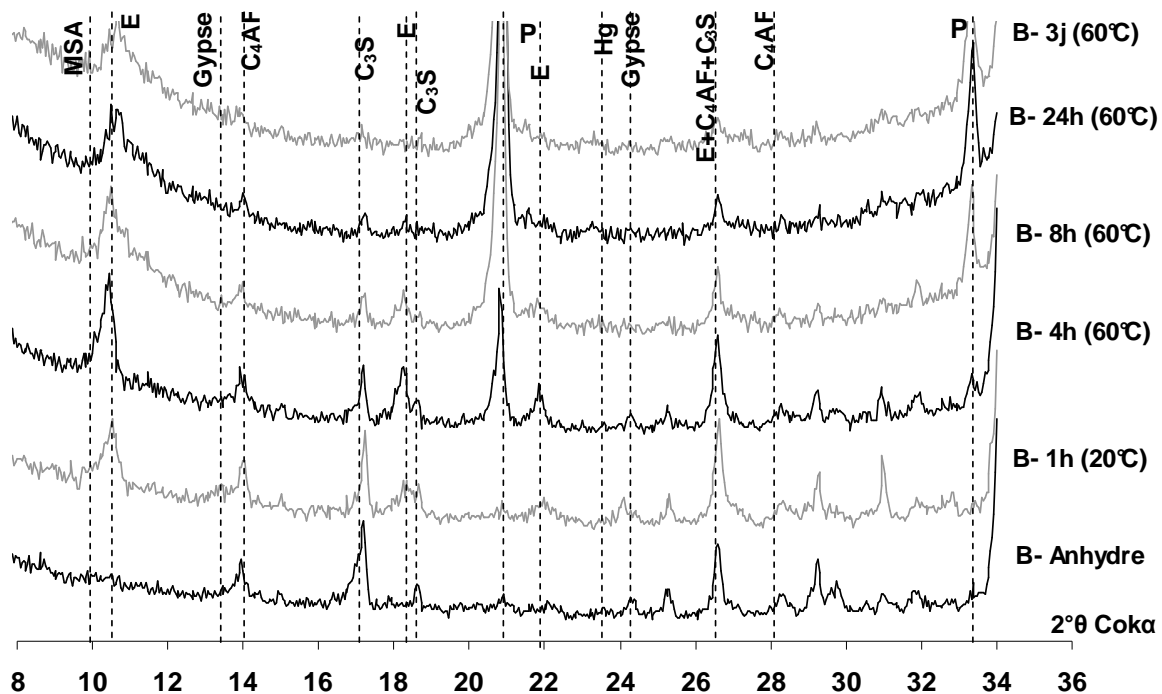


Figure IV- 23 : Diffractogrammes de rayons X de la pâte de ciment B, pour un traitement thermique à 60°C

On constate sur ces diagrammes de DRX :

- la présence systématique de l'ettringite à toutes les échéances, même si l'intensité du pic diminue régulièrement entre la fin de la montée en température et le traitement le plus long ;
- comme dans le cas du traitement à 80°C, la présence de monosulfoaluminate peut être supposée à 4 heures mais disparaît par la suite ;
- la présence supposée d'hydrogrenat après 1 jour de traitement thermique ;

- une bonne hydratation du C_3S et du C_4AF .

III.4.3 Ciment C

Les diagrammes de rayons X de la pâte de ciment C, obtenus pour un traitement thermique avec un palier de 60°C , sont présentés Figure IV- 24.

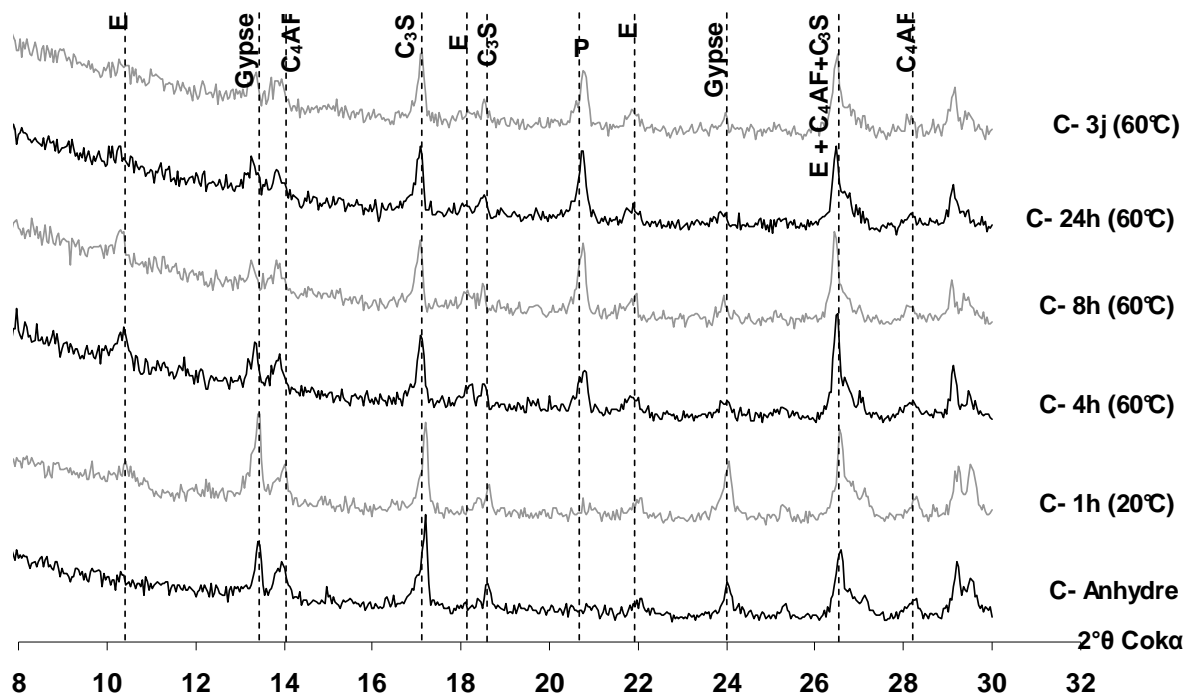


Figure IV- 24 : Diffractogrammes de rayons X de la pâte de ciment C, pour un traitement thermique à 60°C

A la vue de ces diagrammes, les constatations suivantes peuvent être faites :

- une très faible quantité d'ettringite est observée à la fin de la montée en température, puis l'intensité du pic diminue avec le temps de traitement pour disparaître au bout de 24 heures ;
- aucune trace de MSA, de bassanite ou d'hydrogrenat n'est mise en évidence ;
- une grande quantité de gypse est détectée et subsiste même après 3 jours de traitement thermique.

On note que, à quelques détails près, ces constatations sont identiques à celles effectuées pour les diagrammes des pâtes de ciment C ayant suivis le traitement de 80°C , et entre autres, que l'ettringite était peu observée dans tous les cas.

Afin de vérifier si les pâtes de ciment C formaient bien de l'ettringite à température ambiante (20°C), nous avons effectué des DRX sur des pâtes de ciment C maintenues à 20°C (Figure IV- 25).

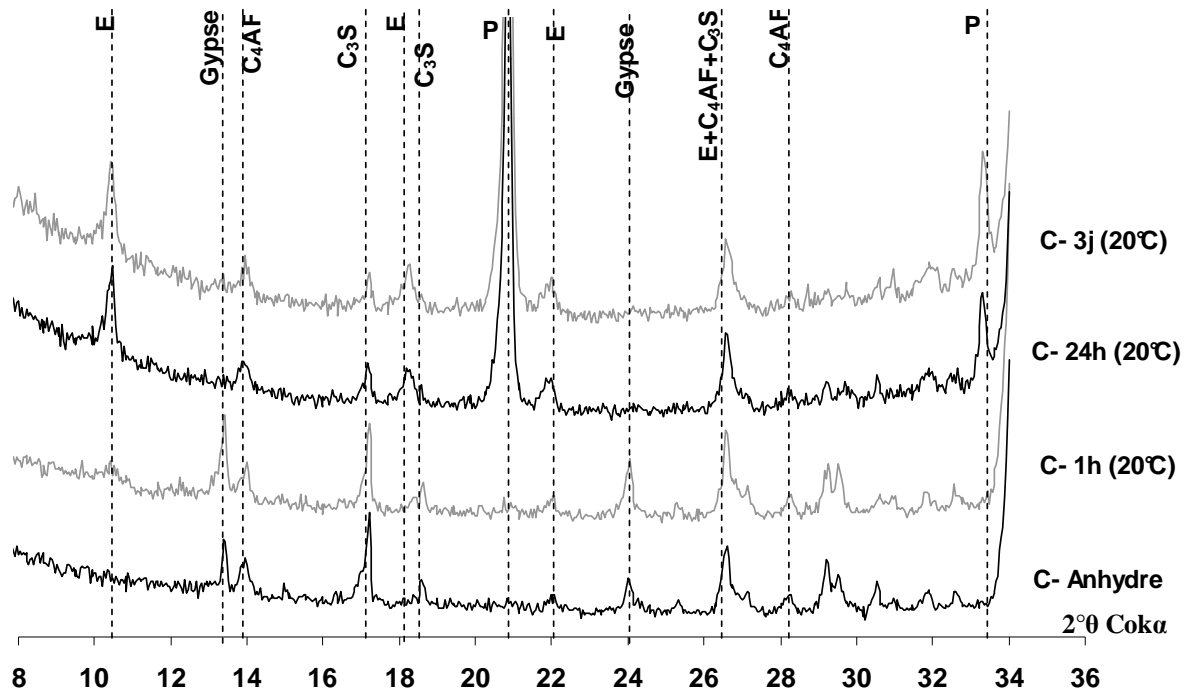


Figure IV- 25 : Diffractogrammes de rayons X de la pâte de ciment C, pour un traitement thermique à 20°C

Grâce à ces diagrammes DRX, on s'aperçoit que les pâtes de ciment C forment bien de l'ettringite qui augmente au cours du temps pour une température de 20°C. Ainsi, l'élévation de température pour ce ciment C, même à 60°C, réduit considérablement la formation d'ettringite tout au long du traitement.

III.4.4 Discussions sur l'effet de la température de traitement

Comme nous l'avons fait pour les pâtes des 3 ciments traitées à 80°C, nous avons regroupé dans le Tableau IV- 4 les principales observations faites lors des traitements à 60°C.

Tableau IV- 4 : Synthèse des observations faites sur les pâtes de ciment A, B et C traitées à 60°C

	60°C		
	A	B	C
Expansion			
Ettringite <i>Apparition → Disparition</i>	++ <i>1h → ?j</i>	++ <i>1h → ?j</i>	0 ⁺ <i>4h → 8h</i>
Bosse à d = 9.72 <i>Apparition → Disparition</i>	0	0	0
MSA	0 ⁺	0 ⁺	0

<i>Apparition → Disparition</i>	<i>24h → ?j</i>	<i>4h → 8h</i>	
Hydrogrenat <i>Apparition → Disparition</i>	0	0 ⁺ <i>24h → ?j</i>	0
Gypse <i>Apparition → Disparition</i>	0	0	++ <i>1h → ?j</i>

Les caractéristiques minéralogiques des pâtes de ciment traitées à 60°C sont radicalement différentes de celles traitées à 80°C :

- la principale différence concerne l'ettringite. Nous avons vu qu'à 80°C, il ne restait plus de traces d'ettringite détectable après 8 heures de traitement thermique. Dans le cas des traitements à 60°C, de l'ettringite subsiste même après 3 jours de traitement (sauf dans le cas du ciment C, nous y reviendrons plus tard). Par contre, cette température de 60°C n'est pas sans effet sur la formation d'ettringite car elle commence à être suffisante pour la détruire ce qui est illustré par une diminution des pics d'ettringite ;
- la présence de MSA est difficile à diagnostiquer (trop proche des pics d'ettringite et de portlandite) mais il semble que cette phase soit présente pour certaines échéances dans le cas des ciments A et B ;
- nous n'avons pas relevé, contrairement aux cas des traitements à 80°C, de présence de « bosse » et ce quelque soit le ciment testé. De la même manière, nous n'observons pas de formation d'hydrogrenat sauf très légèrement pour le ciment B après 24 heures de traitement ;
- enfin, le ciment C constitue une particularité intéressante. En effet, pour ce ciment, la température de 60°C est suffisante pour empêcher la formation d'ettringite. Nous avons vérifié que cette formation se produisait normalement à 20°C. A défaut d'ettringite, il reste pour ce ciment traité à 60°C une quantité importante de gypse qui n'a pas réagi. On peut dès lors se poser la question suivante : si l'ettringite normale primaire ne s'est pas formée à 60°C, s'il reste du gypse après le traitement thermique et si des aluminates (bien qu'en faible quantité dans ce ciment) sont accessibles, pourquoi ce ciment traité à 60°C ne subirait-il pas de DEF ? Nous n'avons malheureusement pas, à l'heure où nous rédigeons cette thèse, la réponse à cette question.

III.5 Effet des sulfates alcalins

Dans cette partie, nous avons voulu étudier l'effet de l'ajout d'alcalins et de sulfate, couplé avec des traitements thermiques à 80 et à 60°C, sur la minéralogie des pâtes de ciment. Pour cette partie de l'étude, nous n'avons travaillé qu'avec le ciment B.

III.5.1 Effet de l'ajout de Na_2SO_4 pour un traitement thermique à 80°C

Les diagrammes de rayons X des pâtes de ciment BS, obtenus pour un traitement thermique avec un palier de 80°C, sont présentés Figure IV- 26.

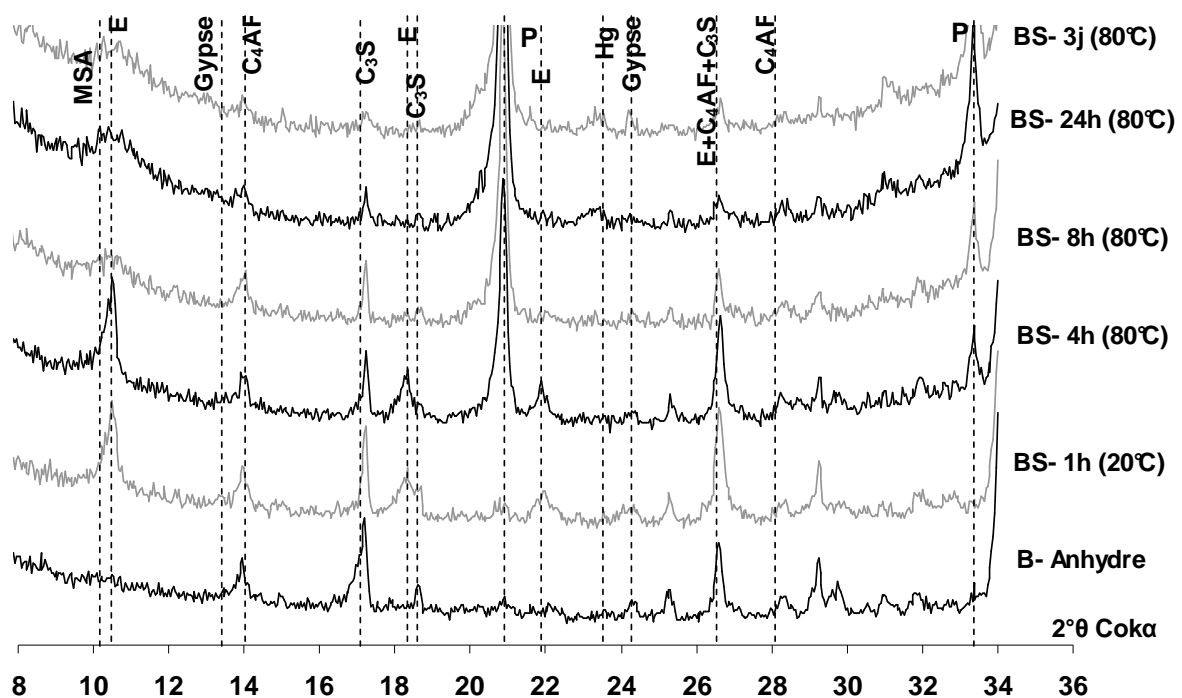


Figure IV- 26 : Diffractogramme des rayons X de la pâte de ciment BS, pour un traitement thermique à 80°C

A la vue de ces diagrammes de DRX, et en comparant ces diagrammes avec ceux de la Figure IV- 23, on observe que l'ajout de Na_2SO_4 ne modifie pas fondamentalement la minéralogie des pâtes de ciment après le traitement thermique à 80°C. Il semble donc que les sulfates et les alcalins se retrouvent dans les pâtes sous une forme qui n'est pas cristallisée. On peut penser que les sulfates sont adsorbés sur les C-S-H alors que les alcalins eux se retrouvent dissous dans la solution interstitielle.

III.5.2 Effet de l'ajout de Na_2SO_4 pour un traitement thermique à 60°C

Les diagrammes de rayons X des pâtes de ciment BS, obtenus pour un traitement thermique avec un palier de 60°C , sont présentés Figure IV- 27.

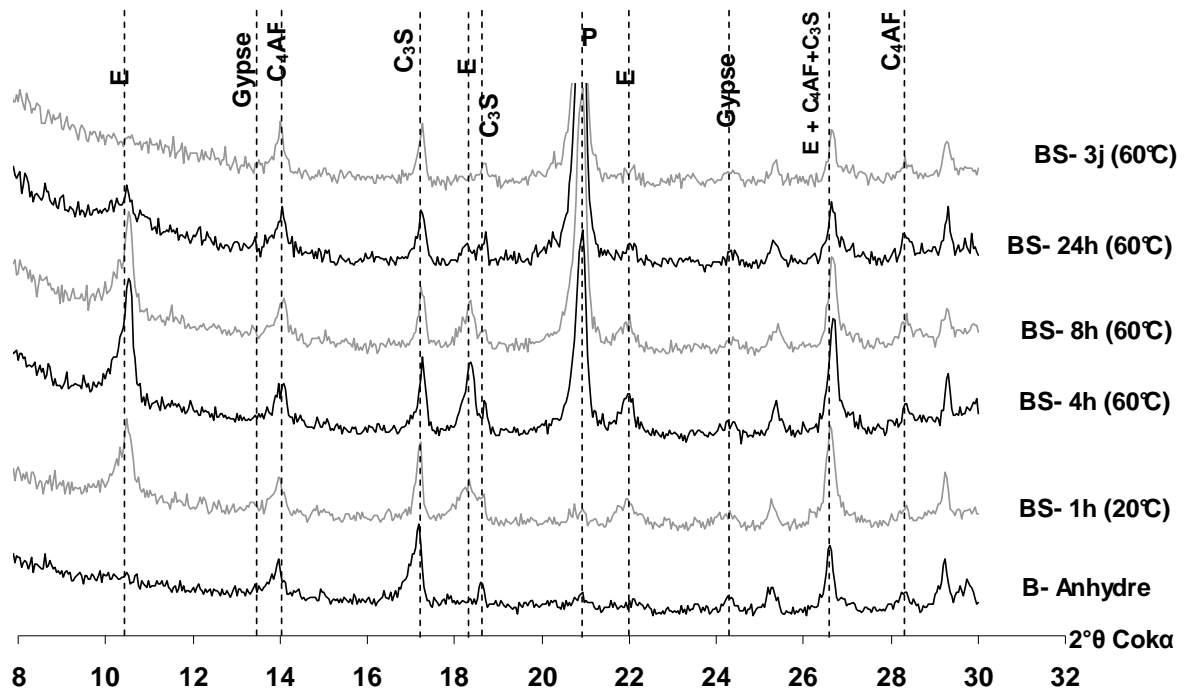


Figure IV- 27 : Diffractogrammes de rayons X de la pâte de ciment BS, pour un traitement thermique à 60°C

L'enrichissement en Na_2SO_4 du ciment B modifie considérablement l'évolution minéralogique de la pâte de ciment au cours du traitement thermique à 60°C . En effet, nous avons vu dans le cas du ciment B traité à 60°C qu'il restait de l'ettringite au bout de 3 jours de traitement même si sa proportion semblait diminuer au fur et à mesure que le traitement thermique avançait. Dans le cas de la pâte BS traitée à 60°C , la diminution de l'ettringite est davantage marquée et celle-ci disparaît complètement après 3 jours de traitement à 60°C . De plus, il n'y a pas dans ce cas de formation d'hydrogrenat comme pour la quasi totalité des pâtes traitées à 60°C (la présence d'hydrogrenat dans la pâte de ciment B après 24 heures si elle existe est très faible).

III.5.3 Discussions sur les effets des sulfates alcalins

Le Tableau IV- 5 regroupe les principales observations faites sur les modifications minéralogiques des pâtes de ciment B dues à l'ajout de Na_2SO_4 .

Tableau IV- 5 : Synthèse des observations faites sur les pâtes de ciment B et BS traitées à 60°C et à 80°C

	80°C		60°C	
	B	BS	B	BS
Expansion <i>Apparition</i>	0	++ <i>E/C=0,50</i> <i>≈100 jours</i>	non mesuré	0 → + <i>E/C=0,50</i> <i>≈1000 jours</i>
Ettringite <i>Apparition → Disparition</i>	++ <i>1h → 8h</i>	++ <i>1h → 8h</i>	++ <i>1h → ?j</i>	++ <i>1h → 24h</i>
Bosse à d = 9.72 <i>Apparition → Disparition</i>	++ <i>8h → ?j</i>	++ <i>24h → ?j</i>	0	0
MSA <i>Apparition → Disparition</i>	0 ⁺ ? <i>4h → 8h</i>	0 ⁺	0 ⁺ <i>4h → 8h</i>	0 ⁺ ? <i>4h → 24h</i>
Hydrogrenat <i>Apparition</i>	+ <i>4h</i>	++ <i>24h → ?j</i>	0 ⁺ <i>24h → ?</i>	0

Pour les pâtes de ciment traitées à 80°C, l'ajout de Na₂SO₄ ne modifie pas la minéralogie des pâtes de ciment au cours du traitement thermique. Par contre, comme nous l'avons vu précédemment dans ce chapitre, les comportements des mortiers B et BS sont radicalement différents. D'abord considéré comme non réactif à la DEF, nous avons vu lors du chapitre précédent que les mortiers de ciment B subissaient des expansions très tardivement dans des conditions de conservation particulières (eau déminéralisée fréquemment renouvelée). Les mortiers de ciment BS quant à eux gonflent de manière importante et très rapidement. Ces différences de comportement ont, en partie, été expliquées dans le chapitre précédent et les résultats obtenus par DRX sur les pâtes de ciment n'apportent pas d'explication supplémentaire liée à d'éventuelles modifications minéralogiques des pâtes de ciment au cours du traitement thermique.

Par contre, les essais réalisés à 60°C apportent des éléments nouveaux. En effet, les résultats obtenus montrent que l'ajout de Na₂SO₄ entraîne une destruction de l'ettringite précoce à 60°C. Ce résultat confirme donc que la température à partir de laquelle l'ettringite se décompose est directement liée à la proportion d'alcalins contenus dans le ciment. Ceci va tout à fait dans le sens des travaux faits par Damidot [BRUNETAUD et al., 2006] sur la stabilité de l'ettringite dont les résultats montrent que la teneur en alcalins joue un rôle similaire à la température : plus cette teneur est élevée, plus la solubilité de l'ettringite augmente. Ceci a d'ailleurs été confirmé récemment durant la thèse de Brunetaud [BRUNETAUD, 2005] qui a montré, avec les plans d'expérience qu'il a réalisés sur béton,

que les alcalins agissent de la même manière que la température ou la durée d'échauffement mais de façon moins brutale.

Nous avons cherché à savoir si, dans ces conditions, de la DEF pouvait se former dans des mortiers enrichis en alcalins traités à 60°C. Pour cela, nous avons suivi les variations dimensionnelles des éprouvettes de mortiers confectionnées avec le ciment BS qui ont subi un traitement thermique de 60°C. Les courbes d'expansions des éprouvettes sont présentées sur la Figure IV- 28

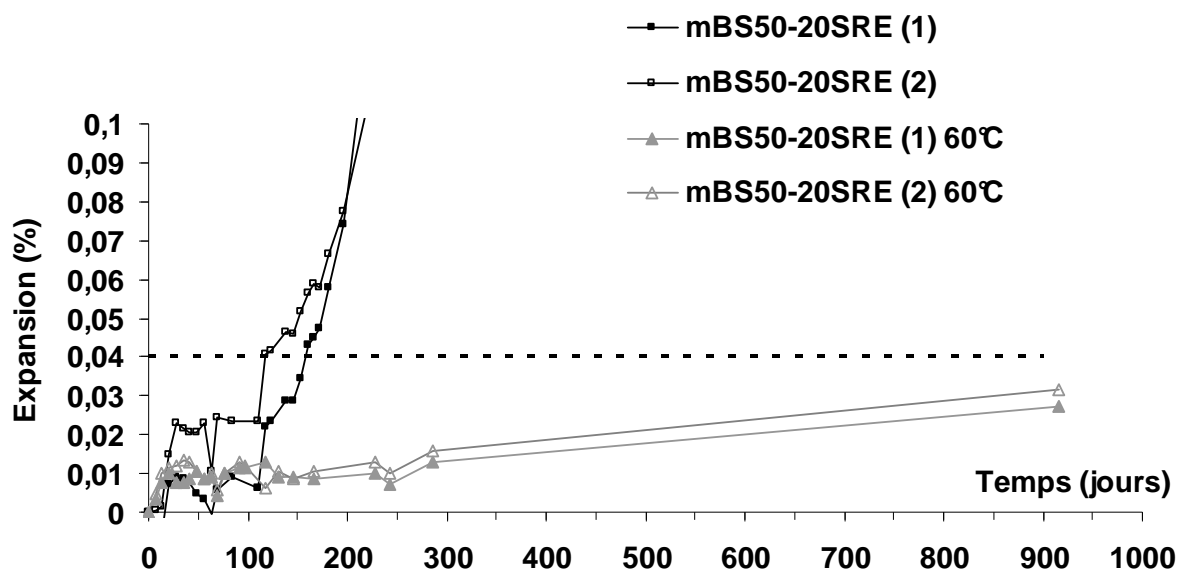


Figure IV- 28 : Expansion des mortiers ayant un rapport E/C= 0,50, fabriqués avec le ciment BS, traités thermiquement à 60°C et 80°C, conservés dans l'eau à 20°C non renouvelée (SRE)

Il semble, même s'il est encore un peu tôt pour le dire, que les éprouvettes de mortiers BS traitées à 60°C subissent effectivement des expansions bien que celles-ci apparaissent beaucoup plus lentement que dans le cas des mêmes éprouvettes traitées à 80°C.

Ceci montre qu'il est possible que de la DEF se développe à 60°C si d'autres facteurs sont favorables comme des teneurs en sulfates et en alcalins élevées. Ces résultats confirment donc ceux obtenus par Sahu et al. [SAHU et al., 2004] qui avaient observé de la DEF dans des bétons riches en alcalins qui avaient subi un traitement thermique avec une température maximale ne dépassant pas les 60°C.

III.6 Conclusions

Les principales conclusions que l'on peut tirer de ces études minéralogiques par DRX de pâtes de ciment au cours de leur traitement thermique sont les suivantes :

- les résultats obtenus sur les 3 ciments A, B et C traités à 80°C n'ont pas permis de mettre en évidence de différences minéralogiques marquées permettant d'expliquer leur différence de comportement face au développement de la pathologie. Dans les trois cas, il n'y a plus d'ettringite présente dans la pâte de ciment à l'issue du traitement thermique ;
- l'hydrogrenat se forme tardivement dans ces pâtes de ciment uniquement lorsque celles-ci sont traitées à 80°C. L'intensité de cette phase stable semble s'intensifier avec la durée du traitement thermique ce qui pourrait être favorable au non développement de la DEF dans les matériaux cimentaires traités thermiquement ;
- un traitement thermique à 60°C est insuffisant pour détruire la totalité de l'ettringite primaire formée. Par contre, cette température n'est pas sans effet sur la formation d'ettringite puisqu'on observe une diminution de la quantité d'ettringite formée pour des pâtes traitées à cette température ;
- un enrichissement en Na₂SO₄ dans un ciment classique permet par contre de détruire la quasi totalité de l'ettringite primaire à 60°C. Des études sur mortier ont montré qu'il semblait que cela pouvait engendrer de la DEF à long terme.

IV Etude des éprouvettes mixtes (pâtes mixtes)

Comme nous avons pu le constater dans la littérature (chapitre I, section I.3.4), la nature minéralogique des granulats (siliceux ou calcaires), joue un rôle prépondérant sur la formation différée de l'ettringite [GRATTAN-BELLEW et al., 1998]. Cela pourrait s'expliquer par la différence de cristallisation au niveau de l'auréole de transition à l'interface pâte-granulat (ITZ) dont on sait, depuis les travaux de Farran [FARRAN et al., 1972], que les propriétés dépendent à la fois de celles des granulats (nature, réactivité) mais aussi de celles de la pâte.

IV.1 Etude par D.R.X de la pâte de ciment

Les diagrammes de rayons X des pâtes de ciment A, en contact avec un granulat siliceux ou un granulat calcaire, qui ont subi un traitement thermique (pA-S-T et pA-C-T) ou non (pA-S-ST et pA-C-ST), sont présentés Figure IV- 29.

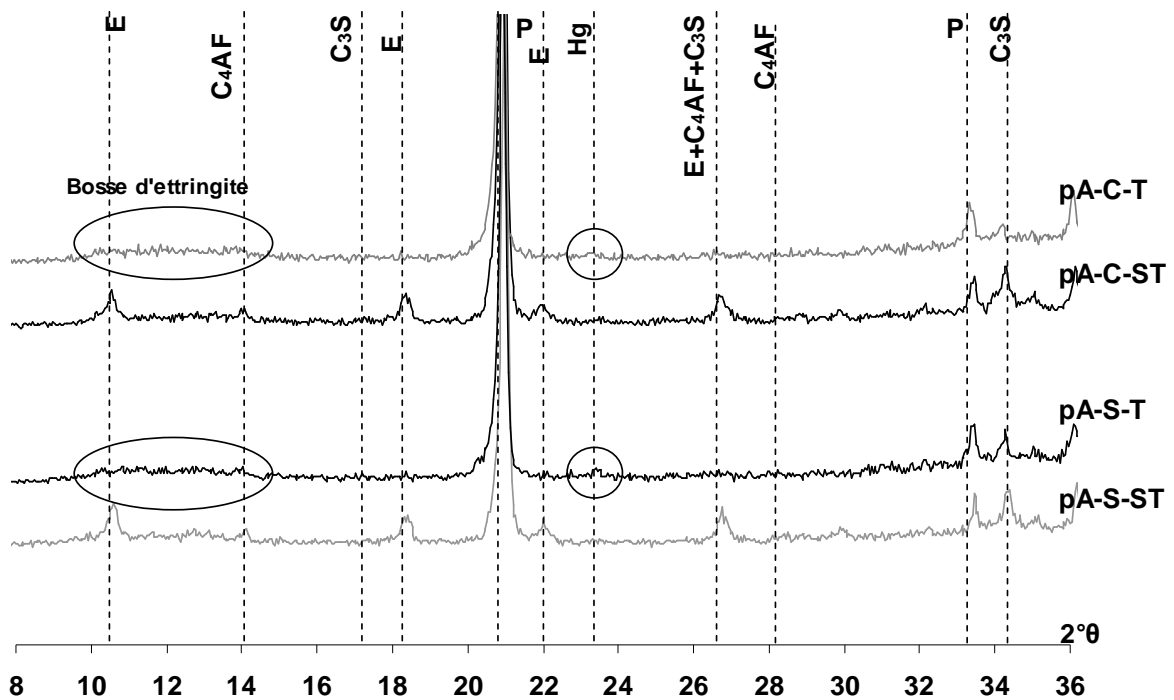


Figure IV- 29 : D.R.X des pâtes de ciment A au contact avec un granulat siliceux (S) ou calcaire (C) avec (pA-S-T et pA-C-T) ou sans traitement thermique (pA-S-ST et pA-C-ST)

A la vue de ces diagrammes, on constate une différence notable entre les pâtes de ciment ayant subi le traitement avec les pâtes de ciment n'ayant pas subi le traitement. On observe ainsi que :

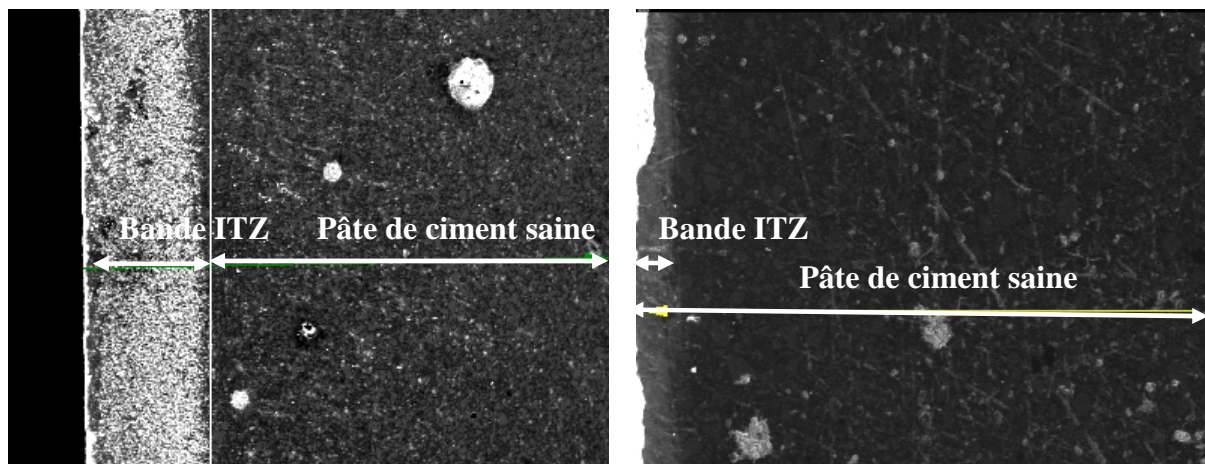
- l'ettringite, visible pour les pâtes qui n'ont pas subi le traitement thermique, disparaît pour les pâtes ayant subi le traitement à 80°C au profit d'une bosse d'ettringite ;
- aucune trace de gypse, de MSA ou de bassanite n'est observée pour les deux traitements thermiques ;
- l'hydrogrenat est présent pour les deux traitements thermiques, alors que l'on ne détecte pas sa présence pour les pâtes non traitées.

Par contre, on ne distingue pas de différence entre les pâtes au contact d'un granulat siliceux ou d'un granulat calcaire.

IV.2 Etude au M.E.B couplée avec l'EDS

IV.2.1 Observation au M.E.B des pâtes de ciment en contact des granulats

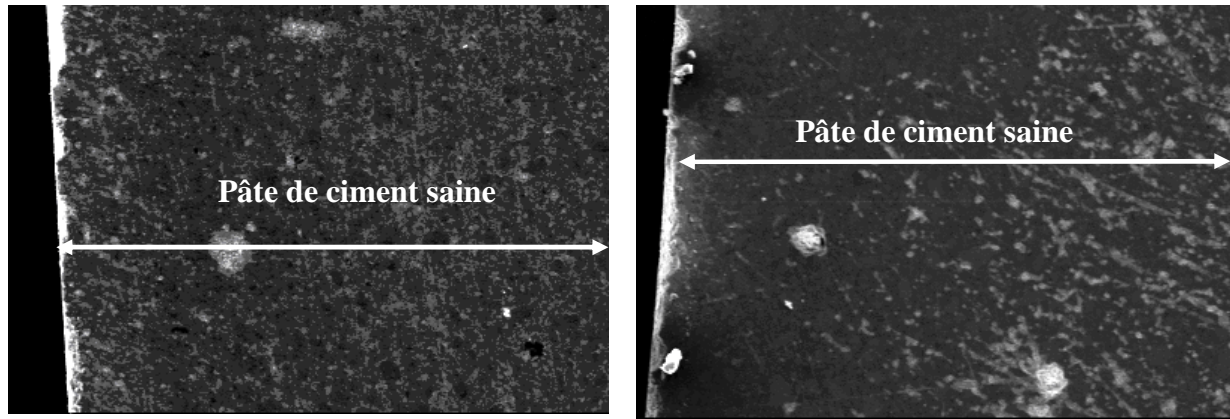
Les observations au M.E.B de pâtes de ciment ayant subi ou non le traitement thermique avec un palier de 80°C au contact de granulat siliceux et de granulat calcaire, sont présentées respectivement Figure IV- 30 et Figure IV- 31.



a) éprouvette mixte traitée thermiquement

b) éprouvette mixte non traitée thermiquement

Figure IV- 30 : Epreuve mixte de la pâte de ciment A en contact avec un granulat siliceux (à gauche des photos « bord en contact avec le granulat » ; x 100 ; 500 µm)



a) éprouvette mixte traitée thermiquement

b) éprouvette mixte non traitée thermiquement

Figure IV- 31 : Epreuve mixte de la pâte de ciment A en contact avec un granulat calcaire (à gauche des photos « bord en contact avec le granulat » ; x 100 ; 500 µm)

A la vue de ces clichés, on constate que :

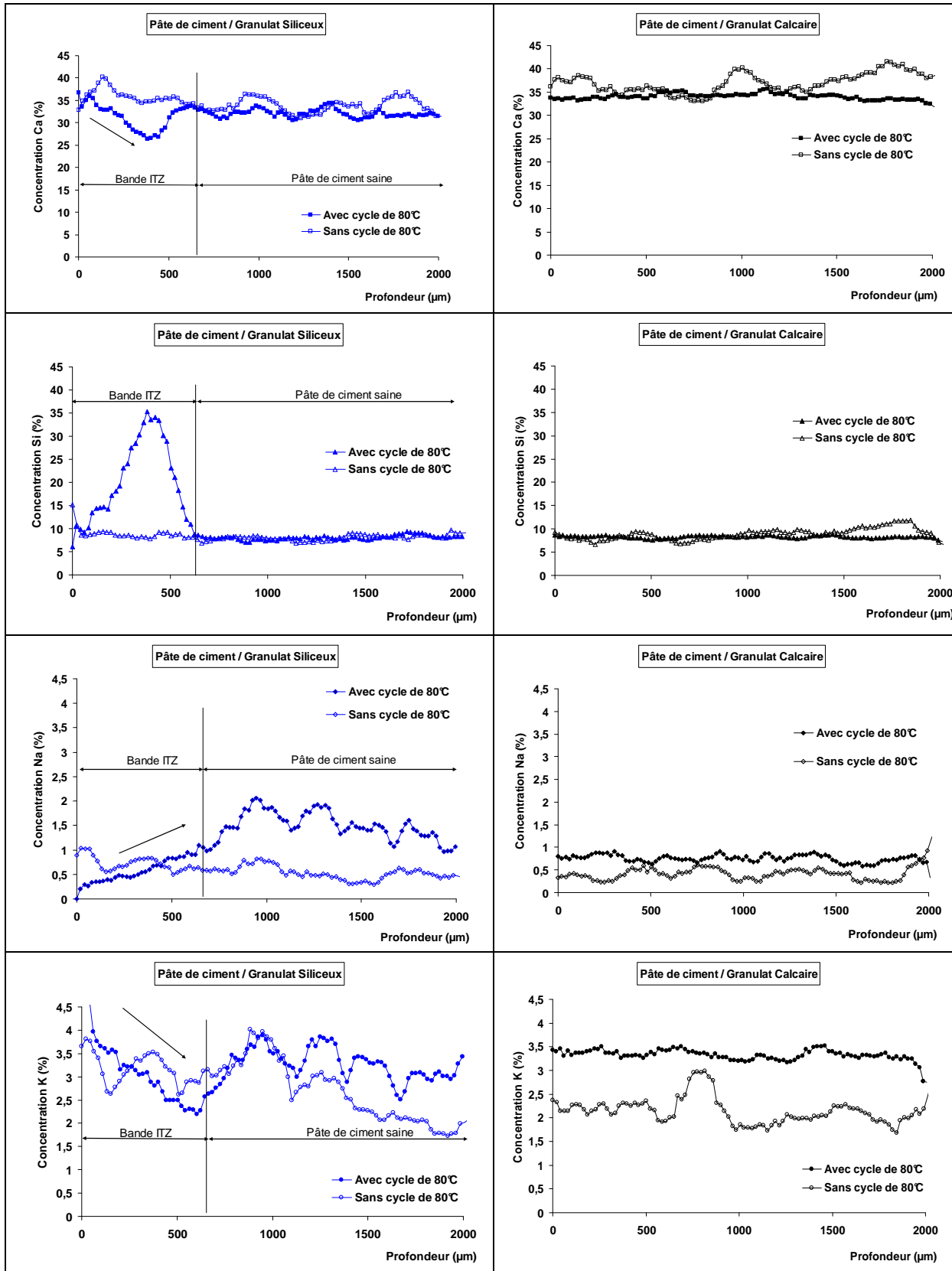
- en ce qui concerne les pâtes de ciment en contact avec des granulats siliceux, la pâte de ciment ayant subi le traitement thermique de 80°C laisse apparaître une bande ITZ bien distincte au contact direct avec le granulat siliceux, alors que pour la pâte de ciment n'ayant pas subi de traitement thermique l'épaisseur de cette bande ITZ est limitée ;
- en ce qui concerne les pâtes de ciment en contact avec des granulats calcaires, on n'observe pas de bande ITZ au contact du granulat, que la pâte de ciment ait subi le traitement thermique de 80°C ou pas.

Les résultats sur échantillons non traités thermiquement sont en accord avec les résultats de Farran qui mettait en avant les propriétés d'épithaxie entre les granulats calcaires et la pâte de ciment pour expliquer la quasi-absence d'auréole de transition (ou ITZ).

IV.2.2 Analyses E.D.S des pâtes de ciment en contact avec les granulats

Afin de déterminer la composition de cette bande ITZ, nous avons effectué des profils transversaux des pâtes de ciment en suivant les éléments Ca, Si, Na, K et S par des analyses E.D.S.

La Figure IV- 32 représente les différentes variations de concentration des éléments analysés sur 2000 µm de profondeur pour les pâtes de ciment traitées thermiquement ou non en contact avec les granulats siliceux et calcaire.



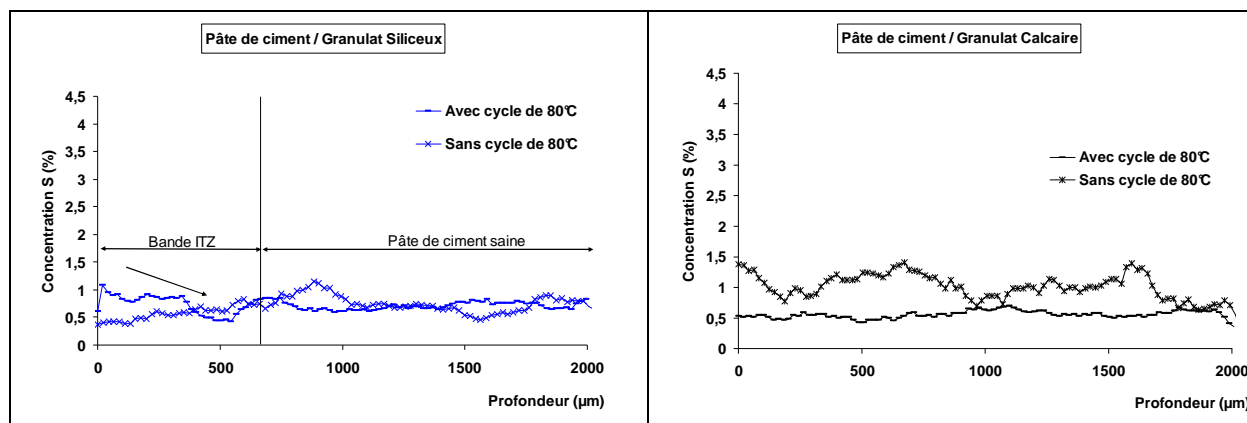


Figure IV- 32 : Variations de concentration des éléments sur 2000 µm de profondeur pour les pâtes de ciment en contact avec des granulats siliceux ou calcaires, traitées thermiquement ou non

On constate sur ces courbes E.D.S :

- pour les pâtes de ciment traitées thermiquement à 80°C en contact avec un granulat siliceux, on note en s'éloignant de l'interface une diminution du calcium (Ca), du potassium (K) et du sulfate (S) dans la bande ITZ et, parallèlement l'augmentation de la silice (Si) et du sodium (Na) ;
- pour les pâtes de ciment traitées thermiquement à 80°C en contact avec un granulat calcaire, et pour les pâtes de ciment sans traitement thermique en contact avec un granulat calcaire ou siliceux, on ne constate pas de modification majeure entre l'interface pâte –granulat et le cœur de l'échantillon.

Au bilan, comme on peut le voir sur le Tableau IV- 6, les seules modifications sensibles sont observées pour l'interface avec le granulat siliceux lors d'un traitement thermique. Cependant, même si la présence d'une ITZ bien marquée favorise le développement de la DEF (zone plus poreuse, résistance mécanique plus faible), ces dernières constatations ne permettent pas d'avancer sur la compréhension des phénomènes liés à la DEF.

Tableau IV- 6 : Bilan de l'évolution des éléments dans la pâte (en s'éloignant du granulat)

Granulats	Siliceux		Calcaire	
	AVEC	SANS	AVEC	SANS
Cycle thermique de 80°C				
Calcium (Ca)	↘	=	=	=
Silice (Si)	↗	=	=	=
Sodium (Na)	↗	=	=	=
Potassium (K)	↘	=	=	=
Sulfate (S)	↘	=	=	=

V Conclusions

Ce chapitre avait pour objectif d'améliorer la compréhension des phénomènes liés à l'apparition de la DEF en réalisant des études plus approfondies sur des points spécifiques. Nous nous sommes donc successivement intéressés au lessivage des ions durant la conservation des éprouvettes dans l'eau, aux modifications minéralogiques de pâtes de ciment durant le traitement thermique et aux propriétés de l'auréole de transition dans le cas d'un contact avec un granulats siliceux et un granulats calcaire.

Le suivi du lessivage des ions durant la conservation des éprouvettes dans l'eau n'a pas permis d'élucider totalement les phénomènes entrant en jeu lors dans la formation tardive de l'ettringite. Même si dans 2 des 3 cas étudiés, il semble qualitativement qu'il y ait un lien entre l'apparition des gonflements, le lessivage des alcalins et les teneurs en sulfate dans les matériaux, nous n'avons pas réussi à définir totalement ce lien.

De plus, les résultats obtenus avec le ciment B nous ont posé problème. D'abord considéré comme non réactif dans le chapitre III, ce ciment a développé de la DEF très tardivement (après 3 ans et demi) dans certaines conditions de conservation (eau déminéralisée fréquemment renouvelée). Ce résultat nous a conduit à remettre en cause la pertinence des essais de laboratoire classiques mais aussi les interprétations que nous avons pu faire sur le lien entre le lessivage des alcalins et le déclenchement de la DEF.

Le suivi par Diffraction de Rayons X de pâtes fabriquées avec les 3 ciments et traitées à 80°C n'a pas montré de différences marquées entre ces trois ciments du point de vue minéralogique. Ces 3 ciments ont pourtant des susceptibilités à la DEF très différentes ce qui laisse penser que le déclenchement de la DEF est essentiellement lié à des processus chimiques ou physiques mais pas minéralogiques. Par contre, les résultats ont montré l'effet important des alcalins sur la minéralogie des pâtes lorsque la température de traitement est plus faible. Ainsi, nos résultats ont confirmé qu'une teneur élevée en alcalin empêchait la formation d'ettringite primaire pour des températures de 60°C.

Enfin, les premiers essais réalisés sur pâtes mixtes ont juste permis de confirmer des résultats connus sur les différences d'interfaces entre la pâte et des granulats siliceux ou calcaires mais ils n'ont pas apporté d'éléments nouveaux permettant d'améliorer la compréhension des phénomènes liés à la DEF.

Ce chapitre clôture les études menées sur la compréhension des phénomènes. Ces études ont non seulement permis de répondre à certaines questions mais elles ont aussi apporté des éléments nouveaux qui soulèvent à leur tour de nouvelles questions, offrant des perspectives intéressantes à ce travail.

En premier lieu, même si le rôle des alcalins et de leur lessivage semble indéniable, nous n'avons pas réussi à expliquer la totalité des phénomènes entrant en jeu. Il semble que les événements à l'origine du déclenchement de la pathologie soient liés aux équilibres chimiques locaux eux-mêmes dépendants des alcalins (et donc du pH) mais aussi des autres espèces en présence. Des études ultérieures devront être menées dans ce sens afin d'élucider les raisons pour lesquelles, à un moment donné, l'ettringite différée va commencer à précipiter.

Dans le même ordre d'idée, les études des pâtes par DRX ont systématiquement montré l'absence d'ettringite primaire à l'issue du traitement à 80°C. Malgré cela, certains des ciments étudiés ne subissent pas de DEF. Des essais devraient être menés pour comprendre pourquoi, pour certains ciments et malgré le fait que les sulfates ne soient pas liés à l'ettringite primaire, de l'ettringite tardive ne peut se former. Il s'agit peut-être d'un problème de temps et, si tel est le cas, les essais menés devront aussi le démontrer.

Cette partie de notre travail « compréhension des phénomènes » s'achève ici et nous allons, dans le dernier chapitre, passer aux deux derniers objectifs : « prévenir » et « guérir » la DEF. Les essais menés dans ce dernier chapitre seront surtout exploratoires et profiteront des connaissances acquises durant les deux chapitres consacrés à la compréhension des phénomènes.

CHAPITRE V

Moyens de prévention et de guérison

I	Introduction	161
II	Essais accélérés par migration des alcalins	162
II.1	Introduction	162
II.2	Essais sur mortier	163
II.3	Essais sur béton	167
II.3.1	Suivi de l'évolution ionique de l'électrolyte	168
II.3.2	Suivi des expansions	170
II.4	Conclusion	171
III	Essais de stabilisation des expansions dues à la DEF	173
III.1	Introduction	173
III.2	Stabilisation par immersion dans des solutions riches en sodium	173
III.2.1	Contexte expérimental.....	173
III.2.2	Essais sur mortier	174
III.2.3	Essais sur béton	177
III.3	Stabilisation par isolement des éprouvettes	180
III.4	Conclusion	182
IV	Conclusion	184

I Introduction

Au démarrage de cette thèse, nous nous étions fixés trois objectifs relatifs à cette pathologie : comprendre, prévenir et guérir. Lors des deux chapitres précédents, nous avons présenté les résultats des essais que nous avons menés dans le but d'améliorer la compréhension des phénomènes.

Ces résultats ont confirmé que l'apparition et le développement de la DEF sont très dépendants des échanges ioniques avec l'extérieur et, notamment, que les alcalins jouent un rôle prépondérant. Les études par DRX ont montré que ces derniers modifient assez peu la minéralogie des pâtes de ciment à l'issue du traitement thermique sauf lorsque la température de traitement thermique diminue. Dans ce cas, une teneur élevée en alcalins compense cette diminution de température en jouant un rôle équivalent à la température sur la décomposition de l'ettringite. Par contre, les résultats que nous avons obtenus lors des deux précédents chapitres ont montré que l'apparition des expansions était étroitement liée au lessivage de ces alcalins.

Parallèlement à cela, nous avons confirmé lors de nos essais que le temps d'apparition de la DEF peut être extrêmement long dans certains cas. De plus, nous avons montré que ce temps d'apparition était lié aux conditions de conservation des éprouvettes et que les conditions de conservation classiques (stockage dans de l'eau non renouvelée) pouvait retarder voire annihiler le démarrage des expansions. Nous avons donc été amenés à discuter de la pertinence des essais de performance des formulations de béton vis-à-vis de cette pathologie. Nous sommes arrivés à la conclusion que ces outils (mesure d'expansion à 365 jours dans des conditions de conservation classiques dans l'eau) n'étaient peut être pas parfaitement adaptés et qu'ils ne suffisaient pas à prévenir de façon sécuritaire les formules de béton d'expansions à très long terme.

Ainsi, nous avons cherché à mettre au point un essai accéléré basé sur l'accélération de la lixiviation des alcalins afin de faciliter les études en laboratoire en réduisant la durée d'apparition des phénomènes mais surtout afin d'offrir un outil de prévention à long terme de cette pathologie. Ces essais seront présentés dans la première partie de ce chapitre.

Ensuite, nous avons voulu voir s'il n'était pas possible d'utiliser le fait que le déclenchement de la DEF soit lié au lessivage des alcalins afin d'envisager des solutions visant à guérir les

structures atteintes de cette pathologie. L'idée est de venir compenser le départ des alcalins dans ces structures afin de limiter voire d'arrêter le développement des expansions et de l'endommagement qu'elles provoquent. Les manipulations exploratoires que nous avons initiées sur ces traitements seront présentées dans la seconde partie de ce chapitre.

II Essais accélérés par migration des alcalins

II.1 Introduction

Comme nous l'avons vu lors de l'introduction de ce chapitre, l'objectif de ces essais accélérés est double :

- faciliter les études sur la DEF en laboratoire en accélérant l'apparition des phénomènes ce qui permettrait de réduire les durées d'attente pour l'étude de ces derniers ;
- améliorer la prévention de formules à risque vis-à-vis de cette pathologie en simulant de façon accélérée le comportement des structures à long terme.

Le déclenchement de la DEF dépendant notamment du lessivage des alcalins, nous sommes partis du principe qu'en accélérant ce lessivage, nous devrions accélérer l'apparition des expansions. Le moyen le plus simple d'accélérer des phénomènes diffusifs est d'appliquer un champ électrique et de faire ainsi de la migration.

L'idée de base est relativement simple mais lorsque nous avons démarré cette partie de l'étude, nous nous sommes retrouvés confronter au cas de conscience suivant. Notre objectif est d'accélérer le lessivage des alcalins mais ceci doit se faire autant que possible sans modifier de manière importante le reste des équilibres chimiques au sein du matériau. En effet, lorsque l'on va appliquer un champ électrique sur un matériau cimentaire, on va inévitablement déplacer ces équilibres chimiques (c'est d'ailleurs l'objectif) mais il ne faudrait pas que cela entraîne des effets indésirables. L'objectif est d'accélérer et non pas de provoquer des changements profonds dans le matériau qui pourraient conduire à des phénomènes qui ne se seraient jamais produits si l'on n'avait pas appliqué de champ électrique. Il conviendra donc de vérifier, par exemple, que l'application de ce champ électrique n'entraîne pas l'apparition de DEF (ou de RAG) dans des mélanges initialement non réactifs.

Pour nous prémunir de ce genre de problème, nous avons donc choisi dans les manipulations que nous allons présenter, de nous placer le plus souvent du côté de la sécurité en appliquant les courants les plus faibles quitte à ce qu'ils soient insuffisants à la migration des alcalins.

Enfin, les essais que nous avons entrepris dans cette partie de notre travail sont essentiellement exploratoires. Leur but est de vérifier s'il est possible de faire de tels essais accélérés et comment, et aussi si ces derniers conduisent effectivement à une accélération des phénomènes. Nous avons travaillé successivement sur mortiers puis sur bétons en modifiant notre protocole expérimental. Ainsi, nous scinderons la présentation des résultats en deux parties distinctes : nous commencerons ce chapitre par les essais sur mortiers avant de passer à la présentation des résultats obtenus sur des éprouvettes de béton.

II.2 Essais sur mortier

Lorsque nous avons démarré ces essais de migration des alcalins sur mortier, nous craignons de corroder l'acier servant d'anode à l'intérieur du mortier et, ainsi, d'endommager le mortier suite à cette corrosion. Nous avons, comme cela a été présenté en détail dans le chapitre II.4.1, fait ces essais sur mortiers en utilisant une anode amovible placée dans une réservation créée à l'intérieur d'éprouvettes de mortiers 4x4x16 cm.

Pour ces essais, nous avons utilisé trois types de liant précédemment étudiés durant la thèse :

- le ciment B enrichi en Na_2SO_4 (mélange BS) : ce liant a l'avantage de présenter, dans des conditions normales de conservation, des expansions qui apparaissent dans un délai relativement court. Nous avons donc utilisé ce liant pour obtenir des résultats rapides afin de voir si effectivement la migration accélérerait l'apparition de la DEF et s'il était opportun de poursuivre nos essais dans cette voie de recherche ;
- le ciment A, « réactif » à la DEF : nous avons choisi de travailler avec ce ciment pour valider sur un liant commercial les résultats obtenus sur le liant artificiel BS. De plus, les résultats d'expansions mesurées sur mortiers normalisés et présentés au chapitre III.I.1.1 ont montré que, bien que ce ciment soit considéré comme réactif à la DEF, le délai d'apparition des expansions est très long (900 jours pour atteindre une expansion de 0.04%). Ainsi, de par sa lenteur de réaction, ce ciment constitue un cas d'étude intéressant pour tester un essai accéléré. De plus, afin de disposer de résultats plus rapides sur l'étude de ce ciment, nous avons aussi fait des essais en utilisant un rapport E/C plus élevée (0,60) ; en effet, nous avons montré lors du chapitre III que

l'augmentation du rapport E/C a un effet accélérateur sur le déclenchement de la pathologie ;

- le ciment C, non réactif à la DEF : nous avons décidé de tester aussi l'essai de migration sur ce ciment afin de vérifier que l'application d'un champ électrique n'entraînait pas d'artéfact et notamment ne rendait pas réactif à la DEF un ciment initialement non réactif.

Pour l'ensemble de ces mélanges, nous avons confectionné plusieurs séries d'éprouvettes dont certaines ont été soumises au champ électrique (mBS50M-20SRE, mA50M-20SRE, mA60M-20SRE, mC50M-20SRE) alors que d'autres séries identiques ont été conservées dans des conditions d'immersion classiques pour servir de référence (mBS50-20SRE, mA50-20SRE, mA60-20SRE, mC50-20SRE).

Les suivis d'expansions mesurées sur mortier sont présentés sur les figure V-1, Figure V- 2, Figure V- 3 et Figure V- 4 pour les mélanges mBS50, mA50, mA60 et mC50 respectivement. Pour rappel, le courant appliqué durant tous les essais de migration est de $1A/m^2$ d'acier durant 28 jours.

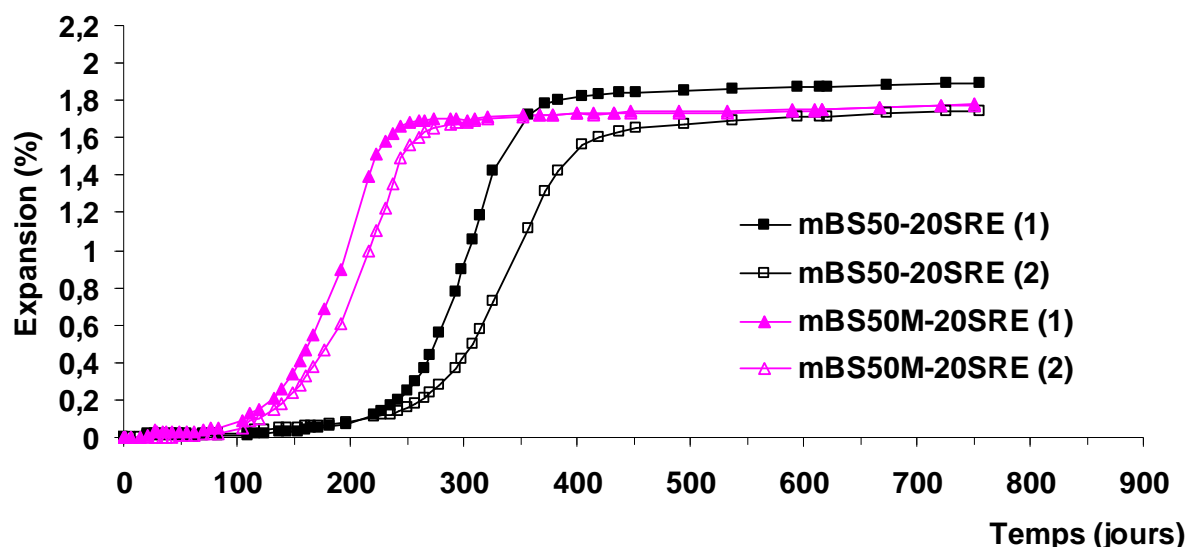


Figure V- 1 : Expansion des mortiers fabriqués avec le ciment BS ($E/C = 0,5$) conservés dans de l'eau à $20^{\circ}C$, avec ou sans migration

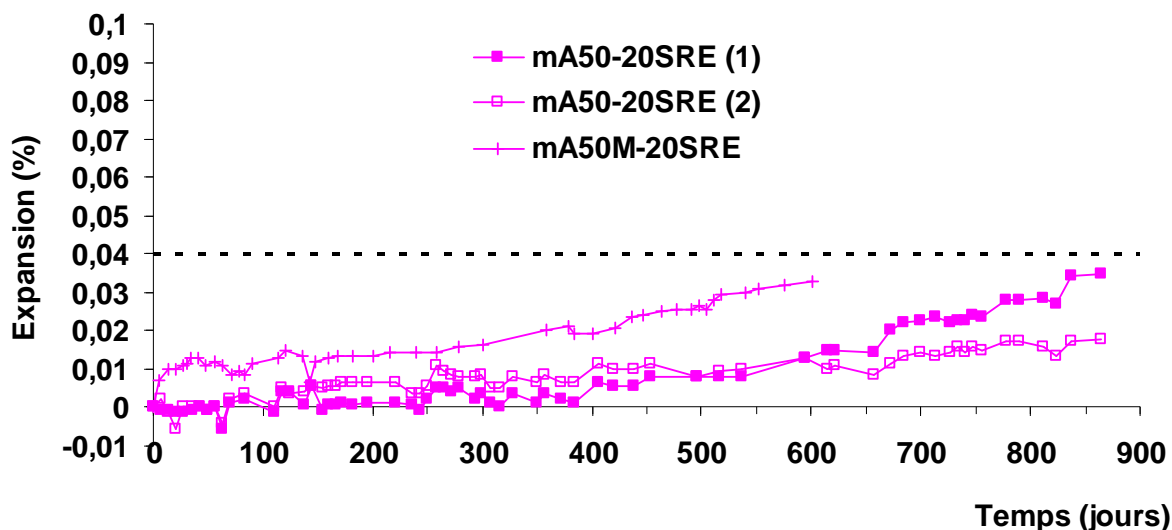


Figure V- 2 : Expansion des mortiers fabriqués avec le ciment A ($E/C = 0,5$) conservés dans de l'eau à 20°C , avec ou sans migration

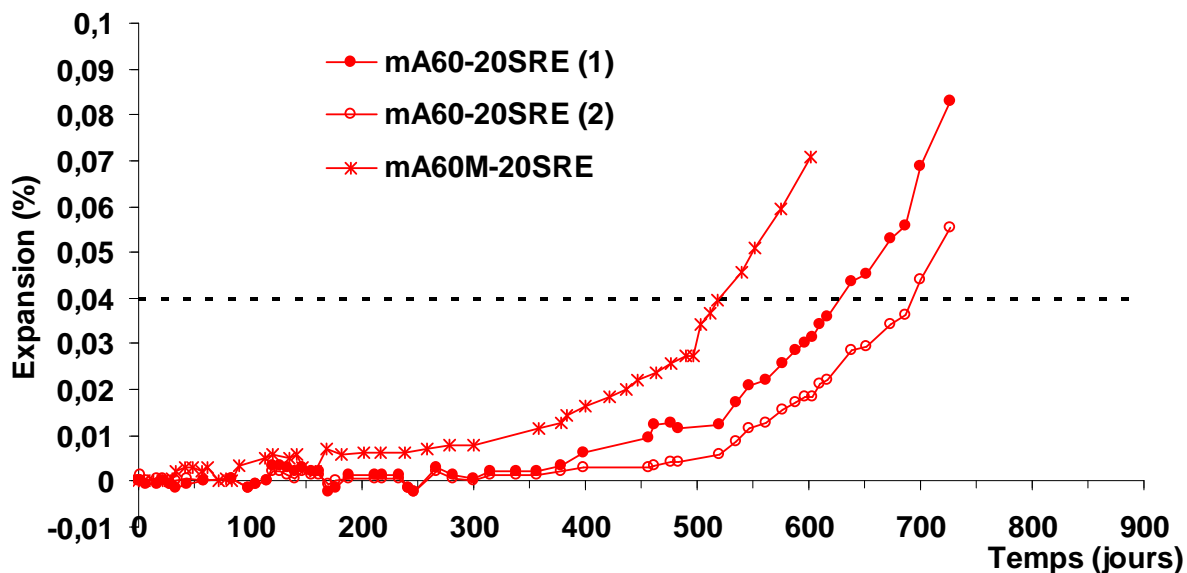


Figure V- 3 : Expansion des mortiers fabriqués avec le ciment A ($E/C = 0,6$) conservés dans de l'eau à 20°C , avec ou sans migration

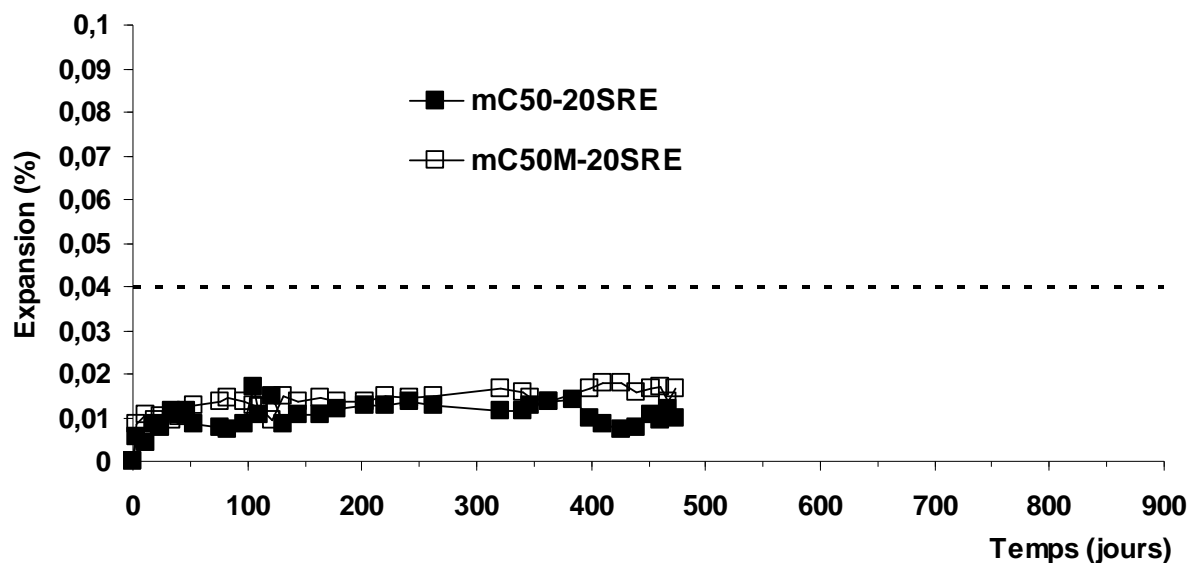


Figure V- 4 : Expansion des mortiers fabriqués avec le ciment C ($E/C = 0,5$) conservés dans de l'eau à 20°C, avec ou sans migration

Les figures mettent en évidence les points suivants :

- le début de l'expansion survient plus rapidement (environ 100 jours) pour les éprouvettes de mortier confectionnées avec le ciment A (avec un rapport $E/C = 0,60$) et le ciment BS qui ont subi la migration, par rapport aux éprouvettes témoins (sans migration) ;
- les expansions finales (mortiers BS) sont identiques que ce soit pour les éprouvettes ayant subi la migration des alcalins ou les éprouvettes témoins ;
- les mortiers formulés avec le ciment A ayant un rapport $E/C = 0,50$ ne montrent pas d'expansion significative à plus de 600 jours, même pour les éprouvettes ayant subi la migration. On peut toutefois noter que la cinétique d'expansion est plus élevée pour les mortiers ayant subi le champ électrique ;
- les mortiers formulés avec le ciment C (non sensible à la DEF) ne présentent pas d'expansion, même les éprouvettes ayant subi la migration (toutes les variations dimensionnelles sont comprises entre 0,01 et 0,02 %). Ainsi, l'application d'un champ électrique ne semble pas produire d'artefact (il ne rend pas réactif un ciment a priori non sensible à la DEF).

En parallèle, des examens réalisés au MEB sur surfaces polies ont permis d'associer les gonflements mesurés à la présence d'ettringite comprimée aux interfaces pâte-granulat.

L'application d'un courant de 1 A/m^2 durant 28 jours a donc permis d'atteindre les objectifs recherchés puisque ce traitement accélère déjà de manière significative l'apparition des expansions. De plus, à l'heure où nous rédigeons cette thèse, il ne semble pas que ce traitement entraîne d'effets secondaires indésirables et, notamment, de la formation d'ettringite différée ou de gels d'alcali réaction dans des mélanges non réactifs.

Par contre, l'effet accélérateur de ce traitement, en l'état actuel des choses, reste assez limité mais nous avons choisi volontairement d'appliquer un courant faible. Des essais supplémentaires faisant varier à la fois la durée d'application du champ électrique mais aussi l'intensité du courant appliqué auraient mérité d'être réalisés mais nous avons préféré arrêter ces essais sur mortiers pour travailler sur béton en modifiant notre protocole expérimental.

En effet, le dispositif expérimental que nous avons utilisé sur mortiers (réservation dans le mortier avec anode amovible en acier inoxydable) présentait certaines imperfections. Parmi les plus contraignantes, il était nécessaire de venir vérifier régulièrement qu'il restait de l'électrolyte dans la réservation au contact de l'anode pour assurer le maintien du courant. Nous avons donc décidé de changer de dispositif expérimental et de passer à des études sur bétons.

II.3 Essais sur béton

Pour les raisons évoquées précédemment, nous avons travaillé sur des éprouvettes de béton dans lesquelles nous avons noyé une armature en acier inoxydable qui servira d'anode lors de l'essai de migration (voir chapitre II.4.1). Pour ces études sur béton, nous n'avons travaillé qu'avec le ciment A selon la procédure suivante :

- les éprouvettes de béton étant immergées durant l'application du champ électrique, nous avons dosé les concentrations en sodium et en potassium dans les solutions de conservation au cours de ce traitement afin de vérifier si l'application du champ électrique permettait effectivement d'accélérer le lessivage des alcalins,
- nous avons ensuite suivi l'évolution des expansions des bétons ayant subi la migration et des mêmes bétons conservés directement dans l'eau après le traitement thermique.

II.3.1 Suivi de l'évolution ionique de l'électrolyte

Nous avons fait ces mesures avec l'utilisation de 3 niveaux de courants :

- élevé, de 10 A/m² d'acier,
- faible, de 1 A/m² d'acier,
- et nul (2 éprouvettes témoin).

Les Figure V- 5 et Figure V- 6 présentent les résultats obtenus respectivement pour le sodium et le potassium sur des éprouvettes de béton 11x 22cm confectionnées avec le ciment A et un rapport E/C de 0,48. Les résultats présentés sont exprimés en taux de lessivage (%) c'est-à-dire que les quantités lessivées sont ramenées aux quantités initiales contenues dans les bétons.

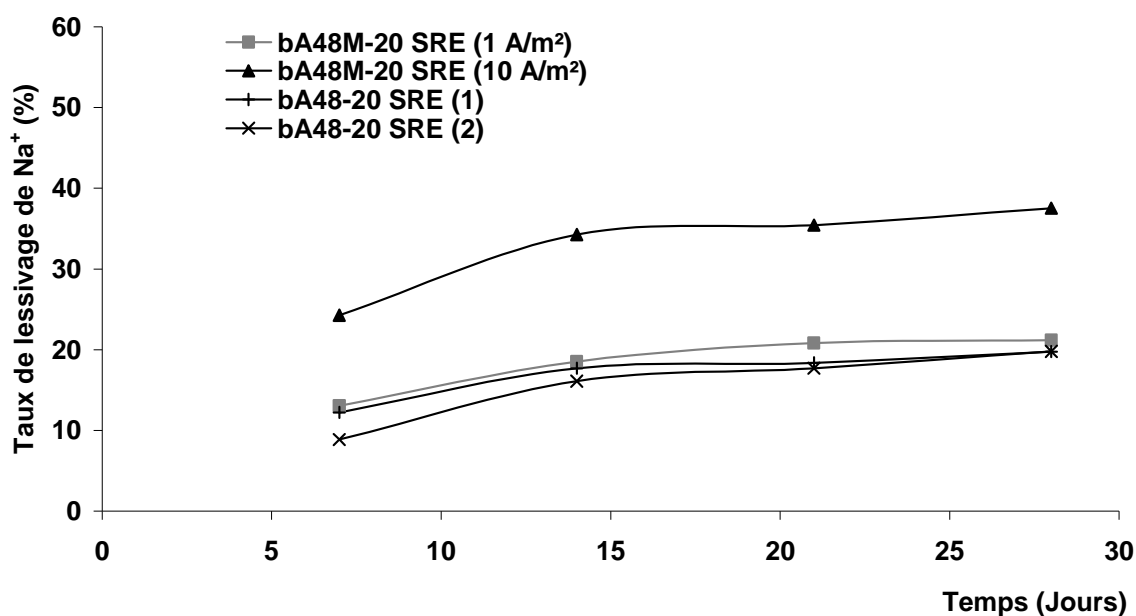


Figure V- 5 : Evolution du taux de lessivage en ions sodium (Na⁺) durant l'essai de migration

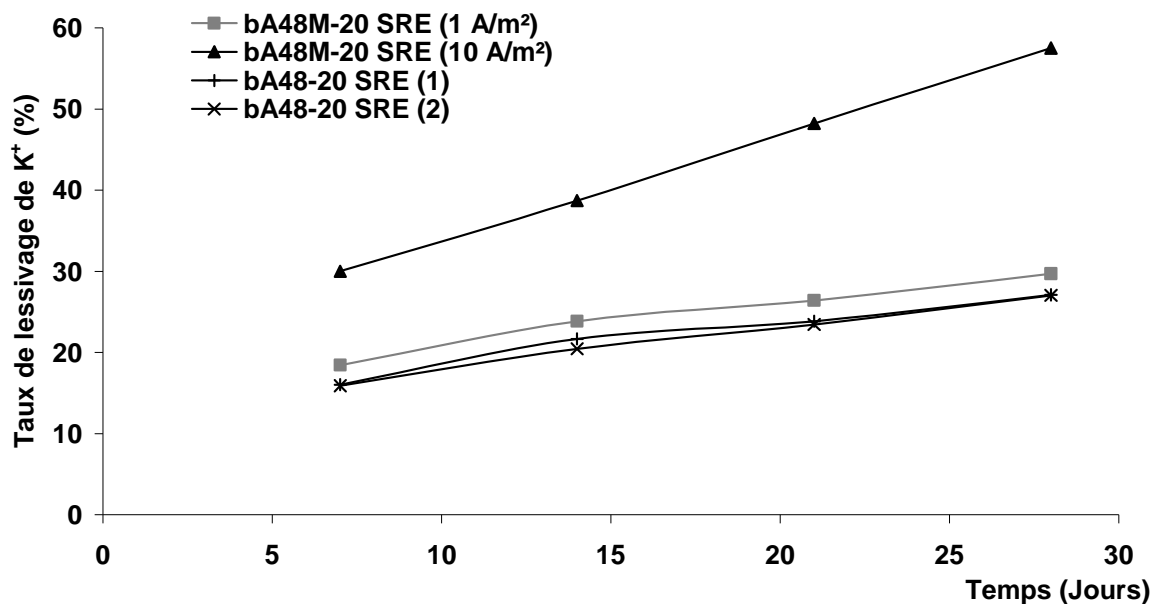


Figure V- 6 : Evolution du taux de lessivage en ions potassium (K^+) durant l'essai de migration

Ces deux figures conduisent aux commentaires suivants :

- à courant élevé (10 A/m^2), les évolutions des taux de lessivage du sodium et du potassium sont très différentes : dans le cas du sodium, ce taux ralentit et semble atteindre un pallier alors que dans le cas du potassium, l'évolution est linéaire et il semble que l'extraction pourrait se poursuivre si le traitement durait plus longtemps ;
- l'application d'un courant faible (1 A/m^2) n'entraîne qu'une très légère augmentation du lessivage des alcalins par comparaison à une conservation classique dans l'eau déminéralisée.

Les taux de lessivage des alcalins sous migration à fort courant (10 A/m^2) apparaissent relativement faibles : de l'ordre de 40% et 60% pour le sodium et le potassium respectivement.

Il est intéressant de comparer ces résultats à ceux obtenus lors de l'étude de la lixiviation des mortiers (chapitre IV) même si les matériaux utilisés et les durées sont différents (béton avec du ciment A ici avec une durée d'essai de 28 jours, mortier avec du ciment B dans le chapitre IV après 1500 jours de lixiviation).

Ainsi, pour les mortiers de ciment B, les taux de lessivage du sodium avoisinaient 50% et ceux du potassium 60%. Même si les essais et les matériaux sont très différents, les ordres de grandeur sont assez proches. Cela va dans le sens des remarques faites lors du chapitre IV selon lesquelles une proportion non négligeable des alcalins provenant du ciment est extrêmement difficile à extraire.

Par contre, l'application d'un tel courant (10 A/m^2) a été excessive car elle a entraîné la ruine rapide des éprouvettes. Après avoir cassé les éprouvettes, nous avons constaté que la ruine était due au développement de corrosion à la surface de l'acier inoxydable. Cependant, cet essai a eu le mérite de nous renseigner sur la proportion maximale d'alcalins extractible par cet essai de migration.

Dans le cas où le courant appliqué est faible (1 A/m^2), l'augmentation du lessivage des alcalins est relativement limitée. Nous allons voir, dans le chapitre suivant, si malgré tout, l'application de ce courant faible a eu des effets sur la cinétique d'expansion des bétons.

II.3.2 Suivi des expansions

Les variations dimensionnelles des éprouvettes cylindriques de bétons confectionnés avec le ciment A ont été mesurées sur 3 types d'éprouvettes :

- 3 éprouvettes de béton ayant subi l'essai de migration (1 A/m^2 durant 28 jours),
- 2 éprouvettes de béton identiques aux précédentes dans lesquelles une armature en acier inoxydable a été introduite mais qui n'ont pas été soumises au champ électrique,
- 1 éprouvette de béton, de dimensions identiques aux autres, mais sans armature.

Les expansions de ces différentes éprouvettes sont présentées sur la Figure V- 7.

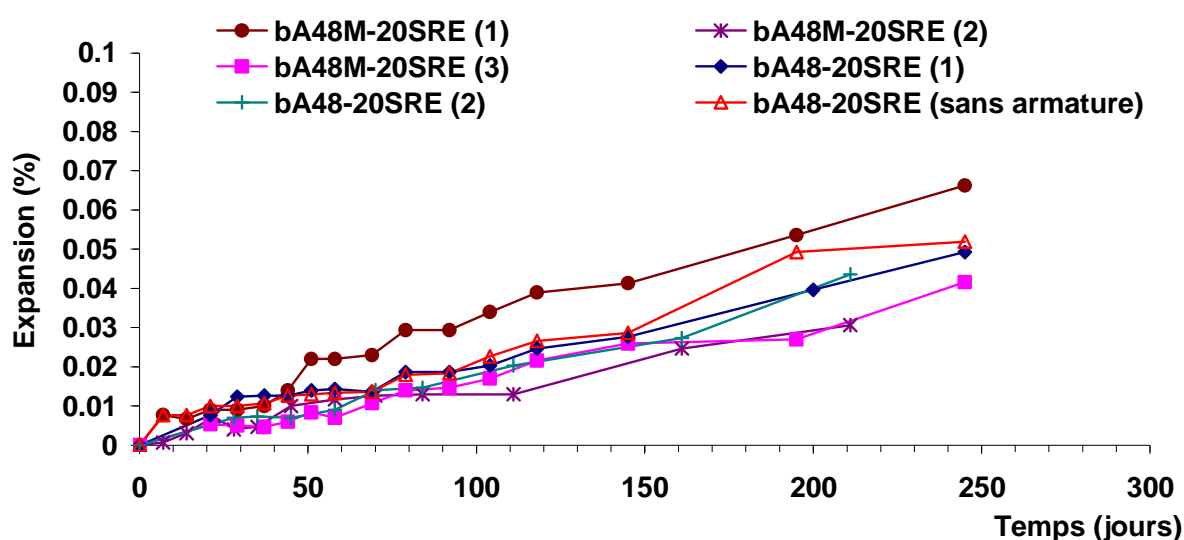


Figure V- 7 : Expansion des bétons fabriqués avec le ciment A, conservés dans de l'eau à 20°C , avec ou sans migration

A la vue de ces courbes, on observe que:

- le béton témoin sans armature présente une expansion similaire à celle du béton témoin avec armature centrale, ce qui montre que l'armature (lisse) ne génère pas d'artefact ;
- les bétons qui ont subi la migration ont des expansions similaires à celles observées pour les bétons témoins sauf dans le cas d'une éprouvette (bA48M-20 SRE (1)) pour laquelle les expansions sont légèrement accélérées.

Dans le cas de ces essais réalisés sur béton, l'effet accélérateur du traitement de migration n'est donc pas aussi marqué que ce que nous avons observé sur mortier (seule une éprouvette sur trois présente une légère accélération). Ceci est cohérent avec les résultats obtenus lors du suivi ionique des électrolytes. En effet, les résultats des analyses ont montré que l'augmentation du lessivage des alcalins avec un courant faible appliqué (1 A/m^2) était très limitée.

Le traitement de migration effectué sur béton avec l'application d'un courant faible (1 A/m^2) durant 28 jours est donc insuffisant pour accélérer de manière efficace l'apparition des expansions. Plusieurs raisons peuvent expliquer les différences de comportement entre les mortiers et les bétons et notamment des différences de porosité ouverte (qu'il conviendrait de vérifier) mais surtout d'épaisseur d'échantillons. Dans le cas des mortiers, l'épaisseur soumise au champ électrique est inférieure à 2 cm alors qu'elle est de l'ordre de 5 cm pour les bétons. Ainsi, il paraît logique de devoir appliquer un courant plus élevé (entre 2 et 5 A/m^2 d'acier) pendant une durée plus importante dans le cas d'éprouvettes 11*22 cm de béton afin d'accélérer de manière efficace le lessivage des alcalins.

II.4 Conclusion

Ces premiers résultats à vocation exploratoire ont donc apporté des résultats encourageants et offrent des perspectives intéressantes pour la mise au point d'un essai accéléré par migration.

En effet, l'application d'un courant faible (1 A/m^2) a permis d'accélérer le démarrage des expansions sur des éprouvettes de mortiers même si les gains sont relativement faibles. Par contre, ce même traitement appliqué sur une épaisseur plus importante de béton n'a pas été suffisant pour accélérer de manière efficace les expansions. Cette inefficacité a été confirmée par le dosage des alcalins passés en solution au cours de la migration : un courant faible (1

A/m²) appliqué durant 28 jours sur une épaisseur de 5 cm de béton n'augmente pas le lessivage des alcalins de façon sensible.

Parallèlement à cela, des essais de migration réalisés sur un mortier fabriqué à partir d'un ciment non réactif n'ont, pour le moment, pas provoqué d'expansion. Ceci montre donc que ce traitement n'engendre pas d'artefact, du moins pour des courants appliqués faibles.

Les perspectives à ce travail sont nombreuses :

- tout d'abord, il conviendrait de refaire des essais similaires sur béton en modifiant à la fois l'intensité du courant appliqué ainsi que la durée de traitement. Cela permettrait de voir si des accélérations plus importantes peuvent être obtenues avec ce type d'essai ;
- de plus, il faudrait faire varier la nature du ciment utilisé ainsi que les propriétés physiques des bétons étudiés (notamment la porosité ouverte) pour quantifier l'effet de ces paramètres sur l'accélération des expansions et continuer à vérifier que ces essais accélérés n'induisent pas de DEF dans des ciments réputés non réactifs ;
- enfin, il faudrait approfondir les investigations sur les effets qu'à cet essai de migration sur les déplacements d'ions à l'intérieur du matériau. Ces essais pourraient être effectués, dans un premier temps, en utilisant des analyses chimiques ponctuelles (EDS) couplées à des observations réalisées au MEB (cartographies). Elles pourraient être ensuite approfondies par des analyses chimiques élémentaires effectuées sur des grignotages réalisés à des profondeurs variables afin de tracer les évolutions des profils en éléments provoqués par la migration. L'ensemble de ces essais aiderait à la compréhension des phénomènes. De plus, cela permettra de vérifier que l'application du courant n'entraîne pas la concentration en sulfates au cœur des bétons (déplacement vers l'anode) et n'agit effectivement que sur l'accélération du lessivage des alcalins, ce qui est le but recherché.

III Essais de stabilisation des expansions dues à la DEF

III.1 Introduction

Dans cette partie, nous allons présenter les résultats d'essais exploratoires réalisés en vue de ralentir ou de stopper la progression des expansions générées par la formation d'ettringite différée. Pour cela, deux types d'essais ont été testés en partant du principe que le départ des alcalins contenus dans les mélanges favorise la DEF :

- le premier type d'essais consiste à immerger des éprouvettes atteintes de DEF à divers stades de leur expansion dans des solutions riches en alcalins. L'objectif est de réintroduire des alcalins par diffusion dans ces éprouvettes et de voir si cela a un effet sur la poursuite des expansions développées par la réaction sulfatique interne ;
- le deuxième type d'essai consiste à empêcher la poursuite du lessivage des alcalins sur des éprouvettes atteintes de DEF en isolant ces éprouvettes de l'extérieur tout en maintenant des conditions saturées à l'intérieur de l'échantillon.

III.2 Stabilisation par immersion dans des solutions riches en sodium

III.2.1 Contexte expérimental

Pour cette partie de notre étude, nous avons travaillé à la fois sur des éprouvettes de mortiers et de bétons :

- les éprouvettes de mortiers ont été confectionnées spécialement pour cette étude. Pour obtenir des résultats rapidement, nous avons décidé de travailler sur le mélange qui gonflait le plus rapidement. Nous avons donc fabriqué des mortiers à partir du ciment B enrichi en Na_2SO_4 (BS) et ayant un rapport E/C de 0,55 ;
- pour les bétons, par contre, nous n'avons pas préparé de nouveaux mélanges et nous avons utilisé des éprouvettes que nous avons à notre disposition et qui étaient conservées dans l'eau depuis plus de 800 jours.

Nous avons utilisé deux types de solutions riches en sodium : une solution de NaOH (1 mol/l) et une solution de Na_2CO_3 (1 mol/l).

III.2.2 Essais sur mortier

Solution de NaOH (1 mol/l)

Sept éprouvettes de mortiers mBS55-20SRE ont été conservées dans l'eau et nous avons suivi les variations longitudinales. Quatre éprouvettes ont été immergées dans la solution de NaOH à différents stades de l'expansion des mortiers :

- 2 éprouvettes au bout de 78 jours de conservation, avant le démarrage de l'accélération des expansions (mBS55-20SRE NaOH(1) et (2)) ;
- 2 éprouvettes au bout de 216 jours de conservation, après le démarrage de l'accélération des expansions (mBS55-20SRE NaOH (3) et (4)).

Les variations longitudinales des éprouvettes de mortiers sont présentées sur les Figure V- 8 et Figure V- 9.

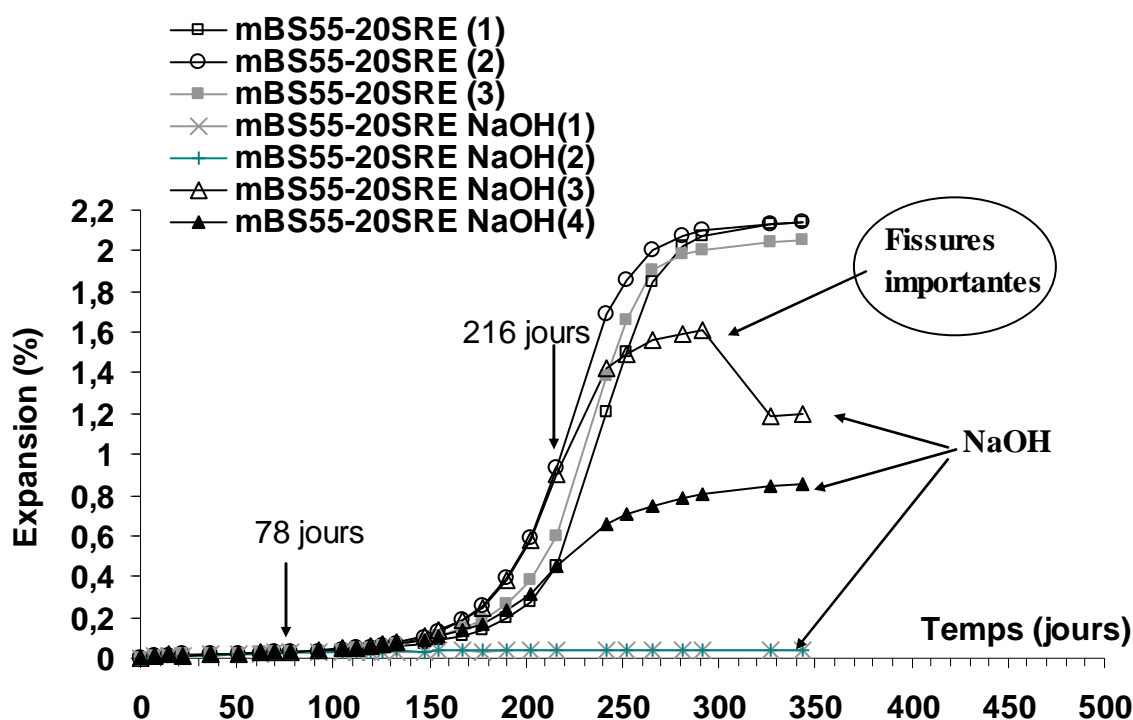


Figure V- 8 : Expansion des mortiers fabriqués avec le ciment BS, conservés dans de l'eau à 20°C ou immergés dans une solution de NaOH à 1 mol/l aux échéances de 78 et 216 jours

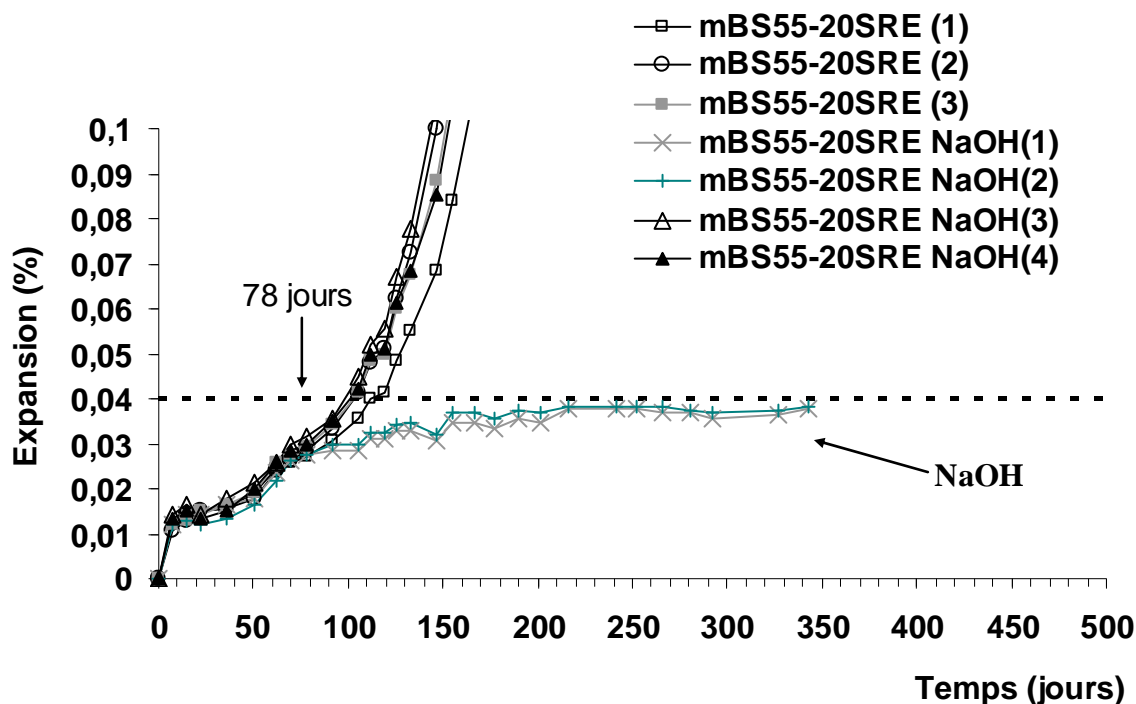


Figure V- 9 : Début des courbes d'expansions de la Figure V- 8

Les évolutions observées peuvent être analysées en fonction de l'échéance de contact entre les éprouvettes et la solution de NaOH.

Ainsi, pour les éprouvettes immergées dans la solution de NaOH à 78 jours (mBS55-20SRE NaOH (1) et mBS55-20SRE NaOH (2)), on constate que leurs expansions ralentissent pour se stabiliser aux alentours de 0,04%.

L'immersion dans la solution de NaOH a donc été efficace puisqu'elle a empêché la DEF de se développer. Ces résultats sont comparables à ceux obtenus par Charlotte Famy durant sa thèse [FAMY, 1999]. Cependant, même si les essais que nous avons menés semblent être très proches de ceux de Famy, des différences importantes existent entre les deux approches utilisées :

- Famy, durant sa thèse, a ainsi conservé de manière continue et immédiatement après la fin du traitement thermique, ses éprouvettes de mortiers dans des solutions de KOH. Les solutions qu'elle a utilisées ont des concentrations voisines de celles mesurées dans la solution interstitielle de ses mortiers : son objectif était de maintenir ses mortiers à l'équilibre et d'éviter ainsi le lessivage des alcalins. Elle a montré qu'en agissant de la sorte, les mortiers ne subissaient pas d'expansion alors que de la DEF se développait pour les mêmes mélanges conservés dans l'eau ;

- nos essais, bien que proches dans le principe, sont légèrement différents. Tout d'abord, nous ne plaçons nos éprouvettes de mortier dans des solutions de NaOH qu'au bout d'un certain temps, les réactions inhérentes à la DEF ayant pu démarrer. De plus, nous utilisons des solutions bien plus concentrées que celles utilisées par Famy car notre objectif n'est pas d'atteindre l'équilibre mais de faire pénétrer à nouveau des alcalins dans les mortiers.

Pour les éprouvettes immergées dans la solution de NaOH au bout de 216 jours, nous pouvons noter :

- dans le cas de l'éprouvette la moins endommagée (0,5% d'expansion au moment du contact avec la solution de NaOH pour l'éprouvette 4), les expansions ralentissent rapidement et semblent se stabiliser après plus de 100 jours de conservation dans la solution de NaOH ;
- dans le cas de la seconde éprouvette pour laquelle les réactions semblaient plus avancées (0,9% d'expansion pour l'éprouvette 3 qui était fortement fissurée au moment du contact avec la solution de NaOH), on remarque un ralentissement des expansions puis, au bout de 80 jours de conservation dans la solution de NaOH, les expansions chutent brutalement. Ce résultat n'ayant été obtenu que sur une éprouvette unique, il mériterait d'être confirmé afin d'éliminer toute possibilité de problèmes expérimentaux. Si ce résultat venait à être confirmé, cela signifierait que l'immersion dans une solution de NaOH permet, sous certaines conditions, de relaxer des contraintes existantes dans des matériaux atteints de DEF.

Solution de Na_2CO_3 (1 mol/l)

De la même manière que précédemment, deux éprouvettes de mortier mBS55-20SRE ont été immergées dans une solution de Na_2CO_3 (1 mol/l) après 78 jours de conservation dans l'eau. Les variations longitudinales de ces éprouvettes de mortiers comparées aux éprouvettes conservées continuellement dans l'eau sont présentées sur la figure V-10.

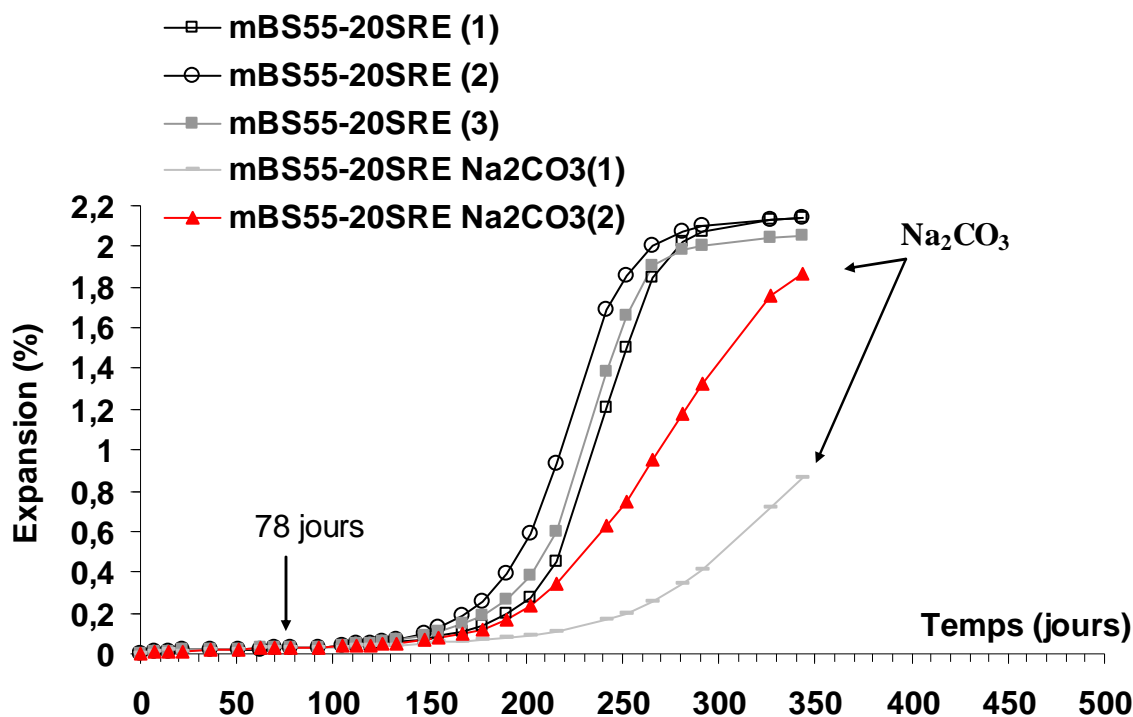


Figure V- 10 : Expansion des mortiers fabriqués avec le ciment BS, conservés dans de l'eau à 20°C ou immergés dans une solution de Na_2CO_3 à 1mol/l au bout de 78 jours

On remarque que, contrairement au cas de la solution de NaOH, l'immersion des éprouvettes dans une solution de Na_2CO_3 ne permet pas d'empêcher le développement de la DEF. Les expansions sont légèrement ralenties mais elles semblent atteindre des niveaux aussi élevés que ceux atteints lors d'une immersion continue dans l'eau.

Nous tenterons d'expliquer ces résultats plus tard lorsque nous les aurons comparés aux résultats obtenus sur béton.

III.2.3 Essais sur béton

Solution de NaOH (1 mol/l)

Pour l'étude sur béton, nous avons utilisé des éprouvettes coulées au laboratoire lors des essais GranDuBé et conservées dans l'eau durant 820 jours. Au bout de 820 jours, deux éprouvettes ont été placées dans une solution de NaOH (1 mol/l).

La figure V-11 présente l'évolution des expansions de ces éprouvettes comparées à celles d'éprouvettes conservées dans l'eau de manière continue.

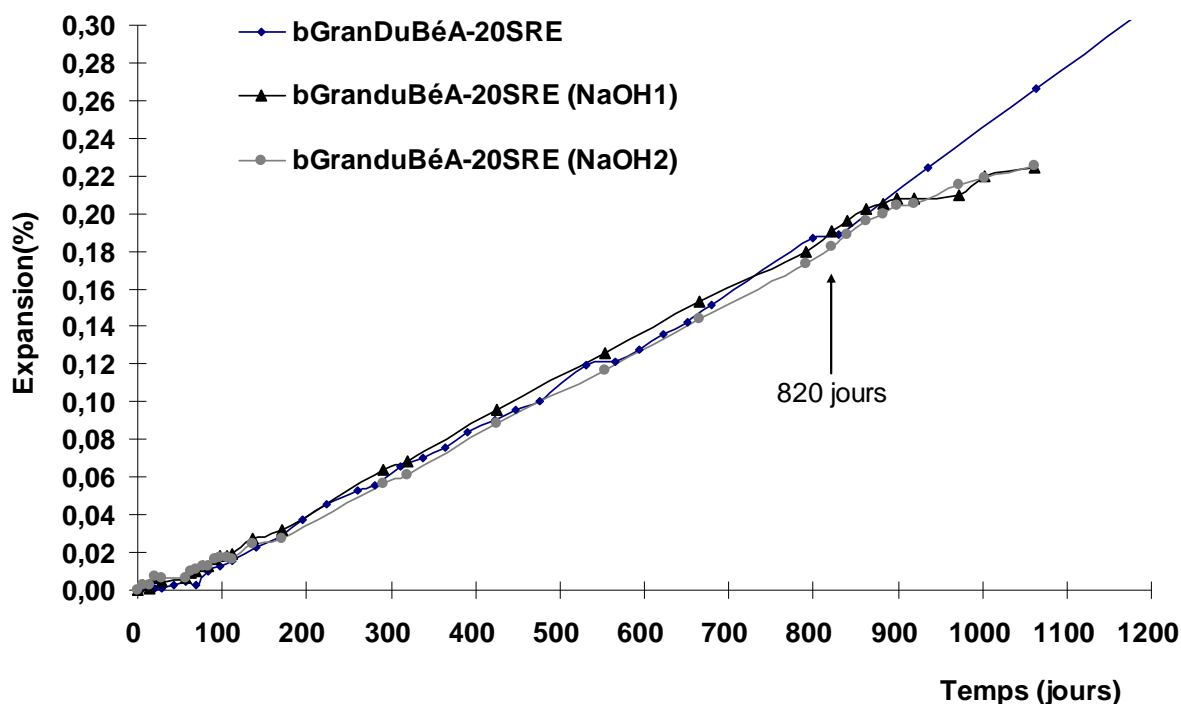


Figure V- 11 : Expansion des bétons GranDuBé fabriqués avec le ciment A, conservés dans de l'eau à 20°C ou immergés dans une solution de NaOH à 1mol/L au bout de 820 jours

On observe sur la figure V-11 que les éprouvettes immergées dans la solution de NaOH (bGranDuBéA-20SRE NaOH(1) et bGranDuBéA-20SRE NaOH(2)) ont leurs courbes d'expansions qui semblent ralentir, contrairement aux éprouvettes immergées dans l'eau (bGranDuBéA-20SRE (1) et bGranDuBéA-20SRE (2)).

La stabilisation des expansions par immersion dans une solution concentrée de NaOH observée sur les mortiers semble donc se vérifier sur les bétons de ciment A. Cependant, dans ce cas, la stabilisation des expansions est beaucoup moins rapide. Cette différence peut en partie s'expliquer par les différences de perméabilité des 2 mélanges. Les mortiers ont été confectionnés avec un rapport E/C de 0,55 (contre 0,48 dans le cas des bétons) et ces mortiers ont subi des expansions importantes (essai à 216 jours) qui ont conduit à une fissuration des éprouvettes. Il est donc probable que les éprouvettes de mortier soient plus perméables que celles de béton pour lesquelles il n'y a, à l'heure actuelle, toujours pas de fissure observable en surface. La pénétration et la diffusion du NaOH sont donc plus faciles dans le cas des mortiers ce qui permet d'expliquer que la stabilisation des expansions soit plus rapide.

Solution de Na_2CO_3 (1 mol/l)

De la même manière que précédemment, après 820 jours de conservation dans l'eau, nous avons immergé deux éprouvettes de béton A dans une solution de Na_2CO_3 (1 mol/l).

Les variations longitudinales des éprouvettes sont présentées sur la figure V-12.

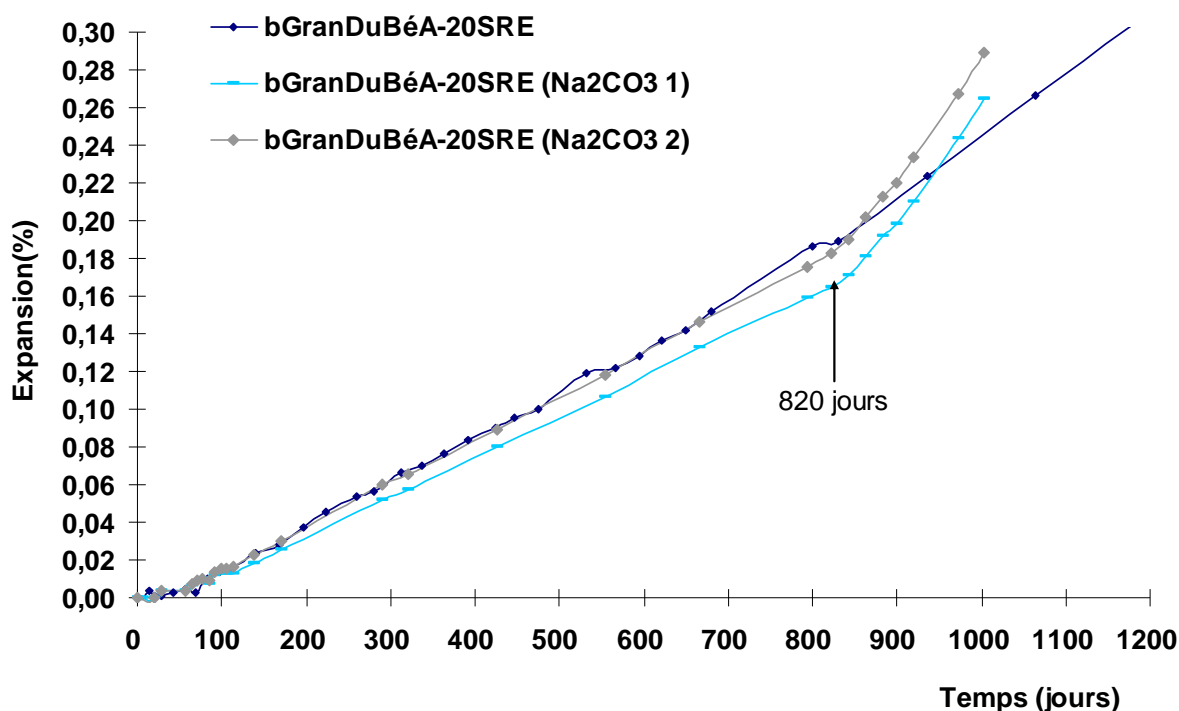


Figure V- 12 : Expansion des bétons GranDuBé fabriqués avec le ciment A, conservés dans de l'eau à 20°C ou immergés dans une solution de Na_2CO_3 à 1mol/l au bout de 820 jours

Comme dans le cas des mortiers, les éprouvettes de bétons immergées après 820 jours dans la solution de Na_2CO_3 (bGranDuBéA-20SRE Na_2CO_3 1 et bGranDuBéA-20SRE Na_2CO_3 2) n'empêchent pas la formation d'ettringite différée. Dans le cas des bétons, on observe même une accélération des phénomènes. De plus, lors de nos dernières mesures, un réseau de petites fissures commençait à apparaître à la surface des éprouvettes.

Il existe donc une différence de comportement fondamentale entre les immersions dans des solutions de NaOH et de Na_2CO_3 . N'ayant pas approfondi nos investigations physiques et chimiques sur ces matériaux immergés dans des solutions alcalines, nous ne pouvons pas fournir d'explications irréfutables à ces différences. Par contre, nous pouvons avancer certaines hypothèses qui permettraient d'interpréter ces résultats, hypothèses qu'il conviendrait de vérifier lors de travaux ultérieurs.

Lorsque le NaOH est utilisé, la diffusion des ions Na^+ et OH^- vers l'intérieur des éprouvettes va avoir pour conséquence d'élever localement le pH de manière importante. Ainsi, il est possible que l'ettringite formée devienne instable et se dissolve à nouveau. De plus, pour des zones où le niveau de pH n'était pas suffisant pour permettre la désorption des sulfates liés aux C-S-H, cet enrichissement en NaOH va prolonger la durée d'adsorption des sulfates.

Dans le cas où du Na_2CO_3 est utilisé, la pénétration conjointe d'ions Na^+ et CO_3^{2-} ne devrait pas provoquer d'élévation de pH. En effet, les ions carbonates équilibreront le système et il ne devrait pas y avoir une libération significative d'ions OH^- . Les équilibres sont, en réalité, plus complexes puisqu'il faudrait, en plus, prendre en compte la précipitation de CaCO_3 due à la présence en solution d'ions Ca^{2+} . Cependant, on peut, en première approximation, considéré que le pH ne devrait pas être modifié de manière significative et surtout qu'il n'a pas de raison d'augmenter (contrairement à ce qui se passe dans le cas de la solution de NaOH). Le pH n'augmentant pas, l'ettringite différée formée sera stable et les sulfates adsorbés encore à la surface des C-S-H pourront poursuivre leur passage en solution et leur précipitation sous forme d'ettringite.

Ceci nous amène à nous poser la question du rôle exact joué par les alcalins. Tout au long de cette thèse, nous avons associé la DEF à la présence (ou plutôt l'absence entraînée par un lessivage importante) d'alcalins. Il semble, d'après les résultats obtenus lors des immersions dans le Na_2CO_3 , que les alcalins ne jouent pas tant par leur nature que par le lien qu'ils ont, dans des conditions normales, avec les ions OH^- et donc le pH. En effet, en l'absence de CO_3^{2-} en fortes concentrations (ce qui est systématiquement le cas), la concentration en alcalins sera équilibrée par la concentration en OH^- ce qui aura des incidences importantes sur le pH. Nous pouvons donc penser que l'élément réellement déclencheur de la DEF est l'intensité du pH local, ce dernier dépendant de la concentration en alcalins présents dans la solution interstitielle.

III.3 Stabilisation par isolement des éprouvettes

Lorsque nous avons réalisé les essais visant à stabiliser les expansions d'éprouvettes atteintes de DEF, nous avons eu l'idée suivante : puisqu'il semble que le développement de l'ettringite soit lié au lessivage des alcalins, que se passerait-il si l'on supprimait les échanges ioniques entre le matériau et l'extérieur ? De plus, est-ce que le fait d'empêcher ces échanges

stopperait la formation d'ettringite secondaire qui a déjà démarré (et donc les expansions) ou cette dernière continuerait-elle à se développer ?

Pour répondre à ces questions, nous avons isolé de l'extérieur des éprouvettes immergées dans l'eau suffisamment longtemps pour que la DEF démarre et pour que l'on puisse considérer que ces éprouvettes soient saturées.

Ces essais ont été réalisés sur des éprouvettes de mortiers mBS55-20 SRE. Deux éprouvettes, une à l'échéance de 78 jours et l'autre à l'échéance de 216 jours, ont été isolées de l'extérieur par l'application d'un film d'aluminium autocollant sur leur surface comme c'est pratiqué pour les études du retrait endogène. Ceci permet donc à la fois d'arrêter les échanges ioniques avec l'extérieur tout en évitant la dessiccation des éprouvettes. Ainsi, une humidité proche de la saturation est maintenue à l'intérieur des éprouvettes.

Les variations longitudinales des éprouvettes témoins (immergées dans l'eau de façon continue) et des éprouvettes isolées de l'extérieur (Endo 1 à 78 jours et Endo 2 à 216 jours) sont présentées sur la Figure V- 13.

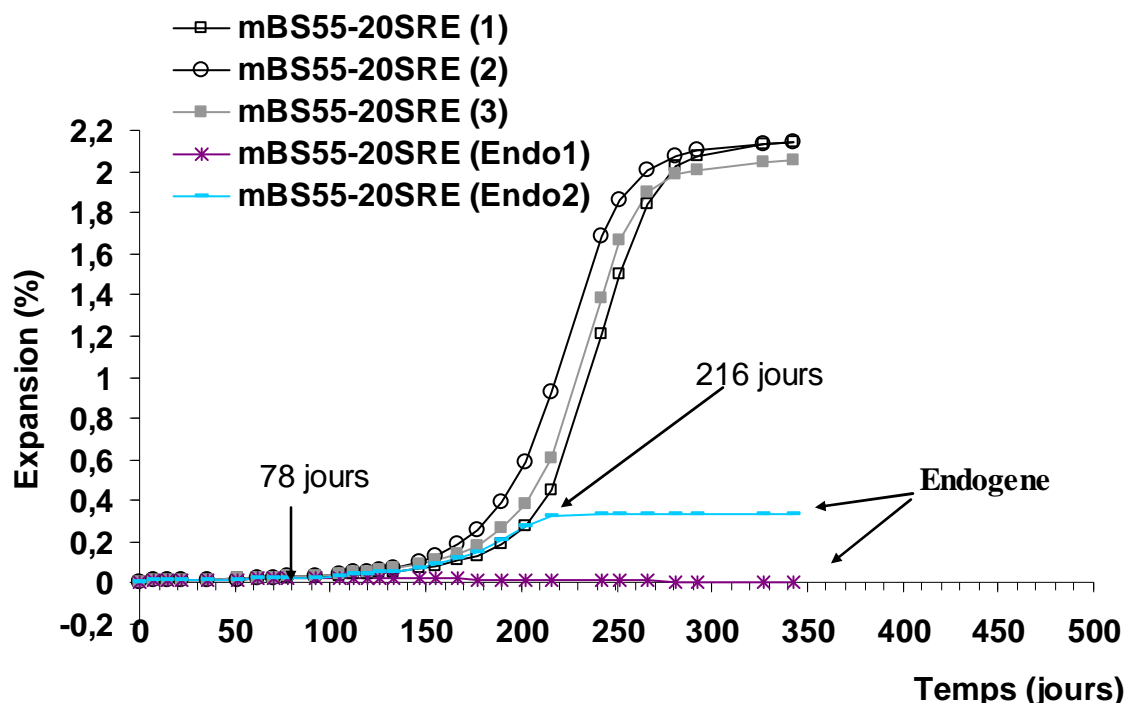


Figure V- 13 : Expansion des mortiers fabriqués avec le ciment BS, conservés dans de l'eau à 20°C ou isolés dans du papier aluminium (endogène) aux échéances de 78 et 216 jours

Cette figure montre que l'éprouvette isolée au bout de 78 jours ne subit pas d'expansion. Ce résultat est comparable à celui que nous avons obtenu lorsque nous avons placé nos éprouvettes dans une solution de NaOH à la même échéance ou à ceux de Famy qui conservaient ses éprouvettes, de façon continue, dans des solutions de KOH [FAMY, 1999].

Dans ces deux cas d'immersion dans des solutions alcalines, les conséquences sont proches de l'isolement de l'éprouvette : le lessivage des alcalins est empêché (pas de gradient de concentration entre la solution interstitielle et l'extérieur) et les éprouvettes ne subissent alors pas d'expansion.

L'éprouvette isolée après 216 jours de conservation dans l'eau, pour laquelle les expansions ont démarré, cesse de gonfler immédiatement après son isolement de l'extérieur. Ce résultat n'ayant été obtenu que sur une éprouvette unique devra être confirmé. S'il était confirmé, cela signifierait que l'ettringite secondaire à l'origine des expansions cesse de se former s'il n'y a plus d'échange avec l'extérieur.

Ces résultats amènent à se poser la question du rôle exact joué par l'eau dans l'apparition et le développement de cette pathologie. En effet, il est d'usage de rencontrer dans la bibliographie que la présence d'eau est nécessaire à la DEF car elle entre dans la composition de l'ettringite. On retrouve aussi souvent, comme facteur nécessaire, le rôle joué par l'eau au niveau des déplacements ioniques à l'intérieur du matériau. Pour les 2 éprouvettes que nous avons isolées de l'extérieur, on peut considérer qu'elles sont saturées avant la mise en place du film d'aluminium (78 et 216 jours d'immersion). Ainsi, de l'eau est présente en grande quantité à l'intérieur des éprouvettes pour servir à la fois à la formation d'ettringite secondaire et aux déplacements ioniques à l'intérieur du matériau. Malgré cela, la DEF ne se développe pas ou même, après avoir franchement démarré, la précipitation de l'ettringite s'arrête. Il semble donc, d'après ces observations, que le rôle primordial joué par l'eau lors de la DEF est celui de transport des ions vers l'extérieur ce qui est cohérent avec la théorie que nous soutenons depuis le début de cette thèse à savoir que la DEF est causée par la lixiviation des alcalins.

III.4 Conclusion

Les premiers résultats obtenus durant ce travail sur d'éventuels traitements de guérison applicables aux structures atteintes de DEF offrent des perspectives intéressantes.

La première technique qui a été envisagée consiste à immerger les bétons dans des solutions alcalines. Les résultats sont concluants et l'immersion dans une solution de NaOH permet de ralentir puis de stopper l'évolution des expansions. Cependant, l'efficacité de cette immersion est relativement lente.

L'utilisation de Na_2CO_3 en immersion a été un échec et nous a permis de nous questionner sur le rôle exact joué par les alcalins sur le développement de la DEF. Il semble que ce rôle soit intimement lié à celui du pH de la solution interstitielle.

Cette technique semble prometteuse mais le travail à faire pour valider son efficacité est encore long. De plus, elle ne pourra pas répondre à toutes les situations où de la DEF est suspectée en particulier lorsque celle-ci est associée à la RAG ce qui est fréquemment observé in-situ. Dans de tels cas, la pénétration supplémentaire d'alcalins pourrait résoudre le problème lié aux sulfates mais aggraverait celui de la réaction alcali-silice.

Enfin, nous avons montré que la réaction pouvait aussi être arrêtée en isolant le matériau de l'extérieur même si celui-ci reste humide. Ces essais exploratoires n'ont été réalisés que sur quelques éprouvettes et devront être confirmés par d'autres études ultérieures. Cependant, ils permettent d'envisager des traitements curatifs ou de prévention par application d'une étanchéité sur les bétons atteints de DEF ou à risque, cette étanchéité ne servant pas à empêcher l'eau de rentrer dans le béton comme on pouvait le penser jusqu'à présent mais à empêcher les alcalins de sortir du béton.

IV Conclusion

L'objectif du travail présenté dans ce chapitre était de voir s'il était possible de mettre à profit le fait que le déclenchement et le développement de la DEF soient liés à lixiviation des alcalins pour la mise en place d'essais accélérés et de traitements curatifs de cette pathologie.

Les résultats des essais exploratoires que nous avons menés durant cette thèse ont montré que cela était envisageable. En appliquant un courant avec une cathode placée à l'extérieur des bétons, il semble possible d'accélérer le lessivage des alcalins et, par voie de conséquence, l'apparition des expansions. De plus, en immergeant les bétons atteints de cette pathologie dans des solutions de NaOH ou en isolant les bétons de l'extérieur, il est possible de ralentir voir de stopper l'évolution de la DEF.

Ces résultats sont pour le moment très incomplets et de nombreux essais sont encore nécessaires pour confirmer que ces traitements pourraient effectivement être utilisables. De plus, des études plus fondamentales devront être menées afin de bien comprendre les phénomènes qui entrent en jeu lors de l'application de ces traitements. Enfin, il conviendra, dans les deux cas, de vérifier que ces traitements n'induisent pas des effets et des conséquences non désirés lors de leur application.

Conclusion générale et perspectives

Conclusion générale

Au début de cette thèse, nous nous étions fixés trois objectifs : améliorer la compréhension des phénomènes, chercher des moyens de prévenir la DEF et, enfin, étudier les possibilités de traitements visant à guérir les structures atteintes de cette pathologie.

Compte tenu des résultats déjà obtenus au sein du laboratoire, et suite à l'étude bibliographique, nous avons orienté nos recherches sur le rôle des alcalins dans l'apparition et le développement de la DEF et plus particulièrement sur la possible relation entre la lixiviation des alcalins et cette pathologie.

Nous nous sommes tout d'abord intéressés au comportement macroscopique de mortiers et de bétons atteints de DEF tout en cherchant à améliorer notre niveau d'interprétation par l'utilisation systématique de la Microscopie Electronique à Balayage. Nous avons donc fait varier certains paramètres des mélanges qui pouvaient avoir des conséquences directes sur la teneur initiale en alcalins et sur leur lessivage (type de liant, rapport E/C, conditions de conservation (température, renouvellement d'eau) et préendommagement des éprouvettes).

Dans tous les cas, les résultats vont dans le sens d'une accélération du déclenchement de la DEF lorsque le lessivage des alcalins est favorisé. De plus, les observations que l'on a réalisées au MEB en utilisant notamment la technique de la simple réplique pour étudier l'évolution de la microfissuration dans les mélanges atteints de DEF, nous ont permis de prendre position et de discuter de l'évolution des mécanismes liés à cette pathologie. Ainsi, il apparaît que la fissuration n'est pas un élément préalable à la réaction et que l'interface pâte de ciment-granulat reste la zone privilégiée des premières observations d'ettringite comprimée liée aux premiers signes d'expansion. Cependant, les origines de la précipitation de l'ettringite différée ne sont toujours pas maîtrisées.

Suite à ces premiers résultats « macro-micro », nous avons décidé de lancer des essais plus approfondis afin de mieux comprendre les phénomènes. Tout d'abord, nous nous sommes intéressés au lessivage des alcalins en suivant l'évolution ionique des solutions de conservation d'éprouvettes de mortier atteintes de DEF. Malgré nos efforts et bien qu'il semble qu'il y ait un lien direct entre le lessivage des alcalins et l'apparition des expansions, nous n'avons pas réussi, grâce à ces essais, à expliquer le déclenchement de la DEF par la lixiviation des alcalins.

Ensuite, nous avons étudié les évolutions minéralogiques de pâtes de ciment au cours de traitements thermiques pour essayer de comprendre pourquoi certains ciments étaient susceptibles à la DEF et d'autres non. Les résultats obtenus avec des traitements thermiques à 80°C n'ont pas mis en évidence de différences minéralogiques significatives entre ciments « réactifs » et ciments « non réactifs ». Par contre, nous avons confirmé que l'ajout de sulfates alcalins dans les ciments entraîne des modifications minéralogiques importantes et, notamment, empêche la formation normale d'ettringite primaire pour des mélanges traités seulement à 60°C.

Enfin, les études faites sur éprouvettes mixtes avec des granulats siliceux et calcaires ont montré que l'interface pâte de ciment-granat (auréole de transition) était affectée seulement par le traitement thermique au contact du granulat siliceux. Ce résultat, non original en soi, pourrait peut être expliquer la présence de DEF uniquement dans le cas d'utilisation de ce type de granulat dans les bétons.

Enfin, nous avons consacré la dernière partie de notre thèse à tester des solutions soit pour accélérer l'apparition de la DEF, soit pour la ralentir voire la stopper.

L'accélération de l'apparition de la DEF, dans le but de développer un essai pour évaluer rapidement les risques de formation de DEF d'une formule de béton, a été réalisée en appliquant un champ électrique à l'éprouvette de manière à accélérer le départ des alcalins. Les résultats obtenus sont prometteurs et mériteront d'être poursuivis.

Les essais exploratoires menés dans l'objectif de guérir les bétons atteints de DEF ont été réalisés en immersion dans des solutions alcalines et ils ont montré que les expansions pouvaient être stoppées et même, dans certains cas, qu'elles pouvaient diminuer.

Perspectives

Les perspectives à ce travail sont nombreuses tant d'un point de vue fondamental que plus appliqué.

D'un point de vue fondamental, il reste encore beaucoup de travail à accomplir avant d'être capable d'expliquer pourquoi, dans certains mélanges et à un moment donné, l'ettringite différée va se former.

En effet, même si nous avons montré durant cette thèse que le départ des alcalins jouait un rôle important sur cette formation, d'autres éléments doivent être pris en compte dans les équilibres chimiques pour expliquer le déclenchement de cette pathologie. Des nouvelles expérimentations devront être faites dans ce sens mais nous croyons fortement à l'apport nécessaire et bénéfique de la modélisation des équilibres chimiques locaux et de leur évolution au cours du temps.

En effet, cette modélisation permettrait d'améliorer la compréhension des phénomènes mais elle pourrait aussi être utilisée comme outil de prédiction et de prévision.

Ainsi, la modélisation de l'évolution temporelle des équilibres chimiques locaux à l'origine de la précipitation d'ettringite secondaire pourrait servir à simuler le comportement des structures sur des durées très longues. Cela résoudrait, en partie, les incertitudes actuelles sur les délais d'apparition des dégradations causées par cette pathologie.

De plus, la maîtrise et la modélisation des équilibres chimiques locaux pourraient, sans doute, apporter certaines réponses à nos questions comme, par exemple, sur le fait que pour certains ciments traités thermiquement la DEF ne se développe pas alors qu'il n'y pas eu formation d'ettringite primaire.

D'un point de vue très concret, nous regrettons à l'issue de ce travail de n'avoir pas pu comparer nos observations faites en laboratoire à des cas réels d'ouvrage en service atteints de DEF. Une des perspectives les plus importantes de ce travail serait effectivement de revenir à l'étude de cas réels afin de vérifier que les essais en laboratoire ne soient pas source d'artefacts comme le craignait Diamond.

A l'heure actuelle, les ouvrages en France atteints de DEF sont relativement rares et, dans de nombreux cas, de la RAG est aussi présente ce qui rend le cas d'étude plus complexe. Nous espérons, dans un futur proche, avoir la chance de travailler sur des cas réels avérés de DEF.

Enfin, les essais exploratoires menés durant cette thèse sur la mise au point d'essais accélérés ou sur des traitements curatifs offrent des perspectives à long terme aussi bien pour des essais de laboratoire que pour des traitements industriels applicables aux structures endommagées. Cependant, le travail amont de recherche est encore important et des essais en laboratoire devront être réalisés afin de vérifier la faisabilité et l'efficacité de ces traitements.

Au final, et même si les résultats obtenus n'ont pas été (toujours) à la hauteur de nos espérances, nous pensons que, grâce à ces trois années de thèse, nous avons non seulement contribué à une meilleure connaissance de la DEF mais aussi ouvert des perspectives intéressantes en terme d'essai accéléré de caractérisation mais aussi de traitement des ouvrages atteints de cette pathologie.

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.

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

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*. DOI 10.1617/s11527-006-9163-3.

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

COLLEPARDI M. (1999) Damage by Delayed Ettringite Formation, *Concrete International*, p. 69-74.

COLLEPARDI M. (2003) A state of the art review on delayed ettringite attack on concrete, *Cement and Concrete Composites*, vol. 25, p. 401-405.

CSA A23.4. (2000) *Precast Concrete – Materials and Construction / Code for Architectural and Structural Precast Concrete Products*, CSA International

DAY R.L. (1992) The Effect of Secondary Ettringite Formation on the Durability of Concrete: A Literature Analysis, Portland Cement Association, 115p.

DIAMOND S. (1996) Delayed Ettringite Formation - Processes and Problems. *Cement and Concrete Composites*, Vol. 18, n° 3, p 205-215.

DIAMOND S. (2000) The relevance of laboratory studies on delayed ettringite formation to DEF in field concretes. *Cement and Concrete Research*, Vol. 30, p. 1987-1991.

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*, Vol. 28, n° 3, p. 375-363.

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*, n° 227 (Ref. 4323), pp 71-

84.

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 OA 40, 227 p.

DUGGAN C. R., SCOTT J. F. (1986) Potentiel new test for alkali aggregate reactivity. Proc. of the 7th. Conf. on alkali-aggregate reactions, Ottawa, Canada, Nojes.

ESCADEILLAS G., AUBERT J-E., MAXIMILIANO S., WILLIAM P. (2007) Some factors affecting delayed ettringite formation in heat-cured mortars. Cement and Concrete Research, Vol. 37, p. 1445-1452.

FAJARDO SAN MIGUEL G. (2003) Technique d'extraction électrochimique des chlorures : contribution à la connaissance de son domaine d'efficacité. Thèse de doctorat, Université Paul Sabatier de TOULOUSE.

FAMY C. (1999) Expansion of Heat-Cured Mortars. Thesis Department of Materials. London, Royal School of Mines, Imperial College of Sciences, Technology and Medicine, 256p.

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, Vol. 31, n° 5, p. 795-803.

FAMY C., TAYLOR H.F.W. (2001) Ettringite in hydration of Portland cement concrete and its occurrence in mature concretes. ACI Materials Journal, Vol. 98, p. 350-356.

FARRAN J. (1956) Contribution minéralogique à l'étude de l'adhérence entre les constituants hydratés des ciments et les matériaux enrobés. Thèse de doctorat, Université Paul Sabatier de Toulouse.

FARRAN, JAVELAS, MASO, PERRIN (1972) Etude de l'auréole de transition existant entre les granulats d'un mortier et la masse de la pâte de ciment hydraté. Colloque RILEM INSA TOULOUSE.

FU Y. (1996) Delayed Ettringite Formation in Portland Cement Products. Thesis Civil Engineering, Ottawa, 199p.

FU Y., DING J., BEAUDOIN, J.J. (1997) Expansion of portland cement mortar due to internal sulfate attack. Cement and Concrete Research, Vol. 27, n°9, p. 1299-1306.

FU Y., XIE P., GU P., BEAUDOIN J.J. (1994) Significance of Pre-Existing Cracks on Nucleation of Secondary Ettringite in Steam Cured Cement Paste, Cement and Concrete Research, Vol. 24, n° 6, p. 1015-1024.

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

Systems, ACI Materials Journal, Vol. 93, n° 4, p. 327-333.

GCRC (septembre 1989) German Committee for Reinforced Concrete, Recommendation on the Heat Treatment of Concrete, Deutscher Ausschuss für Stahlbeton, Deutsches Institut für Normung e.b. Bindehalle 216/218, D-1000 Berlin 15, p.13.

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

GILLOT J. E., GRABOWSKI E. (1990) Mechanism of expansion in rapid test method for alkali aggregate reaction, final progress report, Dept. of Civil Engineering, University of Calgary, Calgary, Canada.

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

GRATTAN-BELLEW P. E., BEAUDOIN J. J., VALLEE V. G. (1998) Effect of aggregate particule size and composition on expansion of mortar bars due to delayed ettringite formation. Cement and Concrete Research, Vol. 28, n°8, p. 1147-1156.

HEINZ D., KALDE M., LUDWIG U., RUEDIGER I. (1999) Present State of Investigation on Damaging Late Ettringite Formation (DLEF) in Mortars and Concretes, in Ettringite the Sometimes Host of Destruction, ACI International, SP 177-1, p. 1-14.

HEINZ D., LUDWIG U. (1987) Mechanism of Secondary ettringite Formation in Mortars and concretes subjected to heat treatment. Concrete Durability, Katherine and Bryant Mather, A.768b, ACI International, SP-100, Detroit.

HIME W. G. & MARUSIN S. (1999) Delayed Ettringite Formation : Many Questions and Some Answers. In : Ettringite The sometimes host of destruction, Farmington Hills, Mich. Bernard Erlin.SP-177, p. 199-206.

JOHANSEN V., THAULOW N. (1999) Heat Curing and Late Formation of Ettringite, Ettringite the Sometimes Host of Destruction, ACI International, SP 177-1, p. 47-64.

JONES M.R., DHIR R.K., GILL J.P. (1995) Concrete surface treatment: effect of exposure temperature on chloride diffusion resistance. Cement and Concrete Research, Vol. 25, n°1, p. 197-208.

KELHAM S. (1996) The Effect of Cement Composition and Fineness on Expansion Associated with Delayed Ettringite, Cement and Concrete Composites, vol. 18, p. 171-179.

KELHAM S. (1999) The influence of cement composition on the volume stability of mortars, volume SP 177, chapter Ettringite – The sometimes host of destruction, p. 27-45. American Concrete Institute International, Farmington Hills, MI, USA, B. Erlin edition.

LARIVE C. (1997) Apports combinés de l'expérimentation et de la modélisation à la compréhension de l'alcali-réaction et de ses effets mécaniques. Thèse Structures et Matériaux, Ecole Nationale des Ponts et Chaussées, Paris, 327 p.

LAWRENCE C.D. (1999) Long-Term Expansion of Mortars and Concretes, Ettringite the Sometimes Host of Destruction, ACI International, SP 177-8, p. 105-123.

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

LEWIS M. (1996) Heat curing and delayed ettringite formation in concretes, Thèse de doctorat, Imperial College of Science, Technology and Medicine, University of London.

LI, G., LE BESCOP, P., MORANVILLE, M. (1996) Expansion Mechanism Associated with the Secondary Formation of the U Phase in Cement-Based Systems Containing High Amounts of Na_2SO_4 , Cement and Concrete Research, vol. 26, n° 2, p. 195-201.

LUCAS J.P. (1985) Etude par une méthode d'usure par abrasion, de l'auréole de transition formée dans un béton de ciment portland. Thèse de doctorat, Université Paul Sabatier de Toulouse.

MARCOTTE T.D., HANSSON C.M., HOPE B.B. (1999) The effect of the electrochemical chloride extraction treatment on steel-reinforced mortar Part II: Microstructural characterization. Cement and Concrete Research, vol. 29, n° 10, p. 1561-1568.

MATHER, B. (2000) Sulphate Attack on Hydraulic-Cement Concrete, Fifth International Conference on Durability of Concrete, Barcelona, Spain, p. 13-23.

MEHTA P.K. (1983) Mechanism of sulphate attack on Portland cement concrete another look, Cement and Concrete Research, Vol. 13, p. 401- 406.

MEHTA, P.K. (1973) Mechanism of Expansion Associated with Ettringite Formation, Cement and Concrete Research, Vol. 3, p. 1-6.

MEHTA, P.K., KLEIN, A. (1966) Investigations on the Hydration Products in the System $4\text{CaO} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SO}_3 - \text{CaSO}_4 - \text{CaO} - \text{H}_2\text{O}$, Symposium on Structure of Portland Cement Paste and Concrete, HRB Special Report 90, Highway Research Board, Washington, D.C., p. 328–352.

MORANVILLE M. (1995) Implications of Curing Temperatures for Durability of Cement-Based Systems, Curing Temperatures and Durability, Materials Research Society, Seminar on Mechanism of Chemical Degradation of Cement – Based Systems, p. 1-8.

NF EN 13230-1: Applications ferroviaires – Voie – Traverses et supports en béton – Partie 1 : Prescriptions générales.

NF EN 13369 : Règles communes pour les produits préfabriqués en béton.

NF EN 13670-1: Exécution des ouvrages en béton – Partie 1 : tronc commun et document d'application nationale.

NF EN 196-9: Méthodes d'essai des ciments – Partie 9 : Chaleur d'hydratation – Méthode semi-adiabatique.

NF EN 197-1/A1: Ciment – Partie 1 : Composition, spécifications et critère de conformité des ciments courants.

NF EN 206-1 (NF P 18-325): Béton – Partie 1 : Spécifications, performances, production et conformité.

NF P 18-303: Eau de gâchage pour béton.

NF P 18-400: Bétons : Moules pour éprouvettes cylindriques et prismatiques, 1981.

NF P 18-421: Bétons : Mise en place par microtable vibrante, 1981.

NF P 18-422: Bétons : Mise en place par aiguille vibrante, 1981.

NF P 18-590: Essai accéléré de stabilité dimensionnelle sur mortier.

ODLER I., GLASSER M. (1988) Mechanism of Sulfate Expansion in Hydrated Portland Cement, Journal of the American Ceramic Society, Vol. 71, n° 11, p. 1015-1020.

ODLER I., CHEN Y. (1995) Effect of cement composition on the expansion of heat-cured cement pastes. Cement and Concrete Research, Vol. 25, n° 4, p. 853-862.

OLLIVIER J.P. (1981) Contribution à l'étude de l'hydratation de la pâte de ciment portland au voisinage des granulats. Thèse de doctorat, Université Paul Sabatier de Toulouse.

OLLIVIER J.P. (1985) A non destructive procedure to observe the microcracks of concrete by scanning electron microscopy. Cement and Concrete Research, Vol. 15, p. 1055-1060.

ORELLAN HERRERA J.C. (2002) Efficacité et effets secondaires des techniques électrochimiques de maintenance des structures en béton armé. Thèse de doctorat, Université Paul Sabatier de TOULOUSE.

OUYANG C., NANNI A., CHANG W.F. (1988). Internal and external sources of sulfate ions in portland cement mortar : two types of chemical attack. Cement and Concrete Research, Vol. 18, n°5, p. 699-709.

PAGE C.L., SHORT N.R., EL TARRAS A. (1981) Diffusion of chloride ion in hardened cement pastes. Cement and Concrete Research, Vol. 11, p. 395-406.

- 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.** (2004) Is microcracking really a precursor to delayed ettringite formation and consequent expansion? ACI Materials Journal, Vol. 101, n° 6, p. 442-447.
- PEYCELON H., BLANC C., MAZOIN C.** (2006) Long term behaviour of concrete: influence of temperature and cement binders on the degradation (decalcification/hydrolysis) in saturated conditions. REGC, Vol. 10, n°9, p. 1107-1125.
- PLANEL D.** (2002) Les effets couplés de la précipitation d'espèces secondaires sur le comportement mécanique et la dégradation chimique des Bétons. Thèse de doctorat, Université de Marne La Vallée U.F.R de Sciences et Technologies.
- RAMLOCHAN T., ZACARIAS P., THOMAS M.D.A. HOOTON R.D.** (2003) The effect of pozzolans and slag on the expansion of mortars cured at elevated temperature: Part I: Expansive behaviour. Cement and Concrete Research, Vol. 33, n°6, p. 807-814.
- 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.
- SAHU S., THAULOW N.** (2004) Delayed ettringite formation in Swedish concrete railroad ties. Cement and Concrete Research, Vol. 34, n°9, p. 1675-1681.
- SANTHANAM M., COHEN M.D., OLEK J.** (2002) Modeling the Effect of Solution Temperature and Concentration During Sulfate Attack on Cement Mortars. Cement and Concrete Research, vol. 32, p. 585-592.
- SHEETZ B-E., ROY D-M., TIKALSKY P-J., CAVALLINE T.** (2003) Delayed ettringite formation and the influence of cement characteristics. Proceedings of the 11th International Congress on the Chemistry of Cement, Durban, South Africa, 2003.
- SCHERER G.-W.** (2004) Stress from crystallisation of salt. Cement and Concrete Research, Vol. 34, p. 1613-1624.
- SCRIVENER K. L.** (2004) Backscattered electron imaging of cementitious microstructures: understanding and quantification, Cement and Concrete Composites, Vol. 26, n° 8, p. 935-945.
- SCRIVENER K.L., LEWIS M.C.** (1999) Effect of Heat Curing on Expansion of Mortars and Composition of Calcium Silicate Hydrate Gel, Ettringite the Sometimes Host of Destruction, ACI International, SP 177-1, p. 93-104.

SCRIVENER, K.L., LEWIS, M.C. (1999) Effect of Heat Curing on Expansion of Mortars and Composition of Calcium Silicate Hydrate Gel, Ettringite the Sometimes Host of Destruction, ACI International, SP 177-1, p. 93-104.

SCRIVENER, K.L., TAYLOR H.F.W. (1993) Delayed ettringite formation: a microstructural and microanalytical study. *Advance. Cement. Research*, Vol. 5, n°20, p. 139-146.

SHAYAN A., QUICK W.G., LANCUCKI C.J. (1993) Morphological, Mineralogical and Chemical Features of Steam-Cured Concretes Containing Densified Silica Fume and Various Alkali Levels, *Advances in Cement Research*, vol. 5. N° 20. p. 151-162.

SKALNY J. (2002) Internal sulfate attack - points of agreement and disagreement. Workshop on Internal Sulfate Attack and Delayed Ettringite Formation, RILEM proceedings PRO 35

STARK J., BOLLMANN K. (1992) Investigation into delayed ettringite formation in concrete. Proc. of the 9th International Congress on the Chemistry of Cement, New Delhi, India, Vol 5, pp. 348-354.

STARK J., BOLLMANN K.L. (1992) Investigation into Delayed Ettringite Formation in Concrete, Proceedings of the 9th International Congress on the Chemistry of Cement, New Delhi, Inde, Vol. V, p. 348-354.

TASONG W.-A., LYNSDALE C.-J., CRIPPS J.C. (1999) Aggregate cement paste interface Part I. Influence of aggregate geochemistry. *Cement and Concrete Research*, Vol. 29, n°7, p. 1019-1025.

TAYLOR H.F.W. (1993) Sulfate Reactions in Concrete – Microstructural and Chemical Aspects, *Cement Technology*, Vol. 40, p. 61-78.

TAYLOR H.F.W. (1997) *Cement Chemistry*, 2e édition, Thomas Telford Publishing, London (UK), p 459.

TAYLOR H.F.W., FAMY C., SCRIVENER K.L. (2001) Delayed ettringite formation in heat-cured Portland cement mortars. *Cement and Concrete Research*, Vol. 31, p. 683-693.

YANG R., LAWRENCE C. D., LYNSDALE C.J., SHARP J.H. (1999) Delayed ettringite formation in heat-cured Portland cement mortars. *Cement and Concrete Research*, Vol. 29, n°1, p. 17-25.

YANG R., LAWRENCE C.D., SHARP J.H. (1996) Delayed ettringite formation in 4-year old cement pastes. *Cement and Concrete Research*, Vol. 26, n°11, p. 1649-1659.

ZHANG L. (2004) Le rôle des alcalins dans les matériaux cimentaires et leur influence sur la DEF. Mémoire bibliographique DEA, Université Paul- Sabatier – Toulouse.

ZHANG Z. (1999) Delayed ettringite formation in heat cured cementitious systems, PhD thesis, Purdue University.

ZHANG Z., OLEK J., DIAMOND S. (2002) Studies on delayed ettringite formation in early-age, heat cured mortars I. Expansion measurements, changes in dynamic modulus of elasticity, and weight gains. *Cement and Concrete Research*, Vol. 32, n°11, p. 1729-1736.

ZHANG Z., OLEK J., DIAMOND S. (2002) Studies on delayed ettringite formation in heat-cured mortars II. Characteristics of cement that may be susceptible to DEF. *Cement and Concrete Research*, Vol. 32, n°11, p. 1737-1742.

Liste des figures

Liste des figures

CHAPITRE I : Revue des connaissances Problématique

<i>Figure I- 1 : Variations dimensionnelles moyennes mesurées au cours de la campagne n°1 « GranDuBé » sur le béton A, échauffement à 80°C pendant 10 heures.....</i>	<i>14</i>
<i>Figure I- 2 : 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].....</i>	<i>16</i>
<i>Figure I- 3: Influence de la teneur en alcalins sur l'expansion de mortiers 16 x 16 x 160 mm, SO₃= 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]</i>	<i>24</i>
<i>Figure I- 4: Schéma général du mécanisme de la dégradation proposé par Brunetaud [BRUNETAUD, 2005] .</i>	<i>33</i>

CHAPITRE II : Matériaux – Procédures

<i>Figure II- 1 : Cycle de température théorique et réel imposé aux mortiers au cours de leur traitement thermique en étuve.</i>	<i>47</i>
<i>Figure II- 2 : Présentation schématique des éprouvettes de mortier (dimensions en mm).</i>	<i>49</i>
<i>Figure II- 3 : Présentation schématique des éprouvettes de béton cylindrique.</i>	<i>50</i>
<i>Figure II- 4 : Schéma d'une cellule type d'extraction des alcalins pour mortier (4 x 4 x 16cm).....</i>	<i>51</i>
<i>Figure II- 5 : Schéma d'une cellule type d'extraction des alcalins pour béton (11 x 22 cm).</i>	<i>52</i>
<i>Figure II- 6 : Représentation schématique d'une éprouvette 11x22 cm équipée de 3 paires de plots de mesures collés suivant trois génératrices orientées à 120°.....</i>	<i>55</i>
<i>Figure II- 7 : Image BSE d'une surface polie de béton en mode low vacuum (a), high vacuum (b) et image de la réplique avant préparation et observation au MEB (c) (1200 jours).....</i>	<i>59</i>
<i>Figure II- 8 : Validation de la technique de la réplique.</i>	<i>60</i>
<i>Figure II- 9 : Cycles thermiques utilisés pour les pâtes de ciment.</i>	<i>62</i>
<i>Figure II- 10 : Principe d'étude des éprouvettes mixtes.</i>	<i>63</i>
<i>Figure II- 11 : Présentation schématique de la méthode expérimentale.....</i>	<i>64</i>

CHAPITRE III :

<i>Figure III- 1: Expansion des mortiers fabriqués avec les ciments A, B, C, BS et CS (E/C = 0,50, conservation à 20°C sans renouvellement d'eau)</i>	<i>71</i>
<i>Figure III- 2: Agrandissement en expansion de la figure III-1</i>	<i>71</i>
<i>Figure III- 3: Variations de masses des mortiers fabriqués avec les ciments A, B, C, BS et CS (E/C = 0,50, conservation à 20°C sans renouvellement d'eau).....</i>	<i>73</i>

Figure III- 4: Images BSE de la surface polie des mortiers confectionnés avec les ciments A, BS et CS présentant un gonflement significatif (High-Vacuum - 635 jours - x 330).....	75
Figure III- 5: Expansion des mortiers fabriqués avec le ciment BS pour plusieurs rapports E/C (conservation à 20°C sans renouvellement d'eau, chaque essai est doublé).....	77
Figure III- 6 : Expansion des mortiers fabriqués avec le ciment CS pour plusieurs rapports E/C (conservation à 20°C sans renouvellement d'eau)	78
Figure III- 7 : Expansion des mortiers fabriqués avec le ciment A pour plusieurs rapports E/C (conservation à 20°C sans renouvellement d'eau, chaque essai est doublé).....	79
Figure III- 8: Courbes d'expansion des éprouvettes avec cycle H-S (mBS50-20Pré) et sans cycle H-S (mBS50-20SRE)	82
Figure III- 9: Répliques à différentes échéances sur une face polie d'une éprouvette de mortier avec cycle H-S, a/ Etat initial, b/ Etat au bout de 5 cycles H-S, c/ Etat au bout de 10 cycles H-S.....	83
Figure III- 10 : Expansion des mortiers fabriqués avec le ciment BS et conservés dans de l'eau à 20°C, 40°C et 60°C (rapport E/C= 0,55, sans renouvellement d'eau, chaque essai est doublé).....	85
Figure III- 11: Expansion des mortiers fabriqués avec le ciment A et conservés dans de l'eau à 20°C et 40°C (rapport E/C= 0,60, sans renouvellement d'eau, chaque essai est doublé).....	86
Figure III- 12 : Expansion des mortiers fabriqués avec le ciment BS, conservés dans de l'eau renouvelée (SRE) ou non renouvelée (ARE) (rapport E/C= 0,55, conservation à 20°C).....	87
Figure III- 13: Expansion des bétons et des mortiers fabriqués avec le ciment A (conservation à 20°C sans renouvellement d'eau).....	91
Figure III- 14 : Courbe de gonflement du mortier « mBS50-20SRE ».....	94
Figure III- 15 a, b et d : Image BSE de la surface du mortier « mBS50-20SRE » (High-Vacuum) : DEF à l'interface pâte/granulat (a, b), et dans les fissures traversant la pâte (d). c et e : Images SEI des répliques effectuées respectivement sur les mortiers b et d avant observation.....	96
Figure III- 16 : Courbes d'expansion des bétons étuvés (bGranduBé A-20SRE).....	97
Figure III- 17 a, b et c : Image BSE de la surface polie du béton étuvé « bGranduBé A-20SRE » (High-Vacuum): DEF à l'interface pâte/granulat (a, b), et dans les fissures traversant la pâte (c).....	98

CHAPITRE IV :

Figure IV- 1 : Expansion des mortiers fabriqués avec les ciments B, BS, et BN, ayant un rapport E/C= 0,50, conservés dans l'eau déminéralisée renouvelée à 20°C et 40 °C (ARED)	108
Figure IV- 2 : Image BSE de la surface polie du mortier « mB50-20ARED » : DEF à l'interface pâte/granulat et dans les fissures traversant la pâte (High Vacuum - 1461 jours - x400)	110
Figure IV- 3 : Image BSE de la surface polie du mortier « mBN50-20ARED » : DEF à l'interface pâte/granulat et dans les fissures traversant la pâte (High Vacuum - 1461 jours - x330)	110
Figure IV- 4 : Expansion des mortiers fabriqués avec les ciments BS ayant un rapport E/C= 0,50, conservés dans l'eau déminéralisée renouvelée à 20°C (ARED) et dans de l'eau non déminéralisée et non renouvelée à 20°C (SRE).....	111

Figure IV- 5 : Expansion des mortiers fabriqués avec les ciments B ayant un rapport E/C= 0,50, conservés dans l'eau déminéralisée renouvelée à 20°C (ARED) et dans de l'eau non déminéralisée et non renouvelée à 20°C (SRE).....	112
Figure IV- 6 : Evolution des concentrations en ions sulfates dans l'eau de conservation (en mmol / kgms)	117
Figure IV- 7 : Evolution du pH dans l'eau de conservation	118
Figure IV- 8 : Evolution des concentrations cumulées en ions OH ⁻ dans l'eau de conservation (en mmol / kgms)	120
Figure IV- 9 : Evolution des concentrations en ions Ca ²⁺ lessivés dans l'eau de conservation (en mmol / kgms)	121
Figure IV- 10 : Evolution des concentrations en ions Ca ²⁺ cumulés, lessivés dans l'eau de conservation (en mmol / kgms).....	122
Figure IV- 11 : Evolution de l'électroneutralité dans l'eau de conservation	123
Figure IV- 12 : Evolution de la conductivité mesurée de l'eau de conservation (en mS/cm)	125
Figure IV- 13 : Evolution de la conductivité calculée de l'eau de conservation (en mS/cm)	126
Figure IV- 14 : Evolution des concentrations en ions K ⁺ lessivés dans l'eau de conservation (en mmol / kgms)	128
Figure IV- 15 : Evolution des concentrations cumulées en ions K ⁺ lessivés dans l'eau de conservation (en mmol / kgms).....	129
Figure IV- 16 : Evolution des concentrations en ions Na ⁺ lessivés dans l'eau de conservation (en mmol / kgms)	130
Figure IV- 17 : Concentrations cumulées en ions Na ⁺ lessivés dans l'eau de conservation (en mmol / kgms)..	131
Figure IV- 18 : Evolution de la quantité de sodium restant dans les mortiers (en mmol / kgms)	133
Figure IV- 19 : Diffractogrammes de rayons X de la pâte de ciment A, pour un traitement thermique à 80°C. 137	
Figure IV- 20 : Diffractogrammes de rayons X de la pâte de ciment B, pour un traitement thermique à 80°C. 138	
Figure IV- 21 : Diffractogrammes de rayons X de la pâte de ciment C, pour un traitement thermique à 80°C. 139	
Figure IV- 22 : Diffractogrammes de rayons X de la pâte de ciment A, pour un traitement thermique à 60°C. 142	
Figure IV- 23 : Diffractogrammes de rayons X de la pâte de ciment B, pour un traitement thermique à 60°C. 143	
Figure IV- 24 : Diffractogrammes de rayons X de la pâte de ciment C, pour un traitement thermique à 60°C. 144	
Figure IV- 25 : Diffractogrammes de rayons X de la pâte de ciment C, pour un traitement thermique à 20°C. 145	
Figure IV- 26 : Diffractogramme des rayons X de la pâte de ciment BS, pour un traitement thermique à 80°C 147	
Figure IV- 27 : Diffractogrammes de rayons X de la pâte de ciment BS, pour un traitement thermique à 60°C 148	
Figure IV- 28 : Expansion des mortiers ayant un rapport E/C= 0,50, fabriqués avec le ciment BS, traités thermiquement à 60°C et 80°C, conservés dans l'eau à 20°C non renouvelée (SRE).....	150
Figure IV- 29 : D.R.X des pâtes de ciment A au contact avec un granulat siliceux (S) ou calcaire (C) avec (pA-S-T et pA-C-T) ou sans traitement thermique (pA-S-ST et pA-C-ST)	152
Figure IV- 30 : Eprouvette mixte de la pâte de ciment A en contact avec un granulat siliceux (à gauche des photos « bord en contact avec le granulat » ; x 100 ; 500 µm)	153
Figure IV- 31 : Eprouvette mixte de la pâte de ciment A en contact avec un granulat calcaire.....	154
Figure IV- 32 : Variations de concentration des éléments sur 2000 µm de profondeur pour les pâtes de ciment en contact avec des granulats siliceux ou calcaires, traitées thermiquement ou non.....	156

CHAPITRE V :

<i>Figure V- 1 : Expansion des mortiers fabriqués avec le ciment BS (E/C = 0,5) conservés dans de l'eau à 20°C, avec ou sans migration.....</i>	<i>164</i>
<i>Figure V- 2 : Expansion des mortiers fabriqués avec le ciment A (E/C = 0,5) conservés dans de l'eau à 20°C, avec ou sans migration.....</i>	<i>165</i>
<i>Figure V- 3 : Expansion des mortiers fabriqués avec le ciment A (E/C = 0,6) conservés dans de l'eau à 20°C, avec ou sans migration.....</i>	<i>165</i>
<i>Figure V- 4 : Expansion des mortiers fabriqués avec le ciment C (E/C = 0,5) conservés dans de l'eau à 20°C, avec ou sans migration.....</i>	<i>166</i>
<i>Figure V- 5 : Evolution du taux de lessivage en ions sodium (Na^+) durant l'essai de migration.....</i>	<i>168</i>
<i>Figure V- 6 : Evolution du taux de lessivage en ions potassium (K^+) durant l'essai de migration.....</i>	<i>169</i>
<i>Figure V- 7 : Expansion des bétons fabriqués avec le ciment A, conservés dans de l'eau à 20°C, avec ou sans migration.....</i>	<i>170</i>
<i>Figure V- 8 : Expansion des mortiers fabriqués avec le ciment BS, conservés dans de l'eau à 20°C ou immergés dans une solution de NaOH à 1 mol/l aux échéances de 78 et 216 jours.....</i>	<i>175</i>
<i>Figure V- 9 : Début des courbes d'expansions de la Figure V- 8.....</i>	<i>175</i>
<i>Figure V- 10 : Expansion des mortiers fabriqués avec le ciment BS, conservés dans de l'eau à 20°C ou immergés dans une solution de Na_2CO_3 à 1mol/l au bout de 78 jours.....</i>	<i>177</i>
<i>Figure V- 11 : Expansion des bétons GranDuBé fabriqués avec le ciment A, conservés dans de l'eau à 20°C ou immergés dans une solution de NaOH à 1mol/L au bout de 820 jours.....</i>	<i>178</i>
<i>Figure V- 12 : Expansion des bétons GranDuBé fabriqués avec le ciment A, conservés dans de l'eau à 20°C ou immergés dans une solution de Na_2CO_3 à 1mol/l au bout de 820 jours.....</i>	<i>179</i>
<i>Figure V- 13 : Expansion des mortiers fabriqués avec le ciment BS, conservés dans de l'eau à 20°C ou isolés dans du papier aluminium (endogène) aux échéances de 78 et 216 jours.....</i>	<i>182</i>

Liste des tableaux

Liste des tableaux

CHAPITRE I : Revue des connaissances Problématique

Tableau I- 1: Recommandations pour la réalisation des traitements thermiques [DIVET, 2000 ; PAVOINE, 2003].....	21
Tableau I- 2: Classes d'exposition de la partie d'ouvrage vis-à-vis de la DEF d'après [LCPC, 2007].	22

CHAPITRE II : Matériaux – Procédures

Tableau II- 1 : Analyse chimique élémentaire des ciments A, B et C (% massique).....	43
Tableau II- 2 : Composition minéralogique des ciments A, B et C, déterminée par les formules de Bogue (%g/g massique), et surface spécifique Blaine (cm ² /g).....	44
Tableau II- 3 : Composition et références des mortiers.....	45
Tableau II- 4 : Composition des bétons utilisés dans cette étude.	45

CHAPITRE III :

Tableau III- 1 : Influence de la température sur le coefficient de diffusion effectif des chlorures [PAGE et al., 1981].....	89
--	----

CHAPITRE IV :

Tableau IV- 1 : Composition des ciments B, BS et BN (% massique).....	107
Tableau IV- 2: Distances réticulaires des raies des minéraux suivis au cours du traitement thermique des pâtes de ciment.....	136
Tableau IV- 3 : Synthèse des observations faites sur les pâtes de ciment A, B et C traitées à 80°C.....	140
Tableau IV- 4 : Synthèse des observations faites sur les pâtes de ciment A, B et C traitées à 60°C.....	145
Tableau IV- 5 : Synthèse des observations faites sur les pâtes de ciment B et BS traitées à 60°C et à 80°C.....	149
Tableau IV- 6 : Bilan de l'évolution des éléments dans la pâte (en s'éloignant du granulat).....	156

ABSTRACT

AUTHOR : M. Nordine LEKLOU

TITLE : CONTRIBUTION TO THE KNOWLEDGE OF INTERNAL SULFATE REACTION

DIRECTORS OF THESIS : M. Gilles ESCADEILLAS, Professeur des Universités,
Université Paul Sabatier

M. Jean-Emmanuel AUBERT, Maître de Conférences,
Université Paul Sabatier

The delayed formation of ettringite (DEF) is a chemical reaction that can cause the deterioration of concrete. The swelling mechanism of this reaction is complex and involves many parameters (temperature, composition of concrete, humidity ...). However, despite the studies on the subject over the past decade, many questions remain unanswered. The aim of our research is to provide as much as possible new elements to a better understanding of the internal sulfate attack and thus meet three objectives are "Understanding", "Prevention" and "Healing". For that, we developed a series of tests to enable us to achieve a specific experimental approach to meet these objectives.

To meet the goal "Understanding", a Macro-Micro study of DEF was done. The results have been exploited macroscopically (by measuring changes in length) and microscopic (SEM observations on direct samples or replicas). The effect of different parameters on the development of this pathology has been studied. The results showed that the levels of alkalis and C_3A are of great importance for the development of DEF while the E/C ratio and the pre-microcracking of the materials are important for the kinetics of DEF. It also appears that a high E/C ratio, a temperature of water conservation maintained at 40-50°C and frequently renewed water conservation causes rapid swelling due to DEF. The nature of the material (mortar or concrete) also determines the expansions. The evolution of the main indicators (pH, OH^- , Ca^{2+} , K^+ , Na^+ , conductivity) is well correlated with expansions. The results show that the start of the DEF is not directly related to the mineralogical composition of cement, but rather to physical and chemical environment (temperature cure, alkali content, etc.). The interfacial transition zone to predominantly siliceous aggregates, is a favorable site to start the DEF.

To meet the "Prevention" and "Healing", original tests have been developed to rule soon on a risk of DEF. The principle is based on the acceleration of alkalis leaching by applying a low electrical current. The experiments carried out on mortars show some acceleration, while those on concrete (from E/C lower) are less conclusive. Finally, exploratory tests of stabilizing the DEF, by immersion in alkaline solutions or interruption of exchanges with the outside, have been made. In the first case, the influence of the nature of the solution on the chemical balance is crucial. In the second case, insulating material prevents or stops the DEF.

KEYWORDS: Delayed ettringite formation (DEF); Concrete; Mortar; Pathology; Accelerated testing; Understanding; Preventing; Kinetics; Expansions; Alkaline.

RESUME

AUTEUR : M. Nordine LEKLOU

TITRE : CONTRIBUTION A LA CONNAISSANCE DE LA REACTION SULFATIQUE INTERNE

DIRECTEURS DE THESE : M. Gilles ESCADEILLAS, Professeur des Universités, Université Paul Sabatier

M. Jean-Emmanuel AUBERT, Maître de Conférences, Université Paul Sabatier

La formation différée de l'ettringite (DEF) est une réaction chimique qui peut être à l'origine de la dégradation des bétons. Le mécanisme de gonflement de cette réaction est complexe et fait intervenir de nombreux paramètres (température, composition du béton, humidité...). Cependant, malgré les études menées sur le sujet depuis une dizaine d'années, de nombreuses questions restent encore sans réponse. L'objectif de notre travail de recherche est d'apporter autant que possible des éléments nouveaux permettant une meilleure connaissance de la réaction sulfatique interne et permettant ainsi de répondre à trois objectifs qui sont « Comprendre », « Prévenir » et « Guérir ». Pour cela, nous avons mis en place toute une série d'essais pour nous permettre d'arriver, par une approche expérimentale spécifique, à satisfaire à ces objectifs.

Pour répondre à l'objectif « Comprendre », une étude Macro-Micro de la DEF a été effectuée. Les résultats ont été exploités macroscopiquement (par mesure des variations de longueurs) et microscopiquement (par observation au MEB sur échantillons ou sur répliques). L'effet des différents paramètres sur le développement de cette pathologie a été étudié. Les résultats ont montré que les teneurs en alcalins et C_3A sont d'une grande importance pour le développement de la DEF alors que le rapport E/C et l'état de préfissuration des matériaux sont importants pour la cinétique de la DEF. Il apparaît aussi qu'un fort rapport E/C, une température d'eau de conservation maintenue à 40-50°C et un renouvellement fréquent de l'eau de conservation entraîne une apparition rapide des gonflements dus à la DEF. La nature du matériau (mortier ou béton) détermine aussi les expansions. L'évolution des principaux indicateurs (pH, ions OH^- , Ca^{2+} , K^+ , Na^+ , conductivité) est bien corrélée aux expansions. Les résultats montrent que le déclenchement de la DEF n'est pas directement lié à la composition minéralogique du ciment, mais plutôt aux conditions physiques et chimiques environnantes (température de cure, teneur en alcalins, etc.). L'auréole de transition, prédominante pour les granulats siliceux, constitue un site favorable au démarrage de la DEF.

Afin de répondre aux objectifs « Prévenir » et « Guérir », des essais originaux permettant de statuer plus rapidement sur un risque de DEF ont été mis en place. Le principe est basé sur un lessivage accéléré des alcalins par application d'un courant électrique faible. Les expériences réalisées sur mortiers montrent une accélération certaine alors que celles sur bétons (de rapport E/C plus faible) sont moins probantes. Enfin, des essais exploratoires de stabilisation de la DEF, par immersion dans des solutions alcalines ou par interruption des échanges avec l'extérieur, ont été réalisés. Dans le premier cas, l'influence de la nature de la solution sur les équilibres chimiques est déterminante. Dans le second cas, l'isolement du matériau évite ou arrête la DEF.

Mots clés : Formation d'Ettringite Différée (DEF) ; Béton ; Mortiers ; Pathologie ; Accélérés ; Comprendre ; Prévenir ; Cinétiques ; Expansions ; Alcalins.
