



Loïc Divet

Les réactions sulfatiques internes au béton : contribution à l'étude des mécanismes de la formation différée de l'ettringite

**ÉTUDES ET RECHERCHES
DES LABORATOIRES
DES PONTS ET CHAUSSÉES**

Conformément à la note du 04/07/2014 de la direction générale de l'Ifsttar précisant la politique de diffusion des ouvrages parus dans les collections éditées par l'Institut, la reproduction de cet ouvrage est autorisée selon les termes de la licence CC BY-NC-ND. Cette licence autorise la redistribution non commerciale de copies identiques à l'original. Dans ce cadre, cet ouvrage peut être copié, distribué et communiqué par tous moyens et sous tous formats.



(CC BY-NC-ND 4.0)



Attribution — Vous devez créditer l'Oeuvre et intégrer un lien vers la licence. Vous devez indiquer ces informations par tous les moyens possibles mais vous ne pouvez pas suggérer que l'Ifsttar vous soutient ou soutient la façon dont vous avez utilisé son Oeuvre.



Pas d'Utilisation Commerciale — Vous n'êtes pas autorisé à faire un usage commercial de cette Oeuvre, tout ou partie du matériel la composant.



Pas de modifications — Dans le cas où vous effectuez une adaptation, que vous transformez, ou créez à partir du matériel composant l'Oeuvre originale (par exemple, une traduction, etc.), vous n'êtes pas autorisé à distribuer ou mettre à disposition l'Oeuvre modifiée.

Le patrimoine scientifique de l'Ifsttar

Le libre accès à l'information scientifique est aujourd'hui devenu essentiel pour favoriser la circulation du savoir et pour contribuer à l'innovation et au développement socio-économique. Pour que les résultats des recherches soient plus largement diffusés, lus et utilisés pour de nouveaux travaux, l'Ifsttar a entrepris la numérisation et la mise en ligne de son fonds documentaire. Ainsi, en complément des ouvrages disponibles à la vente, certaines références des collections de l'INRETS et du LCPC sont dès à présent mises à disposition en téléchargement gratuit selon les termes de la licence Creative Commons CC BY-NC-ND.

Le service Politique éditoriale scientifique et technique de l'Ifsttar diffuse différentes collections qui sont le reflet des recherches menées par l'institut.



IFSTTAR

www.ifsttar.fr

Institut Français des Sciences et Techniques des Réseaux,
de l'Aménagement et des Transports
14-20 Boulevard Newton, Cité Descartes, Champs sur Marne
F-77447 Marne la Vallée Cedex 2

Contact : diffusion-publications@ifsttar.fr



**Les réactions sulfatiques
internes au béton :
contribution à l'étude des mécanismes
de la formation différée de l'ettringite**

Loïc Divet

Décembre 2001



**Laboratoire Central des Ponts et Chaussées
58, bd Lefebvre, F 75732 Paris Cedex 15**

Loïc DIVET
ingénieur des Travaux Publics de l'État
Chef de la Section Pathologie des bétons, Protection et Expertises
Service Physico-chimie des matériaux
Laboratoire Central des Ponts et Chaussées

Ce rapport est issu de la thèse de doctorat du Conservatoire
National des Arts et Métiers, discipline Sciences des matériaux soutenue
le 22 mai 2001 par Loïc DIVET devant le jury constitué de :

Paul CHAMPION	Président
Micheline MORANVILLE	Rapporteur
Hélène ZANNI	Rapporteur
Ginette ARLIGUIE	Examineur
José Manuel CATARINO	Examineur
Yves MOUTON	Examineur
Daniel LÉGER	Directeur de thèse

Pour commander cet ouvrage :
Laboratoire central des Ponts et Chaussées
IST - Diffusion des Editions
58, boulevard Lefebvre, F 75732 Paris Cedex 15
Téléphone 01 40 43 50 20 - Télécopie 01 40 43 54 95
ou Serveur Internet LCPC : <http://www.lcpc.fr>

Prix : 21 € HT

Ce document est propriété de l'Administration et ne peut être reproduit, même partiellement,
sans l'autorisation du Directeur général du Laboratoire central des Ponts et Chaussées
(ou de ses représentants autorisés)

© 2001 - LCPC

INTRODUCTION	7
---------------------	----------

CHAPITRE I	11
-------------------	-----------

GENERALITES SUR L'ACTIVITE SULFATIQUE DANS LES BETONS

1. INTRODUCTION	12
2. LES DIFFERENTES SOURCES EXTERNES DE SULFATES	12
2.1 Des origines multiples	12
2.2 Le cas particulier des ouvrages d'assainissement	13
2.3 Le cas particulier des sols schisteux	14
3. MINERALOGIE, MODES DE FORMATION ET D'EXPANSION DE L'ETTRINGITE	14
3.1 Structure et composition de l'ettringite	14
3.2 Nomenclature de l'ettringite	16
3.3 Processus d'attaque de la matrice cimentaire	16
3.4 Mécanismes d'expansion	17
3.4.1 Expansion par adsorption d'eau par l'ettringite colloïdale	17
3.4.2 Expansion par pression de cristallisation de l'ettringite	17
3.4.3 Gonflement produit par le phénomène de la double couche électrique	18

CHAPITRE II	19
--------------------	-----------

LES DIFFERENTES SOURCES INTERNES DE SULFATES

1. RAPPEL SUR LA FORMATION DE L'ETTRINGITE DITE D'HYDRATATION PRECOCE	20
2. L'EAU ET LES ADJUVANTS	21
3. L'OXYDATION DES PYRITES CONTENUES DANS LES GRANULATS DU BETON	21
3.1 Chaîne des réactions lors de l'oxydation de la pyrite	21
3.2 Les différentes morphologies de la pyrite	22
3.3 La nature des granulats et la localisation des pyrites	23
3.4 Le rôle du pH de la solution interstitielle du béton	24
4. LA LIBERATION TARDIVE DES SULFATES DU CLINKER	25
4.1 Généralités	25
4.2 La cinétique de solubilisation de l'anhydrite II	25
4.3 La libération tardive des sulfates présents dans les phases silicatées	26
5. LA DISSOLUTION-REPRECIPITATION DE L'ETTRINGITE D'HYDRATATION PRECOCE	27
6. FORMATION DE THAUMASITE OU D'ETTRINGITE TARDIVE PAR ACTION DES IONS CARBONATES	29
6.1 Formation de thaumasite	29
6.2 Formation d'ettringite tardive par transformation du monosulfoaluminate de calcium hydraté	29
7. FORMATION D'ETTRINGITE TARDIVE ASSOCIEE A L'ALCALI-REACTION	31
8. CONCLUSIONS	33

LA FORMATION DIFFEREE DE L'ETTRINGITE

1. LES BETONS SOUMIS A UN ECHAUFFEMENT PENDANT LEUR PRISE	36
1.1 Les bétons traités thermiquement	36
1.1.1 L'objectif du traitement thermique	36
1.1.2 Les types de traitement thermique	36
1.1.2.1 Le chauffage du béton avant sa mise en place	36
1.1.2.2 L'autoclavage	37
1.1.2.3 Le chauffage du béton après sa mise en place (étuvage)	37
1.1.3 L'effet de la température sur les propriétés du béton	38
1.1.3.1 L'effet de la température sur l'évolution des résistances mécaniques	38
1.1.3.2 L'effet de la température sur l'évolution des contraintes	39
1.2 Les bétons de grande masse	39
2. ETAT DES CONNAISSANCES SUR LES MECANISMES DE LA REACTION	39
2.1 L'instabilité de l'ettringite d'hydratation précoce	40
2.1.1 Stabilité et température	40
2.1.2 Stabilité en solution	41
2.2 Les modifications dans les réactions d'hydratation du couple C_3A -gypse	42
2.2.1 Influence des alcalins sur la cinétique réactionnelle du C_3A	42
2.2.2 Influence de la température sur les réactions impliquant la consommation des ions sulfate	42
2.3 Conclusion	43
3. L'INFLUENCE DES DIFFERENTS FACTEURS SUR LE DEVELOPPEMENT DE LA REACTION	44
3.1 influence d'un traitement thermique inadapté	44
3.2 Le rôle des alcalins sur la décomposition de l'ettringite	45
3.3 L'influence du rapport SO_3/Al_2O_3 du ciment	46
3.4 L'influence spécifique des granulats	47
3.5 L'humidification et les mouvements d'eau	48
3.6 Influence du rapport E/C (eau/ciment)	48
3.7 Conclusions	48

APPLICATION AUX BETONS D'OUVRAGES MASSIFS SYNTHESE DES ETUDES DE PONTS DEGRADEES

1. INTRODUCTION	52
2. DESCRIPTION DES PONTS ET DES DESORDRES APPARENTS	52
2.1 Pont « A »	53
2.2 Pont « B »	55
2.3 Pont « C »	56
2.4 Pont « D »	59
2.5 Pont « E »	60
3. METHODES D'INVESTIGATIONS	61
3.1 Détermination de la masse volumique et de la porosité	62
3.2 Analyses chimiques	62

Sommaire

3.3	Diffraction des rayons X	62
3.4	Analyses thermiques	62
3.5	Microscopie électronique à balayage	63
3.6	Calcul minéralogique	63
4.	RESULTATS ET DISCUSSION	63
4.1	Identification et localisation des produits de dégradation	63
4.2	Composition minéralogique des bétons étudiés	67
4.3	Recherche de l'origine de l'activité sulfatique	70
4.3.1	L'environnement extérieur de l'ouvrage	70
4.3.2	Les composants du béton	71
4.4	Estimation de l'élévation de température des bétons au jeune âge	71
4.4.1	Détermination de la chaleur d'hydratation du ciment	72
4.4.2	Détermination de la capacité thermique du béton	74
4.4.3	Détermination des champs de température pour le chevêtre de la pile 2 du pont « A ».	75
4.5	Recherche des facteurs déterminants de la formation différée de l'ettringite	78
5.	CONCLUSION	81
CHAPITRE V		83

ETUDE DES PHENOMENES D'ADSORPTION DES IONS SULFATE SUR LES C-S-H

1.	INTRODUCTION	84
2.	BASES THEORIQUES DE L'ADSORPTION	84
2.1	Les forces interfaciales	85
2.1.1	Forces d'attraction (Van Der Waals)	85
2.1.2	Forces élémentaires de répulsion	85
2.1.3	Interaction électrostatique (attractive ou répulsive)	86
2.2	Phénomènes d'adsorption – Les deux types d'adsorption	86
2.2.1	Adsorption physique	86
2.2.2	Adsorption chimique	87
2.3	Les isothermes d'adsorption à l'interface solide/liquide	87
3.	PRODUITS ET MATERIAUX ETUDIES	88
3.1	Les silicates de calcium hydratés	88
3.2	Mode de préparation des C-S-H	90
3.3	Caractérisation des C-S-H de synthèse	91
3.3.1	Composition chimique	91
3.3.2	Analyse structurale	91
3.3.2.1	Diffraction des rayons X	91
3.3.2.2	Spectrométrie d'absorption infrarouge	92
3.4.1	Caractéristiques physiques et texturales	94
3.4.2.1	Densité	94
3.4.2.2	Analyse granulométrique	94
3.4.2.3	Surface spécifique BET	95
4.	APPAREILLAGES ET METHODES D'ETUDE	95
4.1	Objectifs des expériences de sorption	95
4.2	Mise au point d'un mode opératoire et techniques analytiques	96

Sommaire

5. RESULTATS ET DISCUSSION SUR LES ISOTHERMES D'ADSORPTION	98
5.1 Isotherme d'adsorption	98
5.2 Influence du pH	101
5.3 Influence de la force ionique	102
5.4 Influence de la température	103
5.5 Influence de la valence de l'anion adsorbé	103
5.6 Etude de la réversibilité de l'adsorption	104
6. ETUDE DES PROPRIETES ELECTROKINETIQUES DES C-S-H	105
6.1 Introduction	105
6.2 Rappel sur la double couche électrique	105
6.3 Le potentiel électrocinétique ou potentiel zêta	106
6.4 Conditions expérimentales	106
6.5 Résultats	108
6.5.1 Influence de la concentration en NaOH et de la température sur le potentiel zêta	108
6.5.2 Influence de la quantité de sulfates en solution sur le potentiel zêta	108
6.6 Discussion	109
6.6.1 Modélisation de l'interface C-S-H/NaOH	109
6.6.2 Mécanisme proposé pour l'adsorption des ions sulfate	111
6.6.3 Influence de la concentration en NaOH sur l'évolution du potentiel zêta	112
6.6.4 Influence de la température et de l'ajout progressif d'ions sulfate sur l'évolution du potentiel électrique	112
7. CONCLUSION	114
CHAPITRE VI	117
 <i>INFLUENCE DE LA TEMPERATURE ET DE LA BASICITE SUR LA STABILITE DES SULFOALUMINATES DE CALCIUM HYDRATES</i>	
1. INTRODUCTION	118
2. APPROCHE THERMODYNAMIQUE	118
2.1 Méthode de représentation choisie	118
2.2 Phases intervenant dans le système	119
2.3 Choix du système de coordonnées	119
2.4 Tracé du diagramme simplifié du système $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-CaSO}_4\text{-H}_2\text{O}$	121
2.5 Discussion	125
2.6 Conclusion	126
3. ETUDE EXPERIMENTALE DE LA STABILITE DES SULFOALUMINATES DE CALCIUM HYDRATES EN FONCTION DE LA TEMPERATURE ET DE LA CONCENTRATION EN IONS OH^-	127
3.1 Choix du système expérimental	127
3.2 Synthèse des produits étudiés	130
3.3 Description du dispositif et du protocole expérimental	132
3.4 Résultats et discussion	133
3.4.1 Etude de la stabilité de l'ettringite	133
3.4.2 Etude de la stabilité du monosulfoaluminate de calcium hydraté	136
3.5. Conclusion	137
4. MISE AU POINT D'UNE METHODE D'EXTRACTION DES SULFATES LIBRES DANS LES BETONS	138
4.1 Choix de la méthode	138

Sommaire

4.2 Etude du comportement des sulfoaluminates de calcium hydratés dans les solvants d'extraction testés	140
4.3 Application à des pâtes de ciment durcies	140
4.4 Conclusion	141
CHAPITRE VII	143
<i>INFLUENCE DE LA TEMPERATURE SUR LA MICROSTRUCTURE DES SILICATES DE CALCIUM HYDRATES</i>	
1. INTRODUCTION	144
2. ANALYSE BIBLIOGRAPHIQUE	145
2.1 Influence de la température sur la composition chimique et la morphologie des C-S-H	145
2.2 Influence de la température sur la structure des C-S-H	146
3. ETUDE EXPERIMENTALE	146
3.1 Confection et traitements thermiques des éprouvettes de pâtes de C ₃ S	146
3.2 Techniques d'investigations	147
3.2.1 Détermination de la surface spécifique par la méthode BET	147
3.2.2 Détermination de la distribution de la taille des pores par la méthode BJH	148
3.2.3 Choix d'un mode de préparation des échantillons pour les méthodes BET et BJH	148
3.2.4 Détermination du degré d'hydratation par microscopie électronique à balayage associée au traitement d'images	149
3.3 Résultats et discussion	150
3.3.1 Degré d'hydratation	150
3.3.2 Isothermes d'adsorption et de désorption	151
3.3.3 Distribution poreuse des pâtes de C ₃ S durcies	154
3.3.4 Surface spécifiques BET des pâtes de C ₃ S durcies	158
4. CONCLUSION	159
BIBLIOGRAPHIE	167
LISTE DES FIGURES:	179
LISTE DES TABLEAUX:	181
ANNEXE 1: ETUDE DES PHENOMENES D'ADSORPTION DES IONS SULFATE SUR LES C-S-H	183
ANNEXE 2 : INFLUENCE DE LA TEMPERATURE ET DE LA BASICITE SUR LA STABILITE DES SULFOALUMINATES DE CALCIUM HYDRATES	191
ANNEXE 3 : INFLUENCE DE LA TEMPERATURE SUR LA MICROSTRUCTURE DES SILICATES DE CALCIUM HYDRATES	211
ANNEXE 4 : OBSERVATIONS PAR MICROSCOPIE ELECTRONIQUE A BALAYAGE DES BETONS DE PONTS DEGRADEES	217

LES REACTION SULFATIQUES INTERNES AU BETON: CONTRIBUTION A L'ETUDE DES MECANISMES DE LA FORMATION DIFFEREE DE L'ETTRINGITE

Certaines structures en béton présentent une fissuration dont l'origine est parfois attribuée à un gonflement provoqué par la formation différée de l'ettringite. L'étude de matériaux en service montre que cette maladie ne concerne pas uniquement les bétons traités thermiquement, mais peut aussi se rencontrer dans les ouvrages en béton de grande masse. Pour ces derniers, le cycle thermique apparaît plus intense compte tenu de la durée de maintien à haute température. Plusieurs paramètres apparaissent indispensables à la réaction : dosage en ciment élevé, bétonnage en période estivale, nature du ciment (alcalins, SO_3 et C_3A), conditions d'humidité élevée, nature minéralogique des granulats.

Deux mécanismes réactionnels peuvent être à l'origine de cette réaction. Le travail expérimental a consisté à les étudier séparément *in vitro*. Nous montrons que les ions SO_4^{2-} peuvent se fixer par adsorption physique à la surface des C-S-H. Ce phénomène est susceptible d'empêcher partiellement la formation initiale d'ettringite et est favorisé par une élévation de la température et/ou de la basicité du milieu. A travers une expérimentation sur des phases synthétisées, nous mettons également en évidence une libération importante d'ions SO_4^{2-} provenant des sulfoaluminates de calcium hydratés gouvernée par la température et la concentration en ions OH^- . Par contre, les ions $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ apparaissent plus difficilement libérables. Ces deux mécanismes génèrent donc des sulfates qui se trouvent, soit en solution dans la phase aqueuse du béton, soit physiquement adsorbés aux C-S-H et qui peuvent, à terme, lorsque certaines conditions chimiques sont atteintes, participer à la formation d'ettringite délétère pour le béton.

Des modifications importantes dans la microstructure des C-S-H formés à 60 et 90°C ont également été mises en évidence. Il apparaît que les amas de C-S-H présentent une porosité plus grossière qui facilitera le transfert local des ions sulfate vers des sites réactionnels.

ABSTRACT

INTERNAL SULPHATE REACTIONS IN CONCRETE - CONTRIBUTION TO THE STUDY OF OF DELAYED ETTRINGITE FORMATION MECHANISMS

Certain concrete structures show cracks the origin of which is attributed to swelling caused by delayed ettringite formation. The study of materials in service shows that this pathology is not only related to heat-treated concrete, but can also be encountered in massive concrete structures. For the latter case, the thermal cycle appears more intense owing to the duration period at high temperature. Several parameters seem essential to the reaction: high cement content, casting in summer period, cement relatively rich in alkalines, SO_3 and C_3A , high humidity, mineralogical nature of the aggregates.

Two mechanisms can be at the origin of this reaction. Experimental work consisted of studying them separately, *in vitro*. It is shown that SO_4^{2-} ions can settle by physical adsorption at the C-S-H surface. This phenomenon is likely to prevent the initial ettringite formation and is favoured by a rise in temperature and/or alkalinity of the medium. Through experimentation on synthesized phases, we also underline an extensive release of SO_4^{2-} ions coming from the ettringite, governed by the temperature and the concentration in OH^- ions. These two mechanisms thus generate sulphates, which are either in solution in the aqueous phase of the concrete or physically adsorbed at the C-S-H and which can, in the long term, when certain chemical conditions are reached, take part in the formation of expansive ettringite in the concrete.

Important modifications have been spotted in the C-S-H microstructure, formed at 60 and 90°C. It appears that the C-S-H have a coarser porosity, which would facilitate the local transfer of the sulphate ions towards sites containing aluminates.

INTRODUCTION

La dégradation du béton par les sulfates est connue depuis presque un siècle. On pourrait penser que ce type de maladie est en régression grâce à un choix plus approprié du ciment au stade de la conception. Pourtant des structures et pièces en béton sont encore touchées par une activité sulfatique dont l'origine est parfois attribuée aux constituants mêmes du béton.

A la différence des réactions sulfatiques plus classiques où les sulfates agressent le béton depuis l'extérieur en provoquant une dégradation progressive depuis la surface vers le cœur de la pièce, la réaction sulfatique interne affecte l'ensemble du béton sans faire appel à une source extérieure de sulfate. Elle provoque alors un gonflement du matériau qui engendre une fissuration de la structure, nettement plus développée à la surface qu'à cœur. L'origine du gonflement est attribuée à la formation d'ettringite qui présente, sous certaines conditions thermodynamiques, des propriétés expansives.

L'une des sources internes peut provenir d'une remobilisation des sulfates initialement contenus dans la matrice cimentaire, consécutive à un échauffement excessif du béton au jeune âge. On parle dans ce cas de formation différée de l'ettringite. Ce phénomène est connu depuis environ une dizaine d'années. Il est rencontré pour des bétons de composition particulièrement sensible, soumis à un environnement propice à long terme (humidification fréquente et alternée) et ayant subi un traitement thermique relativement élevé ($> 70^{\circ}\text{C}$) ou ayant atteint des températures équivalentes pour une autre raison (pièces massives en béton, bétonnage en période estivale, ...).

A l'origine, des dégradations ont été observées dans des cas spécifiques sur des éléments en béton ayant été durci par traitement thermique. Ces dégradations sont caractérisées par de nombreuses fissures en surface qui apparaissent après plusieurs années d'exposition à des conditions climatiques sévères. Elles concernent principalement des traverses de chemin de fer utilisées dans des pays froids (Finlande, Canada, Etats Unis, ...), mais aussi des candélabres et quelquefois des tuyaux d'irrigation.

En France, ce phénomène a été aussi identifié sur quelques ouvrages d'art, essentiellement dans des pièces massives de ponts en béton coulées en place. Les symptômes couramment observés sont proches de ceux constatés sous l'effet d'une réaction alcali-silice, à savoir une fissuration multidirectionnelle à maille relativement large (30 à 40 cm). Cette fissuration est parfois accompagnée d'un bombement de la surface. Les fissures observées au bout de quelques années peuvent atteindre une ouverture millimétrique. Il est important de noter que ces ouvrages ne sont pas touchés par une alcali-réaction ce qui évite toute confusion. En effet, lors de la présence de ces deux sources de dégradation, il est difficile de savoir laquelle est la principale responsable des désordres.

De nombreuses recherches sont consacrées à la connaissance des mécanismes réactionnels à l'origine de la formation différée de l'ettringite. Toutefois, ces mécanismes ne font pas toujours l'objet d'un consensus au sein de la communauté internationale. En particulier, le rôle de la basicité du milieu, souvent souligné, n'est pas clairement identifié. Le but de ce travail est de réunir un ensemble cohérent d'informations sur les modifications apportées par une température et une basicité élevées sur la microstructure de la pâte de ciment. Ces modifications induisent vraisemblablement l'apparition de sulfates « libres » dans le réseau poreux qui sont susceptibles d'être mobilisés ultérieurement pour donner naissance à de

l'ettringite potentiellement expansive. Notre approche expérimentale repose principalement sur des études « in vitro ».

Il convient tout d'abord de rappeler quelques généralités sur l'attaque sulfatique d'origine externe. En particulier, les deux principaux mécanismes de gonflement ettringitique sont présentés dans le chapitre I.

Les difficultés rencontrées pour expliquer l'origine interne des sulfates ont conduit différents auteurs à proposer plusieurs mécanismes pouvant être à l'origine d'un apport en sulfates et conduire à la formation d'ettringite potentiellement expansive dans le béton durci. Le chapitre II regroupe les mécanismes avancés dans la littérature : oxydation des pyrites contenues dans les granulats, libération tardive des sulfates du clinker, dissolution-reprécipitation de l'ettringite d'hydratation, instabilité des sulfoaluminates de calcium hydratés en présence d'ions carbonate ou de solutions silico-alcalines.

Le chapitre III est consacré à l'étude bibliographique de la formation différée de l'ettringite. Les mécanismes réactionnels proposés dans la littérature sont présentés. Par ailleurs, cette synthèse aborde également l'étude de l'influence des différents paramètres susceptibles d'intervenir sur le développement de la réaction. En effet, la probabilité d'apparition du phénomène est fortement liée à certains paramètres spécifiques au matériau et/ou conditionnés par le processus de fabrication.

La caractérisation de cinq bétons d'ouvrage d'art soumis « naturellement » à une altération due à la formation différée de l'ettringite fait l'objet du chapitre IV. Nous nous sommes principalement intéressés à rechercher les facteurs déterminants de la réaction (conditions de mise en œuvre de béton, constituants du béton, environnement).

Les chapitres suivants présentent les résultats obtenus lors de nos expérimentations « in vitro ».

Dans le chapitre V, nous nous intéressons tout d'abord à l'étude des phénomènes d'adsorption des ions sulfate sur les silicates de calcium hydratés (C-S-H). Pour plusieurs auteurs, l'élévation de température pendant la prise du ciment engendre une compétition entre deux réactions impliquant la consommation des ions sulfate : d'une part, la réaction normale d'hydratation entre les sulfates et les aluminates du ciment (formation de sulfoaluminates de calcium hydratés) et, d'autre part, la fixation par adsorption physique des sulfates sur les C-S-H. Dans ces conditions, la formation des sulfoaluminates de calcium hydratés est momentanément empêchée jusqu'à ce que le béton soit refroidi. L'ettringite peut alors précipiter mais de façon très lente, étalée sur des mois voire des années, ce qui peut éventuellement conduire à une expansion du matériau. C'est pourquoi, il apparaît primordial de bien connaître le mécanisme de piégeage des sulfates par les C-S-H et leur capacité d'adsorption en fonction de certains paramètres du milieu.

Le chapitre VI étudie l'influence de la température et de la basicité sur la stabilité des sulfoaluminates de calcium hydratés formés au jeune âge. Le but de ce travail est d'obtenir des informations sur la capacité de libération des ions sulfate et aluminate issus de la décomposition de ces hydrates initiaux. En effet, ces ions peuvent ensuite être à l'origine d'une réaction sulfatique interne.

Enfin, le dernier chapitre traite de l'effet de la température sur la microstructure des silicates de calcium hydratés. La capacité d'adsorption des ions sulfate dépend

de la surface accessible des C-S-H. De même, la durabilité des bétons à la formation différée de l'ettringite est conditionnée par la difficulté qu'auront les ions sulfate à migrer vers les sites riches en aluminates. C'est pourquoi, cette étude est primordiale pour mieux connaître les mécanismes d'interaction SO_4^{2-} /C-S-H ainsi que les propriétés de transfert local.

Chapitre I

GENERALITES SUR L'ACTIVITE SULFATIQUE DANS LES BETONS

- Introduction
- Les différentes sources externes de sulfates
- Minéralogie, modes de formation et d'expansion de l'ettringite

1. INTRODUCTION

Les milieux les plus agressifs pour les bétons sont principalement salins et très souvent sulfatiques. On peut ainsi observer des dégradations dans les ouvrages par gonflement, fissuration et éclatement. Les sulfates représentent donc un risque majeur d'agression chimique pour le béton. Une enquête de l'OCDE réalisée en 1989 indique que l'attaque par les sulfates est la deuxième cause de dégradations relevées sur 800 000 ponts de par le monde. L'action du sulfate de chaux est connue depuis longtemps. Elle a été signalée dès 1887 par Candlot, qui l'avait constatée sur les mortiers des fortifications de Paris construites dans des sols gypseux. Aujourd'hui, les sources en sulfates sont multiples. Elles peuvent être d'origine externe ou interne au béton (figure I.1). Le concepteur dispose des règles et des spécifications qui permettent de formuler des bétons afin d'éviter tout désordre dans les bâtiments et les ouvrages de génie civil.

2. LES DIFFERENTES SOURCES EXTERNES DE SULFATES

2.1 Des origines multiples

Les sulfates peuvent être d'origine naturelle, biologique ou provenir de pollutions domestiques et industrielles.

Ils sont naturellement présents dans les sols où ils constituent un élément nutritif important des plantes. Leur concentration y est habituellement assez faible. Elle varie en moyenne entre 0,01 et 0,05% du sol sec. Toutefois, il n'est pas rare de rencontrer des valeurs beaucoup plus élevées (supérieures à 5%) dans certaines régions où le sous-sol contient du gypse ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). Par exemple, c'est le cas du bassin parisien.

Les sulfates présents dans les sols peuvent aussi provenir de la décomposition biologique aérobie de substances organiques contenant du soufre : engrais, plantes à la surface du sol. Le sulfate d'ammonium, particulièrement agressif, résulte entre autres de l'utilisation intensive des engrais dans l'agriculture.

Les eaux souterraines et les eaux d'infiltration venant en contact avec les sols sulfatiques se chargent en ions SO_4^{2-} dont la solubilité est en général élevée (supérieure à 60 g/L), excepté pour les sulfates de calcium (par exemple, 2 g/L pour le gypse).

Dans les environnements industriels (industrie chimique, fabrication des engrais, photographie, ...), la pollution des eaux souterraines peut conduire à des concentrations très supérieures aux limites d'agressivité généralement admises.

Par ailleurs, près des sites industriels et dans les grandes agglomérations urbaines, la combustion des charbons et des fiouls, plus ou moins chargés en soufre, dégage du dioxyde de soufre qui, en présence d'oxygène et d'humidité, conduit à la formation d'acide sulfurique. L'effet indirect des fumées chargées en dioxyde de soufre se manifeste dans les villes par les salissures et la dégradation de certaines façades qui sont souvent dues à la formation superficielle de gypse et à la fixation de poussières (cendres, imbrûlés, ...).

Enfin, l'eau de mer représente aussi une source en sulfates inépuisable. De plus, les composantes agressives du milieu marin sont multiples mais ceci sort du cadre de ce mémoire.

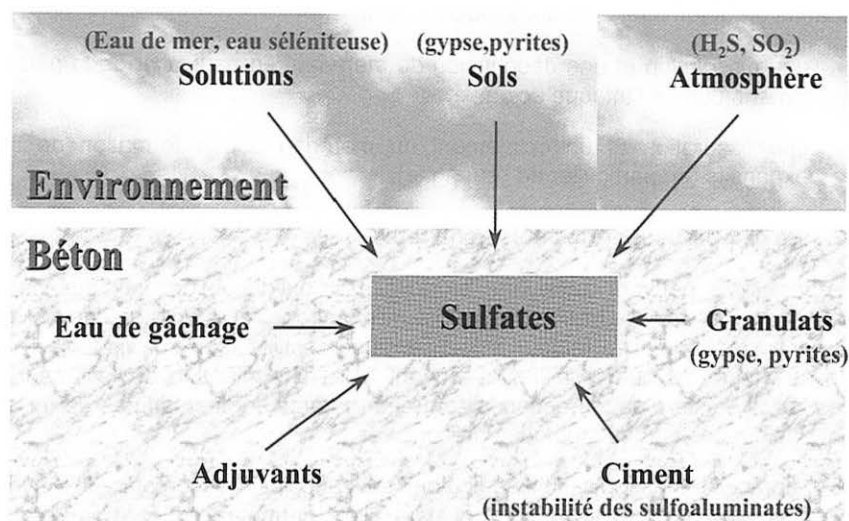


Figure I.1 : Les différentes sources de sulfate.

2.2 Le cas particulier des ouvrages d'assainissement

Une source de sulfates pouvant affecter le béton est constituée par les substances stockées à même le béton ou véhiculées par celui-ci. Il s'agit principalement des fosses à lisier et des égouts. Les concentrations de composés sulfatés dans ce type d'environnement sont très variables. Dans les fosses à lisier, le taux de composés soufrés dépend, dans une large mesure, de la nature des composants : les excréments de poules renferment nettement plus de sulfates que le lisier de porc.

Dans les égouts et les installations de traitement des eaux usées, les concentrations en sulfates et en composés sulfurés peuvent également varier très fortement. Le taux d'agressivité dans les systèmes d'évacuation d'eaux pluviales est le plus souvent négligeable.

Les eaux usées domestiques contiennent du soufre sous forme organique complexe (protéines, acides aminés soufrés, ...) et sous forme inorganique (sulfates, sulfites, hyposulfites) qui est apporté essentiellement par les détergents et les lessives. Les effluents contenus dans les ouvrages d'assainissement se trouvent parfois en conditions anaérobies de sorte que les formes oxydées du soufre sont réduites en sulfures (S^{2-}) sous l'action de bactéries dites sulfato-réductrices. Les sulfures produits sont alors en équilibre avec l'hydrogène sulfuré (H_2S) en fonction des conditions de pH, de température et de force ionique.

Dans les eaux usées, la baisse du pH favorise le déplacement de l'équilibre vers la formation d'hydrogène sulfuré gazeux qui se condense sur les parois

émergées. Puis, celui-ci est oxydé par des bactéries du type *Thiobacillus* en acide sulfurique. La portlandite forme alors avec l'acide sulfurique du gypse qui précipite. Les aluminates de calcium hydratés réagissent à leur tour avec le gypse pour former de l'ettringite potentiellement expansive. Dans ces conditions, deux processus de dégradation du béton interviennent simultanément :

- une dissolution et une décohésion du matériau, en particulier de la pâte de ciment, dues à l'attaque acide ;
- une fissuration et un éclatement du matériau par la formation de sels expansifs (en particulier de l'ettringite).

2.3 Le cas particulier des sols schisteux

Les sulfates peuvent aussi être produits par l'oxydation des sulfures de fer contenus dans les roches et sols adjacents aux ouvrages. Ce phénomène est mal connu car la recherche du facteur influençant l'agressivité d'un sol vis-à-vis d'une activité sulfatique du béton se limite souvent à la détermination de la teneur en sulfates. Or, il existe d'autres espèces soufrées (notamment les sulfures de fer) qui ne sont pas dosées par les méthodes préconisées.

En particulier, les sols schisteux sont susceptibles de contenir des pyrites (FeS_2). Une perméabilité élevée du sol peut alors permettre à l'eau, chargée en oxygène, de rencontrer ces sulfures. Une réaction d'oxydation engendre la formation d'acide sulfurique. Ce dernier peut, soit par réaction avec le carbonate de calcium finement réparti dans le sol donner naissance à du gypse, soit en l'absence de calcium être entraîné par l'eau du sol et pénétrer dans le béton des constructions adjacentes. Ce lessivage d'acide sulfurique conduit à deux mécanismes d'altération du béton. D'une part, l'acide dissout la pâte de ciment durcie ce qui engendre une perte de cohésion du béton et la libération des granulats. D'autre part, les ions sulfate viennent aussi contaminer le béton ce qui conduit à l'apparition d'ettringite potentiellement gonflante au sein de l'ouvrage. Les cinétiques de réaction sont relativement lentes de sorte que les désordres apparaissent généralement 15 à 20 ans après la construction de l'ouvrage.

Un tel phénomène a surtout été observé pour des planchers de sous-sol [Nixon, 1978 ; Grattan-Bellew & Eden, 1975 ; Dougherty & Barsotti, 1972] mais, il peut aussi concerner les murs enterrés ou au contact d'un remblai.

3. MINÉRALOGIE, MODES DE FORMATION ET D'EXPANSION DE L'ETTRINGITE

3.1 Structure et composition de l'ettringite

L'ettringite ou sel de Candlot est un trisulfoaluminate de calcium hydraté de formule $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$. On lui attribue en général 32 molécules d'eau. Ce nombre dépend en fait de l'hygrométrie et de la température. Son nom lui vient de la localité allemande d'Ettringen où Lehmannn, en 1874, signale pour la première fois sa présence. Elle fut synthétisée par Candlot sous forme impure à partir d'un mélange de solutions saturées d'aluminate et de sulfate de calcium. Puis, elle a été obtenue à l'état pur par action du sulfate d'alumine sur l'eau de chaux par Michaelis. Celui-ci l'appela « bacille du ciment » pour évoquer le fait que les cristaux obtenus

avaient la forme et la dimension de bacilles. Ces cristaux aciculaires se développent le plus souvent en rayonnant autour d'un germe central et ont l'aspect de pelotes d'épingles ou d'oursins.

La structure cristalline de l'ettringite fut établie par Banister en 1936 puis rectifiée par Moore et Taylor en 1970 [Moore & Taylor, 1970]. L'ettringite cristallise dans le système rhomboédrique. Sa formule structurale $\text{Ca}_6 [\text{Al}(\text{OH})_6]_2 24\text{H}_2\text{O} [\text{SO}_4]_3$ nous renseigne sur la façon dont sont agencés les différents atomes dans le cristal. La figure 1.2 présente la structure retenue.

Selon la représentation courante, l'ettringite est composée de 4 colonnes $\{\text{Ca}_6 [\text{Al}(\text{OH})_6]_2 24\text{H}_2\text{O}\}^{6+}$ orientées parallèlement à l'axe c, alors que les « chenaux intra-ettringite » entre les colonnes sont constitués de $\{[\text{SO}_4]_3 24\text{H}_2\text{O}\}^{6-}$ pour que la structure soit électriquement neutre. Les colonnes sont en fait quasi cylindriques, composées d'octaèdres $\text{Al}(\text{OH})_6^{3-}$ disposés sur l'axe c et liés par des groupes de 3Ca^{2+} . Chaque calcium est octocoordonné par 4 molécules d'eau et 4 ions hydroxyle.

L'isolement des colonnes dont l'arrangement constitue l'essentiel de la charpente cristalline explique la croissance préférentielle suivant l'axe c.

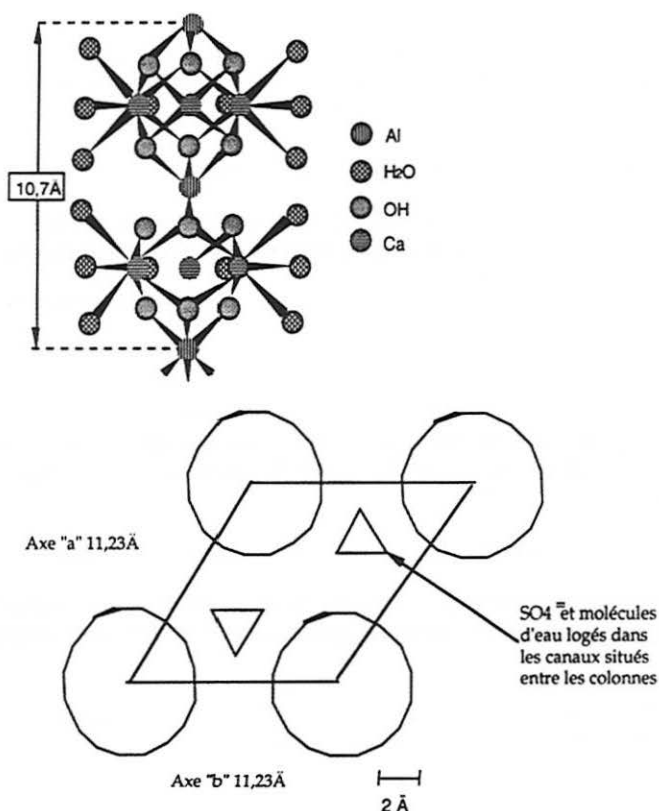


Figure 1.2 : Structure de l'ettringite selon [Moore & Taylor, 1970].

3.2 Nomenclature de l'ettringite

Aujourd'hui, plusieurs termes sont parfois employés dans la littérature pour bien distinguer les différents modes et échéances de formation de l'ettringite dans le béton. Toutefois, la détermination de l'origine des détériorations attribuables à l'ettringite et, en particulier, celle d'origine endogène, reste souvent difficile lors de diagnostics réalisés sur des structures en béton. Pour éviter toute confusion, nous préférons ne pas donner une appellation à l'ettringite en fonction de son origine mais la différencier essentiellement selon son échéance de cristallisation (nomenclature proposée par l'Association Française du Génie Civil).

Dans ces conditions, il existe deux formes d'ettringite :

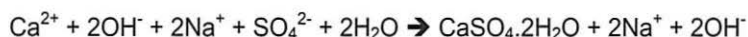
1. L'ettringite dite **d'hydratation précoce** qui se forme aux premiers âges de l'hydratation du ciment par action des sulfates du gypse sur l'aluminate tricalcique. Sa présence est indispensable pour réguler la prise du ciment et elle ne constitue aucun danger pour la structure car elle se développe lorsque le béton est encore fluide.
2. L'ettringite dite **tardive** à laquelle est associé un effet nocif, prend naissance dans les ouvrages quand le béton a déjà durci. Cette ettringite néoformée peut alors provoquer un gonflement et aboutir à une désagrégation du matériau. Les sulfates peuvent provenir aussi bien de l'environnement extérieur à l'ouvrage en béton que des composants mêmes du béton comme nous le verrons au chapitre II.

3.3 Processus d'attaque de la matrice cimentaire

La dégradation des bétons par les sulfates est principalement due à des phénomènes d'expansion en relation avec la formation d'ettringite dite tardive.

Schématiquement, la formation de l'ettringite peut être résumée de la manière suivante :

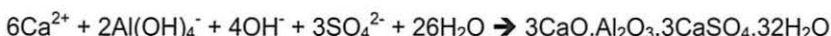
1 – Formation de gypse dit « tardif » par opposition au gypse « d'hydratation précoce » qui est initialement ajouté au ciment comme régulateur de prise. La formation de gypse tardif résulte d'une réaction de substitution entre la portlandite ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) et les sulfates solubles. Par exemple, avec une eau riche en sulfate de sodium, nous avons :



Si les teneurs en sulfate et en calcium de la phase liquide interstitielle du béton sont telles que le produit de solubilité du gypse est dépassé, ce dernier précipite.

2 – Réactions entre le gypse « tardif » et les aluminates de calcium du ciment. Cette réaction peut aussi se produire au cours de la phase 1 si des aluminates sont disponibles. Plusieurs scénarios sont envisageables :

- soit à partir de reliquats de C_3A anhydre :



- soit à partir de l'aluminat tétracalcique hydraté ($4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 13\text{H}_2\text{O}$) ou du monosulfoaluminat de calcium hydraté ($3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaSO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$).

3.4 Mécanismes d'expansion

La variation dimensionnelle liée à la formation d'ettringite dans les ouvrages à base de liants hydrauliques est à l'origine de nombreux désordres. Le mécanisme de gonflement ettringitique a fait l'objet de très nombreuses publications. Lafuma [Lafuma, 1929] formula l'hypothèse d'un mécanisme basé sur la transformation topochimique du C_3A en ettringite. Les travaux de Monteiro et Mehta [Monteiro & Mehta, 1985] ont montré que cette hypothèse est à rejeter, l'ettringite se formant toujours par cristallisation à partir d'une solution. Il s'agit du processus trans-solution établi par Le Chatelier pour lequel toutes les réactions chimiques se produisent dans la solution interstitielle après passage à l'état ionique des espèces minérales. Aujourd'hui, on distingue principalement trois écoles de pensée concernant le mécanisme d'expansion de l'ettringite.

3.4.1 Expansion par adsorption d'eau par l'ettringite colloïdale

L'ettringite formée en l'absence de chaux est bien cristallisée et ne provoque pas d'expansion. La dimension des cristaux pourrait dépendre de l'espace disponible et de la cinétique de formation. Par contre, l'ettringite qui se forme en présence de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ est mal cristallisée (ou colloïdale) et présente un caractère expansif.

L'expansion résulte de l'adsorption d'eau et du gonflement du « gel » d'ettringite qui l'accompagne. Ce point de vue [Mehta, 1973] fait appel aux notions de gel et de colloïde. Les particules d'ettringite formées en présence de chaux sont colloïdales, hydrophiles et expansives au contact de la solution interstitielle du béton.

La différence d'énergie libre entre le fluide interstitiel du béton et l'eau déjà contenue dans le "gel" d'ettringite (qui possède un niveau d'énergie libre plus faible), est à l'origine d'un flux liquide qui induit dans le "gel" des pressions élevées.

3.4.2 Expansion par pression de cristallisation de l'ettringite

L'expansion est provoquée par la croissance des cristaux d'ettringite par diffusion d'ions en solution vers les extrémités libres des aiguilles d'ettringite [Dron & Brivot 1986, 1989]. Le gonflement ettringitique est ainsi lié à la pression de cristallisation.

La loi de Riecke définit la pression de cristallisation comme le rapport de l'enthalpie libre de la réaction de précipitation et du volume molaire du précipité (A_xB_y):

$$P = - \Delta G / V$$

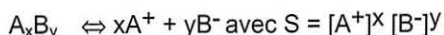
or $\Delta G = -RT \ln \tau$, avec

R = constante des gaz parfaits

T = température en Kelvin

τ = taux de sursaturation, c'est à dire le rapport du produit ionique instantané ou réel au produit de solubilité du précipité.

Pour la réaction de précipitation d'un sel A_xB_y , le produit ionique instantané S' est le produit des activités des ions en solution, chacune des activités étant affectée d'un exposant lié à la stoechiométrie de la réaction. Le produit de solubilité S caractérise l'état d'équilibre précipité-solution.



Lorsque le produit ionique réel $[A^+]^x [B^-]^y$ est supérieur au produit de solubilité (égal à la constante S), la réaction va se produire dans le sens de la précipitation.

La pression de cristallisation est donc liée au taux de sursaturation par la réaction:

$$P = RT \ln \tau / V$$

Les produits exercent alors, au moment de leur formation, sur les faces croissantes du cristal une pression de cristallisation. La valeur de la pression de cristallisation est directement liée à la valeur de la sursaturation du milieu. Elle est d'autant plus forte que le milieu est plus sursaturé. Elle peut atteindre des valeurs très élevées (70 MPa [Dron & Brivot, 1989], 240 MPa [Ouyang et al., 1987]) en comparaison à la résistance en traction du béton qui est de l'ordre de 3 à 6 MPa.

3.4.3 Gonflement produit par le phénomène de la double couche électrique

On peut recourir au phénomène de répulsion due à la double couche pour expliquer le gonflement [Li et al., 1996]. L'ettringite est susceptible de se former dans un milieu fortement alcalin. Les particules d'ettringite colloïdales chargées négativement présentent une surface spécifique élevée qui fixe les ions alcalins. Lorsque la concentration en alcalins au sein de l'ettringite colloïdale diminue par diffusion des alcalins vers l'extérieur, les forces de répulsion électrostatique prédominent alors sur les forces d'attraction de Van Der Waals. Dans ces conditions, la distance entre les particules d'ettringite augmente et génère un gonflement.

Les forces de répulsion dépendront alors du pH et de la force ionique de la solution interstitielle. Cette dernière est susceptible d'évoluer au cours de la vie de la structure en béton en fonction des risques de lixiviation du matériau.

Chapitre II

LES DIFFERENTES SOURCES INTERNES DE SULFATES

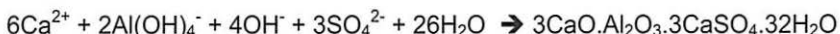
- Rappel sur la formation de l'ettringite dite d'hydratation précoce
- L'eau et les adjuvants
- L'oxydation des pyrites contenues dans les granulats du béton
- La libération tardive des sulfates du clinker
- La dissolution-reprécipitation de l'ettringite d'hydratation précoce
- La formation de thaumasite et d'ettringite tardive par action des ions carbonate
- La formation d'ettringite tardive associée à l'alcali-réaction
- conclusion

1. RAPPEL SUR LA FORMATION DE L'ETTRINGITE DITE D'HYDRATATION PRECOCE

Une source importante de produits sulfatés se trouvent dans les composants mêmes du ciment. Le dosage en sulfates est prescrit dans la norme NF P 15-301 et dépend du type de ciment. Le sulfate de calcium introduit sous forme d'anhydrite, d'hémihydrate ou de gypse, permet de réguler l'hydratation de l'aluminate tricalcique (C_3A). En l'absence d'ions sulfate, l'hydratation du C_3A produirait un phénomène de prise rapide du ciment en formant directement des aluminates hydratés. En présence de sulfate, cette réaction est remplacée par une réaction plus lente, qui se déroule en deux étapes :

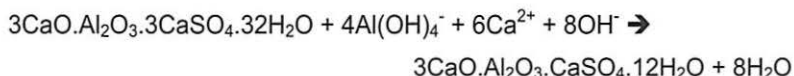
- 1 – consommation du gypse :

Dans la première étape, l'aluminate tricalcique et le gypse se dissolvent rapidement. Les ions ainsi produits se combinent pour donner instantanément des cristaux d'ettringite lorsque la solution devient sursaturée. Dans ce cas, l'ettringite qui se forme n'est pas nocive pour le béton.



- 2 – transformation de l'ettringite en monosulfoaluminate de calcium hydraté :

La formation d'ettringite consomme trois moles de sulfate de calcium par mole d'aluminate tricalcique. Conformément à la norme NF P 15-301, la teneur en gypse des ciments est limitée à une valeur inférieure à la proportion stœchiométrique ci-dessus. Il y a donc un excès de C_3A par rapport au gypse. Au bout de plusieurs heures, la consommation totale du gypse fait chuter la concentration des ions sulfate. La solution interstitielle du béton devient sous-saturée par rapport à l'ettringite. Celle-ci se dissout alors et devient la nouvelle source d'ions sulfate, qui forment avec l'aluminate excédentaire un nouveau composé, le monosulfoaluminate de calcium hydraté :



Cette réaction provoque une dissolution rapide de l'aluminate anhydre, qui alimente la solution en ions aluminate.

Dans les bétons, le rapport stœchiométrique des produits formés dépend donc des proportions initiales de gypse et d'aluminate. Selon une étude statistique [Divet, 1991], les ciments Portland de type CPA-CEM I contiennent en moyenne 8 % de C_3A et 6 % de gypse, soit un rapport molaire gypse/aluminate de 1,2. Ce rapport correspond alors à un mélange d'ettringite et de monosulfoaluminate, cette dernière phase étant largement prédominante. Pour des ciments plus riches en C_3A , le rapport molaire gypse/aluminate peut être inférieur à 1 ce qui correspondrait alors à un mélange de monosulfoaluminate et d'aluminate tétracalcique hydraté (C_4AH_{13}).

2. L'EAU ET LES ADJUVANTS

La source des sulfates peut provenir de l'emploi d'une eau de gâchage riche en sulfate. Toutefois, la norme XP P18-303 spécifie les prescriptions pour l'eau convenant à la production des bétons. En particulier, la teneur en sulfate de l'eau, exprimée en SO_4^{2-} , ne doit pas dépasser 2000 mg/L. Le respect de ces spécifications permet ainsi d'éviter, entre autres, un gonflement par formation d'ettringite préjudiciable à la durabilité du béton.

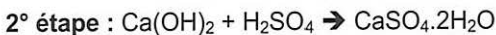
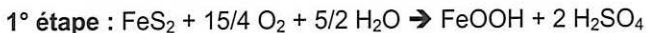
Les adjuvants et, en particulier, les superplastifiants ont permis d'augmenter les performances des matériaux à base de ciment. A ce sujet, les différentes familles de superplastifiants et de plastifiants sont des polymères dont la structure générale du motif comprend un groupement hydrophobe et un groupement hydrophile ionisé (fonction sulfonate), neutralisé par un contre-ion. La présence de la fonction sulfonate sur ces adjuvants leur permet d'être solubles dans l'eau à très fortes concentrations.

Les travaux de Mary-Dippe [Mary-Dippe, 1997] mettent en évidence qu'en milieu basique, le copolymère formaldéhyde mélamine sulfonate libère des ions sulfite (SO_3^{2-}) à plus ou moins long terme (au-delà de 1 an) qui proviennent de l'hydrolyse de la fonction sulfonate. Par conséquent, ces sulfites peuvent ensuite s'oxyder au sein du matériau et former des ions sulfate. Toutefois, les adjuvants sont utilisés à dose « homéopathique ». En effet, la dose d'adjuvant ne doit pas dépasser 5 % de la masse du ciment. De plus, la teneur en soufre, exprimée en SO_4^{2-} , ne dépasse pas 2 % par rapport à l'extrait sec de sorte qu'un éventuel apport en sulfate par ce phénomène reste beaucoup trop faible ($< 0,01$ % par rapport à la masse totale du béton) pour engendrer une réaction sulfatique délétère dans le béton durci.

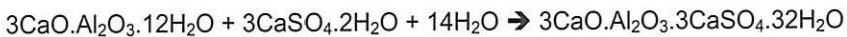
3. L'OXYDATION DES PYRITES CONTENUES DANS LES GRANULATS DU BETON

3.1 Chaîne des réactions lors de l'oxydation de la pyrite

Plusieurs auteurs ont étudié les dégradations du béton générées par l'oxydation des pyrites contenues dans les granulats du béton [Shayan, 1988 ; Deloye, 1989 ; Chinchon Yepes, 1989 ; De Ceukelaire, 1991, Ayora et al., 1998]. L'altération des pyrites par oxydation conduit à la formation de différentes espèces minérales. Il faut signaler que cette réaction ne se produit qu'en présence d'oxygène et d'humidité.



3^o étape :



La première conséquence importante de cette oxydation est liée à la production de goethite FeOOH , responsable des taches brunâtres ou jaunâtres qui peuvent apparaître à la surface du béton. La deuxième conséquence, tout aussi importante, est la libération d'acide sulfurique, qui va réagir avec la portlandite (Ca(OH)_2) présente dans la pâte de ciment, pour donner naissance à du gypse. (2^o étape). Ce

dernier réagit ensuite avec les aluminates du ciment (anhydres ou hydratés) pour former de l'ettringite tardive potentiellement expansive (3^e étape).

3.2 Les différentes morphologies de la pyrite

Dans les granulats du béton, les pyrites sont présentes essentiellement sous deux morphologies :

- l'une est massive, particulièrement compacte et ne possédant aucune surface interne. Les particules de pyrite sont bien cristallisées, généralement sous forme de cubes individuels, dont la taille peut varier de quelques micromètres au millimètre (figure II.1.) ;
- l'autre, est en framboïdes ou polyframboïdes constitués de cubes microniques ou encore composés d'individus sensiblement sphériques, microniques, parfois mal cristallisés et agglomérés en sphéroïdes. Les entités ont alors une dimension variant de 0,05 à 2 μm et les sphéroïdes présentent un diamètre oscillant entre 5 et 30 μm (figure II.2.).

Les deux faciès semblent aussi fréquents l'un que l'autre dans les granulats.

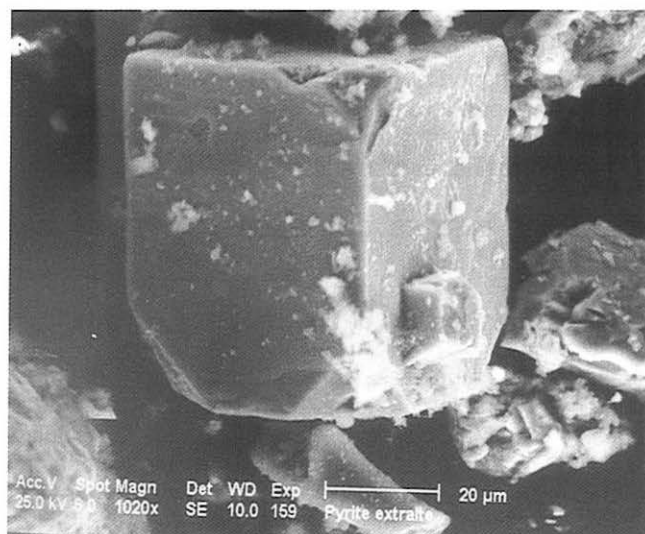


Figure II.1. : Pyrite massive de 40 μm extraite de granulats calcaires
microscopie électronique à balayage (grossissement = 1020)

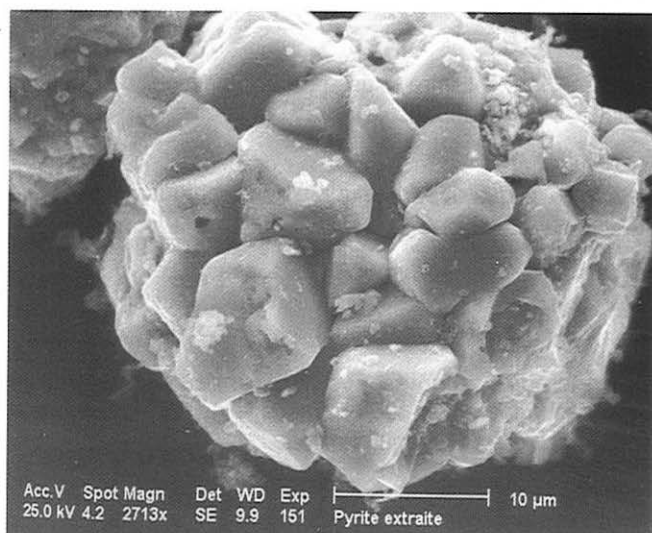


Figure II.2. : Pyrite framboïdale de 30 µm extraite de granulats calcaires
microscopie électronique à balayage (grossissement = 2713)

L'habitus des pyrites est un paramètre qui intervient dans la cinétique d'oxydation. En effet, les pyrites framboïdales diffèrent des pyrites massives par leur réponse à l'oxydation. Les framboïdes développent difficilement des sites actifs mais la croissance de ces derniers est rapide. Par contre, les pyrites massives sont attaquées en de nombreux sites mais la vitesse avec laquelle le phénomène s'étend est relativement lente. Cet aspect textural ne prend tout son importance que lorsque la dimension des minéraux pyriteux est supérieure à 20 µm [Divet & Davy, 1996].

3.3 La nature des granulats et la localisation des pyrites

La porosité est fondamentale dans la prévision de l'altérabilité d'une roche, notamment la porosité ouverte ou dite connexe qui confère à la roche une perméabilité favorable à la pénétration des fluides. De même, la nature pétrographique de la roche influence aussi la vitesse de transformation des pyrites. Ainsi, les granulats de schiste facilitent l'attaque des pyrites à cause de la perméabilité interne que leur confère leur structure foliacée. L'état d'altération préexistant de la roche est également un facteur primordial.

Pour les granulats calcaires, le problème pourrait sembler différent compte tenu de la grande compacité que présentent ces roches. Néanmoins, les roches calcaires sont parfois perméables à cause des nombreuses fissures qui les traversent et que les eaux ont pu élargir par dissolution. Par ailleurs, une grande partie des granulats utilisés actuellement provient de roches massives qui sont extraites à l'explosif, et sont de qualité souvent hétérogène. Ce mode d'exploitation provoque obligatoirement des microfissures nuisibles à la résistance chimique des granulats.

En outre, le développement d'une alcali-réaction dans le béton provoque des micro-fissures en réseau qui se propage souvent à travers les granulats. La pyrite

contenue dans les granulats se trouve alors exposée à une circulation accrue d'eau et d'oxygène.

Les pyrites peuvent être classées en fonction de leur position dans les granulats calcaires (figure II.3, [CRIC, 1989]). On distingue :

- les pyrites internes, localisées au cœur des granulats et protégées par la matrice calcitique des calcaires métamorphiques qui est peu poreuse ;
- les pyrites « à fleur », situées en bordure des granulats par suite du concassage. Celles-ci sont plus exposées à l'oxydation car elles se situent à l'interface pâte de ciment-granulats, où l'auréole de transition est un site préférentiel de rétention d'eau ;
- les pyrites de fissure, situées au bord des fissures naissantes. Elles sont aussi très vulnérables car le faïençage qui se développe au cœur du béton facilite l'accès à l'oxygène et à l'eau.

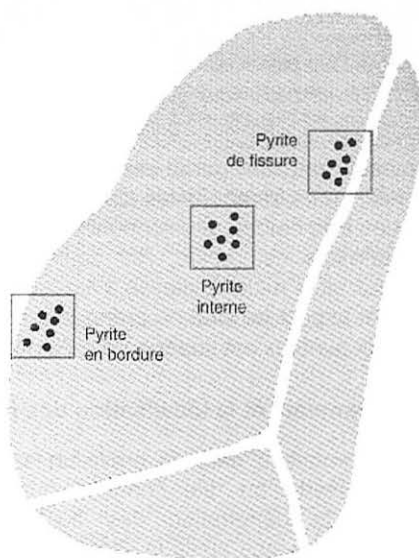


Figure II.3. : Localisation des pyrites dans les granulats d'après [CRIC, 1989].

3.4 Le rôle du pH de la solution interstitielle du béton

La basicité de la phase aqueuse du béton est essentiellement alcaline (soude et potasse). Suivant la composition chimique du ciment, le pH de la solution interstitielle peut varier de 12,6 à 13,7. Dans un béton, le paramètre essentiel qui gouverne l'oxydation de la pyrite est la concentration en ions OH^- de la solution interstitielle. Pour un pH supérieur à 12,5, la vitesse d'oxydation augmente exponentiellement et atteint environ 50 fois sa valeur initiale pour un pH de 13,7 [Divet & Davy, 1996]. C'est pourquoi, l'oxydation des pyrites est parfois associée à la réaction alcali-silice. En effet, dans de tels bétons le réseau de fissurations se propage souvent à travers les granulats, ce qui facilite l'accès de l'eau et de l'oxygène dissous. Dans ces conditions, l'oxydation des sulfures peut être considérée comme une conséquence de l'alcali-réaction.

4. LA LIBERATION TARDIVE DES SULFATES DU CLINKER

4.1 Généralités

Certains auteurs [Mielenz et al., 1995 ; Hime, 1996] supposent que les sulfates nécessaires à la réaction sulfatique proviennent du clinker, qui peut être plus ou moins riche en SO_3 . En effet, l'industrie cimentière consomme aujourd'hui, en quantités croissantes, des matériaux à bas pouvoirs calorifiques tels que des résidus charbonneux, schistes houillers, cendres volantes, scories, déchets industriels. L'introduction de ces matières combustibles dans les crus de cimenteries a une incidence sur les propriétés des clinkers et, plus précisément, sur la quantité et la nature des sulfates qu'ils contiennent. Gartner et Tang ont notamment montré que la teneur en sulfate dans les clinkers fabriqués aux Etats-Unis a augmenté au cours de ces dernières décennies [Gartner & Tang, 1987]. Les sulfates contenus dans les clinkers se trouvent essentiellement sous quatre formes :

- sulfates alcalins : arcanite [K_2SO_4] et aphthitalite [$\text{K}_3\text{Na}(\text{SO}_4)_2$] ;
- langbeinite de calcium [$\text{Ca}_2\text{K}_2(\text{SO}_4)_3$] ;
- anhydrite [CaSO_4] ;
- sulfate en substitution dans les phases silicatées [C_3S et C_2S].

Selon Mielenz et Hime, certains sulfates contenus dans le clinker seraient moins disponibles pour réguler l'hydratation du ciment. Deux facteurs seraient responsables de cette indisponibilité :

- la présence de l'anhydrite II, dite insoluble ;
- une forte teneur en SO_3 dans la phase bélitique.

Le risque de développement d'une activité sulfatique consécutive à une libération tardive des sulfates du clinker ne fait pas aujourd'hui l'objet d'un consensus.

4.2 La cinétique de solubilisation de l'anhydrite II

L'anhydrite II est une phase définie des points de vue cristallographique (système orthorhombique) et thermodynamique. Elle s'obtient industriellement par cuisson du gypse à des températures allant de 300 °C à 700 °C, et prend alors le nom de surcuit. Selon la température de cuisson, le produit obtenu sera plus ou moins réactif vis-à-vis de l'eau, la cinétique d'hydratation étant très lente pour un surcuit obtenu à une température très supérieure à 700 °C. En effet, la cinétique d'hydratation est accélérée par la présence de défauts de structure et la cuisson à haute température stabilise le produit en faisant disparaître ces défauts de structure. Le produit tend à devenir aussi inerte que l'anhydrite naturelle. De ce fait et compte tenu des températures de clinkerisation, il est vraisemblable que l'anhydrite présente dans le clinker soit similaire à l'anhydrite naturelle. Cette dernière est parfois broyée

avec le ciment pour minimiser le risque de fausse prise. Ceci est confirmé par les travaux de Herfort, Soerensen et Coulthard [Herfort et al., 1997].

Dans l'industrie du plâtre, l'emploi d'activateurs est préconisé pour obtenir des temps d'hydratation satisfaisants de l'anhydrite II. Ce sont essentiellement des sulfates doubles ou des bases, c'est-à-dire des milieux de nature similaire à la pâte de ciment. Les sulfates provenant de l'anhydrite II ne seront donc pas disponibles immédiatement, comme c'est le cas pour le gypse. Néanmoins, leur réaction devrait intervenir avant la fin de la phase plastique du béton. Par conséquent, le risque de développement d'une activité sulfatique, consécutive à une vitesse de solubilisation de l'anhydrite II plus lente, reste peu probable [Herfort et al., 1997 ; Klemm & Miller, 1997 ; Michaud & Suderman, 1997]. Par contre, des problèmes rhéologiques peuvent apparaître par suite de la réactivité élevée du C₃A avec une eau de gâchage peu chargée en ions SO₄²⁻.

4.3 La libération tardive des sulfates présents dans les phases silicatées

L'ettringite pourrait aussi provenir d'une libération tardive des ions sulfate présents dans une solution solide de SO₃ contenue dans les phases silicate. Taylor [Taylor, 1996] cite les travaux de plusieurs auteurs selon lesquels les phases silicatées (C₃S et C₂S) des clinkers pourraient avoir une teneur en SO₃ élevée variant de 2,5 et 3,4 %. Ces inclusions de sulfate sont plus importantes dans la phase bélite que dans l'alite [Moranville & Boikova, 1992 ; Borgholm et al., 1995].

Quelques auteurs mentionnent qu'une certaine quantité de sulfates passe en solution solide dans les phases silicatées pour des rapports SO₃/alcalins du cru croissants [Skibsted et al., 1994]. La solution solide est obtenue en substituant Si⁴⁺ par S⁶⁺ dans les sites tétraédriques de la bélite. L'électroneutralité de la bélite est alors maintenue par une substitution concomitante de deux cations Al³⁺ à Si⁴⁺ dans deux sites voisins.

Dans ces conditions, la cinétique d'hydratation du C₂S étant lente, les ions SO₄²⁻ et Al³⁺ piégés dans la structure du C₂S seraient libérés une fois le béton durci et donneraient donc lieu à la formation d'ettringite potentiellement délétère. Toutefois, les travaux de Herfort et de Miller ont montré que le rapport SO₃/Al₂O₃ dans les phases silicatées n'est pas suffisamment élevé pour entraîner la formation d'ettringite [Miller & Tang, 1996 ; Herfort et al., 1997]. De plus, les quantités de sulfates piégées dans la structure des silicates de calcium sont trop faibles pour induire un gonflement du béton [Taylor, 1999].

Aujourd'hui, il n'existe aucune donnée sur les teneurs en sulfate dans les clinkers fabriqués en France pour élucider ce problème. Toutefois, les ciments fabriqués de nos jours sont de plus en plus réactifs ce qui se traduit par une amélioration des performances aux jeunes âges. Cette grande réactivité a été obtenue grâce à divers changements technologiques qui permettent de fabriquer des clinkers plus riches en C₃S. L'amélioration de l'opération de broyage a permis aussi d'augmenter la finesse des clinkers. Au bout de 28 jours, la presque totalité du C₃S a déjà réagi de sorte que les sulfates, éventuellement piégés dans cette phase silicate, ont été solubilisés et ne sont donc pas disponibles pour développer à long terme une

réaction sulfatique. Par contre, ces changements peuvent avoir à long terme d'autres incidences sur le comportement des bétons. En effet, une très grande réactivité du clinker peut se traduire par une consommation totale des anhydres. Or, des grains résiduels de clinker sont bénéfiques au béton puisqu'ils renforcent, par cette réserve en basicité, la zone du béton éventuellement exposée à des attaques externes. De plus, une hydratation différée du ciment est capable de « cicatrifier » la microfissuration.

5. LA DISSOLUTION-REPRECIPITATION DE L'ETTRINGITE D'HYDRATATION PRECOCE

Une autre cause de remobilisation du soufre peut provenir d'un processus de dissolution-reprécipitation de l'ettringite d'hydratation précoce provoqué par un flux de lixiviation [Rougeau, 1994 ; Adenot & Faucon, 1996]. Pour les travaux cités ci-dessus, il s'agit d'une eau très pure, voire déminéralisée, qui provoque ce phénomène. De plus, la solution agressive est fréquemment renouvelée ce qui lui assure une composition chimique constante. En effet, une eau qui se chargerait progressivement en constituants du ciment aboutirait à un état d'équilibre entre le béton et la solution agressive stoppant l'altération. Par contre, l'altération par une eau pure renouvelée se traduit par un phénomène de « zonation » de la phase solide de la matrice cimentaire, où chaque zone de minéralisation est délimitée par des fronts de dissolution ou de reprécipitation.

Dans ce type de dégradation, l'épaisseur altérée du matériau reste très faible et dépasse rarement quelques millimètres, voire quelques centimètres. La cinétique d'altération du matériau dépend essentiellement de la vitesse de transport de matière par diffusion. Celle-ci est engendrée par les gradients de concentrations entre la solution interstitielle de la pâte de ciment et la solution agressive. Les flux lixiviés des principaux constituants du ciment peuvent être considérés comme proportionnels à la racine carrée du temps.

De plus, lors de l'attaque d'un béton par des eaux pures, l'ettringite, qui est un composé très peu soluble (tableau II.1), sera attaquée plus tardivement lorsqu'une partie de la chaux sera déjà lessivée et lorsque la composition de la solution interstitielle du béton ne sera plus déterminée par l'équilibre avec la portlandite.

Après la dissolution de la portlandite et l'appauvrissement en calcium des C-S-H, le flux de lixiviation est alors susceptible d'entraîner la dissolution totale de l'ettringite d'hydratation précoce. En effet, le pH de la solution interstitielle a fortement chuté et la solubilité de l'ettringite est augmentée dans les solutions pauvres en chaux, selon les indications données dans le tableau II.2.

Tableau II. 1 : Produit de solubilité des principaux composés.

Composés	Produit de solubilité à 25°C
CH portlandite	$5,62 \cdot 10^{-6}$
CSH silicate de calcium hydraté	$1,99 \cdot 10^{-12}$
$\text{C}\underline{\text{S}}\text{H}_2$ gypse	$3,71 \cdot 10^{-5}$
$\text{C}_3\text{A}\text{C}\underline{\text{S}}\text{H}_{12}$ monosulfoaluminate	$3,98 \cdot 10^{-30}$
$\text{C}_3\text{A}3\text{C}\underline{\text{S}}\text{H}_{32}$ ettringite	$1,00 \cdot 10^{-44}$
$\text{C}\underline{\text{C}}$ calcite	$8,70 \cdot 10^{-9}$
$\text{C}_3\text{A}\text{C}\underline{\text{C}}\text{H}_{11}$ monocarboaluminate	$1,40 \cdot 10^{-30}$

Tableau II. 2 : Solubilité de l'ettringite, à 25 °C, en fonction de la teneur en CaO en solution, d'après [Duval & Homain, 1992].

CaO en mmol/L	1	2	3	4	12	19
$\text{C}_3\text{A}\text{C}\underline{\text{S}}\text{H}_{32}$ en mmol/L	0,203	0,132	0,092	0,064	0,024	0,002

Par ailleurs, l'apport en ions SO_4^{2-} résulte de la dissolution de l'ettringite localisée dans la zone superficielle. Ces ions doivent ensuite diffuser à partir de ce front de dissolution vers l'intérieur de la matrice cimentaire et la vitesse de diffusion est relativement lente compte tenu de la taille de l'ion sulfate.

Par conséquent, ces deux mécanismes consécutifs (dissolution de l'ettringite d'hydratation précoce et diffusion des ions SO_4^{2-}) ont des cinétiques relativement lentes qui limitent ce phénomène à la zone superficielle du matériau.

Dans le cas de structure en béton de grande masse, la présence d'une activité sulfatique, aussi bien à proximité du parement qu'au cœur du béton, ne peut donc s'expliquer par ce mécanisme. Par contre, pour des pièces en béton relativement minces, certains auteurs [Stark & Bollmann, 1997] rapportent ce type d'altération par dissolution-reprécipitation de l'ettringite. De plus, Il s'agit essentiellement de structures soumises à un environnement sévère (cycles de gel/dégel, cycles d'humidification/dessiccation, contraintes thermiques, ...), qui génère une microfissuration du matériau facilitant ainsi les transferts au sein du matériau.

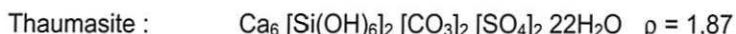
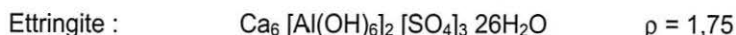
Enfin, plusieurs auteurs [Rougeau, 1994 ; Duerden et al., 1990] ont mis en évidence le caractère métastable de l'ettringite lorsqu'elle est en contact avec une eau contenant des ions carbonate. Ce phénomène sera explicité dans le chapitre suivant.

6. FORMATION DE THAUMASITE OU D'ETTRINGITE TARDIVE PAR ACTION DES IONS CARBONATES

6.1 Formation de thaumasite

La formation de thaumasite ($\text{CaCO}_3 \cdot \text{CaSiO}_3 \cdot \text{CaSO}_4 \cdot 15\text{H}_2\text{O}$) entraîne des phénomènes expansifs analogues à ceux dus à la formation d'ettringite dans un béton durci [Lachaud, 1979 ; Ludwig & Mehr, 1986 ; Crammond & Nixon, 1993]. Elle a été principalement observée dans des bétons de fondation.

L'ettringite, comme la thaumasite, présente une symétrie hexagonale et leur analogie devient plus évidente si l'on considère les formules structurales :



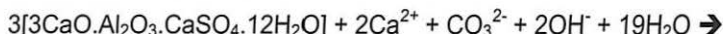
Malgré cette analogie, ces deux minéraux ne semblent pas pouvoir syncristalliser en proportion notable et, pourtant, on les rencontre parfois en association dans un même échantillon.

Les mécanismes de formation de l'ettringite et de la thaumasite sont différents. Dans le cas de l'ettringite, la quantité maximale possible est limitée par la proportion d'alumine disponible dans le matériau, c'est-à-dire pratiquement celle de la phase C_3A . Dans le cas de la thaumasite, la formation de quantité importante est possible, mais seulement lorsque plusieurs conditions sont réunies, ce qui explique sa rareté :

- la présence d'ions carbonate ;
- la présence d'ions silicate ;
- des températures relativement basses et, le plus souvent, voisines de 4°C .

6.2 Formation d'ettringite tardive par transformation du monosulfoaluminate de calcium hydraté

Nous avons vu dans le chapitre II.1 que l'ettringite se forme normalement lors de la prise du ciment Portland, mais qu'elle se transforme au bout de quelques heures en monosulfoaluminate de calcium hydraté. Certains auteurs suggèrent que la réaction inverse peut également se produire après plusieurs années. Le monosulfoaluminate se transformerait en ettringite et en hémicarboaluminate de calcium hydraté $[\text{3CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 1/2\text{CaCO}_3 \cdot 1/2\text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot 11,5\text{H}_2\text{O}]$ lorsque des ions carbonate sont présents dans le matériau [Kuzel & Meyer, 1993] :



Si l'apport en ions CO_3^{2-} est suffisamment important, l'hémicarboaluminate est ensuite remplacé par le monocarboaluminate $[\text{3CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaCO}_3 \cdot 11\text{H}_2\text{O}]$.

En considérant les formules structurales du monosulfoaluminate et de l'hémicarboaluminate, on peut diviser la réaction de conversion du monosulfoaluminate en deux parties.

Monosulfoaluminate : $\text{Ca}_4 [\text{Al}(\text{OH})_6]_2 [\text{SO}_4] 6\text{H}_2\text{O}$

Hémicarboaluminate : $\text{Ca}_4 [\text{Al}(\text{OH})_6]_2 [\text{CO}_3]_{0,5} [\text{OH}] 5,5\text{H}_2\text{O}$

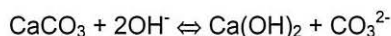
Sur les trois moles de monosulfoaluminate, deux moles subissent un échange anionique dans la structure cristalline entre SO_4^{2-} et $\text{CO}_3^{2-} - \text{OH}^-$ alors que la troisième mole de monosulfoaluminate est décomposée. Les ions Ca^{2+} , $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ et SO_4^{2-} ainsi libérés participent à la formation d'ettringite avec les sulfates provenant de l'échange anionique.

Les ions CO_3^{2-} nécessaires à la réaction précédente peuvent provenir, soit de l'utilisation de fillers calcaires, soit du dioxyde de carbone présent dans l'eau interstitielle du béton.

Par conséquent, la « reprécipitation » de l'ettringite dans un béton durci selon ce mécanisme peut alors provoquer un gonflement et aboutir à une désagrégation du matériau [Klemm & Adams, 1990 ; Kuzel, 1996]. Cependant, de nombreuses questions restent sans réponse. L'importance de cette réaction n'est pas bien établie et des investigations complémentaires sont nécessaires pour mieux comprendre les mécanismes mis en jeu et vérifier s'il existe un risque réel de développement d'une activité sulfatique d'origine endogène.

En présence de fillers calcaires dans le béton, ces additions minérales présentent certaines propriétés chimiques et notamment modifient la nature des hydrates formés [Vernet & Noworyta, 1992, Kuzel et al., 1991, 1993, 1994 ; Chloup-Bondant, 1996]. Selon ces auteurs, la calcite (CaCO_3) ne serait pas un composé inerte et les ions carbonate, libérés par sa dissolution en milieu basique, pourraient se trouver en compétition avec les ions sulfate lors des processus réactionnels qui interviennent dans l'hydratation de l'aluminate tricalcique.

La calcite est un composé très peu soluble dans l'eau pure ; à 25°C, la solubilité est de l'ordre de 10 à 15 mg/L. Toutefois, cette solubilité est accrue en milieu fortement basique selon la réaction suivante :



A pH 14, le calcul théorique prévoit qu'environ 40 mg de ce composé peuvent être dissous dans un litre d'eau, soit quatre fois de plus qu'à un pH de 10. Cette solubilité peut être aussi augmentée d'une façon plus ou moins importante si les ions Ca^{2+} et CO_3^{2-} sont consommés dans une autre réaction chimique. A ce sujet, plusieurs travaux de Kuzel [Kuzel et al., 1991, 1993, 1994] décrivent le rôle des ions

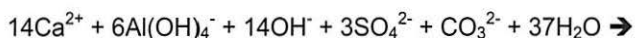
carbonate dans la réaction d'hydratation du C_3A en présence de sulfate de calcium. Cette réaction se déroule en deux étapes :

▪ 1 – période initiale :

Cette période est similaire à celle des pâtes de ciment sans ajout de calcaires. Il s'agit de la réaction entre le C_3A et le gypse pour donner naissance à l'ettringite.

▪ 2 – formation de carboaluminates de calcium hydratés :

Au cours de cette deuxième étape, l'ettringite d'hydratation précoce ne se transforme pas en monosulfoaluminate comme cela est décrit dans le chapitre II.1, malgré la diminution de la concentration des ions SO_4^{2-} . En présence d'une faible quantité d'ions carbonate (quelques $\mu\text{mol/L}$), il se forme à nouveau de l'ettringite et un hémicarboaluminate de calcium hydraté selon la réaction suivante :



Ce processus réactionnel ne peut pas se produire au cours de la première période compte tenu de la cinétique relativement lente de dissolution des additions calcaires. Enfin, pour des concentrations en ions CO_3^{2-} plus élevées, l'hémicarboaluminate est alors remplacé partiellement ou complètement par le monocarboaluminate de calcium hydraté.

En résumé, lors de l'hydratation du ciment, la présence des ions CO_3^{2-} est susceptible d'éviter la transformation de l'ettringite d'hydratation précoce en monosulfoaluminate. Dans ces conditions, la réaction de conversion décrite précédemment ne peut se produire et l'ettringite formée est stable. Cette dernière ne constitue aucun danger pour la structure en béton.

La conversion du monosulfoaluminate en présence de dioxyde de carbone dissous reste pour sa part vraisemblablement très limitée compte tenu de la faible épaisseur de diffusion de CO_2 à travers le béton. C'est pourquoi, les risques de développement d'une activité sulfatique seront ici limités à la zone superficielle de la structure en béton.

7. FORMATION D'ETTRINGITE TARDIVE ASSOCIEE A L'ALCALI-REACTION

La dégradation du béton par des réactions de gonflement interne peut avoir deux origines, une alcali-réaction et/ou une réaction sulfatique interne. Ces deux sources de dégradation sont souvent présentes simultanément sur les ouvrages et il est très difficile de savoir laquelle est la principale responsable des désordres. De même, il faut savoir si la réaction sulfatique est antérieure ou postérieure à l'alcali-réaction. Plusieurs travaux ont été réalisés afin d'élucider ce point. En particulier,

Shayan [Shayan & Quick, 1991 ; Shayan & Ivanusec, 1996] ont montré que les produits de l'alcali-réaction permettent d'expliquer totalement l'expansion. La formation d'ettringite ne provoquerait donc pas de dommages, du moins dans le cas de traverses de chemin de fer étuvées. En général, ces études n'ont pas été consacrées à l'explication de l'origine de l'activité sulfatique. Néanmoins, nous citerons les travaux de Michaud [Michaud, 1995 ; Michaud et al., 1997] qui a étudié l'influence de solutions silico-alcalines résultant d'une alcali-réaction sur la stabilité des phases sulfoaluminatées.

La réaction chimique entre la silice contenue dans les granulats et la phase liquide interstitielle chargée en ions hydroxyle correspond à la première étape de la réaction alcali-silice. Elle est à l'origine de la dissolution d'une certaine proportion de silice, qui entraîne le passage d'ions silicate dans la solution interstitielle au voisinage des granulats réactifs. Les expériences de Dent Glasser [Dent Glasser & Kataoka, 1981] montrent que la concentration maximale en silice dissoute augmente avec la concentration en hydroxyde de sodium. Pour une concentration d'hydroxyde de sodium de concentration voisine de 0,7 mol/kg, la concentration maximale en silice dissoute peut atteindre 1,5 mol/kg, exprimée en $[\text{SiO}_2]$.

Selon les travaux de Michaux, l'ettringite n'est pas stable dans des solutions silico-alcalines. La figure II.5 montre que la solubilité de l'ettringite augmente avec le rapport molaire $R_m = [\text{SiO}_2]/[\text{Na}_2\text{O}]$ de la solution dans laquelle elle est introduite.

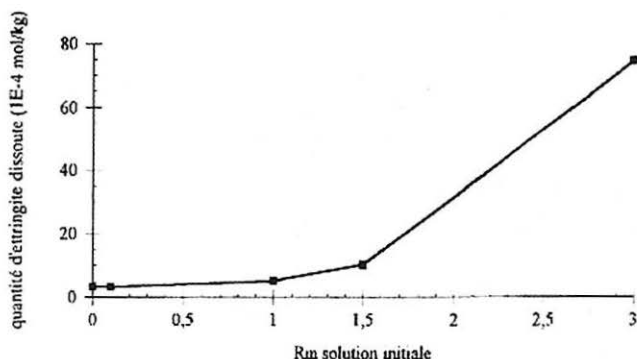


Figure II.4 : Quantité d'ettringite dissoute dans des solutions silico-alcalines de différents rapports molaires d'après [Michaud, 1995]

Les ions calcium et aluminate réagissent avec les ions silicate de la solution pour former un composé calco-silico-alumino-alcalin. Il s'agit alors, suivant la concentration initiale en ions silicate de la solution, soit de C-S-H, soit de composés amorphes. Les ions sulfate ne sont pas incorporés dans ces produits, qu'ils soient cristallisés ou amorphes. Ils restent donc disponibles en solution et pourront alors diffuser et reformer ultérieurement des sulfoaluminates, comme de l'ettringite tardive, lorsque, localement, la solution interstitielle est peu concentrée en ions silicate.

Le mécanisme proposé par Michaud pour expliquer la présence concomitante de produits d'alcali-réaction et d'ettringite secondaire semble apporter des éléments nouveaux. Toutefois, plusieurs questions ne sont pas encore complètement

élucidées. Quelle est la stabilité du monosulfoaluminate dans les solutions silico-alcalines ? Cette phase est normalement majoritaire dans les pâtes de ciment durcies, compte tenu du rapport gypse/aluminates des ciments fabriqués en France. Quelle est l'influence de la nature des ions silicate sur la dissolution de l'ettringite ? En effet, le système est beaucoup plus complexe dans l'alcali-réaction. Les ions silicate peuvent présenter des degrés d'ionisation et de polymérisation variés. Quelle est la réaction qui prédomine vis-à-vis des ions silicate ? En fonction du rapport $\text{SiO}_2/\text{K}_2\text{O}+\text{CaO}$, le mélange d'une solution de silicate de potassium avec une suspension d'hydroxyde de calcium donne instantanément naissance, soit à un précipité, soit à un complexe soluble qui coagule au bout de quelques heures [Dron et al., 1994]. Par conséquent, la silice est consommée, au fur et à mesure de sa mise en solution, par la formation de produits de réaction. Dans ces conditions, les ions silicate ne sont plus disponibles pour réagir avec les phases sulfoaluminatées, d'autant plus que les expériences de Michaud montrent que la décomposition de l'ettringite par des solutions concentrées en silicates nécessite des temps de contact relativement longs.

8. CONCLUSIONS

Cette étude bibliographique analyse les résultats de recherche sur la physico-chimie des réactions sulfatiques d'origine interne, pour lesquelles plusieurs mécanismes ont été avancés : oxydation des pyrites, libération tardive des sulfates du clinker, dissolution-reprécipitation de l'ettringite d'hydratation précoce, instabilité des sulfoaluminates en présence d'ions carbonate ou de solutions silico-alcalines.

L'influence néfaste de l'oxydation des pyrites présentes dans les granulats semble plutôt une conséquence de la réaction alcali-silice. En effet, dans les bétons où se développe l'alcali-réaction, le réseau de fissuration se propage souvent à travers les granulats, ce qui facilite l'accès de l'eau et de l'oxygène dissous. De plus, la basicité élevée du milieu favorise la cinétique d'oxydation des pyrites. Par contre, dans le cas des bétons sains, la perméabilité est considérablement réduite et la fissuration des granulats est quasiment inexistante. Tout ceci limite alors fortement l'accessibilité des pyrites de sorte que le risque de développement d'une réaction sulfatique reste très faible.

La libération tardive des sulfates du clinker, la dissolution-reprécipitation de l'ettringite d'hydratation précoce ou l'instabilité des phases sulfoaluminatées en présence d'ions carbonate, sont des hypothèses de mécanismes réactionnels qui restent très controversées et qui ne paraissent pas clairement et définitivement établis : dans l'hypothèse d'une réaction sulfatique résultant, soit du mécanisme de dissolution-reprécipitation de l'ettringite d'hydratation précoce, soit de l'instabilité des sulfoaluminates en présence d'ions CO_3^{2-} , l'altération du matériau ne peut concerner que la surface du béton soumise à un flux de lixiviation ou à l'arrivée des ions carbonate. Il est difficilement envisageable de rencontrer ce mécanisme au cœur d'une pièce massive en béton.

L'influence fondamentale de la température et de la basicité du milieu sur la stabilité de l'ettringite d'hydratation précoce est souvent citée dans la littérature. Ces deux paramètres peuvent d'une part, modifier les réactions de l'aluminate tricalcique avec le gypse et, d'autre part, déstabiliser les sulfoaluminates formés. Il peut alors

subsister dans la matrice cimentaire des sulfates « libres » susceptibles de réagir à long terme pour former de l'ettringite potentiellement expansive. Dans ces conditions, la réaction sulfatique provient d'une remobilisation des sulfates initialement contenus dans la pâte de ciment. Elle résulte principalement d'un échauffement excessif lors de la prise du béton (étuvage ou cure thermique, béton de grande masse, bétonnage en période estivale). Cette réaction est bien connue sous le terme de « formation différée de l'ettringite ». L'étude bibliographique réalisée sur cette « nouvelle » pathologie est présentée plus en détail dans le chapitre III.

Chapitre III

LA FORMATION DIFFEREE DE L'ETTRINGITE

- Les bétons soumis à un échauffement pendant leur prise
- L'état des connaissances sur les mécanismes de la réaction
- L'influence des différents facteurs sur le développement de la réaction

1. LES BETONS SOUMIS A UN ECHAUFFEMENT PENDANT LEUR PRISE

1.1 Les bétons traités thermiquement

1.1.1 L'objectif du traitement thermique

Les temps d'attente nécessaires au durcissement naturel du béton sont de moins en moins compatibles avec la productivité des chantiers de construction ou des usines de préfabrication. En effet, le temps pendant lequel le béton durcit est un temps mort dans la mesure où, dans un grand nombre de séquences de travaux, il conditionne la suite des opérations. En outre, l'impact du facteur temps dans l'économie de l'ouvrage est parfois saisonnier puisque les temps de prise sont plus longs en hiver qu'en été. Dans le domaine de la préfabrication, le durcissement accéléré est une condition souvent indispensable à l'industrialisation des méthodes de fabrication car il permet la rentabilisation des équipements qui sont souvent d'un coût élevé.

Le traitement thermique a pour objectif principal de conférer au béton des performances mécaniques accrues au jeune âge. Il existe plusieurs moyens pour accélérer le durcissement du béton. Citons par exemple :

- l'emploi d'adjuvants accélérateurs de prise et de durcissement ;
- le traitement thermique qui constitue, la plupart du temps, le moyen le plus efficace pour obtenir la résistance nécessaire au démoulage en quelques heures.

1.1.2 Les types de traitement thermique

L'objectif du traitement par la chaleur consiste donc à atteindre une résistance mécanique suffisante pour rendre très vite possible le décoffrage et la manipulation de l'élément en béton tout en dépensant le minimum d'énergie.

Le chauffage peut être effectué de plusieurs manières : avant ou après la mise en place du béton dans le coffrage ou encore en combinant ces deux procédés de traitement.

1.1.2.1 Le chauffage du béton avant sa mise en place

C'est ce que l'on appelle le préchauffage. On peut obtenir du béton préchauffé de trois façons différentes :

- soit en chauffant les granulats et l'eau avant le malaxage, les granulats étant chauffés en général par injection de vapeur dans les silos de stockage ;
- soit en chauffant le mélange par injection de vapeur dans le malaxeur pendant la fabrication du béton ;

- soit enfin, en chauffant le béton dans une benne après le malaxage à l'aide d'un moyen électrique. Des électrodes permettent de faire passer un courant pendant quelques minutes à travers le béton frais, qui joue le rôle de résistance électrique.

Toutefois, une température de préchauffage trop élevée ne peut pas toujours être envisagée en raison des risques de prise non contrôlée du béton par exemple lors de son transport.

1.1.2.2 L'autoclavage

Cette méthode consiste à traiter des pièces de béton par la chaleur et sous pression. La combinaison de ces deux facteurs donne naissance à des produits hydratés particuliers ayant des résistances mécaniques élevées. Ce procédé est notamment utilisé pour la fabrication des bétons de nouvelle génération tels que les bétons de poudres réactives.

1.1.2.3 Le chauffage du béton après sa mise en place (étuvage)

C'est le moyen le plus couramment utilisé. On distingue essentiellement deux principes :

- Chauffage par l'intérieur, dans la masse ;
- Chauffage externe par les parois.

Un cycle de chauffage comporte généralement quatre phases (figure III.1) caractérisées par leur durée et la température que doit avoir le béton. Dans chaque phase, durée et température sont étroitement liées. Les durées de chaque phase du cycle sont fonction de la pièce à étuver (forme, épaisseur, rayon moyen), de la nature et du dosage en ciment, de la composition du béton (nature des granulats, rapport eau/ciment).

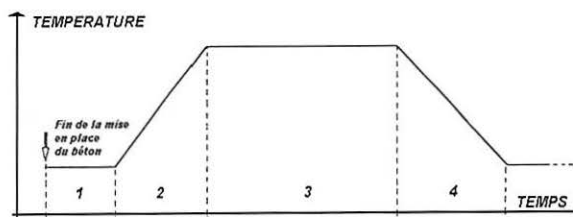


Figure III.1 : Les quatre phases du cycle d'étuvage

Phase 1 : La période de préprise :

La température est maintenue à un niveau sensiblement constant, égal ou légèrement supérieur à la température ambiante ; la durée de cette phase est généralement comprise entre zéro et quatre heures.

Phase 2 : La période de montée en température :

La température croît à une vitesse sensiblement constante, ordinairement comprise entre 10 et 30°C/h.

Phase 3 : La période isotherme :

La température est maintenue constante (le plus souvent entre 40 et 90 °C) pendant une durée qui peut varier de quatre à douze heures. Cette température de palier et sa durée de maintien constitue les deux paramètres essentiels sur lesquels il est possible de jouer pour conférer au béton une maturité convenable et compatible avec les cadences de fabrication souhaitées.

Phase 4 : La période de refroidissement :

La température revient à son niveau initial (ambiance). C'est une période qui réclame les plus grands soins car c'est, en général, pendant cette phase qu'apparaît la fissuration. Le béton est devenu un nouveau matériau et les phénomènes ne sont pas symétriques de ceux de la phase de montée en température. Il faut éviter tout choc thermique, et une vitesse de refroidissement inférieure à 10 °C/h est souhaitable.

1.1.3 L'effet de la température sur les propriétés du béton

Excepté le risque de développement d'une réaction sulfatique interne (formation différée de l'ettringite), les conséquences d'un échauffement important du béton pendant sa prise apparaissent aujourd'hui relativement bien connues. Il s'agit principalement de la baisse des résistances mécaniques à long terme et d'une éventuelle fissuration du matériau suite aux contraintes thermiques.

1.1.3.1 L'effet de la température sur l'évolution des résistances mécaniques

L'accélération des réactions d'hydratation par l'augmentation de la température de mûrissement entraîne une augmentation de la résistance en compression et des modules élastiques au très jeune âge. Par contre, la résistance et les modules élastiques à long terme du béton diminuent en fonction de cette température. Les causes de cette diminution sont nombreuses et ont fait l'objet de recherches approfondies :

- l'hydratation rapide à haute température entraîne la formation de couches denses d'hydrates autour des grains de clinker [Verbeck et Helmuth, 1968] ;
- les augmentations trop rapides des températures après le gâchage entraînent des contraintes internes qui peuvent dépasser la résistance à la traction du béton frais [Alexandersson, 1972]. Ceci provoque une augmentation de la porosité, la création de fissures et une réduction de la

résistance à long terme. Alexandersson a interprété ce phénomène par le fait que les coefficients de dilatation thermique de l'air et de l'eau sont beaucoup plus élevés que ceux du ciment et des agrégats.

1.1.3.2 L'effet de la température sur l'évolution des contraintes

Les conséquences de l'hétérogénéité des températures à l'intérieur des pièces en béton traitées thermiquement peuvent générer deux types de contraintes.

On peut avoir des contraintes liées à un gradient de température, qui se traduiront éventuellement par une fissuration de peau qui aura tendance à se refermer lors du refroidissement. Mais, on peut également rencontrer, si les conditions aux limites le permettent, un retrait gêné (par exemple dans le cas de levées successives, le retrait du béton le plus jeune est gêné par la levée précédente qui a déjà subi une grande partie de son propre retrait) qui se traduira, si l'intensité des contraintes est suffisante, par une fissuration traversante, qui ne se refermera pas lors du refroidissement [Torrenti et al., 1995].

1.2 Les bétons de grande masse

Jusqu'à un passé récent, seuls les barrages constituaient des ouvrages en béton suffisamment massifs pour que l'exothermie du béton soit susceptible d'y poser de réels problèmes. Depuis quelques années, ces problèmes se sont généralisés du fait que l'on réalise de plus en plus des pièces localement massives et complexes, avec des ciments plus exothermiques ou plus « nerveux », et selon des rythmes de construction souvent soutenus.

Les ciments dégagent plus ou moins de chaleur lors de leur hydratation en présence d'eau et ce dès le début de la prise. Cette chaleur se dissipe lentement, surtout dans le cas de bétonnage en grande masse. Les échauffements qui en résultent peuvent être importants pour les ouvrages massifs alors qu'ils sont négligeables pour les pièces minces à fort rapport surface/volume. La prise est le moment où les réactions chimiques sont les plus rapides : la température du béton passe par un maximum puis diminue progressivement.

L'élévation de la température au sein d'une masse de béton varie en fonction d'un grand nombre de paramètres : dosage des constituants, nature des granulats, teneur en eau, mise en œuvre, température initiale et déperditions.

Il apparaît alors que certaines pièces en béton de grande masse ont parfois été mises en œuvre et ont mûri à des températures relativement élevées de sorte qu'une analogie avec les bétons traités thermiquement peut être établie.

2. ETAT DES CONNAISSANCES SUR LES MECANISMES DE LA REACTION

L'étude des mécanismes réactionnels fait l'objet de nombreuses recherches. Tous les mécanismes physico-chimiques ne sont pas bien établis et de nombreuses divergences persistent entre les chercheurs travaillant sur ce sujet. Toutefois, on

distingue le plus souvent deux principaux processus réactionnels intervenant dans la formation différée de l'ettringite :

- l'instabilité de l'ettringite résultant de l'hydratation normale des ciments Portland ;
- les modifications dans les réactions d'hydratation du couple C₃A-gypse.

2.1 L'instabilité de l'ettringite d'hydratation précoce

2.1.1 Stabilité et température

La stabilité thermique de l'ettringite, ainsi que sa stabilité chimique pour différents pH, ont été évaluées par de nombreux chercheurs. L'ettringite perd son eau de constitution sous l'effet d'une élévation de température. Différents scénarios qui ne font pas l'objet d'un consensus sont proposés dans la littérature pour des températures supérieures à 60°C. Nous nous contenterons ici de citer les résultats présentés par quelques auteurs.

Les résultats obtenus par Ghorab et al. [Ghorab et al., 1980] mettent en évidence quatre étapes dans la décomposition de l'ettringite (tableau III.1).

Tableau III.1 : Déshydratation de l'ettringite en fonction de la température selon [Ghorab et al., 1980]

Zone de température	Molécules d'eau perdues	Formule chimique
< 45°C	0	3CaO.Al ₂ O ₃ .3CaSO ₄ .32H ₂ O
45 - 50°C	1,4	3CaO.Al ₂ O ₃ .3CaSO ₄ .30,6H ₂ O
50 - 125°C	22,0	3CaO.Al ₂ O ₃ .3CaSO ₄ .10H ₂ O
160 – 180°C	2,0	3CaO.Al ₂ O ₃ .3CaSO ₄ .8H ₂ O
180 – 900°C	Perte progressive de l'eau restante	3CaO.Al ₂ O ₃ .3CaSO ₄

Pour Daerr et al. [Daerr et al., 1977], l'ettringite perd la plus grande partie de l'eau qu'elle contient à 70°C approximativement. D'après leurs travaux, la teneur en eau de l'ettringite passe de 32 à 10 molécules à cette température. Ensuite, pour des températures comprises entre 70 et 85°C, l'ettringite perd les molécules d'eau contenues dans les canaux intercolonnes et devient amorphe [Poellmann et al., 1989].

Pour Skoblinska et al. [Skoblinska et al., 1975], la structure de l'ettringite ne reste intacte que durant le premier stade du processus de déshydratation, c'est-à-

dire lorsque la teneur en eau passe de 32 à 18 molécules. Pendant le deuxième stade, quand le nombre de molécules d'eau passe de 18 à 6, le composé devient amorphe. Enfin, le départ des six molécules d'eau restantes entraîne des ruptures transverses et les cristaux se désintègrent.

2.1.2 Stabilité en solution

La stabilité de l'ettringite est aussi liée à sa solubilité dans le milieu aqueux considéré. Sa stabilité est due en grande partie à sa très faible solubilité dans la phase liquide en équilibre avec le ciment Portland hydraté. Ainsi, parmi les composés cités dans le tableau II.1, l'ettringite apparaît le plus stable chimiquement du fait de son faible produit de solubilité.

L'ettringite reste stable jusqu'à une température de 60°C dans une solution de pH 11,2 [Ghorab & Kishar, 1985, 1986]. D'après les résultats de Ghorab et Kishar, la solubilité de l'ettringite augmente avec l'élévation de la température, puis se transforme suivant des mécanismes de dissolution-précipitation en monosulfoaluminate de calcium hydraté au bout d'une heure dans l'eau bouillante. Les travaux de Glasser *et al.* [Glasser *et al.*, 1995] montrent également qu'une augmentation de la température influence considérablement le système $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-CaSO}_4\text{-H}_2\text{O}$. L'ettringite reste stable dans ce système jusqu'à une température de 85°C tandis que le monosulfoaluminate de calcium hydraté est métastable à 25°C. Par contre, ce dernier devient stable à haute température et ce pour des teneurs en ions SO_4^{2-} plus faibles que celles nécessaires à la formation de l'ettringite.

Par ailleurs, la présence d'autres ions en solution tels que les ions Na^+ ou K^+ augmentent également la solubilité de l'ettringite [Damidot & Glasser, 1992]. Des calculs thermodynamiques et de nombreuses expériences attestent qu'en présence d'une forte quantité d'alcalins et à des températures élevées, le domaine de stabilité de l'ettringite est considérablement réduit [Ghorab & Kishar, 1986; Damidot & Glasser, 1993, Brown & Bothe, 1993]. Ces variations thermodynamiques entraînent une augmentation de la teneur en alcalins et en sulfates dans la solution interstitielle du béton. En effet, les travaux de Glasser [Glasser, 1996] indiquent que la basicité de la solution capillaire des bétons et la température de la cure du béton ont une très grande influence sur la concentration en SO_4^{2-} dans la solution interstitielle.

Par conséquent, une cure thermique du ciment se traduit par un changement considérable de la composition de la solution interstitielle. Ces modifications sont dues, d'une part, à l'instabilité de l'ettringite à haute température et, d'autre part, à l'augmentation de sa solubilité en présence de forte quantité d'alcalins et de températures élevées. Il est reconnu que l'ettringite est la forme stable dans le béton à des températures inférieures à 60°C et que pour des températures supérieures, c'est le monosulfoaluminate de calcium hydraté qui est stable.

Dans ces conditions, des sulfates libres peuvent s'accumuler en solution et donner lieu, à plus ou moins long terme, lorsque les conditions thermodynamiques le permettront, à la recristallisation d'ettringite potentiellement expansive. En effet, le refroidissement peut conduire à une sursaturation de la solution interstitielle vis-à-vis de l'ettringite en raison de la diminution de sa solubilité.

Enfin, les études de Li et al. [Li & Le Bescop, 1995 ; Li, Le Bescop, Moranville-Regourd, 1996] ont montré que lorsque la concentration en alcalins est très élevée ($\text{NaOH} > 3 \text{ mol/L}$), une phase dénommée « phase U » de composition $4\text{CaO} \cdot 0,9\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 1,1\text{SO}_3 \cdot 0,5\text{Na}_2\text{O} \cdot 16\text{H}_2\text{O}$ peut se former dans le béton. Une diminution de la concentration en alcalins, par lessivage du béton par exemple, conduit à la transformation de la phase U en ettringite potentiellement expansive.

2.2 Les modifications dans les réactions d'hydratation du couple C_3A -gypse

2.2.1 Influence des alcalins sur la cinétique réactionnelle du C_3A

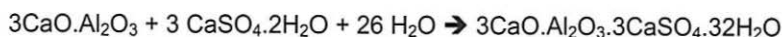
La première modification majeure résulte d'une éventuelle forte basicité du milieu. L'influence exacte des alcalis sur la cinétique réactionnelle du C_3A ne fait pas l'objet d'un consensus. La plupart des chercheurs [Boikova et al., 1980 ; Tenoutasse & Ghodsi, 1992 ; Brown & Bothe, 1993] rapporte un retard à l'hydratation du C_3A , mais certains trouvent un effet accélérateur [Stein, 1980]. Brown et Bothe constatent que, durant l'hydratation du C_3A avec le gypse, pour des températures comprises entre 25 et 80°C, la formation d'ettringite est retardée quand l'hydratation se produit en présence de solutions de KOH supérieures à 2 mol/L. Dans ces conditions, la réaction produit de l'ettringite et de la syngénite ($\text{K}_2\text{Ca}(\text{SO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). La présence de KOH joue donc un rôle majeur dans le ralentissement de la formation d'ettringite.

L'étude réalisée par Tenoutasse et Ghodsi [Tenoutasse & Ghodsi, 1992] sur la cinétique réactionnelle du C_3A dans le système C_3A + gypse + KOH montre que pour les faibles concentrations (jusqu'à 2% en masse), l'hydroxyde de potassium exerce un effet retardateur puissant dû à la formation d'hydrates très imperméables qui couvrent la surface des particules de C_3A . Pour des concentrations plus élevées (jusqu'à 10%), l'effet retardateur de l'hydroxyde de potassium décroît progressivement car un hydrate double se forme en éliminant en grande partie le gypse du processus réactionnel. L'aluminate tricalcique, dont l'hydratation est modifiée et ralentie par la présence d'hydroxydes alcalins, n'a pas le temps de se combiner complètement au gypse pour former de l'ettringite. Dans ces conditions, une partie des ions SO_4^{2-} provenant de la dissolution du gypse peut être consommée par un autre mécanisme réactionnel.

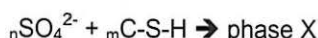
2.2.2 Influence de la température sur les réactions impliquant la consommation des ions sulfate

La deuxième modification majeure dans les réactions d'hydratation du couple C_3A -gypse est due à l'élévation de la température de cure du béton. Plusieurs chercheurs [Kalousek, 1965 ; Odler, 1980 ; Fu et al., 1994] supposent que les sulfates sont piégés par les silicates de calcium hydratés (C-S-H). Il existerait alors une compétition entre deux réactions impliquant la consommation des ions sulfate au jeune âge de l'hydratation :

- la réaction entre les ions sulfate et le C_3A pour former l'ettringite d'hydratation précoce :



- la fixation des sulfates par les C-S-H :



où la phase X, définie par Lerch [Lerch, 1929, 1946], est constituée de C-S-H sur lesquels se sont fixés des sulfates. Les travaux de Kalousek montrent qu'à la température de 80°C, il ne se forme plus d'ettringite dans un ciment en cours d'hydratation et peu ou pas de monosulfoaluminate de calcium. Ce chercheur suggère que la majeure partie des sulfates se combine aux C-S-H, les ions SO_4^{2-} occupant les sites tétraédriques SiO_4^{4-} .

Pour plusieurs auteurs [Odler, 1980 ; Fu et al., 1994], la fixation des ions SO_4^{2-} sur les C-S-H se fait par adsorption physique. Les travaux de Scrivener et Taylor [Scrivener & Taylor, 1993] montrent également qu'à des températures de 80°C, le monosulfoaluminate de calcium hydraté est présent dans le gel de C-S-H. Celui-ci contient dix molécules d'eau au lieu de douze molécules. Ceci est dû vraisemblablement à des conditions déficitaires en eau.

Dans le cas de mécanisme d'adsorption, la liaison sulfate-silicate de calcium hydraté est peu stable. C'est ainsi que, lors d'une utilisation en milieu humide d'éléments étuvés à trop haute température, les C-S-H peuvent libérer des sulfates dans la solution interstitielle. Ces sulfates sont alors susceptibles de réagir à plus ou moins long terme avec les aluminates pour former de l'ettringite.

2.3 Conclusion

De cette étude bibliographique, il apparaît que plusieurs mécanismes peuvent être à l'origine de la formation différée de l'ettringite. La température à laquelle se produit l'hydratation du ciment joue un rôle primordial, mais elle est presque toujours associée à une basicité élevée de la solution interstitielle.

Au cours d'un premier mécanisme, les sulfates apportés par le gypse ne réagissent pas complètement avec le C_3A . Dans ces conditions, il subsiste encore dans la matrice cimentaire des sulfates « libres » susceptibles de réagir à long terme pour former à retardement de l'ettringite.

Lors d'un second mécanisme, qui peut se produire plusieurs heures après la mise en place du béton, l'ettringite d'hydratation précoce qui a pu se former pendant les premières heures, peut se décomposer au-delà d'une température et d'une basicité données. Les valeurs critiques de ces deux paramètres ne paraissent pas bien établies. Cette décomposition, qui est principalement liée à l'augmentation de la solubilité de l'ettringite, se traduit alors par un apport en sulfates « libres » dans la solution interstitielle qui conduira au même phénomène que précédemment.

3. L'INFLUENCE DES DIFFERENTS FACTEURS SUR LE DEVELOPPEMENT DE LA REACTION

La formation différée de l'ettringite n'est susceptible de se produire à long terme que sous certaines conditions spécifiques. La probabilité d'apparition est fortement liée à certains paramètres propres au matériau ou conditionnés par le processus de production. Nous allons analyser l'influence de chacun de ces paramètres susceptibles d'intervenir sur le développement de la réaction.

3.1 influence d'un traitement thermique inadapté

Comme nous l'avons vu précédemment, le durcissement accéléré du béton par un traitement thermique à haute température peut entraîner une réaction sulfatique d'origine interne. Les expériences menées par plusieurs auteurs [Heinz & Ludwig, 1986 ; Lawrence, 1994 ; Lagerblad & Utkin, 1994] montrent que l'expansion des mortiers et des bétons dépend fortement de la température de cure appliquée au matériau ; l'expansion du matériau augmente avec la température.

De nombreuses études ont été réalisées afin de déterminer l'influence des différents paramètres intervenant dans le traitement thermique. Dans la vie d'un béton ayant subi un échauffement au jeune âge, deux facteurs ont une grande influence :

- la durée de la période d'attente entre la mise en œuvre du béton frais et le début de montée en température. C'est en particulier au cours de cette phase qu'une compétition intervient entre les deux réactions impliquant la consommation des ions SO_4^{2-} . Il est généralement admis que cette durée doit être d'autant plus longue que la vitesse de montée en température ainsi que la température maximale sont plus élevées ;
- la température atteinte par le béton et la durée de ce palier, qui conditionnera la stabilité chimique des sulfoaluminates de calcium hydratés. C'est a priori le paramètre principal du traitement thermique sous réserve que la température maximale soit maintenue pendant une durée suffisante (plusieurs heures).

Les valeurs acceptables pour ces deux paramètres sont variables suivant les auteurs. Les travaux réalisés ne permettent pas d'établir des seuils critiques étant donné le nombre de facteurs, autres que ceux spécifiques à l'étuvage, qui interviennent dans la formation différée de l'ettringite. En particulier, la température maximale admissible fluctue entre 60 et 85°C en fonction des expérimentations.

Par conséquent, nous nous contenterons de donner les valeurs admissibles des différents paramètres des traitements thermiques issues de différentes recommandations ou règles professionnelles (tableau III.2). Ces recommandations visent à éviter les micro-fissurations d'origine thermique, mais aussi celles liées à la formation différée de l'ettringite. En général, ces règles sont très restrictives par mesure de sécurité et s'appliquent indifféremment quel que soit le type de ciment ou de béton.

Tableau III.2 : Recommandations pour la réalisation des traitements thermiques

Température et durée de la période d'attente	Vitesse de montée en température (en °C/heure)	Température maximale critique (en °C)	Références
30 °C, 3 heures	< 20	60	ENV 206, (1990)
<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, SO ₃ ciment < 2% 55, SO ₃ ciment < 3% 50, SO ₃ ciment < 4%	pr EN 13 230-1, (1998)
38 °C, 2 heures	< 14	66	Etat d'Iowa, Merritt & Johnson (1962)

3.2 Le rôle des alcalins sur la décomposition de l'ettringite

Ce paramètre a déjà été étudié dans le chapitre consacré aux mécanismes réactionnels. De nombreuses études montrent que l'utilisation de ciments contenant des teneurs en alcalins élevées favorise l'apparition de l'ettringite différée. En effet, les alcalins retardent la formation de l'ettringite d'hydratation précoce [Boikova et al., 1980 ; Tenoutasse & Ghodsi, 1992 ; Brown & Bothe, 1993 ; Way & Shayan, 1989] et augmentent la solubilité de l'ettringite [Daerr et al., 1977 ; Ghorab & Kishar, 1985, 1986 ; Damidot & Glasser, 1992, 1993].

A l'échelle du matériau, plusieurs travaux [Grattan-Bellew et al., 1998 ; Lewis et al., 1995] montrent que l'expansion d'un mortier, due à la formation différée de l'ettringite, dépend fortement de la composition du ciment utilisée, et en particulier de sa teneur en alcalins (figure III.2).

Par conséquent, ce facteur apparaît primordial dans le développement de l'ettringite différée et dans l'intensité du gonflement. Par contre, il n'existe pas aujourd'hui de teneurs critiques en alcalins qui soient parfaitement établies et validées.

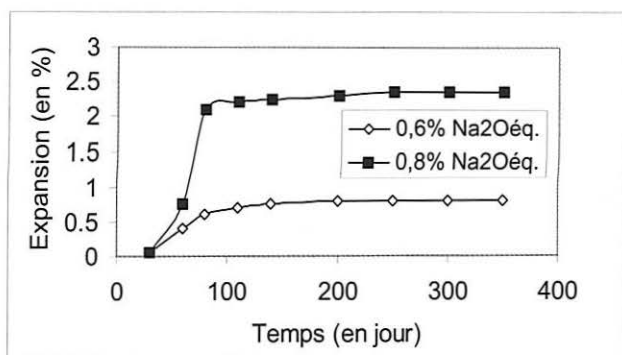


Figure III.2 : Influence de la teneur en alcalins sur l'expansion de mortiers 16x16x160mm, $SO_3 = 5\%$, $E/C = 0,5$, sable/ciment = 3, 4 heures de précuré à $25^\circ C$, 12 heures à $90^\circ C$ et conservation dans l'eau d'après [Lewis et al. 1995]

$$(\%Na_2O_{\text{éq.}} = \%Na_2O + 0,658 \%K_2O)$$

3.3 L'influence du rapport SO_3/Al_2O_3 du ciment

La formation différée de l'ettringite n'est possible que si le ciment utilisé contient suffisamment de C_3A et de sulfates. Les ciments à faible teneur en C_3A et SO_3 tels que les liants de type PM (NF P 15-317) et/ou ES (XP P 15-319) ne devraient pas en principe donner lieu à la réaction ou, au moins, à ses conséquences. La plupart des cas d'expansions et de détériorations observés sur site ou en laboratoire, concernent des ciments riches en C_3A (supérieur à 10%) et en SO_3 (supérieur à 3%).

Certains auteurs ont essayé de relier ces deux paramètres pour quantifier le potentiel expansif du béton. En particulier, Day [Day, 1992] évalue le potentiel de réactivité du béton à partir du rapport SO_3/Al_2O_3 du ciment. Il montre que l'utilisation de ciments ayant un rapport SO_3/Al_2O_3 supérieur à 0,7, pour certains traitements thermiques et conditions d'exposition, peut aboutir à la formation d'ettringite expansive et donc à la détérioration du béton.

Heinz et al. [Heinz et al., 1989] utilisent le rapport $(SO_3)^2/Al_2O_3$, où la quantité d'alumine est celle contenue uniquement dans l'aluminate tricalcique, pour déterminer l'amplitude de l'expansion. Ils suggèrent un rapport $(SO_3)^2/Al_2O_3$ de sécurité de 2. En dessous, les ciments ne sont pas sujets à la formation différée de l'ettringite. Au-delà d'un rapport $(SO_3)^2/Al_2O_3$ de 2, l'expansion augmente fortement puis diminue à nouveau à partir de rapports très élevés. En d'autres termes, il existe une valeur de rapport $(SO_3)^2/Al_2O_3$ pour laquelle l'expansion et les désordres atteignent des maxima.

Toutefois, un seuil critique pour ces deux rapports ne peut pas toujours être identifié. En particulier, les travaux d'Odler et Chen [Odler & Chen, 1995] ne mettent pas en évidence un impact de ces rapports sur l'expansion du matériau. Ils constatent essentiellement une accentuation du gonflement en relation avec l'augmentation des concentrations à la fois des aluminates et des sulfates du ciment.

3.4 L'influence spécifique des granulats

Les expériences menées par deux équipes de chercheurs montrent que l'expansion des mortiers [Grattan Bellew *et al.*, 199 ; Yang *et al.*, 1999] ou des bétons [Yang *et al.*, 1999] dépend fortement de la nature minéralogique des granulats. Les granulats siliceux, et en particulier de type quartz, génèrent un gonflement plus important du matériau. Ceci peut s'expliquer par des modifications apportées au niveau de l'interface pâte/granulats.

Au voisinage de l'interface pâte/granulats, les conditions locales de l'hydratation du ciment sont modifiées dès le début des réactions à cause de la présence d'un excès d'eau dû, soit à l'effet de paroi, soit au ressuage. Il en résulte d'une part, une augmentation locale du volume des pores dans lesquels les hydrates peuvent se développer et, d'autre part, la formation d'un gradient de teneur en eau. La structuration de la pâte de ciment est ainsi modifiée sur quelques dizaines de micromètres. Cette zone d'interface influencée par la présence des granulats, appelée d'abord auréole de transition [Maso, 1980], est aujourd'hui appelée zone de transition.

Par conséquent, la porosité au voisinage de l'interface demeure plus élevée que celle du cœur de la pâte. De plus, dans la pellicule d'eau entourant les granulats, les premiers germes qui se forment sont ceux des constituants hydratés correspondant aux ions les plus mobiles : l'ettringite et la portlandite.

L'interface pâte/granulats doit donc, par le fait de sa porosité plus élevée, accélérer les transports de matières de sorte que l'ettringite tardive se forme préférentiellement dans ces zones.

En fonction de la nature minéralogique des granulats (siliceux ou calcaire), la microstructure de la zone de transition sera différente. En effet, la dissolution très partielle en milieu alcalin des calcaires augmente la rugosité des surfaces, ce qui favorise l'accrochage mécanique des produits d'hydratation. De plus, selon Ollivier [Ollivier *et al.*, 1982], il existe des forces de type chimique pour assurer la cohésion des ciments et des granulats calcaires. Cette liaison chimique se ferait par combinaisons d'ions issus des granulats et d'ions provenant du ciment. La zone de transition serait constituée d'une solution solide de « C-S-H » dopée avec les ions Ca^{2+} et CO_3^{2-} libérés par la calcite.

Par ailleurs, Farran et Maso [Farran & Maso, 1964] ont également montré qu'un phénomène plus lent, de nature épitaxique, peut apparaître par la suite. En effet, les cristaux de portlandite provenant de l'hydratation des silicates de calcium du ciment Portland pourraient pénétrer dans le réseau cristallin des grains de calcite, augmentant ainsi l'adhérence de type physico-mécanique.

Dans ces conditions, l'interface pâte/calcaire est vraisemblablement de meilleure qualité que l'interface pâte/quartz, de sorte que la formation d'ettringite expansive est fortement limitée dans cette zone.

3.5 L'humidification et les mouvements d'eau

On a pu constater depuis longtemps, aussi bien en laboratoire qu'in situ, le rôle fondamental de l'humidité dans le développement de la réaction sulfatique. En effet, l'eau est le milieu réactionnel nécessaire au déroulement de la réaction sulfatique. Elle intervient aussi bien dans les processus de transfert que dans la formation des produits de réaction.

Les mouvements d'eau sont des conditions indispensables pour favoriser le transfert des sulfates libres contenus, soit dans la solution interstitielle de béton, soit physiquement adsorbés par les C-S-H, vers les sites réactionnels.

Par ailleurs, l'eau a vraisemblablement une influence fondamentale sur le gonflement du béton et les possibilités d'apports d'eau extérieure vont jouer sur la vitesse et l'intensité des réactions. Par conséquent, l'eau est un des éléments fondamentaux de la réaction.

3.6 Influence du rapport E/C (eau/ciment)

Le rôle exact par lequel le rapport E/C intervient dans le développement de la formation différée de l'ettringite ne fait pas encore l'unanimité. En particulier, les observations des différents auteurs sont parfois contradictoires. Pour Ouyang et al. [Ouyang et al., 1988], le gonflement ettringitique augmente avec le rapport E/C. Ces auteurs attribuent ce phénomène à l'augmentation de la porosité du matériau qui facilite ainsi les transferts liquides ou gazeux, notamment les mouvements d'eau indispensables au développement de la réaction.

Au contraire, les expérimentations de Stark et al. [Stark et al., 1992] montrent que l'expansion diminue lorsque le rapport E/C augmente de 0,35 à 0,65. Ce phénomène peut s'expliquer par une porosité plus élevée, qui sert de vase d'expansion à la formation de l'ettringite.

3.7 Conclusions

Cette étude bibliographique montre que, même si des avancées importantes ont été faites dans la compréhension des phénomènes, le sujet reste très controversé en ce qui concerne l'influence exacte des différents paramètres sur l'intensité et la cinétique de la formation différée de l'ettringite. Les principaux facteurs susceptibles d'intervenir sont :

- une température de cure trop élevée (supérieure à 70°C pour certains auteurs) ;
- une concentration en alcalins élevée dans la solution interstitielle du béton ;
- des teneurs en SO_3 et Al_2O_3 du ciment élevées ;
- des cycles d'humidification/séchage ou des conditions d'humidité relativement élevées.

Plusieurs conditions semblent nécessaires pour que la réaction se produise et génère un gonflement. Toutefois, le rôle exact et l'intensité de chaque facteur dans la réaction sont encore mal connus et l'on ne sait pas encore quelle conjonction de paramètres est nécessaire au développement de la formation différée de l'ettringite dans les bétons.

Chapitre IV

APPLICATION AUX BETONS DE PARTIES D'OUVRAGES MASSIVES SYNTHESE DES ETUDES DE PONTS DEGRADEES

- Introduction
- Description des ponts et des désordres apparents
- Méthodes d'investigations
- Résultats et discussion
- Conclusion

1. INTRODUCTION

Afin de déterminer le comportement des bétons à long terme, des études en laboratoire sont souvent effectuées avec, entre autres, pour objectif la compréhension des mécanismes et des paramètres intervenant dans la dégradation des bétons. Parallèlement à ces travaux de recherche, il existe une autre approche qui repose sur l'étude de matériaux en service soumis « naturellement » à une altération. Ces cas réels sont alors susceptibles d'apporter des éléments de réponse au problème complexe de la formation différée de l'ettringite et constituent donc un complément indispensable aux études fondamentales en laboratoire.

La démarche entreprise pour mieux comprendre ce type d'altération a consisté à expertiser des structures suspectes. Cinq ponts ont ainsi été choisis parmi les cas réels qui nous ont été soumis. Leurs bétons ont fait l'objet de diverses investigations pour déterminer l'origine des dégradations et rechercher les facteurs simultanément présents et nécessaires au développement de la réaction de formation de l'ettringite. Le but de ce chapitre est de présenter les résultats concernant ces expertises. L'étude repose sur une approche globale c'est-à-dire qu'elle doit prendre en compte à la fois les aspects microscopiques propres au matériau et les aspects macroscopiques liés à la structure (environnement, sollicitations mécaniques, ...). Différentes techniques d'investigations, complémentaires entre elles, ont été utilisées. Avant de commenter les renseignements ainsi obtenus, nous présenterons les ouvrages sur lesquels ont porté les recherches et nous décrirons brièvement les méthodes employées. Nous nous intéresserons enfin au rôle respectif des différents constituants du béton et de son environnement sur la réaction.

2. DESCRIPTION DES PONTS ET DES DESORDRES APPARENTS

Les cinq ponts étudiés ont été construits entre 1955 et 1990. D'un point de vue géographique, ils sont localisés au sud de l'axe Nantes – Besançon. Les désordres ne touchent jamais la totalité de l'ouvrage mais essentiellement les parties relativement massives. Par ailleurs, les parties d'ouvrage affectées par des désordres ne sont pas soumises à des sollicitations mécaniques importantes compte tenu de la dimension de ces pièces. Pour conserver le caractère confidentiel de ces expertises, nous avons référencé les ouvrages par une lettre.

2.1 Pont « A »

Ce pont a été achevé et mis en service en 1955. Il est constitué de quatre poutres précontraintes par pré-tension, reliées entre elles par un hourdis et des entretoises. Il a une longueur totale de 202 m et comporte cinq travées indépendantes (figure IV.1).



Figure IV.1 : Vue générale du pont « A ».

Les piles ont une hauteur moyenne de 6,8 m. Elles sont fondées sur un massif en béton encastré dans le substratum molassique et sont formées de deux fûts circulaires, de 2 m de diamètre, reliés en tête par un chevêtre (figure IV.2). Celui-ci est, soit creux dans le cas des piles P1 et P3 et forme un caisson qui reçoit les appareils d'appui mobiles, soit plein dans le cas des piles P2 et P4 et est équipé d'appareils d'appui fixes.

Les désordres ne concernent que le chevêtre de la pile 2 pour lequel le béton a été mis en place durant le mois d'août 1954. Il s'agit d'un chevêtre parallélépipédique plein en béton armé, de dimensions 1,5 m de haut pour 8,2 m de long et 2,7 m de large. Les premiers défauts apparents ont été observés lors d'une inspection détaillée effectuée en 1982. Le rapport d'inspection indique l'existence d'une fissuration ainsi que la présence d'une abondante végétation localisée aux extrémités du sommier de la pile. Dans les précédents rapports d'inspection, il n'est pas fait mention de l'existence de ces défauts. Par conséquent, ceci laisse supposer que les désordres sont apparus à partir du début des années 1980.

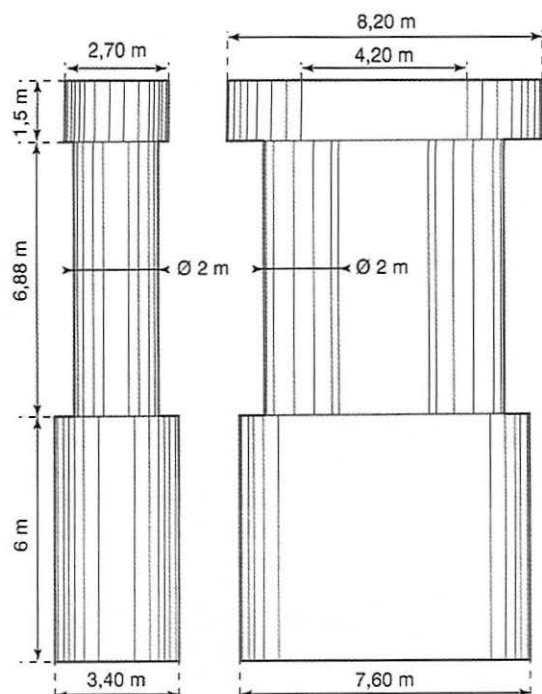


Figure IV.2 : Coupes longitudinale et transversale d'une pile du pont « A ».



Figure IV.3 : Fissuration multidirectionnelle localisée aux extrémités du chevêtre de la pile 2 du pont « A ».

Les désordres se manifestent sous la forme d'un réseau de fissures multidirectionnelles à larges mailles. La fissuration présente parfois des orientations préférentielles en fonction de la distribution des armatures. L'ouverture des fissures varie de quelques dixièmes de millimètres à quelques millimètres suivant les zones observées. Les fissures sont souvent soulignées par l'humidité et l'on observe parfois un exsudat blanchâtre ou grisâtre au droit des fissures (figure IV.3). En outre, les fissures apparaissent plus prononcées dans le sens horizontal et peuvent atteindre parfois des ouvertures de 7 mm.

Enfin, les désordres se rencontrent principalement aux extrémités du chevêtre. Il s'agit, en fait, des surfaces directement soumises aux intempéries et aux coulures d'eau en provenance des trottoirs. La partie centrale du chevêtre ne présente pas de défaut apparent.

2.2 Pont « B »

Ce pont a été construit en 1967 et comporte six travées d'une portée de 25 m chacune (figure IV.4).

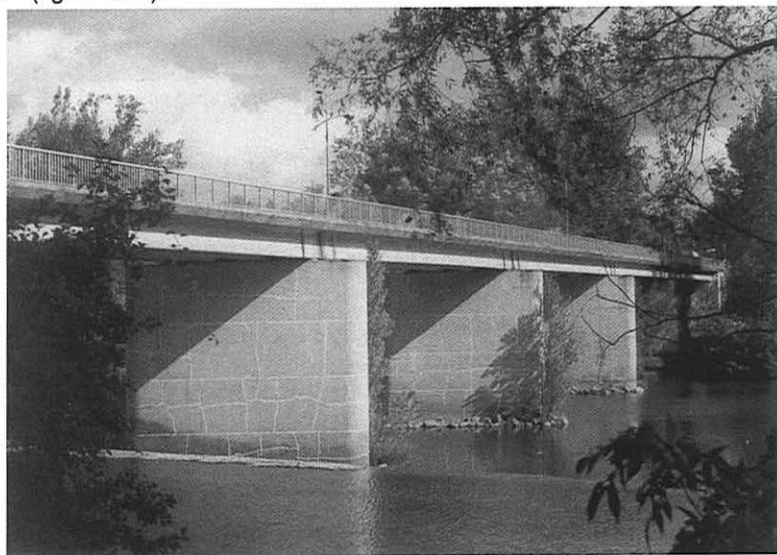


Figure IV.4 : Vue générale du pont « B ».

L'ensemble des cinq piles est affecté par un réseau de fissures formant un quadrillage plus ou moins régulier (figure IV.5). Les fissures apparaissent généralement au droit des reprises de bétonnage, mais aussi entre ces reprises. Il est important de signaler que les piles ont été réalisées avec un béton non armé.

Les fissures verticales les plus importantes sont souvent celles situées au droit des descentes d'eau qui équipent les piles en amont et en aval à l'intérieur des fûts. Ces fissures ont fait l'objet, vraisemblablement en 1979, d'un colmatage à l'aide de produits de réparation. En 1993, l'inspection détaillée montrait que certaines de ces fissures (verticales et horizontales) apparaissaient au travers de cette protection. Les ouvertures varient d'un dixième de millimètre à plusieurs millimètres. Le béton de la

pile 2 apparaît plus dégradé. En effet, les fissures semblent plus ouvertes et peuvent atteindre ponctuellement huit millimètres.



Figure IV.5 : Pile 2 du pont « B » présentant une fissuration en réseau.

2.3 Pont « C »

L'ouvrage a été construit durant les années 1980-1981. Sa structure est du type VIPP (Viaduc Indépendant à Poutres Précontraintes) avec un tablier de trois travées, de 120 m de longueur et de 13 m de largeur. Ce viaduc comporte une culée Nord fondée sur un massif de béton, une culée Sud reposant sur le rocher et deux piles fondées sur semelles.

Les désordres sont localisés au niveau des chevêtres des deux piles. Chaque pile est composée d'un fût de section inscrit dans un rectangle de 3,1 x 7,5 m, d'une hauteur de 14,5 m pour la pile nord et 9,3 m pour la pile sud. Elles sont surmontées d'un chevêtre de 14,0 m de longueur et 3,5 m de largeur dont la hauteur est variable de 1,1 m à 2,0 m. Aux abouts des chevêtres, des parements architecturaux, composés de six éléments préfabriqués en béton armé, ont été mis en place. D'après les relevés effectués sur chantier, la réalisation des deux chevêtres s'est effectuée en août et septembre 1980.



Figure IV.6 : Vue du pont « C ».

Le chevêtre de la pile Nord présente une fissuration verticale dense sur les deux faces avec une ouverture maximale variant de 0,2 mm à 1,2 mm (figure IV.7). Les faces extrêmes du chevêtre sont masquées par les parements architecturaux ce qui empêche l'observation de la pièce dans cette zone. Certaines fissures présentent des coulures de calcite indiquant des circulations d'eau au sein du béton. Plusieurs fissures horizontales sont également observées et semblent se trouver sur des reprises de bétonnage. Le relevé de la fissuration établi en 1997 pour le chevêtre de la pile Nord, est donné sur la figure IV.8. Il est constaté une évolution notable de la fissuration par rapport à l'inspection effectuée en 1989.

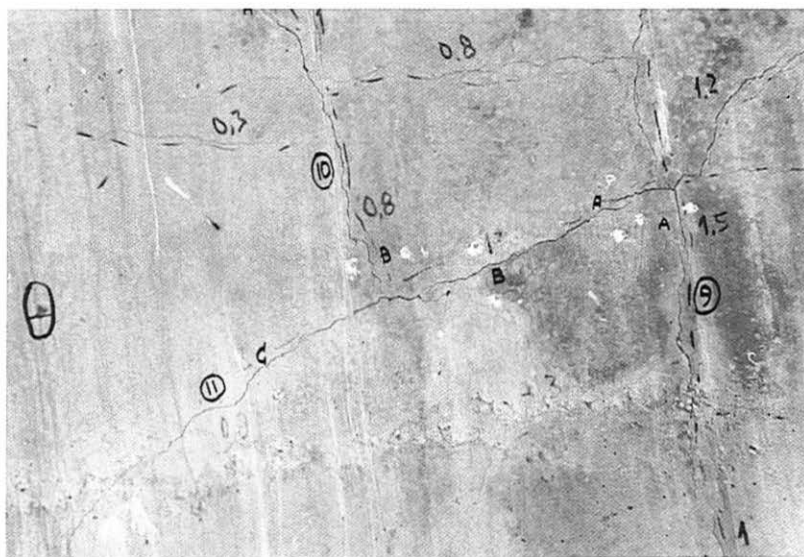


Figure IV.7 : Réseau de fissures au niveau du chevêtre de la pile Nord.

Le chevêtre de la pile Sud présente le même type de désordre, mais le phénomène apparaît moins développé. En effet, l'ouverture maximale des fissures est de 0,3 mm, excepté à l'about Est du chevêtre où l'ouverture atteint 1,7 mm (figure IV.9). De plus, le réseau de fissures est plus dense et des efflorescences sont observées dans cette zone.

Enfin, l'absence d'évacuation des eaux des appuis (culées et piles) a pu être mis en évidence lors de l'inspection détaillée réalisée en 1997.

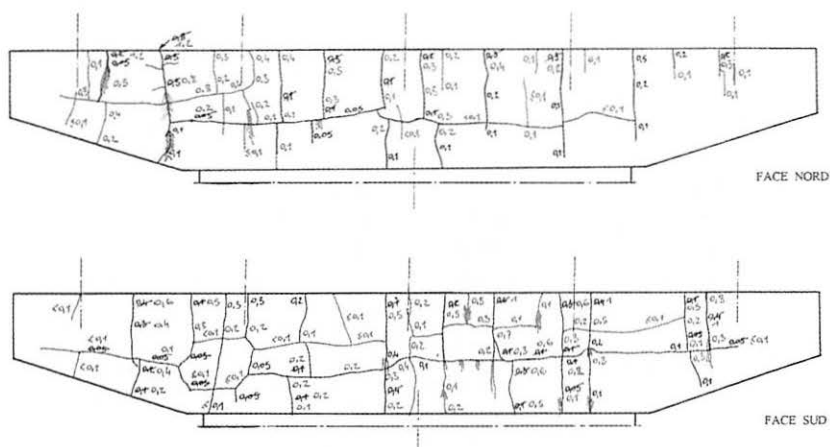


Figure IV.8 : Relevé de fissures sur le chevêtre de la pile Nord.
(--- : inspection en 1989, --- : inspection en 1997)

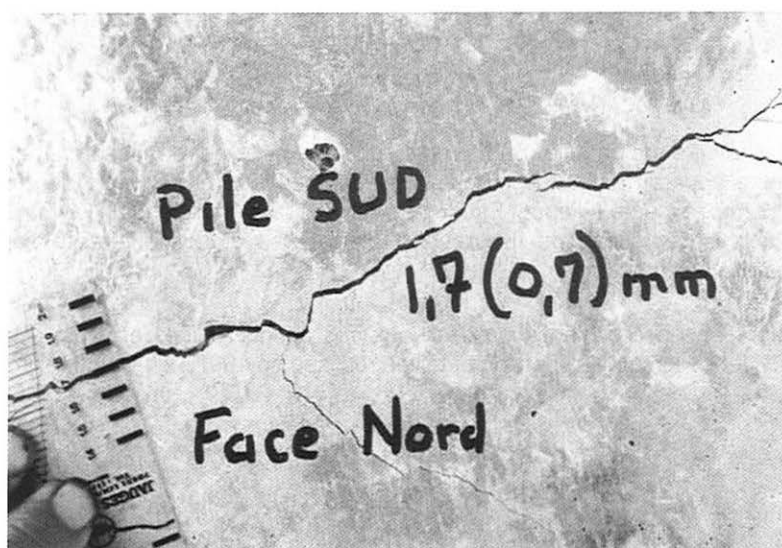


Figure IV.9 : détail d'une fissure observée sur le chevêtre de la pile Sud.

2.4 Pont « D »

Cet ouvrage a été construit durant les années 1988–1989 et a été mis en service en 1990 (figure IV.10). Il s'agit d'un pont caisson à 6 travées d'une longueur totale de 385 m reposant sur 7 appuis (2 culées et 5 piles). Les 5 piles sont de géométrie massive, en béton armé, de longueur 6,3 m et de largeur 3,0 m

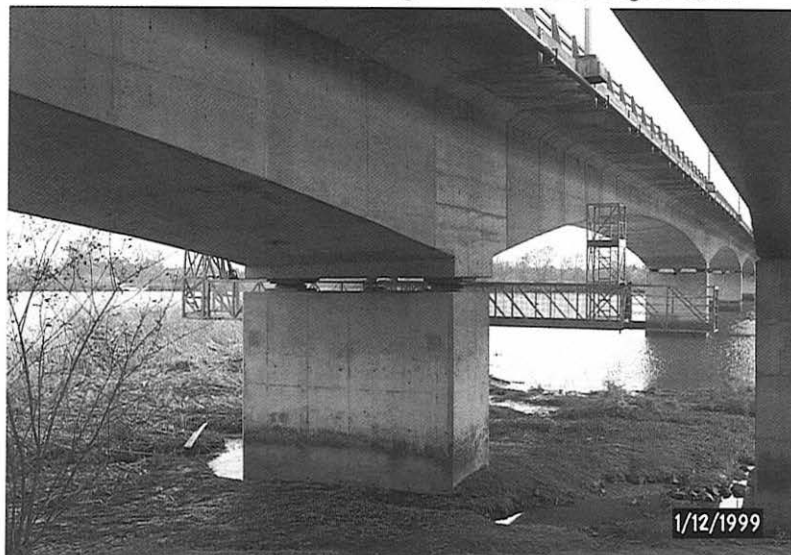


Figure IV.10 : Vue générale du pont « D ».

Les désordres sont principalement localisés au niveau de la pile 6 pour laquelle une fissuration multidirectionnelle typique d'une réaction de gonflement interne du béton est observée (figure IV.11). De plus, ce faïençage est essentiellement présent dans la zone de marnage qui est en moyenne de l'ordre de 3 à 4 m. Il concerne les quatre faces de la pile et semble progresser dans la partie sèche. Le béton de cette pile a été coulé durant les mois d'août et septembre 1989.

La pile 4 montre aussi un faïençage mais celui-ci est moins prononcé. Enfin, les piles P3 et P5 comportent des fissures verticales dont l'ouverture peut atteindre 0,8 mm. Néanmoins, ces fissures ont été constatées dès la construction de l'ouvrage et ont été attribuées au retrait thermique du béton.



Figure IV.11 : Pile 6 du pont « D » présentant une fissuration en réseau dans la zone de marnage.

2.5 Pont « E »

Cet ouvrage a une longueur de 350 m pour une largeur totale de 15 m. Il repose sur 9 appuis composés de 2 culées et de 7 piles. Les désordres concernent essentiellement les deux piles reposant dans le lit du fleuve (figure IV.12). Ces dernières subissent un marnage pouvant atteindre parfois deux mètres de hauteur. Ceci conduit bien sûr à des cycles d'humidification/séchage qui facilitent les mécanismes de transport de matières au sein du béton. Les piles présentant des désordres ont été coulées en août et septembre 1990. Il s'agit de pièces en béton relativement massives dont la hauteur moyenne est de 6,5 m, pour une longueur de 11,0 m et une épaisseur de 3,0 m.



Figure IV.12 : Maillage de fissures sur la face latérale de la pile n° 2 du pont « E ».

Les désordres ont été observés lors d'une visite détaillée réalisée en 1998. Ils se localisent principalement dans la zone de marnage. Des fissures importantes sont constatées préférentiellement dans le sens longitudinal. Elles sont accompagnées par un nombre considérable de fissures dans le sens transversal (figure IV.13). Toutefois, ces dernières présentent une ouverture plus faible. Ce maillage de

fissures fait parfois apparaître des exsudats, et des gonflements du béton sont observés par endroits.



Figure IV.13 : Détail du réseau de fissures en surface de la pile n° 2 du pont « E ».

3. METHODES D'INVESTIGATIONS

Les études ont été réalisées en laboratoire par analyse minéralogique quantitative [Deloye, 1977 ; Longuet & Deloye, 1983] et comprennent les investigations suivantes :

- mesure de la masse volumique apparente et de la porosité par pesées hydrostatiques ;
- analyse chimique du filtrat d'une attaque « ménagée » du matériau par l'acide nitrique 0,25 N ;
- détermination des espèces minérales présentes par diffractométrie des rayons X ;
- analyses thermogravimétrique et thermique simultanées ;
- examen au microscope électronique à balayage couplé à l'analyse par spectrométrie X à sélection d'énergie.

Les résultats de ces investigations sont ensuite traités par itération à l'aide du programme « Minéraux », pour en extraire la composition minéralogique quantitative qui permet de reconstituer la composition du béton à l'origine.

Les ouvrages font l'objet de plusieurs carottages, de profondeur variable (de 30 cm à 60 cm). Les prélèvements sont effectués dans les zones dégradées mais aussi

dans des zones saines pour permettre une comparaison. Tous les prélèvements sont conservés dans des sacs étanches en attendant d'être étudiés.

3.1 Détermination de la masse volumique et de la porosité

Il s'agit des mesures de densité et de porosité à l'eau nécessaires entre autres au calcul de la teneur en ciment du béton. Elles sont réalisées par pesées hydrostatiques d'un échantillon d'environ 200 g de béton, prélevé au cœur des carottes. Nous avons appliqué le mode opératoire recommandé par l'Association Française du Génie Civil [AFPC-AFREM, 1997].

3.2 Analyses chimiques

Les analyses chimiques ont été réalisées après mise en solution par une attaque à l'acide nitrique 0,25 N. Cette mise en solution sélective a pour but de solubiliser uniquement le liant du béton et la partie calcaire des granulats.

Le résidu insoluble est obtenu après filtration de la solution d'attaque et calcination à 1000°C.

Le sodium et le potassium ont été dosés par spectrométrie d'absorption atomique (Perkin Elmer AA100). Le calcium, le silicium, le fer, le magnésium et l'aluminium ont été déterminés par spectrométrie d'émission atomique à source plasma (Jobin Yvon JY24).

La teneur en sulfates et la perte au feu ont été déterminées par gravimétrie selon la norme NF EN 196-2.

3.3 Diffractométrie des rayons X

Les analyses diffractométriques ont été effectuées sur un diffractomètre Philips PW 1830 avec le rayonnement K_{α} du cobalt et un compteur proportionnel. Les diffractogrammes ont été enregistrés entre 6 et 68° (2 θ), d'une part, sur les échantillons bruts broyés à une granulométrie tout juste inférieure à 315 μ m et, d'autre part, sur la partie enrichie en liant, obtenue après élimination des gravillons et broyée jusqu'à passage sans refus sur un tamis de 80 micromètres. Le faible broyage des échantillons est justifié pour des raisons de risque d'altération de la structure aciculaire et fragile des cristaux d'ettringite [Millet et al., 1980].

3.4 Analyses thermiques

Les analyses thermiques ont été réalisées avec un analyseur thermique simultané (Netzsch STA 409 E). Cet appareil permet de pratiquer, sur un même échantillon, une analyse thermogravimétrique (ATG) et une analyse thermique différentielle (ATD). Ces analyses permettent de quantifier les différents départs d'eau (basse température, hydroxylique) et d'anhydride carbonique (CO₂ de carbonatation, de la dolomite et de la calcite).

3.5 Microscopie électronique à balayage

Les examens ont été effectués à l'aide d'un microscope Philips XL 30 équipé d'une microsonde EDAX DX 4i pour l'analyse en sélection d'énergie du spectre X émis. Nous avons choisi de travailler sur des cassures fraîches obtenues par fracture afin de préserver l'apparence et l'agencement des minéraux constitutifs ainsi que la localisation des produits néoformés nocifs. Des examens ont été aussi réalisés sur des échantillons polis.

3.6 Calcul minéralogique

Les résultats de ces investigations sont traités à l'aide du programme « Minéraux », pour en extraire la composition minéralogique quantitative qui permet de reconstituer la composition du béton à l'origine. Le calcul minéralogique détermine, entre autres, la teneur en ciment du béton par deux méthodes indépendantes, d'une part, à partir d'une formule itérative dérivée de celle du CETIC (Centre d'Etudes Techniques de l'Industrie Cimentière) et, d'autre part, par un oxyde directeur, en général la silice soluble. Enfin, l'examen du bilan et des balances relatifs aux différents éléments dosés donne des indications, notamment sur les causes des dégradations éventuelles du matériau soumis à l'analyse. En particulier, un apport externe en sulfate se traduira par un excès dans la balance correspondante au calcul minéralogique. Ce calcul, appliqué à un matériau sain, permet également de reconstituer la composition chimique du ciment ayant servi à la formulation des bétons.

4. RESULTATS ET DISCUSSION

4.1 Identification et localisation des produits de dégradation

L'étude de la microstructure a été réalisée par microscopie électronique à balayage. Il est important de noter qu'aucun produit résultant d'une alcali-réaction n'a été observé pour les ouvrages étudiés. Par contre, les examens microscopiques montrent que les bétons étudiés font l'objet d'une importante attaque sulfatique. Par conséquent, l'étude présentée dans ce chapitre concerne bien spécifiquement cette pathologie et évite toute confusion avec des désordres dus à l'alcali-réaction. En effet, lors de la présence simultanée de ces deux sources de dégradation, il est difficile de savoir laquelle est la principale responsable des désordres.

La réaction sulfatique se manifeste par la présence d'ettringite. Cette dernière est omniprésente et se rencontre sur la totalité des surfaces observées, aussi bien à proximité du parement qu'au cœur des carottes. Elle peut présenter différentes morphologies en fonction de l'espace dont elle dispose pour se former. Dans les cavités ou les bulles d'air entraîné, l'ettringite se présente en cristaux aciculaires plus ou moins orientés et, le plus souvent, perpendiculairement aux surfaces sur lesquelles elles se développent (figure IV.14). De plus, les néoformations d'ettringite obstruent une grande partie de la porosité (figure IV.15).

L'ettringite observée dans ces bétons présente généralement des textures très variées (figure IV.16), mais elle se rencontre essentiellement sous un aspect mal cristallisé et massif. La notion d'aiguille disparaît et seule l'analyse élémentaire

permet de distinguer cette forme d'ettringite (figure IV.16). De plus, ce faciès est observé principalement aux interfaces pâte de ciment/granulats (figure IV.17). Les granulats ou leurs empreintes sont tapissés de cette fine pellicule dont l'épaisseur est le plus souvent inférieure à 15 μm (figure IV.18) et peut atteindre parfois 40 à 50 μm (figure IV.19).

En simplifiant, il est donc possible de distinguer ces différentes formes en deux grandes catégories : l'ettringite bien cristallisée qui possède une forme régulière et l'ettringite massive pour laquelle on n'observe plus de cristaux individualisés.

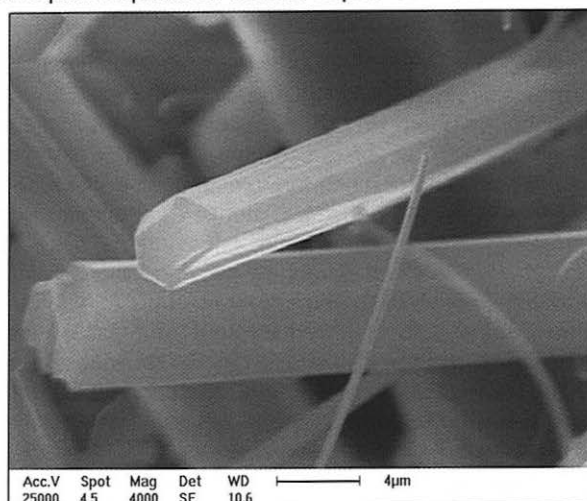


Figure IV.14 : Détail des aiguilles d'ettringite formées dans la porosité du béton du pont C, grossissement = 4000

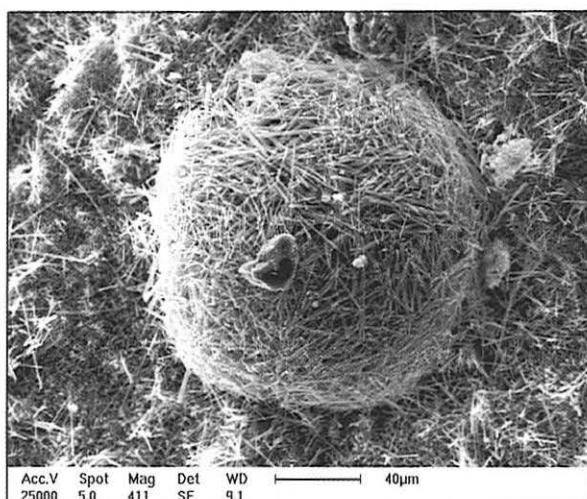


Figure IV.15 : Bulle d'air entraîné remplie d'aiguilles d'ettringite (pont E), grossissement = 400

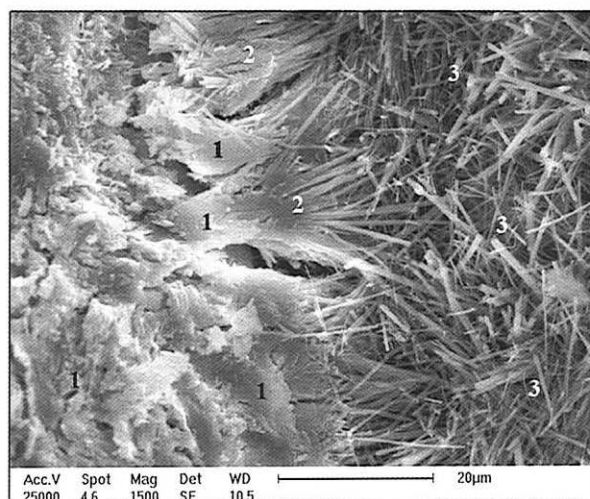


Figure IV.16 : Différentes formes d'ettringite rencontrées dans les bétons, (1) massive, (2) comprimée, (3) en aiguille (pont D), grossissement = 1500.

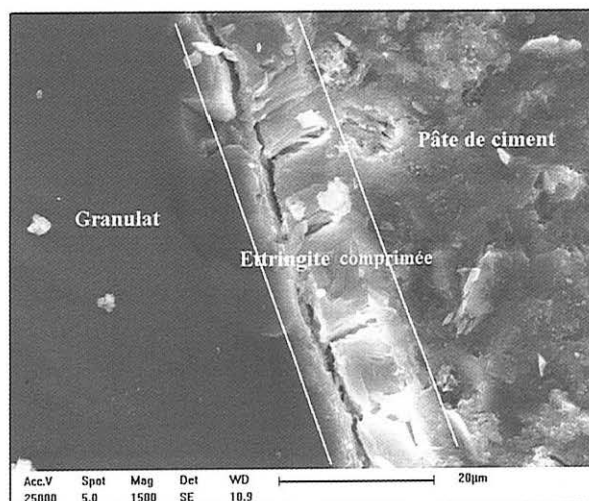


Figure IV.17 : Présence d'ettringite massive aux interfaces pâte/granulats (pont B), grossissement = 1500.

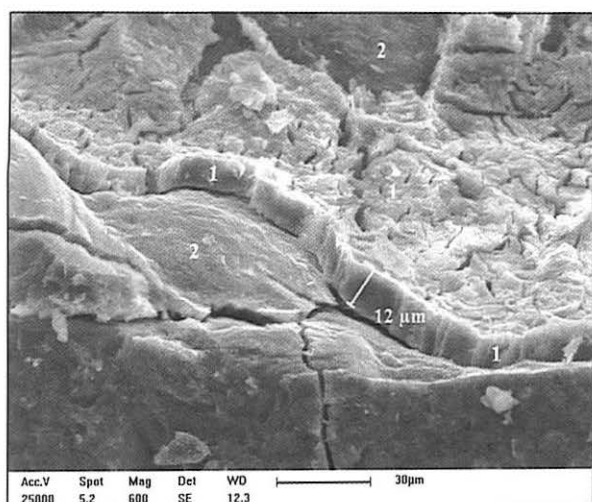


Figure IV.18 : Empreinte de granulat déchaussé tapissée d'ettringite mal cristallisée (1), pâte de ciment (2) dans le béton du pont B, grossissement = 600

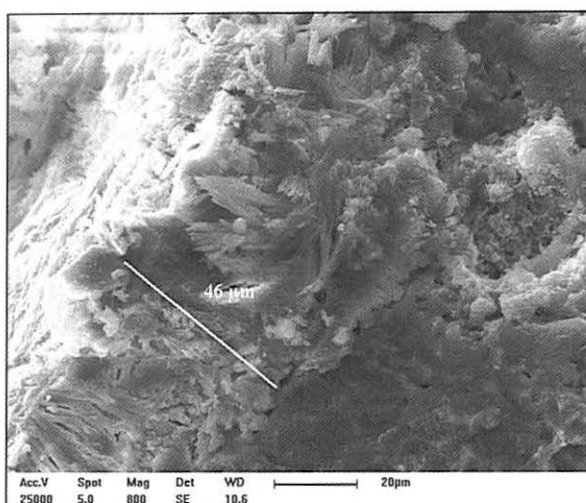


Figure IV.19 : Forte épaisseur d'ettringite dans une empreinte de granulat du béton du pont B, grossissement = 800.

Par conséquent, l'abondance, le faciès massif associés à la localisation de l'ettringite à l'interface pâte de ciment/granulats laisse à penser que la formation de ce produit a engendré des contraintes internes suffisamment importantes pour provoquer des déformations et des fissurations au sein du matériau.

La distinction des formes expansives et non expansives de l'ettringite reste délicate. Toutefois, le faciès observé associé à la localisation de l'ettringite peuvent donner une information pertinente sur le caractère gonflant ou non. En effet, le faciès caractéristique en aiguilles, où les cristaux sont bien individualisés, correspond à l'ettringite non expansive qui a précipité à partir de la solution interstitielle dans la porosité du béton (zones microporeuses de la pâte de ciment, pores ou bulles). Elle résulte de la précipitation à partir d'une solution faiblement saturée, donc dans un état d'équilibre thermodynamique. Par contre, l'ettringite comprimée est essentiellement localisée à l'interface pâte/granulats et présente alors un caractère expansif. La formation de l'ettringite expansive se situe au niveau des sites réactifs (C3A résiduel, aluminates de calcium hydratés, ...) où règnent vraisemblablement des conditions de sursaturations locales extrêmement élevées et quasi-instantanées. Ces sursaturations provoquent la précipitation rapide de l'ettringite mal cristallisée qui développe alors ponctuellement des pressions élevées.

La morphologie de l'ettringite dépend donc de son environnement, environnement géométrique car elle adapte sa cristallisation à l'espace dont elle dispose, mais aussi à son environnement chimique. En effet, l'aspect massif et mal cristallisé est en relation avec une formation dans des conditions extrêmes de sursaturation de la solution interstitielle qui lui confère des propriétés fortement expansives selon la loi de Riecke. L'ettringite se forme in situ au contact des aluminates de calcium. La vitesse de germination, très supérieure à la vitesse de croissance cristalline, conduit à la formation en masse de très petits cristaux.

L'aspect mal cristallisé de l'ettringite peut aussi indiquer un gonflement attribué aux effets de répulsion de la double couche électrique autour des particules colloïdales d'ettringite [Metha, 1973]

4.2 Composition minéralogique des bétons étudiés

A partir des données fournies par les analyses chimiques, thermogravimétriques ainsi que des informations obtenues par diffractométrie des rayons X, le programme « Minéraux » permet de déterminer la composition minéralogique quantitative des bétons :

- dosage en ciment exprimé en pourcentage par rapport à l'ensemble du béton ;
- quantité des différentes espèces minérales de granulats : dolomite, calcite, résidu insoluble (quartz et silicates).

Les résultats sont présentés sous une forme simplifiée dans le tableau IV.1.

Tableau IV.1 : Composition minéralogique simplifiée quantitative des bétons.

% massique	Pont « A »	Pont « B »	Pont « C »	Pont « D »	Pont « E »
Granulats calcaires	1,5	0	33	0	11
Granulats siliceux	70	70	42	73	62
Eau	6,2	9,2	5,1	6,1	6,5
Ciment anhydre	18,8	20,0	18,4	17,8	18,7

Excepté pour le pont « C », les granulats de ces bétons sont essentiellement issus de roches siliceuses ou silicatées comportant comme minéraux principaux des quartz et des feldspaths orthoses. Les minéraux secondaires sont des plagioclases et des micas.

Les dosages en ciment sont calculés à partir de la masse volumique apparente des bétons et sont rassemblés dans le tableau IV.2. Ces dosages sont relativement élevés et voisins de 400 kg/m³. En outre, les bétons ont une porosité qui varie entre 15% et 19%, caractéristique d'un béton de faible compacité. Ceci se traduit alors par une perméabilité élevée qui facilite les transferts de fluides liquides ou gazeux au sein du matériau.

Tableau IV.2 : Dosage en ciment et porosité des bétons.

	Pont « A »	Pont « B »	Pont « C »	Pont « D »	Pont « E »
Masse volumique (g/cm ³)	2,28	2,14	2,21	2,14	2,20
Porosité (%)	15,3	19,2	17,3	18,6	16,2
Dosage en ciment (kg/m ³)	430	430	400	380	410

A partir des renseignements recueillis dans les dossiers d'archives (date de construction, catégorie de ciment, usine, etc), la composition chimique des liants ayant servi à la construction de l'ouvrage a été obtenue en utilisant la banque de données sur les ciments du Laboratoire Central des Ponts et Chaussées (tableau IV.3). La composition potentielle des ciments a été calculée à partir de la formule de Bogue. Toutefois, certaines précautions ont été prises afin d'obtenir une composition potentielle fiable. En effet, nous avons pris en compte la silice hydraulique, la chaux libre et le carbonate de calcium présents dans le ciment. Ceci évite alors de conduire à des résultats aberrants sur la répartition entre les deux silicates (C₃S et C₂S) [Deloye, 1991]. Les résultats sont consignés dans le tableau IV.4.

Les bétons des ponts « A », « C » et « E » ont été formulés avec un ciment Portland sans ajout de type CPA-CEM I. Le béton du pont « B » a été réalisé avec un ciment de type CPAL de l'époque. Aujourd'hui, ce liant serait classé dans la catégorie CPJ-CEM II/A. Il contient entre 10 et 15 % de laitier de haut fourneau. Dans ces conditions, le calcul de Bogue a été appliqué uniquement à la partie clinker du liant. Enfin, le béton du pont « D » est à base d'un ciment Portland avec filler calcaire dont la teneur avoisine 10 %. Il appartient donc à la catégorie des CPJ-CEM II/A. La composition minéralogique du ciment a été déterminée après avoir déduit la partie calcaire du liant.

Tableau IV.3 : Composition chimique des ciments ayant servi à la formulation des bétons.

	Pont « A »	Pont « B »	Pont « C »	Pont « D »	Pont « E »
SiO ₂	19,8	23,0	20,5	21,4	21,0
Al ₂ O ₃	6,0	7,0	5,3	5,4	5,0
Fe ₂ O ₃	2,8	3,1	2,5	4,4	3,0
CaO	63,0	59,0	64,5	64,0	65,0
MgO	1,2	1,6	1,1	1,0	1,6
Na ₂ O	0,2	0,3	0,3	0,3	0,1
K ₂ O	0,6	1,1	1,2	1,2	0,8
SO ₃	2,5	2,7	2,6	2,5	2,8
Catégorie de ciment	CPA	CPAL	CPA 55R	CPJ 55	CPA 55R

Tableau IV.4 : Composition potentielle selon Bogue des ciments ou des clinkers ayant servi à la formulation des bétons.

% massique	Ciment du pont « A »	Clinker du pont « B »	Ciment du pont « C »	Clinker du pont « D »	Ciment du pont « E »
C ₃ S	40,6	49,8	51,0	48,3	50,0
C ₂ S	26,1	18,6	20,3	24,9	22,5
C ₃ A	11,2	9,6	9,8	7,0	8,2
C ₄ AF	8,5	9,4	7,6	13,4	9,1
Gypse	5,4	5,8	5,6	5,4	6,0
Chaux libre	2,5	1,0	1,0	1,0	1,0
Carbonate de calcium	1,7	2,3	2,3	0	2,3

La composition potentielle est relativement similaire entre les ciments excepté pour le liant du pont A. La faible teneur en silicate tricalcique du ciment A peut s'expliquer par la présence d'une quantité élevée de chaux libre. Par ailleurs, la précision du calcul de l'aluminate tricalcique risque d'être affectée par les méthodes analytiques de l'époque (1954). En effet, les sesquioxydes (Al_2O_3 , Fe_2O_3 , TiO_2) étaient déterminés par précipitation et dosés globalement par gravimétrie. L'oxyde d'aluminium était ensuite obtenu par différence avec les incidences dues aux erreurs faites sur les dosages de Fe_2O_3 et TiO_2 .

4.3 Recherche de l'origine de l'activité sulfatique

Comme nous l'avons vu précédemment, les cinq bétons étudiés ne sont pas atteints par une réaction alcali-silice mais essentiellement par une activité sulfatique très développée. Cette réaction peut expliquer l'origine des désordres observés sur les ouvrages. Toutefois, la question de l'origine des néoformations d'ettringite reste posée.

En effet, la précipitation massive d'ettringite nécessite, entre autres, la mobilisation en quantité importante de sulfates. Ce phénomène peut alors avoir plusieurs origines:

- un apport extérieur au béton;
- des granulats riches en pyrite qui en s'altérant, sont susceptibles de libérer des ions sulfate dans la solution interstitielle du béton;
- une remobilisation des sulfates initialement contenus dans la matrice cimentaire.

4.3.1 L'environnement extérieur de l'ouvrage

Les pièces en béton étudiées ne sont pas au contact direct d'un sol ce qui élimine ce risque d'apport extérieur en sulfate. Pour les bétons des ponts « B », « D » et « E », un apport en sulfate par le milieu liquide a été écarté après analyse de l'eau.

Par ailleurs, aucun front d'attaque du matériau par une réaction sulfatique n'a été observé lors des examens au microscope électronique à balayage. L'ettringite apparaît d'ailleurs plus développée en profondeur qu'en surface des carottes analysées. De plus, les bilans des calculs minéralogiques ne laissent pas apparaître un excès de sulfates par rapport à la masse totale du béton, excès qui indiquerait alors un apport externe en sulfate ou une oxydation des pyrites contenues dans les granulats.

Compte tenu de ce qui précède, l'activité sulfatique ne peut pas avoir une origine externe au béton; il s'agit donc d'une réaction interne ne faisant intervenir que des composants mêmes de la matrice cimentaire.

4.3.2 Les composants du béton

Certains granulats renferment parfois des sulfures de fer, en particulier sous forme de pyrite FeS_2 , qui sont susceptibles de s'oxyder en présence d'une eau chargée en oxygène. La présence de pyrite dans les granulats n'a été décelée, ni par les examens microscopiques, ni par les analyses thermiques; cette hypothèse peut donc être également écartée pour l'ensemble des bétons faisant partie de l'étude.

La source en sulfates peut aussi provenir d'une remobilisation du soufre initialement contenu dans la matrice cimentaire. Elle peut provenir d'un processus de dissolution-reprécipitation de l'ettringite d'hydratation précoce provoqué par un flux de lixiviation. Toutefois, lors de l'attaque d'un béton par des eaux pures, l'ettringite, composé très peu soluble, sera attaquée plus tardivement lorsqu'une partie de la chaux sera lessivée et lorsque la composition de la solution interstitielle du béton ne sera plus fixée par l'équilibre avec la portlandite. Or, les examens microscopiques montrent que les plaquettes de portlandite n'ont pas subi de dissolution partielle. De plus, on n'observe pas de phénomène de « zonation » de la phase solide de la matrice cimentaire, où chaque zone minéralogique serait délimitée par des fronts de dissolution ou de précipitation. Par ailleurs, l'ettringite mal cristallisée et expansive se rencontre préférentiellement au cœur du béton.

Une autre cause de remobilisation du soufre peut être attribuée aux sulfates du ciment qui n'ont pas pu réagir complètement lors de son hydratation ou qui résultent de la décomposition partielle de l'ettringite d'hydratation précoce suite à un échauffement important du matériau. Ce phénomène a été évoqué précédemment lors du chapitre consacré à la formation différée de l'ettringite. C'est pourquoi, cette dernière hypothèse peut être envisagée dans le cas de nos bétons compte tenu des risques d'élévation importante de température dans les parties d'ouvrages analysées.

4.4 Estimation de l'élévation de température des bétons au jeune âge

Depuis plusieurs années, la modélisation du comportement du béton au jeune âge est un problème industriel majeur et un sujet de recherche en France et à l'étranger [Acker, 1983, 1985, 1986; Emborg, 1984; Singh, 1985; ...]. Les problèmes rencontrés en préfabrication furent à l'origine de ces recherches. De nos jours, la conception de projets exceptionnels par la dimension des pièces rendent nécessaire l'étude des températures et contraintes générées dans le béton au jeune âge.

Le paramètre température est primordial dans la formation différée de l'ettringite. C'est pourquoi, il convient de déterminer l'élévation de température au sein des bétons pendant leur prise. Nous sommes partis de l'hypothèse que l'élévation de température d'une pièce en béton de grande masse peut être estimée par son élévation de température en conditions adiabatiques. Son estimation revient à calculer la quantité de chaleur dégagée au cours de l'hydratation des ciments.

4.4.1 Détermination de la chaleur d'hydratation du ciment

La première étape consiste à déterminer les propriétés exothermiques du béton, à savoir une courbe de dégagement de chaleur en fonction du temps, pour une température initiale donnée et une énergie d'activation caractéristique du ciment utilisé.

L'équation de la chaleur est résolue avec un terme « source » ayant la forme suivante:

$$\delta Q = f(Q) \exp(-E_a/RT) \delta t \quad (\text{loi d'Arrhenius})$$

où: Q est la chaleur émise par unité de volume;
 E_a est l'énergie d'activation de la réaction;
 R est la constante des gaz parfaits;
 T est la température absolue et t est le temps.

L'état thermique du béton ne peut être décrit uniquement à l'aide de la température. On a également besoin de connaître la quantité de chaleur dégagée $Q(t)$.

Nous ne disposons pas de mesures calorimétriques réalisées sur les bétons étudiés. C'est pourquoi, il est donc nécessaire d'estimer la chaleur d'hydratation par un autre moyen. La méthode la plus couramment utilisée est basée sur la composition en phases (C_3S , C_2S , C_3A et C_4AF) du ciment. Elle consiste à faire l'hypothèse que chacune des phases principales du ciment possède une chaleur d'hydratation massique propre et qu'il n'y a pas d'interaction entre ces différentes phases lorsqu'elles s'hydratent simultanément. La démarche que nous avons utilisée, s'inspire alors des travaux de Waller [Waller, 1993, 1999].

La chaleur d'hydratation de chaque ciment a été estimée à l'aide de sa composition minéralogique donnée dans le tableau IV.4. Pour les ciments contenant des constituants secondaires (laitier de haut fourneau ou fillers calcaires), nous avons considéré ces phases comme inertes au jeune âge de l'hydratation.

La chaleur d'hydratation du ciment est alors égale à la somme des chaleurs dégagées par chacune des phases minérales.

$$q_c = \sum \alpha_i q_i$$

avec: α_i représente la proportion massique de la phase i dans le ciment (en g/g);
 q_i est la chaleur massique d'hydratation de la phase i (en J/g).

Pour les chaleurs massiques d'hydratation des phases intervenant dans le calcul, nous avons adopté les valeurs retenues par Waller [Waller, 1999] qui a repris les hypothèses suivantes :

- C_3A s'hydrate essentiellement en C_4ASH_{12} ;
- C_4AF s'hydrate en $C_3(A,F)H_6$.

Tableau IV.5 : Chaleurs d'hydratation moyennes des phases pures [Waller, 1999].

Phases minérales	Chaleur d'hydratation (J/g)
C ₃ S	510
C ₂ S	260
C ₃ A	1100
C ₄ AF	410

Tous les constituants du ciment n'apportent pas la même contribution en terme de dégagement de chaleur. On notera l'influence du C₃A et du C₃S. En général, ce dernier étant prépondérant dans les ciments, la chaleur d'hydratation en sera largement dépendante. Par ailleurs, la teneur en C₃A varie d'un ciment à l'autre ce qui aura des conséquences directes sur la chaleur dégagée lors de l'hydratation. Les résultats du calcul de chaleur d'hydratation des ciments sont rassemblés dans le tableau IV.6. Les incertitudes sur les valeurs des phases pures (C₃S, C₂S, C₃A et C₄AF) conduisent à une incertitude d'environ 7% sur la valeur calculée de la chaleur d'hydratation massique du ciment [Waller, 1993].

Tableau IV.6 : Chaleurs d'hydratation des ciments utilisés dans les bétons.

Ciment	Chaleur d'hydratation (J/g)
Pont « A »	430 ± 30*
Pont « B »	445 ± 30
Pont « C »	450 ± 30
Pont « D »	445 ± 30
Pont « E »	440 ± 30

* Cette valeur peut être sous ou sur-estimée compte tenu des imprécisions analytiques de l'époque pour la détermination de la teneur C₃A.

L'ordre de grandeur de la chaleur d'hydratation d'un ciment Portland artificiel est de quelques centaines de joules par grammes de ciment hydraté et généralement dans la fourchette de 350 – 450 J/g. Les ciments utilisés pour la construction de ces ouvrages appartiennent donc à la catégorie des ciments à forte chaleur d'hydratation (valeur moyenne de 440 J/g).

4.4.2 Détermination de la capacité thermique du béton

La capacité thermique du béton (C^{th}) est égale au nombre de joules nécessaire pour en élever la température de 1°C. Elle intervient dans le calcul de l'élévation de température du béton:

$$\Delta T = \int_{T=0}^{\infty} dT = \int_{T=0}^{\infty} \delta Q / C^{th}$$

La grande variabilité de la capacité thermique des bétons, due à des compositions et à des natures de matériaux différents, ne permet pas de considérer une valeur moyenne pour tout béton. C'est pourquoi, elle a été évaluée à partir de la composition du béton et en appliquant le modèle linéaire proposé par Jolicoeur [Jolicoeur et al., 1994].

$$C^{th} = m_c C_c^{th} + m_g C_g^{th} + m_e C_e^{th} - m_{eliee} (C_e^{th} - C_{e2e}^{th})$$

m_c , m_g et m_e = masses de ciment, de granulats et d'eau dans la composition du béton;

m_{eliee} = masse d'eau liée aux hydrates;

C_c^{th} = capacité thermique massique du ciment = 0,75 J/°C/g;

C_g^{th} = capacité thermique massique des granulats (siliceux = 0,75 J/°C/g, calcaire = 0,84 J/°C/g, silico-calcaire = 0,80 J/°C/g) ;

C_e^{th} = capacité thermique massique de l'eau = 4,18 J/°C/g;

C_{e2e}^{th} = capacité thermique massique de l'eau liée aux hydrates = 2,18 J/°C/g.

Le terme négatif du modèle permet de prendre en compte la diminution de la capacité thermique du béton qui résulte du degré d'avancement des réactions d'hydratation. La quantité moyenne d'eau liée aux hydrates a été estimée en prenant comme valeur la moitié de la masse d'eau liée à la fin de la période de durcissement du béton. Nous avons supposé que le degré d'hydratation du ciment était de 0,8 et que l'eau liée correspondait à 23 % du ciment hydraté. Le degré d'hydratation final du ciment dépend essentiellement de la valeur du rapport E/C qui est en moyenne de 0,5 pour les bétons étudiés. D'autres paramètres, comme la nature ou la finesse du ciment, influent également mais dans une moindre mesure. La valeur de 0,8 retenue pour le degré d'hydratation est en accord avec les résultats obtenus sur des pâtes de ciment hydratées pendant sept jours dans une étuve à 60°C (annexe 2).

Les résultats du calcul de l'élévation de température en condition adiabatique des bétons sont donnés dans le tableau IV.7. Il est important de rappeler que le modèle utilisé donne une prévision de l'élévation finale de la température du béton. On ne s'est pas attaché à l'étude de la cinétique de production de chaleur dans les bétons. Celle-ci se déduit relativement bien de la cinétique d'hydratation du ciment. Toutefois, cette information n'était pas disponible dans les dossiers d'archives des ouvrages.

L'échauffement des bétons étudiés est important (en moyenne 61°C) excepté pour celui du pont D qui comporte un dosage en ciment plus faible et un liant contenant des fillers calcaires. La température maximale atteinte dans les pièces massives correspondra à la température initiale du béton additionnée de ΔT . En première approche, on peut considérer la température initiale du béton comme égale à la température extérieure. Pour des bétonnages en été et en prenant une température extérieure moyenne de 20°C, on est alors susceptible d'atteindre au cœur du matériau des températures de l'ordre de 80°C si toutes les dispositions des règles de l'art ne sont pas prises.

Tableau IV.7 : Estimation de l'élévation de température finale des bétons en conditions adiabatiques.

Béton	ΔT (°C)
Pont « A »	62 $\pm$ 4*
Pont « B »	62 $\pm$ 4
Pont « C »	61 $\pm$ 4
Pont « D »	55 $\pm$ 3
Pont « E »	63 $\pm$ 4

* Cette valeur peut être sous ou sur-estimée compte tenu des imprécisions analytiques de l'époque pour la détermination de la teneur C_3A .

4.4.3 Détermination des champs de température pour le chevêtre de la pile 2 du pont « A ».

A titre d'exemple, nous avons effectué pour le chevêtre du pont « A » la prévision du champ de température $T(x,t)$ en tout point de la structure de coordonnées x et à chaque instant t . Elle suppose connus les propriétés du béton, la géométrie et les paramètres qui régissent les échanges entre l'extérieur et la pièce de béton étudiée. La modélisation a été utilisée comme outils d'aide au diagnostic afin de comprendre après plusieurs années, les désordres observés sur cet ouvrage. La simulation numérique des effets thermiques a été entreprise à l'aide du programme TEXO, qui fait partie du programme CESAR-LCPC [Humbert, 1989]. Il permet de connaître l'évolution des champs de température et l'avancement de la réaction d'hydratation dans les premières heures après le coulage d'un béton.

Les propriétés du béton sont mentionnées dans le chapitre IV.3. Nous avons pu déterminer par calcul la capacité thermique du béton. A l'époque, la cinétique de dégagement de chaleur n'a pas été mesurée par une méthode expérimentale calorimétrique. Dans ces conditions, nous avons utilisé dans les calculs aux éléments finis une courbe adiabatique moyenne d'un ciment CPA-CEM I. Ceci n'a pas de conséquence sur la température maximale atteinte au cœur du béton. Par contre, la vitesse de montée en température du béton après sa mise en place, et la période de latence, n'ont pu être déterminées avec exactitude.

L'ouvrage est situé dans le sud de la France et le béton du chevêtre a été coulé en période estivale. Les données climatologiques ont été obtenues par l'intermédiaire de METEO-FRANCE (figure IV.20). Nous avons pris comme température extérieure, la température moyenne du mois d'août 1954, à savoir 20 °C. Cette valeur est vraisemblablement sous-estimée compte-tenu du risque d'exposition des surfaces du béton au soleil. De même, la température initiale du béton a été fixée à 20 °C.

Par ailleurs, la présence d'armatures a été aussi prise en compte dans la modélisation. Enfin, les coefficients d'échange thermique en surface retenus correspondent à un coffrage en bois.

A partir de ces données, le calcul thermique a été effectué sur un modèle tridimensionnel. Par raison de symétrie, seule la moitié du chevêtre est maillée (figure IV.21).

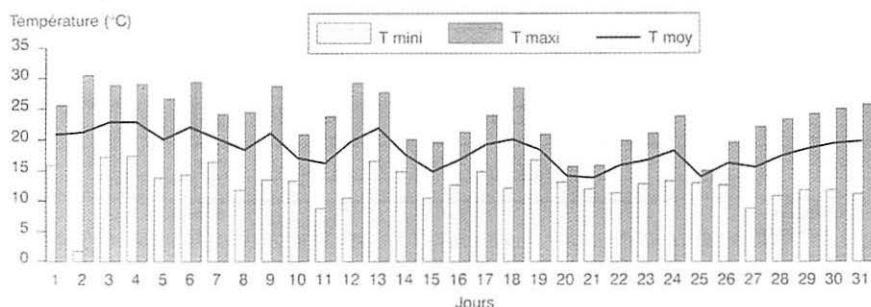


Figure IV.20 : Données climatologiques régionales pour le mois d'août 1954.

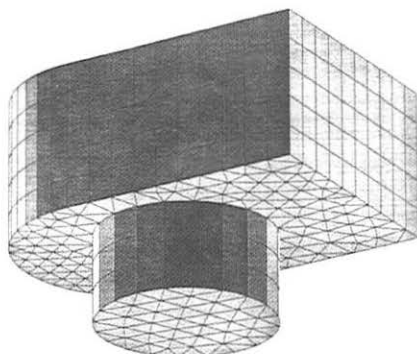


Figure IV.21 : Modélisation 3D du chevêtre du pont A.

La figure IV.22 donne l'évolution de la température en fonction du temps. A titre d'illustration, la figure IV.23 représente les champs de température à 36 heures pour le chevêtre.

L'élévation de température est importante (près de 80°C à cœur). Le gradient maximal de température entre la peau et le cœur est de 30°C et est obtenu après 36 heures. En outre, le refroidissement est très lent et se prolonge sur plusieurs semaines. Au début du refroidissement, les contraintes liées aux gradients thermiques dépassent vraisemblablement la résistance en traction du béton. Toutefois, ces contraintes doivent diminuer lorsque les chevêtres reviennent vers un équilibre de température. On peut donc penser que les fissures, éventuellement générées, ont dû se refermer partiellement. Si le béton est mis en œuvre dans un milieu humide, ces fissures feront offices de réservoirs d'eau et entretiendront un taux d'humidité suffisant pour permettre ultérieurement la formation d'ettringite. En effet, Fu et Beaudoin [Fu & Beaudoin, 1996] ont montré l'influence d'une microfissuration préexistante sur le développement de la formation différée de l'ettringite ainsi que sur l'intensité du gonflement.

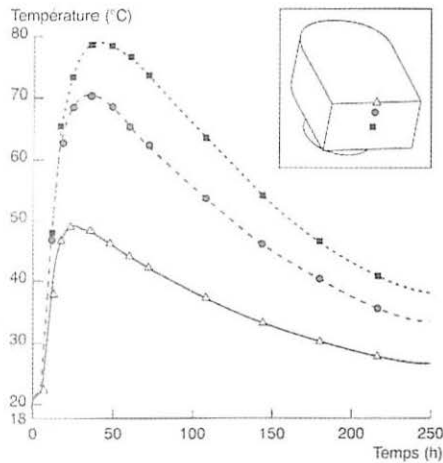


Figure IV.22 : Evolution des températures calculées dans le chevêtre du pont A.

Compte tenu de l'absence de données expérimentales calorimétriques, il subsiste une imprécision sur la durée de la période de latence du béton. Selon l'hypothèse retenue, la figure IV.22 montre que la température du béton reste inférieure à 60 °C pendant 15 et 20 heures. Dans ces conditions, la formation de l'ettringite d'hydratation précoce, qui se produit durant les premières heures d'hydratation, ne doit être que partiellement perturbée. Par contre, le maintien du béton à une température avoisinant 80 °C pendant plusieurs dizaines d'heures, s'est sûrement traduit par une décomposition de l'ettringite. Cette dernière est vraisemblablement devenue amorphe et/ou s'est transformée en monosulfoaluminate de calcium hydraté associé à des sulfates adsorbés sur le gel de C-S-H. « L'amorphisation » de l'ettringite d'hydratation précoce, par départ de molécules d'eau lors de l'échauffement, peut alors entraîner un gonflement ultérieur par absorption d'eau. De même, la présence de sulfates « libres » et de monosulfoaluminates de calcium est susceptible de donner lieu à une recristallisation intempestive d'ettringite potentiellement expansive.

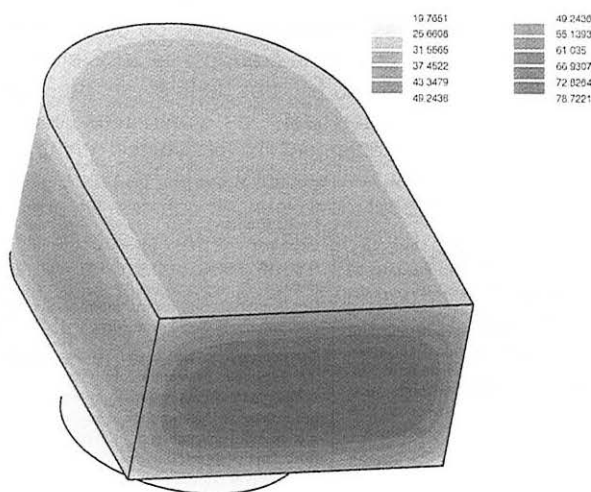


Figure IV.23 : Champs de température à 36 heures pour le chevrete.

4.5 Recherche des facteurs déterminants de la formation différée de l'ettringite

La formation différée de l'ettringite n'est susceptible de se produire à long terme que sous certaines conditions spécifiques. La probabilité d'apparition est fortement liée à certains paramètres que l'on peut classer en quatre groupes :

- paramètres liés à la température ;
- paramètres liés au ciment ;
- paramètres liés au béton ;
- paramètres liés à l'environnement.

Parmi les cinq ponts étudiés, il apparaît alors systématiquement des facteurs communs qui sont d'ailleurs souvent cités dans la littérature. Ces données sont rassemblées dans le tableau IV.8. L'exploitation de ces informations permet alors de mieux identifier les facteurs déterminants et leurs valeurs critiques, a priori indispensables au développement de la formation différée de l'ettringite.

Tableau IV.8 : Etude comparative des différents facteurs déterminants de la formation différée de l'ettringite rencontrés dans les 5 ponts expertisés.

	Pont « A »	Pont « B »	Pont « C »	Pont « D »	Pont « E »
Paramètres liés à la température :					
• ΔT calculée (°C)	62	62	61	55	63
• période de bétonnage	août	inconnue	août / septembre	juillet / août	août / septembre
Paramètres liés au ciment :					
• Na_2O équivalent ❶ (% massique)	0,60	1,02	1,09	1,08	0,63
• SO_3 (% massique)	2,5	2,7	2,6	2,5	2,8
• C_3A (% massique)	11,2	9,6	9,8	7,0	8,2
• $\text{SO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ ❷	0,42	0,39	0,49	0,46	0,56
• $\text{SO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ ❸	1,49	1,46	1,83	2,40	2,53
Paramètres liés au béton :					
• Dosage en ciment (kg/m^3)	430 ❹	430	400	380	410
• Nature des granulats	siliceux	siliceux	silico-calcaire	siliceux	siliceux
• Rapport E/C ❺	0,50	0,50	0,47	0,54	0,46
Paramètre lié à l'environnement :					
• Humidité	Problème d'étanchéité	Absence de drainage	Zone humide	Zone de marnage	Zone de marnage

❶ % Na_2O équivalent = % Na_2O + 0,658 % K_2O ❷ % Al_2O_3 total❸ % Al_2O_3 du C_3A

❹ surdosage en ciment par rapport au cahier des charges

❺ valeur nominale

- Paramètres liés à la température :

Les désordres observés ne concernent pas la totalité de l'ouvrage mais essentiellement certaines pièces massives. L'élévation de la température au sein de la masse de béton varie en fonction de la composition minéralogique du béton, de la déperdition de chaleur par les coffrages mais aussi de la température extérieure et de la température initiale du matériau. Or, ces bétons ont été mis en œuvre pendant la période estivale, c'est-à-dire vraisemblablement à des températures supérieures à 20°C.

Par ailleurs, le calcul des élévations finales de température des bétons en conditions adiabatiques aboutit à des valeurs en moyenne de 61°C. Elles résultent de l'utilisation de ciment fortement exothermique et d'un dosage en ciment élevé (en particulier, un surdosage en ciment de 100 kg/m³ pour le béton A). De plus, des ciments à prise rapide ont été utilisés pour deux des ponts étudiés (C et E). Deux autres bétons ont été formulés avec des ciments à constituants secondaires, l'un avec du laitier de haut fourneau, l'autre avec des fillers calcaires. Toutefois, les teneurs en constituants secondaires sont faibles (< 10 %) ce qui masque en réalité de véritables ciments Portland artificiels. En prenant en compte une température extérieure moyenne de 20°C, les températures au cœur des structures massives peuvent atteindre près de 80°C.

La prise du béton se fait alors à chaud et un retrait plus ou moins intense a pu se produire résultant de gradients thermiques lors du refroidissement qui induisent des contraintes mécaniques. Celles-ci sont d'intensité telles qu'elles peuvent conduire à la fissuration des pièces. Ceci a d'ailleurs été constaté au moins pour l'un des ponts étudiés (pont « D »). Cette fissuration affecte la durabilité puisqu'elle facilite les transferts de matières (eau, ions) au sein du matériau. Il s'agit là d'un facteur propice à l'accélération des mécanismes nécessaires à la formation différée de l'ettringite.

- Paramètres liés au ciment :

Comme nous l'avons vu lors de l'étude bibliographique, le rôle des alcalins du ciment est primordial dans le développement de la réaction. Par contre, il n'existe pas de teneurs critiques parfaitement établies et validées. Les ciments mis en cause dans les ponts expertisés sont relativement riches en alcalins. La teneur en Na₂O équivalent est supérieure à 0,6 % par rapport à la masse totale de ciment anhydre et atteint même des valeurs supérieures à 1,0 % pour trois bétons.

Certains auteurs [Heinz et al., 1989 ; Day, 1992] ont évalué le potentiel de réactivité des bétons vis-à-vis de la formation différée de l'ettringite à partir du rapport SO₃/Al₂O₃ (si ce rapport est supérieur à 0,7 alors le béton est réactif) ou du rapport SO₃²/Al₂O₃ (seuil critique fixé à 2). L'application aux bétons étudiés ne met pas en évidence un impact de ces rapports sur le développement de cette pathologie.

En revanche, cette étude montre que les ciments utilisés ne contiennent pas systématiquement des teneurs en C₃A et SO₃ très élevées. En particulier, les bétons

des ponts « D » et « E » ont été formulés avec des liants que l'on peut classer dans la catégorie des ciments pour travaux à la mer ($SO_3 < 3 \%$ et $C_3A < 8 \%$).

- Paramètres liés au béton :

Il s'agit toujours de bétons fortement dosés en ciment. Les granulats du béton constitutif des cinq ponts sont essentiellement siliceux excepté le béton du pont « C » qui comporte des silico-calcaires. Ces résultats appuient les travaux de Grattan Bellew et Yang qui ont montré lors d'essais accélérés des gonflements plus élevés pour les matériaux formulés avec des granulats siliceux [Grattan Bellew et al., 1998 ; Yang et al., 1999]. La nature minéralogique des granulats apparaît alors déterminante dans le développement de la réaction. Les bétons à base de granulats calcaires pourraient avoir un effet inhibiteur vis-à-vis de la formation différée de l'ettringite grâce à une interface pâte de ciment/granulats de meilleure qualité. Ce phénomène mériterait alors d'être vérifié par des expérimentations en laboratoire.

Enfin, les rapports E/C sont relativement élevés et de l'ordre de 0,5. Les porosités mesurées peuvent parfois atteindre 19 %. Ceci conduit vraisemblablement à une perméabilité suffisamment élevée pour faciliter les transferts au sein du matériau. Par contre, la porosité induite ne permet pas de servir de vase d'expansion à la formation d'ettringite car les phénomènes (diffusion des ions et précipitation de l'ettringite) se produisent vraisemblablement à l'échelle locale.

- Paramètre lié à l'environnement :

Une des conditions indispensables au développement de la réaction est la présence d'une humidité suffisamment élevée. Elle peut provenir, et c'est le cas des ouvrages étudiés, d'un défaut d'étanchéité, de l'absence de drainage ou d'une partie d'ouvrage soumise au marnage d'un fleuve. Dans ce dernier cas, des cycles d'humidification/séchage engendrés par le marnage paraissent accélérer la cinétique de la réaction. Il en résulte que d'importants désordres sont observés en moins de dix ans sur ces ouvrages.

5. CONCLUSION

Le premier objectif de cette étude était de déterminer les causes des altérations affectant les cinq ponts suspects. Les examens minéralogiques réalisés à partir d'une série de carottes mettent en évidence la présence d'une pathologie liée essentiellement à des néoformations ettringitiques. La coexistence d'une réaction alcali-silice n'a pas été observée. Les effets expansifs de l'ettringite sont très marqués et affectent toute la masse du béton (cœur et peau).

Les résultats des investigations convergent vers l'hypothèse d'une activité sulfatique d'origine endogène, qui résulte d'une remobilisation des sulfates initialement contenus dans la matrice cimentaire. De plus, l'estimation de l'élévation finale de température des bétons montre que les désordres observés peuvent être expliqués par le mécanisme de la formation différée de l'ettringite. Par conséquent, cette pathologie consécutive à un échauffement du matériau ne concerne pas uniquement les bétons traités thermiquement, mais peut aussi se rencontrer dans les

ouvrages ou les pièces en béton de grande masse. Toutefois, des différences importantes apparaissent par rapport aux bétons étuvés. La durée de la période de latence et de maintien du béton à haute température est plus longue. En effet, il faut plusieurs heures avant d'avoir un échauffement significatif du béton de grande masse. De même, la chaleur s'évacue lentement sur plusieurs dizaines d'heures. Dans ce cas, le cycle thermique des pièces massives apparaît plus sévère vis-à-vis de la formation différée de l'ettringite (maintien à des températures supérieures à 70°C pendant plusieurs jours au lieu de 4 à 12 heures pour la préfabrication).

Le deuxième objectif était de rechercher les paramètres simultanément présents et nécessaires au développement de la formation différée de l'ettringite. Les mécanismes fondamentaux de cette pathologie ne sont pas encore entièrement élucidés, mais il semble clair que la présence de plusieurs facteurs soit indispensable :

- l'échauffement important des bétons résulte de plusieurs phénomènes (de l'ordre de 80°C). Il s'agit de bétons de grande masse qui auraient nécessité l'utilisation de ciments moins exothermiques. Ces bétons ont été coulés en période estivale et comportent un fort dosage en ciment (voisin de 400 kg/m³) ;
- les ciments utilisés contiennent des teneurs en alcalins relativement élevées (supérieures à 0,6 % Na₂O équivalent). Par contre, les teneurs en SO₃ et C₃A ne sont pas excessivement élevées (SO₃ de l'ordre de 2,6 % et C₃A compris entre 7 et 11%) ;
- la nature des granulats semble également jouer un rôle prépondérant. Les granulats siliceux, de type quartz en particulier, favorisent vraisemblablement la formation d'ettringite potentiellement expansive au niveau de l'interface pâte/granulats ;
- des cycles d'humidification/séchage ou des conditions d'humidité relativement élevée jouent également un rôle.

Trois conditions sont nécessaires pour initier une alcali-réaction : des granulats contenant de la silice réactive, des alcalins et des conditions d'humidité élevées. Dans le cas de la formation différée de l'ettringite, il apparaît que le nombre de facteurs indispensables au développement de la réaction est plus élevé. En effet, cinq à six facteurs sont déterminants : la température, les alcalins, les teneurs en SO₃ et C₃A du ciment, la nature des granulats et des conditions d'humidité élevées. La conjonction de six facteurs limite vraisemblablement le nombre d'ouvrages touché par cette pathologie.

Chapitre V

ETUDE DES PHENOMENES D'ADSORPTION DES IONS SULFATE SUR LES C-S-H

- Introduction
- Bases théoriques de l'adsorption
- Produits et matériaux étudiés
- Appareillages et méthodes d'étude
- Résultats et discussion sur les isothermes d'adsorption
- Etude des propriétés électrocinétiques des C-S-H
- Conclusion

1. INTRODUCTION

Comme nous l'avons présenté dans le chapitre III, les mécanismes de la formation différée de l'ettringite ne sont pas parfaitement connus et font encore l'objet de nombreuses recherches. Pour plusieurs auteurs, l'élévation de température pendant la prise du ciment engendre une compétition entre deux réactions impliquant la consommation des ions sulfate : d'une part, la réaction d'hydratation entre les sulfates et les aluminates du ciment et, d'autre part, la fixation par adsorption physique des sulfates sur les parois des silicates de calcium hydratés (C-S-H).

Les travaux présentés dans ce chapitre visent à une meilleure connaissance des interactions entre les C-S-H et les ions SO_4^{2-} . L'essentiel de l'étude a porté sur la détermination et l'analyse des isothermes d'adsorption. Nous tenons à préciser que les mécanismes de substitution des ions SO_4^{2-} dans la structure des C-S-H n'ont volontairement pas été étudiés. Il ne s'agit pas ici d'un phénomène d'adsorption physique mais d'une absorption chimique qui se produit pendant la phase de formation des C-S-H. Une telle réaction de substitution est facilitée par la configuration tétraédrique des ions sulfate similaire à celle des ions silicate [Taylor, 1968 ; Bensted, 1983]. Compte tenu de la localisation de ces sulfates dans la structure des C-S-H, leur capacité à être libérés doit être vraisemblablement plus limitée.

Dans un premier temps, nous rappelons brièvement les bases théoriques de l'adsorption. Nous présentons ensuite les matériaux et la méthodologie que nous avons retenue pour étudier les interactions SO_4^{2-} /C-S-H. Les résultats sont analysés à partir des paramètres susceptibles d'influencer les processus d'adsorption tels que la basicité du milieu, la valence de l'ion adsorbé et la température. Enfin, l'étude des propriétés électrocinétiques a été abordée afin de connaître les caractéristiques de la double couche électrique entourant les particules de C-S-H.

2. BASES THEORIQUES DE L'ADSORPTION

L'analyse des propriétés des interfaces solide/liquide est assez complexe. Dans le cas de particules minérales à l'équilibre avec la solution au contact, un certain nombre de forces élémentaires s'exercent. Il s'agit, d'une part, de forces entre les grains eux-mêmes et, d'autre part, de forces entre la surface de ces grains et les particules présentes dans la solution (ions, molécules d'eau, molécules dissoutes). L'adsorption correspond à la fixation d'atomes ou de molécules provenant de la solution sur la surface d'un matériau solide. Elle a pour origine, les forces d'attraction entre les atomes (ou les molécules) individuels de la substance adsorbée et les atomes (ou les ions) du corps solide. Ces forces sont principalement la somme de deux catégories :

- Les forces de répulsion électriques (liées à la charge des particules) ou stériques (empêchement dû à la présence de molécules à la surface)
- Les forces d'attraction de type Van Der Waals

D'autres forces peuvent contribuer à l'adsorption de molécules à la surface d'un solide lorsque l'adsorbât et/ou l'adsorbant sont polaires ; elles sont de nature électrostatique et viennent s'ajouter aux précédentes forces d'interactions.

2.1 Les forces interfaciales

2.1.1 Forces d'attraction (Van Der Waals)

Les forces de Van Der Waals ne dépendent pas du milieu où sont plongées les particules. Elles concernent aussi bien les atomes que les ions ou les molécules, et sont dues à l'existence de moments dipolaires électriques. Elles sont responsables notamment de la cohésion des cristaux moléculaires. Enfin, elles ont été introduites par le physicien hollandais Van Der Waals pour justifier la forme de l'équation d'état des gaz réels qui porte son nom.

- Les forces d'orientation (KEESOM) peuvent apparaître entre des molécules présentant un moment dipolaire permanent. Cet effet a tendance à s'annuler par agitation thermique.
- Les forces d'induction (DEBYE) apparaissent entre molécules polaires et molécules polarisables. Ces dernières ne présentent un moment dipolaire que sous l'effet d'un champ électrique externe. Ces forces ne deviennent significatives que dans le cas particulier des liaisons du type pont d'hydrogène, où la très petite taille du proton, en rendant possible une très faible distance d'approche, donne une valeur exceptionnellement forte à l'énergie d'induction.
- Les forces de dispersion (LONDON) sont en général plus importantes que les précédentes. Elles sont dues au mouvement des électrons autour des noyaux : l'atome se comporte comme un dipôle changeant son orientation à chaque instant. Deux atomes voisins vont orienter mutuellement leurs dipôles, et il en résultera une force d'attraction.

La portée des forces de Van Der Waals est de l'ordre de quelques dizaines de nanomètres. Elles ne sont vraiment intenses qu'à courte distance (1 à quelques nanomètres).

2.1.2 Forces élémentaires de répulsion

- Répulsion de BORN (rayon d'action de 1 à 2 Å). Cette force empêche l'interpénétration de la matière de deux objets en contact. Elle n'agit évidemment qu'à des distances de l'ordre de grandeur du rayon des atomes. Cette force peut notamment se manifester entre des polymères de très haut poids moléculaire (> 200000), adsorbés sur les grains d'une suspension. On parle alors d'effet stérique.
- Répulsion osmotique (rayon d'action de 1 à 20 Å). Cette force s'exerce entre deux particules dans lesquelles il existe un gradient de concentration d'ions ou de molécules. Le potentiel chimique des molécules dans le gradient a

tendance à s'égaliser avec le potentiel chimique de celles qui restent en solution. Il en résulte une attraction de molécules d'eau sur leurs surfaces, ce qui aura pour conséquence d'éloigner deux particules l'une de l'autre.

- Pression de disjonction (DERJAGUIN). Il faut fournir de l'énergie pour rapprocher deux surfaces sur lesquelles des molécules d'eau sont adsorbées. Cette énergie augmente avec le potentiel électrique des surfaces. En fait, le concept de pression de disjonction tire son origine de mesures expérimentales de Derjaguin et intègre les forces de Van Der Waals, les interactions stériques et les interactions électrostatiques entre couches adsorbées.

2.1.3 Interaction électrostatique (attractive ou répulsive)

Les interactions électrostatiques sont dues à la présence de charges à la surface des particules. L'origine de ces charges peut être due à l'ionisation des sites superficiels ou à l'adsorption spécifique d'ions présents dans la solution. La répartition des ions à l'interface solide/liquide peut être décrite de manière simplifiée par un modèle de double couche électrique (Gouy, 1910 ; Grahame, 1947) qui conduit à considérer un équilibre entre les forces électrostatiques et l'agitation thermique (mouvement brownien).

2.2 Phénomènes d'adsorption – Les deux types d'adsorption

Les phénomènes d'adsorption sont bien connus et décrits dans le cas des interfaces solide/gaz, en raison notamment de la nature des molécules gazeuses (azote, argon) qui leur permet de s'adsorber sur tous les types de surface et de leur forme simple qui limite les hypothèses sur leur configuration. On distingue habituellement deux types d'adsorption, selon le type de liaison solide/molécule gazeuse, ou bien suivant la grandeur des énergies mises en jeu.

2.2.1 Adsorption physique

L'adsorption physique d'un gaz consiste essentiellement en la condensation de molécules sur la surface du solide. Elle se manifeste, en conséquence, surtout à basse température. Les molécules adsorbées sur le solide sont faiblement liées à celui-ci par des forces intermoléculaires de type Van Der Waals. Les interactions solide/gaz mises en jeu étant faibles, on peut en déduire que :

- l'adsorption physique est un phénomène réversible, c'est-à-dire qu'un simple chauffage du solide entraînera la désorption.
- l'énergie mise en jeu dans ce processus ne dépasse pas une dizaine de kJ/mol. L'énergie d'adsorption est du même ordre de grandeur que l'énergie de condensation de l'adsorbât.

2.2.2 Adsorption chimique

Les forces de liaison impliquées dans l'adsorption chimique résultent d'un transfert ou d'une mise en commun d'électrons entre les deux partenaires de la réaction (adsorbât et adsorbant). En conséquence, la particule adsorbée se trouve dans un état nettement différent de son état initial. Les énergies mises en jeu peuvent être importantes (80 à 400 kJ/mol). De ce fait, la liaison de surface à un solide a un caractère beaucoup plus permanent et la réversibilité ne peut généralement être réalisée qu'à haute température.

2.3 Les isothermes d'adsorption à l'interface solide/liquide

Les méthodes utilisant l'adsorption à partir d'une phase gazeuse sont bien sûr les plus utilisées pour la caractérisation des adsorbants. L'adsorption à partir de solutions apparaît plus complexe et pose des problèmes spécifiques. Dans le cas le plus général, un solide est immergé dans une solution contenant un ou plusieurs solutés. La première caractéristique de l'adsorption à partir de solutions est donc d'être un phénomène compétitif entre les solutés. L'isotherme d'adsorption d'un soluté sur un solide est représenté par le tracé de la quantité d'excès de ce soluté à l'interface solide/liquide en fonction de sa concentration à l'équilibre au sein de la solution, tous les autres paramètres restant constants (pH, force ionique, concentration d'autres solutés, ...). Une autre caractéristique essentielle de l'adsorption à l'interface solide/liquide est la très large variété d'espèces chimiques rencontrées : elles peuvent aller de l'ion le plus simple (H^+) jusqu'à des molécules longues et complexes comme les polymères.

L'allure de l'isotherme obtenue peut donner des indications sur le mécanisme d'adsorption, la conformation des molécules adsorbées, l'intensité des interactions substrat/adsorbât.

Une classification des isothermes d'adsorption en solution a été effectuée par Giles et al. [Giles et al., 1974]. Elle est présentée sur la figure V.1.

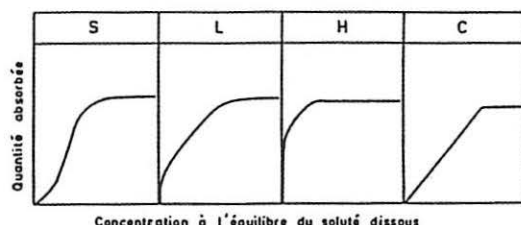


Figure V.1 : Classification des isothermes d'adsorption selon Giles et al. [Giles et al., 1974].

Giles classe les isothermes en quatre catégories : S, L, H et C. Le type S présente une branche ascendante convexe par rapport à l'axe des concentrations à l'équilibre. Ce type correspond à une adsorption coopérative où l'interaction entre les molécules adsorbées facilite l'adsorption d'autres molécules dissoutes. C'est le cas par exemple d'adsorbâts qui forment des couches structurées par l'intermédiaire

d'interactions latérales. Le type L, le plus courant, est généralement obtenu quand l'interaction substrat/adsorbât est forte devant l'interaction adsorbât/adsorbât. Le type H, dit à haute affinité, indique une très forte interaction entre la surface et le soluté. C'est en fait l'importance relative des trois interactions ci-dessus qui détermine l'obtention d'une isotherme du type L, S ou H. Les isothermes de type C sont caractéristiques d'adsorption sur des substrats microporeux.

Les isothermes du type L rappellent celles décrites par LANGMUIR pour les systèmes gaz/solide. Dans des conditions spécifiques (en particulier, lorsque l'adsorption est limitée à une seule couche, sans interactions latérales et que la surface est homogène du point de vue énergétique), on obtient des isothermes de LANGMUIR vraies qui obéissent à la relation :

$$\frac{1}{C_b} = \frac{1}{\alpha C_{bm}} \cdot \frac{1}{C} + \frac{1}{C_{bm}}$$

Dans cette relation, C_b est la quantité adsorbée pour une concentration à l'équilibre C . C_{bm} est la quantité adsorbée quand la surface est saturée et α est une constante d'affinité. Le tracé de $1/C_b$ en fonction de $1/C$ doit donc donner une droite dont la pente et l'ordonnée extrapolée pour $1/C = 0$ permettent de déterminer C_{bm} et α .

3. PRODUITS ET MATERIAUX ETUDIES

Les échantillons utilisés dans cette étude ne sont pas des pâtes de ciment mais des C-S-H de synthèse pour s'affranchir des phénomènes plus complexes dus à l'hydratation des autres constituants du ciment. En effet, compte tenu de l'imbricatio constitué par le nombre et la nature des phases présentes, cette étude est difficilement réalisable sur des pâtes de ciment. Dans un premier temps, il est donc préférable de se limiter à la phase solide (C-S-H) et à la solution interstitielle du béton susceptibles d'intervenir dans les mécanismes d'adsorption. La première partie de ce chapitre est consacrée à la description des silicates de calcium hydratés. Nous présentons ensuite la méthode retenue pour la préparation des C-S-H de synthèse. Enfin, les principales caractéristiques de ces C-S-H sont données.

3.1 Les silicates de calcium hydratés

La composition stœchiométrique du silicate de calcium hydraté est mal définie. Aussi, il est courant de la représenter par la formule C_xSH_y avec x (ou rapport molaire CaO/SiO_2) variant de 0,75 à 1,7 et y (ou rapport molaire H_2O/SiO_2) variant de 1 à 2.

Dans la classification de Taylor [Taylor, 1964], on distingue deux types de C-S-H :

- Les C-S-H (I) dont la structure dérive de celle de la tobermorite-14 Å, un hydrosilicate de calcium rare assez bien cristallisé ;

- Les C-S-H (II) dont la structure dérive de celle d'un autre silicate de calcium naturel, la jennite.

Selon Taylor, parmi tous les silicates de calcium formés en solution à température ambiante, ceux dont la structure se rapproche de celle des C-S-H (I) ont toujours un rapport C/S < 1,5 alors que ceux dont la structure est proche de celle des C-S-H (II) ont un rapport C/S un peu inférieur à 2.

Les travaux plus récents de Lecoq [Lecoq, 1993] mentionnent trois types de C-S-H : les C-S-H α , β et γ , dont les rapports stœchiométriques C/S sont compris entre 0,66 et 1 pour le premier, entre 1 et 1,5 pour le second, et entre 1,5 et 2 pour le troisième. La phase α s'apparente au C-S-H (I) de Taylor, les phases β et γ sont beaucoup moins cristallisées. Il apparaît également que la concentration en chaux de la solution conditionne le type de C-S-H formé. Les C-S-H α ne sont présents que pour des concentrations en hydroxyde de calcium très faibles (< 2 mmol/L) et ne sont donc pas observés lors de l'hydratation du clinker. Les deux autres, β et γ , sont formés pour des concentrations en hydroxyde de calcium inférieures et supérieures à 22 mmol/L (voisinage de la limite de solubilité de la portlandite) respectivement.

Le cristal de tobermorite est souvent pris comme modèle de structure des C-S-H. La tobermorite possède une structure en feuillets dont l'épaisseur est de 14 Å. Lorsque l'on chauffe à 55°C, elle perd quatre molécules d'eau logées dans l'interfeuillet pour donner naissance à la variété de la tobermorite de 11 Å. La structure du feuillet de la tobermorite-14 Å ne serait pas modifiée par le départ des molécules d'eau et les deux variétés se distinguent simplement par l'épaisseur de l'interfeuillet. Hamid [Hamid, 1981] a proposé une structure de la tobermorite-11 Å qui peut être décrite de la manière suivante (figure V.2) :

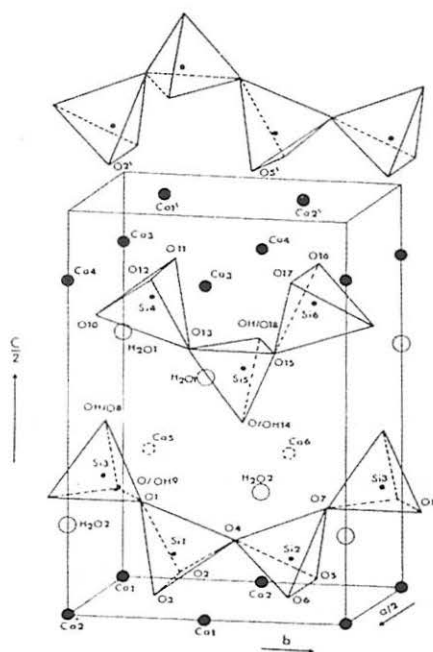


Figure V.2 : Représentation tridimensionnelle de la structure de la tobermorite selon [Hamid, 1981].

- Le feuillet se compose d'une couche d'atomes de calcium qui est comprise entre deux couches de silicates.
- La couche d'atomes de calcium comporte en fait deux plans d'atomes de calcium, superposés et décalés l'un par rapport à l'autre. Chaque atome de calcium est coordonné par sept ou huit atomes d'oxygène appartenant aux silicates des deux couches de silicates adjacentes.

- Les couches de silicates sont formées de chaînes de silicates linéaires, simples, parallèles et de longueur infinie. Les silicates formant les chaînes sont assemblés de manière à former un motif qui se répète toutes les trois unités (« dreierkette »). Cette conformation est imposée par la coordination des atomes de calcium et par les atomes d'oxygène appartenant aux silicates. Deux des trois tétraèdres de silicates ont une arête pratiquement dans le plan des atomes de calcium qui forment le plan de base de leur polyèdre de coordination. Le troisième tétraèdre, dit tétraèdre de liaison, fait la jonction avec le « dreierkette » suivant. Il est beaucoup plus mobile que les deux autres. Il peut occuper différentes positions par rotation autour de l'arête qui lie les tétraèdres de deux « dreierkettes » successifs.
- L'interfeuillelet est constitué de molécules d'eau et d'atomes de calcium.

Klur [Klur, 1996] a étudié plus précisément par RMN la structure des C-S-H α et β . Ses travaux valident l'utilisation du modèle de structure de la tobermorite pour représenter la structure des C-S-H α . Par ailleurs, lorsque le rapport C/S des C-S-H augmente dans le domaine $0,7 < C/S < 1,0$, la longueur des chaînes de silicates diminuent. En effet, les chaînes de silicates perdent des tétraèdres pontants afin d'augmenter le rapport C/S du C-S-H et des ions calcium s'insèrent dans l'interfeuillelet. L'organisation des C-S-H β est la même que celle des C-S-H α : la structure « dreierkette » des chaînes de silicates est conservée, l'organisation en feuillet aussi. La variation de la teneur en calcium dans les C-S-H de rapport C/S supérieur à 1,0 s'explique par une diminution du nombre de tétraèdres pontants (donc une diminution de la longueur des chaînes de silicates) et par l'inclusion d'ions calcium dans l'interfeuillelet, comme dans les C-S-H de rapport inférieur à 1,0, mais dans des sites différents. Lorsque le rapport C/S est supérieur à 1,0, les ions calcium sont coordonnés par des tétraèdres d'extrémités de chaînes.

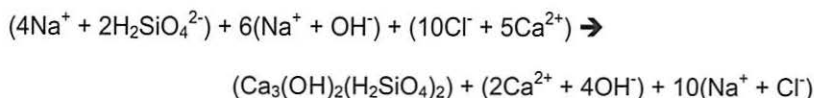
3.2 Mode de préparation des C-S-H

L'étude de l'adsorption des ions sulfate sur les C-S-H se fait à partir d'échantillons dits de synthèse. Le protocole expérimental consiste à faire réagir de la silice et du calcium, dans une grande quantité d'eau afin de réaliser le passage en solution de la totalité des ions calcium et silicate avant la phase de précipitation des C-S-H.

Un procédé a été mis au point au sein du LCPC par Dron et Brivot [Dron & Brivot, 1996] pour synthétiser des C-S-H de rapport C/S proche de 1,5. En effet, ce mode de préparation permet de former des C-S-H dans une solution dont la teneur en ions Ca^{2+} et $\text{H}_2\text{SiO}_4^{2-}$ se situe juste en dessous de la concentration de sursaturation en portlandite. Le protocole retenu consiste à dissoudre du métasilicate de sodium ($\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) dans une solution de soude (apport d'ions $\text{H}_2\text{SiO}_4^{2-}$). Une deuxième solution est préparée en dissolvant du carbonate de calcium dans de l'acide chlorhydrique (apport d'ions Ca^{2+}). Ensuite, chaque solution est introduite dans une ampoule à décanter. Le mélange s'effectue dans un erlemeyer, sous agitation modérée et, en prenant soin d'utiliser le même débit pour chaque solution afin de respecter la stœchiométrie de la réaction de formation des C-S-H. Après

précipitation des C-S-H, la solution est analysée par potentiométrie afin de vérifier que l'on se trouve bien à la limite de saturation par rapport à la portlandite.

La réaction de précipitation des C-S-H se résume par l'équation suivante :



Après centrifugation, le précipité est lavé à l'éthanol pour éliminer toute trace d'eau à la surface des grains. L'éthanol est ensuite chassé par un lavage à l'acétone, plus volatil, ce dernier étant éliminé sous un courant d'azote.

3.3 Caractérisation des C-S-H de synthèse

3.3.1 Composition chimique

La détermination de la composition des C-S-H synthétisés est réalisée par analyses chimiques et thermiques. Elle consiste à mesurer les rapports molaires C/S et H/S dans les C-S-H, c'est-à-dire à déterminer les valeurs de x et de y dans la formule $x\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$. Ces rapports ont été calculés par analyse de la phase solide.

Dans un premier temps, le solide séché subi une fusion en présence de tétraborate de lithium. Puis, les concentrations en ions calcium et silicate dans la solution obtenue sont déterminées par spectrométrie d'émission atomique à source plasma. Cette méthode présente un inconvénient : la fusion dissout aussi le carbonate de calcium et l'hydroxyde de calcium. Si ces produits existent et sont mélangés aux C-S-H, ils apportent une quantité de calcium supplémentaire qui élève artificiellement le rapport C/S déterminé. C'est pourquoi, ce rapport n'a été déterminé avec certitude que pour des C-S-H dont on a préalablement vérifié, par diffractométrie des rayons X et par analyse thermogravimétrique, qu'ils étaient exempts de ces phases. Enfin, la teneur en eau liée a été obtenue à partir de l'analyse thermogravimétrique.

Le rapport C/S des échantillons préparés est de 1,57 et le rapport H/S s'élève à 1,26.

3.3.2 Analyse structurale

3.3.2.1 Diffractométrie des rayons X

Les échantillons de C-S-H synthétisés ont été analysés par diffractométrie des rayons X sur un appareil PHILIPS PW 1830. Cet appareil est équipé d'une anticathode de cobalt. Les diffractogrammes ont été enregistrés en 2θ , de 6 à 70°, avec un pas de 0,02° et à raison de 5 secondes par pas.

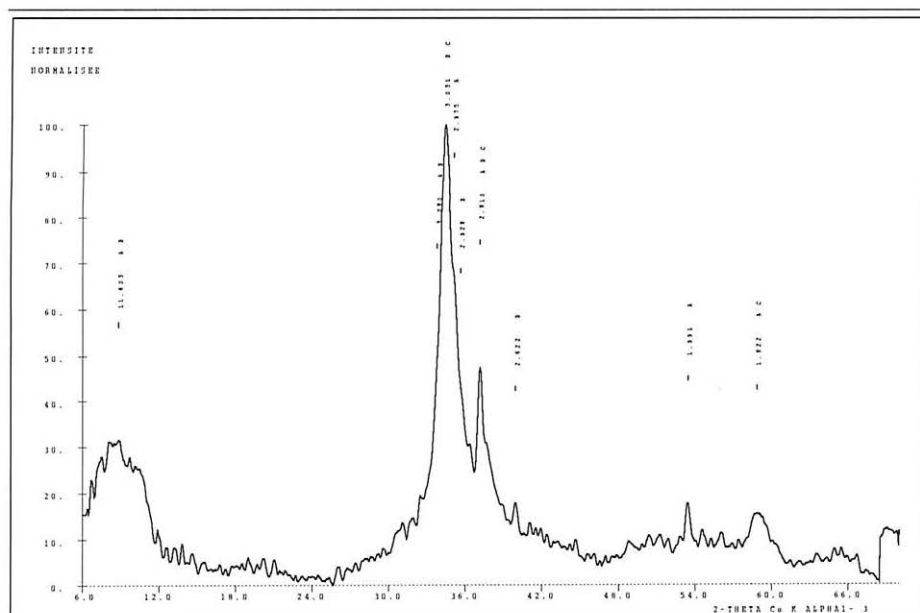


Figure V.3 : Diagramme de diffraction des C-S-H de synthèse.

Le diffractogramme est représenté sur la figure V.3. Le diffractogramme présente deux anneaux de diffusion situés vers 11 Å et 3 Å qui sont caractéristiques de la présence de phases amorphes. Par ailleurs, les raies les plus intenses sont situées à 11,6 ; 3,03 ; 2,81 ; 2,62 ; 1,99 ; et 1,82 Å. Certaines raies sont relativement larges (11,6 ; 3,03 ; et 1,82 Å) et le bruit de fond est important du fait qu'il s'agisse de produits mal cristallisés. Parmi, les silicates de calcium hydratés dont on connaît le diagramme de diffraction, la phase que Taylor [Taylor, 1990] a appelé C-S-H (I) possède un diagramme comparable à celui des C-S-H que nous avons synthétisés. La structure des C-S-H (I) dérive d'ailleurs de celle de la tobermorite. Il en ressort que nos résultats sont en contradiction avec ceux de Taylor mais, sont en parfait accord avec les résultats de Lecoq [Lecoq, 1993]. En effet, la structure des C-S-H (I) peut se rencontrer pour des rapports C/S supérieurs à 1,5.

3.3.2.2 Spectrométrie d'absorption infrarouge

La spectroscopie infrarouge permet de distinguer les différentes vibrations des liaisons chimiques présentes dans les C-S-H. Pour l'étude, nous avons utilisé un spectromètre infrarouge à transformée de Fourier Perkin Elmer. La partie du spectre comprise entre 400 et 1200 cm^{-1} , qui est la région de nombre d'onde où apparaissent les bandes de vibration de la liaison Si-O, est représentée sur la figure V.4.

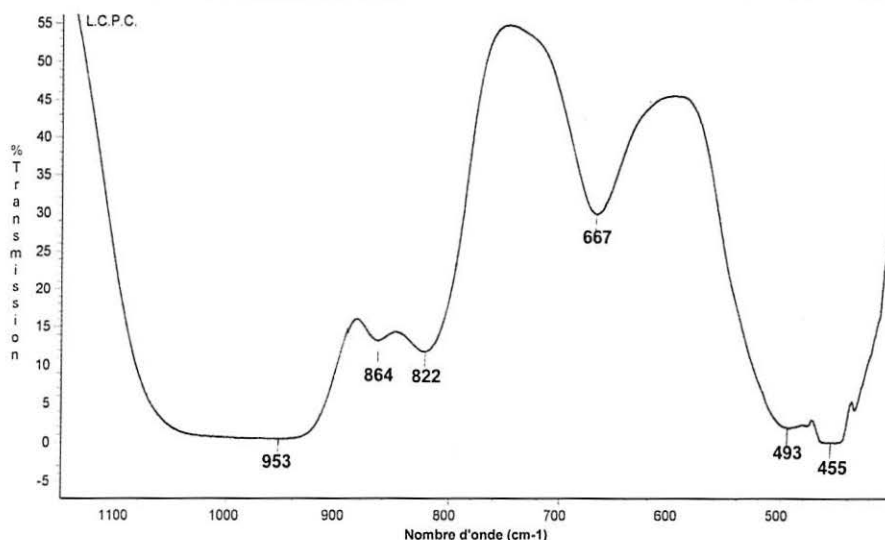


Figure V.4 : Spectre d'absorption infrarouge des C-S-H de synthèse.

L'allure de ce spectre est typique des C-S-H formés au cours de l'hydratation du C_3S [Lecoq, 1993]. La figure V.5 représente les spectres des C-S-H de type (I) et (II) ainsi que celui de la tobermorite. On retrouve bien :

- Entre 1100 et 800 cm^{-1}
 - les bandes de vibration de valence antisymétrique $\nu_{as}(Si-O-Si)$
 - les bandes de vibration de valence antisymétrique $\nu_{as}(O-Si-O)$
 - les bandes de vibration de valence symétrique $\nu_s(O-Si-O)$
- Entre 700 et 550 cm^{-1}
 - les bandes de vibration de valence symétrique $\nu_s(Si-O-Si)$
- Entre 600 et 400 cm^{-1}
 - Les bandes de vibration de déformation $\delta(Si-O)$

Par conséquent, ce résultat souligne bien la parenté structurale qui existe entre les C-S-H préparés en laboratoire et ceux formés lors de l'hydratation du C_3S .

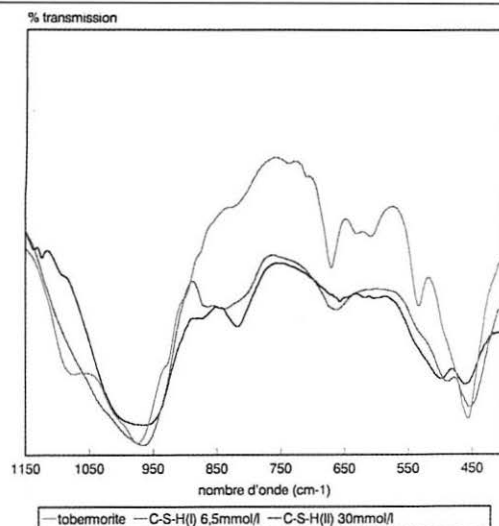


Figure V.5 : Spectres d'absorption infrarouge de la tobermorite et des C-S-H formés par hydratation de C3S selon [Lecoq, 1993].

3.4.1 Caractéristiques physiques et texturales

3.4.2.1 Densité

La mesure de la densité est faite à l'aide d'un pycnomètre à liquide en utilisant du tétrachlorure de carbone. La densité des C-S-H mesurée à 20°C est de 2,2.

3.4.2.2 Analyse granulométrique

La répartition granulométrique, que nous avons faite sur les particules de C-S-H dans une solution de NaOH 0,1 mol/L, est représentée sur la figure IV.6. Pour cela, nous avons utilisé un granulomètre laser CILAS 920. Il apparaît alors que 90% des particules de C-S-H ont une dimension inférieure à 32 μm et le diamètre médian est de 16,4 μm .

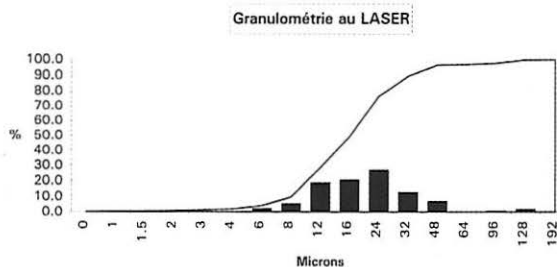


Figure V.6 : Analyse granulométrique des C-S-H de synthèse.

3.4.2.3 Surface spécifique BET

La surface spécifique mesurée à l'azote par la méthode BET est de 350 m²/g (appareil MICROMERITICS, ASAP 2010).

4. APPAREILLAGES ET METHODES D'ETUDE

4.1 Objectifs des expériences de sorption

L'objectif de ce travail est d'apporter des éléments d'information sur le rôle des C-S-H dans le développement d'une activité sulfatique d'origine interne (formation différée d'ettringite). En effet, nous avons présenté dans le chapitre III, les résultats de plusieurs auteurs [Kalousek, 1965 ; Odler, 1980 ; Fu & al., 1994] qui supposent, dans le cas d'une élévation de température du béton pendant sa prise, que les sulfates sont piégés par adsorption physique sur les C-S-H. Ces sulfates peuvent alors être remobilisés et sont susceptibles de donner lieu, à plus ou moins long terme, à la formation d'ettringite potentiellement expansive.

Dans l'état actuel des connaissances, nous ne disposons pas de données suffisantes sur les capacités réelles de piégeage des ions sulfate par les C-S-H. Cette interaction SO_4^{2-} /C-S-H peut être quantifiée au moyen d'une isotherme d'interactions. Une méthode classique pour déterminer une isotherme d'interactions consiste à mettre en équilibre les particules de C-S-H avec des solutions à diverses concentrations initiales connues et à mesurer la diminution de ces concentrations à l'équilibre, ce qui permet de calculer la quantité d'ions sulfate adsorbés par le solide en fonction de la concentration en sulfates à l'équilibre dans la solution. Les sulfates en solution sont appelés « libres », les sulfates totaux représentent l'ensemble des sulfates libres et adsorbés.

De plus, au cours des expériences de sorption, il est possible de vérifier si les isothermes obtenues dépendent fortement d'une part, de la nature de la solution mise au contact des C-S-H (pH, force ionique, valence de l'ion) et, d'autre part, de la température. Ces deux points apparaissent, a priori, très importants dans l'initiation de la formation différée de l'ettringite. En effet, la température d'étuvage et la teneur en alcalins des ciments sont souvent citées comme des paramètres déterminants pour cette réaction.

Pour mettre en évidence le rôle joué par le pH, nous avons mesuré l'adsorption des ions sulfate en présence de différentes solutions d'hydroxyde de sodium simulant la basicité de la solution interstitielle des bétons (0,04 ; 0,08 ; 0,16 et 0,40 mol/L). L'influence de la force ionique a été étudiée en utilisant des solutions d'hydroxyde de sodium à 0,16 mol/L et en présence de chlorure de sodium à 0,5 et 2 mol/L. Par ailleurs, tous les essais ont été effectués à température ambiante (25 °C) à part quelques expérimentations faites à 50 et 80 °C afin d'analyser l'influence de la température sur l'adsorption. L'effet de la valence de l'anion sur l'affinité pour la surface des C-S-H a été abordé en comparant les isothermes d'adsorption des ions SO_4^{2-} et Cl^- . Enfin, la réversibilité de l'adsorption a été examinée afin de vérifier la capacité de remobilisation des sulfates.

4.2 Mise au point d'un mode opératoire et techniques analytiques

Le protocole opératoire consiste à introduire 3,4 g de C-S-H synthétisé dans 250 ml d'une solution connue d'hydroxyde de sodium contenue dans un tube à centrifuger de 400 ml. La suspension est agitée mécaniquement par un barreau magnétique. L'ajout des ions Cl^- ou SO_4^{2-} est réalisé en utilisant des solutions en concentration croissante de sels de sodium. Une étude préalable a montré que l'adsorption est complète et reproductible après une heure d'agitation (figure V.7). Il apparaît donc que l'adsorption est un phénomène quasi-instantané dans nos conditions opératoires. Ceci peut s'expliquer par le caractère très dilué de nos suspensions qui n'introduit pas de mécanismes de diffusion.

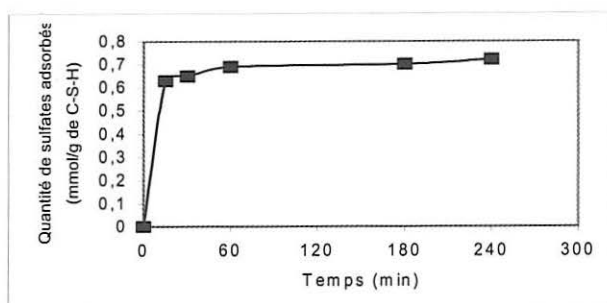


Figure V.7 : Détermination du temps d'équilibre de l'adsorption des ions SO_4^{2-} sur les C-S-H.

Le liquide est ensuite séparé du solide par centrifugation et analysé. La quantité d'ions adsorbés est calculée par différence entre la quantité introduite et la quantité dans la solution. Les teneurs en ions SO_4^{2-} ont été déterminées par spectrométrie d'émission atomique à source plasma et celles des ions Cl^- par potentiométrie.

La répétabilité de la mesure des ions sulfate adsorbés a été effectuée. Pour une valeur moyenne de 0,68 mmol de sulfates adsorbés par gramme de C-S-H déterminée à partir de 11 individus, l'écart-type est de 0,04 et l'intervalle de confiance bilatéral au seuil de probabilité 0,95 est de 0,07 mmol/g de C-S-H. Les résultats sont consignés dans l'annexe 1.

Pour cette étude, nous avons été limités dans le choix de la solution utilisable pour éviter, entre autres, la précipitation du gypse. Pour cette raison, les C-S-H n'ont pas été mis à l'équilibre avec la composition de la solution ayant été utilisée pour leur synthèse. En effet, les C-S-H ont été formés pour une concentration en hydroxyde de calcium voisine de 22 mmol/L, c'est-à-dire à proximité de la limite de la solubilité de la portlandite. Cette teneur en calcium aurait alors provoqué la précipitation du gypse lors de l'ajout du sulfate de sodium. Les solutions que nous avons utilisées sont donc sous-saturées par rapport à la portlandite et au gypse. Cependant, la stabilité des C-S-H dans nos conditions opératoires a été contrôlée afin de s'assurer que ceux-ci n'évoluent pas au moins dans les délais de réalisation de nos mesures (Tableau V.1).

Tableau V.1 : Étude de la stabilité des C-S-H dans l'eau et dans une solution d'hydroxyde de sodium 0,2N.

Temps (heure)	H ₂ O Ca ²⁺ (mmol/L)	NaOH 0,2N Ca ²⁺ (mmol/L)	H ₂ O H ₂ SiO ₄ ²⁻ (mmol/L)	NaOH 0,2N H ₂ SiO ₄ ²⁻ (mmol/L)
1	2,40	0,91	0,28	0,16
2	2,74	0,91	0,34	0,26
6	2,96	0,91	0,34	0,23
24	3,65	1,02	0,46	0,26
168	4,10	0,91	0,34	0,11

En effet, les travaux de Seligmann et Greening [Seligmann & Greening, 1968] ont montré que le rapport C/S des C-S-H diminue avec une augmentation de la teneur en ions Na⁺. Par contre, Nachbaur [Nachbaur, 1997] a prouvé que la concentration en KOH ne modifie pas le rapport C/S des C-S-H, pour une concentration en calcium donnée. Au contraire, une augmentation de la concentration en KOH diminue la solubilité des C-S-H.

Il est important de rappeler que la plupart des hydrates, ceux dont la dissociation libère des ions OH⁻, ont une solubilité variable en fonction du pH. Celui-ci n'est cependant que l'une des variables qui vont influencer sur la solubilité. Il suffit d'écrire le produit de solubilité pour quantifier cette variation. Dans le cas de la portlandite, nous avons :

$$[\text{Ca}^{2+}][\text{OH}^-]^2 = S_1 \quad (\text{les crochets désignant les activités})$$

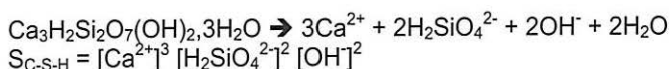
$$[\text{H}^+][\text{OH}^-] = K_{\text{eau}} \quad (\text{constante de dissociation de l'eau})$$

En assimilant les activités aux molarités pour simplifier les calculs, la solubilité (s) est, dans ce cas, égale à la concentration des ions Ca²⁺. Des équations précédentes, sachant que $\text{pH} = -\log[\text{H}^+]$, on tire les égalités suivantes :

$$\log[\text{Ca}^{2+}] + 2 \log K_{\text{eau}} - 2 \log[\text{H}^+] = \log S_1$$

$$\text{D'où la solubilité : } \log(s) = \log[\text{Ca}^{2+}] = (\log S_1 - 2 \log K_{\text{eau}}) - 2 \text{ pH}$$

La variation de $\log(s)$ en fonction du pH sera donc représentée par une droite de pente -2. En prenant $s = \text{H}_2\text{SiO}_4^{2-}$, on trouverait une droite de pente -1 pour les C-S-H dont le produit de solubilité s'écrit :



L'écriture du produit de solubilité des C-S-H montre bien comment la teneur en calcium va diminuer en fonction de [OH⁻]. Une solution peut être saturée en C-S-H, pour des teneurs en calcium très variables, en fonction de la teneur en ions OH⁻.

Nos résultats, présentés dans le tableau V.1, confirment bien d'une part, la stabilité des C-S-H dans nos conditions opératoires et, d'autre part, la diminution de la solubilité des C-S-H en milieu basique. En effet, les concentrations en ions silicate et calcium dans les solutions d'hydroxyde de sodium ne changent pas, au moins pendant des périodes de contact n'excédant pas sept jours. Par contre, les concentrations ioniques dans l'eau en contact avec les C-S-H évolue de manière significative. En particulier, la teneur des ions Ca^{2+} augmente au cours du temps.

5. RESULTATS ET DISCUSSION SUR LES ISOTHERMES D'ADSORPTION

5.1 Isotherme d'adsorption

Le tracé de la quantité d'ions SO_4^{2-} adsorbés sur les C-S-H en fonction de la concentration en sulfate à l'équilibre dans la solution est la forme la plus courante de représentation des résultats dans une étude d'adsorption. L'allure de l'isotherme obtenue peut donner des indications sur le mécanisme d'adsorption et sur l'intensité des interactions substrat/adsorbât (figure V.8). Il apparaît notamment que la capacité d'adsorption des ions SO_4^{2-} est relativement élevée. La quantité maximale d'ions SO_4^{2-} adsorbés est proche de 1,1 mmol/g de C-S-H (soit 11% en masse) en milieu NaOH 0,16 mol/L.

L'isotherme représentée sur la figure V.8 correspond, selon la classification de Giles *et al.*, à une isotherme de type L. En effet, la branche initiale des isothermes du type L est linéaire dans un domaine assez large de concentration. De plus, la quantité maximale adsorbée se traduit par un début de palier sur l'isotherme d'adsorption.

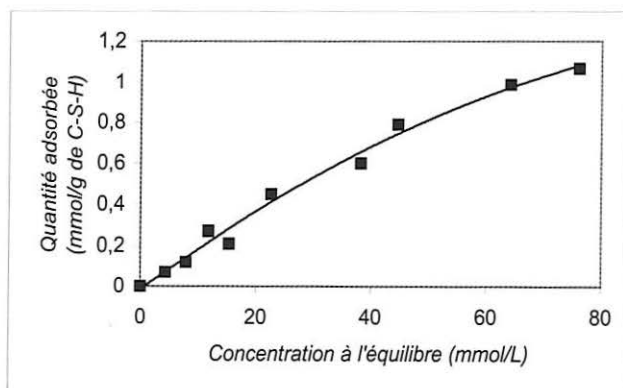


Figure V.8 : Isotherme d'adsorption des ions SO_4^{2-} sur les C-S-H en milieu NaOH 0,16 mol/L et à $T = 25^\circ\text{C}$.

Les isothermes de Langmuir vraies obéissent à la relation suivante:

$$1/C_b = 1/\alpha C_{bm} \quad 1/C + 1/C_{bm}$$

avec

- α constante d'affinité
- C concentration à l'équilibre
- C_b quantité adsorbée
- C_{bm} quantité adsorbée lorsque la surface est saturée

Sur la figure V.9, nous avons représenté l'isotherme d'adsorption dans les coordonnées de Langmuir. On constate que les points expérimentaux sont bien alignés. L'équation de l'isotherme calculée par une méthode de régression linéaire ainsi que son facteur de corrélation sont aussi donnés sur la figure IV.9. Ces résultats montrent que l'isotherme d'adsorption des ions SO_4^{2-} sur les C-S-H obéit bien à une loi de Langmuir.

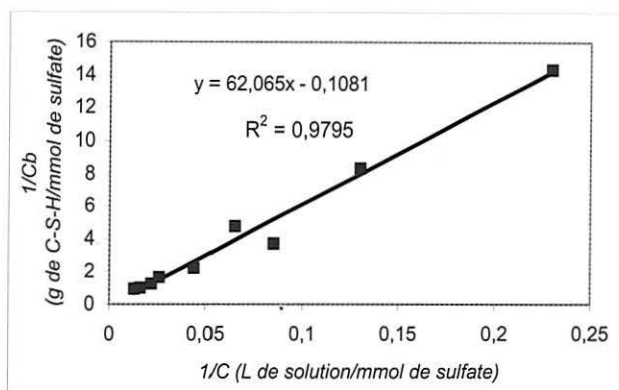


Figure V.9 : Isotherme de Langmuir des ions SO_4^{2-} sur les C-S-H en milieu NaOH 0,16 mol/L et à $T = 25^\circ\text{C}$.

L'ion sulfate appartient au groupe AB_4 (ici A est le cation et B l'anion) dont la coordinence est un tétraèdre régulier. Comme tous les ions de ce groupe, la distance moyenne S-O est de 1,50 Å. Le rayon du soufre (S^{6+}) est de 0,3 Å et celui de l'oxygène (O^{2-}) de 1,22 Å. En assimilant les ions sulfate à une sphère, la surface occupée sur les parois des C-S-H correspond approximativement au plan diamétral, à savoir 23,3 Å². Pour une quantité maximale d'ions SO_4^{2-} fixés de 1,1 mmol/g de C-S-H, la surface occupée est donc de $23,3 \times 0,0011 \times N$ où N est le nombre d'Avogadro. La surface calculée est alors de 154 m²/g. Comparé à la surface spécifique BET (350 m²/g), ce résultat corrobore bien un mécanisme d'adsorption de type monocouche. En effet, on peut calculer l'occupation de la surface des C-S-H par le rapport suivant : $154/350 = 0,44$. Cette valeur se situe nettement en dessous d'un arrangement selon une disposition jointive des sphères dans un carré pour lequel le coefficient surfacique de remplissage s'élève à 0,785.

Après adsorption de la plus forte teneur en ions SO_4^{2-} (1,1 mmol/g de C-S-H), les C-S-H ont été soumis à l'analyse par diffractométrie des rayons X qui n'a pas révélé la formation de nouvelles phases minérales (gypse et portlandite par exemple). Pour rappel, la limite de détection de cette technique analytique descend rarement en dessous de 1%. La comparaison des diagrammes de diffractométrie des rayons X des C-S-H en milieu NaOH 0,16 mol/L, sans ou avec la présence de sulfates est représentée sur la figure V.10. Un élargissement des raies centrées à 3 et 11 Å est alors observé pour les C-S-H contenant des ions SO_4^{2-} adsorbés.

5.2 Influence du pH

Les isothermes obtenues à différentes concentrations en NaOH (0,04 N, 0,08 N, 0,16 N et 0,40 N) sont regroupées sur la figure V.12. Le pH a une influence marquée à la fois sur la quantité maximale adsorbée et sur la pente de la branche initiale de la courbe. Ce dernier point traduit une variation de l'affinité des sulfates pour la surface. Qualitativement, on observe pour les concentrations en hydroxyde de sodium supérieures à 0,08 N que la quantité maximale adsorbée (début du palier de l'isotherme) et l'affinité des sulfates pour la surface, croissent lorsque le pH augmente. Pour NaOH 0,4 N, la quantité d'ions SO_4^{2-} adsorbés à la surface des C-S-H est environ 1,5 fois plus élevée que pour NaOH 0,08 N.

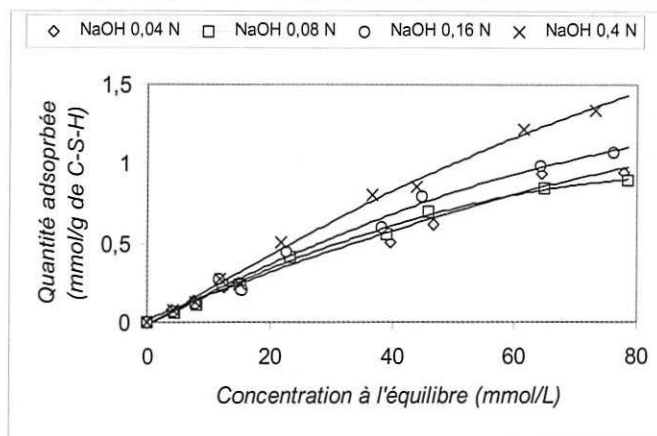


Figure V.12 : Influence de la concentration en NaOH sur les isothermes d'adsorption.

La composition ionique de la solution au contact des C-S-H pour les différentes concentrations en NaOH est donnée en annexe 1. Il apparaît bien que la solution est toujours sous-saturée par rapport au gypse. Par contre, ceci n'est pas le cas vis-à-vis de la portlandite lorsque nous traçons l'isotherme dans le milieu NaOH 0,4 N. Ce phénomène est d'ailleurs confirmé par la diffractométrie des rayons X qui détecte les raies caractéristiques de la portlandite.

Pour expliquer ce phénomène, on peut analyser la contribution électrostatique de l'interaction entre les sulfates et la surface. Les C-S-H ont vraisemblablement une charge de surface qui devient de plus en plus négative quand le pH augmente. De ce fait, la contribution coulombienne à l'interaction sulfate/C-S-H est répulsive. Par conséquent, l'augmentation des répulsions coulombiennes avec le pH ne peut donc expliquer la plus grande affinité des sulfates pour le substrat (C-S-H). On peut alors supposer que l'adsorption est liée à l'existence de diverses forces élémentaires interfaciales et principalement des forces attractives de Van Der Waals. Ce point sera étudié dans le chapitre suivant.

5.3 Influence de la force ionique

Dans les expériences précédentes, la variation du pH imposait également la force ionique. En effet, cette dernière varie avec la concentration en hydroxyde de sodium. Pour mettre en évidence le rôle joué par la force ionique, nous avons mené l'adsorption des sulfates en présence de chlorure de sodium à différentes concentrations et à pH constant. Pour rappel, nous donnons la formule de calcul de la force ionique :

$$F = \frac{1}{2} \sum_i C_i Z_i^2$$

avec : C_i , la concentration molaire de l'ion d'espèce i (mmol/L)
 Z_i , le nombre de charges

La figure V.13 résume l'effet de la force ionique sur l'adsorption des sulfates. En milieu NaOH 0,16 mol/L, l'addition de chlorure de sodium permet d'augmenter la quantité maximale d'ions SO_4^{2-} fixés. Par ailleurs, les branches initiales des isothermes présentent des différences notables qui traduisent une plus ou moins grande affinité pour la surface. La quantité adsorbée en milieu NaCl 2 mol/L (soit une force ionique de 2400 mmol/L) est 1,5 fois plus élevée que celle mesurée en l'absence de chlorure de sodium (soit une force ionique de 410 mmol/L).

Toutefois, nous avons obtenu précédemment (influence du pH) la même variation pour la quantité maximale adsorbée alors que la force ionique variait de 330 mmol/L (NaOH 0,08 M) à 680 mmol/L (NaOH 0,40 M). Par conséquent, les isothermes mettent en évidence que l'adsorption dépend principalement du pH. Une augmentation de la force ionique, qui se traduit par une compression de la double couche électrique, ne favorise pas de manière très significative l'adsorption. Ceci laisse à penser que les forces de Van Der Waals, qui l'emportent sur les forces de répulsion électrostatique en milieu fortement ionique, ne sont pas prédominantes dans les mécanismes d'adsorption des ions SO_4^{2-} sur les C-S-H.

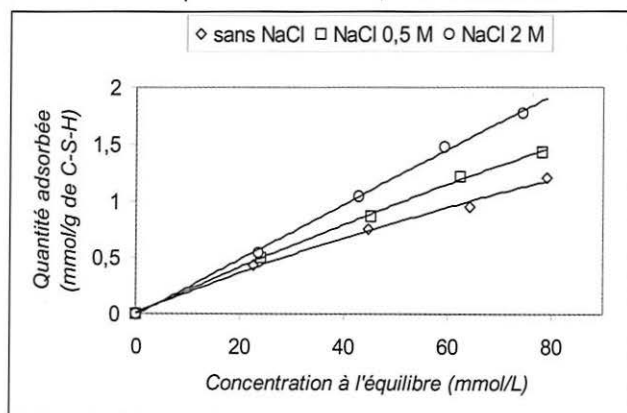


Figure V.13 : Influence de la concentration en NaCl sur les isothermes d'adsorption en milieu NaOH 0,16 mol/L.

5.4 Influence de la température

La figure V.14 représente les isothermes obtenues à différentes températures. Il apparaît bizarrement que l'augmentation de la température conduit à une adsorption plus importante des ions SO_4^{2-} . En effet, une variation de température de 55°C (de 25 à 80°C) conduit à une augmentation d'environ 70% de la quantité adsorbée.

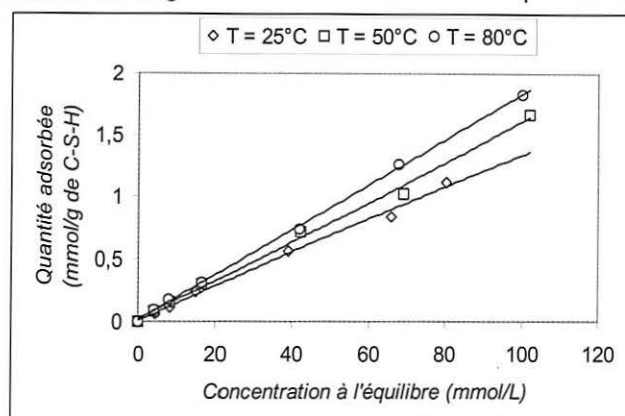


Figure V.14 : Influence de la température sur les isothermes d'adsorption en milieu NaOH 0,08 mol/L.

Rappelons que la variation d'enthalpie libre associée à l'adsorption ($\Delta G_{\text{ads.}}$) obéit à la relation suivante : $\Delta G_{\text{ads.}} = \Delta H_{\text{ads.}} - T\Delta S_{\text{ads.}}$. Compte tenu de la faible plage de température étudiée, l'enthalpie $\Delta H_{\text{ads.}}$ et l'entropie $\Delta S_{\text{ads.}}$ peuvent être considérées comme constantes dans le domaine considéré. Dans ces conditions, $\Delta G_{\text{ads.}}$ dépend essentiellement de la température de sorte qu'une augmentation de celle-ci doit normalement se traduire par une diminution de l'affinité des sulfates pour la surface. Le phénomène inverse est observé et semble difficilement explicable.

Toutefois, l'augmentation de la température des suspensions de C-S-H avant l'ajout des ions SO_4^{2-} , pourrait entraîner une désorption partielle des ions OH^- situés dans le plan des contre-ions de la surface des C-S-H. Il se formerait alors de nouveaux sites positifs susceptibles de fixer davantage d'ions SO_4^{2-} . Ce point sera analysé lors de l'étude des propriétés électrocinétiques des C-S-H.

5.5 Influence de la valence de l'anion adsorbé

Le rôle de la charge des anions sur les phénomènes d'adsorption est représenté sur la figure V.15. La quantité maximale adsorbée est respectivement de 0,15 et 1,5 mmol/g de C-S-H pour Cl^- et SO_4^{2-} . De plus, l'affinité des anions pour la surface (pente de la branche initiale) augmente lorsque la valence de l'électrolyte croît. La relation entre les anions libres et adsorbés peut être décrite selon l'équation de Langmuir obtenue par la méthode des moindres carrés. On peut ainsi déterminer la constante d'affinité α :

$$\begin{aligned} 1/[\text{Cl}^-]_{\text{adsorbés}} &= 572 \times 1/[\text{Cl}^-]_{\text{solution}} + 6.99 & R^2 &= 0.9422 \text{ et } \alpha = 0,002 \text{ pour } \text{Cl}^- \\ 1/[\text{SO}_4^{2-}]_{\text{adsorbés}} &= 74 \times 1/[\text{SO}_4^{2-}]_{\text{solution}} - 0.23 & R^2 &= 0.9925 \text{ et } \alpha = 0,014 \text{ pour } \text{SO}_4^{2-} \end{aligned}$$

En résumé, une très forte interaction entre la surface et l'électrolyte est observée lorsque la charge de l'anion est supérieure ou égale à 2. L'affinité des sulfates pour la surface des C-S-H est environ 7 fois plus élevée que celle des chlorures.

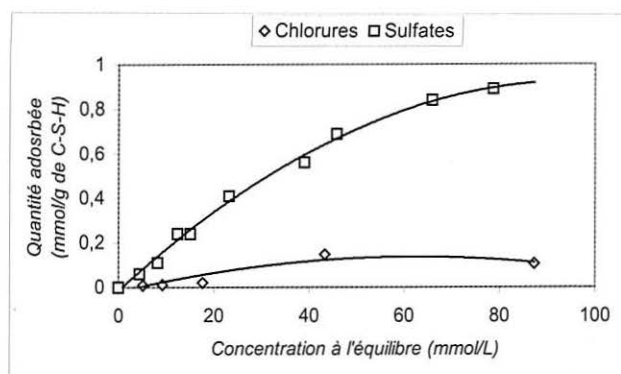


Figure V. 15 : Isothermes d'adsorption des anions sur les C-S-H
En milieu NaOH 0,08 mol/L.

5.6 Etude de la réversibilité de l'adsorption

L'isotherme de désorption est obtenue par dilutions successives (avec NaOH 0,04 mol/L) d'une suspension de C-S-H préalablement en équilibre avec une solution contenant des ions SO_4^{2-} en milieu NaOH 0,04 mmol/L (figure V.16). Il apparaît alors clairement que l'adsorption des ions SO_4^{2-} sur les C-S-H est un phénomène totalement réversible. En effet, les isothermes d'adsorption et de désorption ne présentent pas de boucle d'hystérésis et les deux courbes se superposent parfaitement jusqu'à l'origine. Par contre, la vitesse de retour à l'équilibre est plus lente pour la désorption. L'équilibre n'est atteint qu'après deux heures d'agitation mécanique de la suspension de C-S-H au lieu d'une heure pour l'adsorption. Par conséquent, dans les bétons ayant subi une cure à la chaleur, les sulfates peuvent être piégés sur les parois des C-S-H et être libérés, à plus ou moins long terme, dans la solution interstitielle du béton.

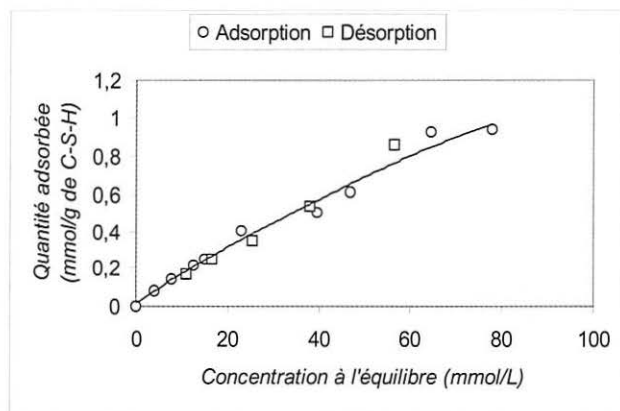


Figure V.16 : Isothermes d'adsorption et de désorption en milieu NaOH 0,04 mol/L.

6. ETUDE DES PROPRIETES ELECTROKINETIQUES DES C-S-H

6.1 Introduction

Pour expliquer les phénomènes d'interactions entre les C-S-H et les anions Cl^- et SO_4^{2-} , une étude des propriétés électrocinétiques a été réalisée afin de connaître les caractéristiques de la double couche électrique entourant les particules de C-S-H. Pour cela, des mesures du potentiel zêta ont permis d'étudier l'influence de la nature des ions et de la température sur la charge de surface des C-S-H. Enfin, une modélisation de l'interface solide (C-S-H) - liquide (solution interstitielle) est proposée selon le modèle de la triple couche de Stern-Grahame.

6.2 Rappel sur la double couche électrique

La théorie de la double couche a fait l'objet d'études suffisamment approfondies pour n'en retenir que les grandes lignes dans le cadre de ce mémoire. Des descriptions plus complètes peuvent être trouvées dans de nombreux ouvrages consacrés aux colloïdes [Hunter, 1981 1993 ; Lyklema, 1993, 1995].

Tout solide immergé dans une solution aqueuse est susceptible d'acquies une charge superficielle. L'interface étant, par définition, électriquement neutre, la présence d'ions de signes opposés au voisinage de la surface et dans la phase liquide tend donc à compenser entièrement cette charge.

L'origine de la charge superficielle des particules peut être de trois sortes :

- Ionisation de groupes acides ou basiques en fonction du pH ;
- Dissolution préférentielle d'un type d'ions ;
- Adsorption spécifique d'anions ou de cations.

Pour maintenir l'électroneutralité du système, la charge de surface est compensée par le développement d'une contre-charge dans l'environnement immédiat de la particule colloïdale. Cette contre-charge résulte en grande partie d'une adsorption au voisinage de la particule d'ions de charge opposée (ions compensateurs ou contre-ions) mais également d'une adsorption négative d'ions de même charge (co-ions). L'association de la charge de surface et de sa contre-charge constitue la double couche électrique.

La variation de la charge ainsi que celle du potentiel correspondant sont décrites par les théories de la double couche électrique développées successivement par Helmholtz (1853), Gouy (1910) et Chapman (1913). Cette théorie a été modifiée pour tenir compte des phénomènes d'adsorption par Stern (1924) et Grahame (1947). Il en résulte un modèle à trois couches qui définit les différents plans où sont localisés les ions. Depuis le solide jusqu'au sein de la solution, l'organisation interfaciale se construit de la manière suivante :

- L'interface solide-solution ;

- Une couche d'ions adsorbés au solide par des liaisons de différentes nature (type Van Der Waals, covalente, etc) avec les sites superficiels. Ces ions ont perdu leur coquille de solvation, ils constituent la couche interne de Stern ;
- Une couche d'ions adsorbés à l'état solvaté constituant la couche externe de Stern. A l'intérieur du plan de Stern, le potentiel varie de manière linéaire ;
- Une couche externe, la couche diffuse de Gouy-Chapman dans laquelle la répartition des ions obéit à la loi de Boltzmann et le potentiel y varie de manière exponentielle.

6.3 Le potentiel électrocinétique ou potentiel zêta

Le potentiel zêta est un des potentiels caractéristiques de la double couche, mais il n'est pas déterminé par des considérations de nature électrochimique. Par définition, le potentiel zêta (ζ) est le potentiel à la surface de cisaillement. La surface de cisaillement est définie en considérant le déplacement relatif du solide et de la solution : la partie de la solution (molécules de solvant, ions solvatés, ...) la plus proche de la surface va rester solidaire du solide, vis-à-vis duquel elle sera donc immobile, alors que la partie située à une distance plus grande va se déplacer par rapport au solide. La surface de cisaillement se définit comme la limite entre les deux types de comportement du liquide. Le potentiel zêta est donc déterminé par des considérations de nature hydrodynamique. La relation exacte entre le potentiel zêta et les autres potentiels donnés dans les modèles de la double couche n'est pas parfaitement définie, mais ce potentiel reste un moyen important de caractériser expérimentalement la double couche. Il est cependant généralement admis que le potentiel zêta est proche du potentiel dans le plan externe de Stern.

6.4 Conditions expérimentales

Les mesures de potentiel zêta ont été réalisées à l'aide d'un appareil DELSA 440 Coulter fonctionnant selon le principe de la microélectrophorèse suivie par effet Doppler. La suspension à étudier est introduite dans la cellule de mesure où elle est soumise à un champ électrique et éclairée par un faisceau laser. Les particules mises en mouvement par le champ électrique diffusent cette lumière à une fréquence différente de la fréquence incidente (effet Doppler). Le décalage Doppler est mesuré sur quatre détecteurs, c'est-à-dire à partir de l'interférence entre la lumière diffusée par les particules, décalée en fréquence, et un faisceau de référence de fréquence fixe proche de la fréquence de la lumière incidente arrivant sur les particules. L'utilisation de quatre détecteurs permet de distinguer facilement les artéfacts des signaux réels. La vitesse de déplacement est calculée à partir de la valeur du décalage en fréquence mesuré. A partir de cette vitesse, et connaissant le champ appliqué, le logiciel calcule la mobilité électrophorétique, puis le potentiel zêta à partir de la formule de Smoluchowski :

$$\zeta_{(mV)} = \frac{4 \pi M_e \eta}{\epsilon}$$

avec M_e : mobilité électrophorétique

η : viscosité de la solution

ϵ : constante diélectrique du milieu

Le principe de la technique impose de travailler avec des suspensions très diluées (rapport liquide/solide = 4000). Les particules de C-S-H préalablement synthétisées ont été mises en suspension dans la solution de composition choisie au moins 24 heures avant la mesure afin d'atteindre l'équilibre chimique. De même, la mesure du potentiel zêta a été effectuée une fois que la cellule de mesure ait atteint l'équilibre thermique.

Dans un premier temps, nous avons réalisé des mesures de potentiel zêta des particules de C-S-H avec différentes concentrations d'hydroxyde de sodium (0,05 mol/L, 0,1 mol/L, 0,2 mol/L et 0,5 mol/L) et pour différentes températures (20 °C, 35 °C et 60 °C). Ensuite, nous avons mesuré le potentiel zêta avec les mêmes concentrations d'hydroxyde de sodium, avec ou sans ions SO_4^{2-} (0 mmol/L, 3 mmol/L et 31 mmol/L).

Le signe et la valeur du potentiel zêta des C-S-H dépendent de la valence des cations adsorbés, de la température et de la concentration des ions dans la solution. Les cations bivalents dans la solution, en particulier les ions Ca^{2+} seront, selon la théorie de la double couche, principalement en interaction avec la surface des C-S-H. C'est pourquoi, la présence de Ca^{2+} s'avère décisive pour la mesure du potentiel zêta des silicates de calcium hydratés [Chatterji & Kawamura, 1992 ; Diamond et al., 1964 ; Ludwig & Singh, 1986 ; Nachbaur et al., 1998]. Diamond et al. ont étudié le potentiel zêta des C-S-H(I) et de la tobermorite. Ils ont constaté que le potentiel zêta des C-S-H(I) était négatif dans l'eau distillée et positif dans une solution saturée en $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Pour la tobermorite, le potentiel zêta était initialement positif, mais lorsque $\text{Ca}(\text{OH})_2$ a été retiré en lavant le gel avec de l'eau distillée, il est devenu négatif à un pH voisin de dix. De même, Selon les travaux de Nachbaur et al., la concentration en calcium de la solution est un paramètre déterminant le potentiel zêta. En effet, les ions Ca^{2+} ont une interaction forte avec la surface de C-S-H. Le potentiel zêta augmente quand la concentration en calcium de la phase liquide augmente, suivant une relation quasi-linéaire entre ζ et $\log([\text{Ca}^{2+}])$. Le point isoélectrique (par définition, point pour lequel $\zeta = 0$) correspond à une concentration en calcium voisine de 2 mmol/L. Dans ces conditions, les mesures de potentiel zêta ont été effectuées dans des solutions à faibles teneurs en ions calcium (0,05 mol/L). Celles-ci ont pu être obtenues lors de la dilution des suspensions de C-S-H, tout en maintenant constantes les concentrations en NaOH. Il est important de rappeler que les hydroxydes alcalins diminuent fortement la solubilité de la portlandite, abaissant donc la concentration en calcium maximale que la solution interstitielle d'une pâte de ciment peut atteindre. C'est pourquoi, notre simulation se rapproche relativement bien de la réalité pratique.

6.5 Résultats

6.5.1 Influence de la concentration en NaOH et de la température sur le potentiel zêta

La figure V.17 montre que le potentiel zêta diminue en valeur absolue lorsque la concentration en hydroxyde de sodium augmente. Les valeurs mesurées sont faibles et ne dépassent pas 40 mV en valeur absolue. Ces valeurs sont en accord avec les résultats de Nachbaur et al. [Nachbaur et al., 1998]. Quelle que soit la concentration en hydroxyde de sodium, l'augmentation de la température provoque une diminution en valeur absolue du potentiel zêta suivant une relation quasi-linéaire. Pour une température de 60°C, le potentiel zêta devient même positif.

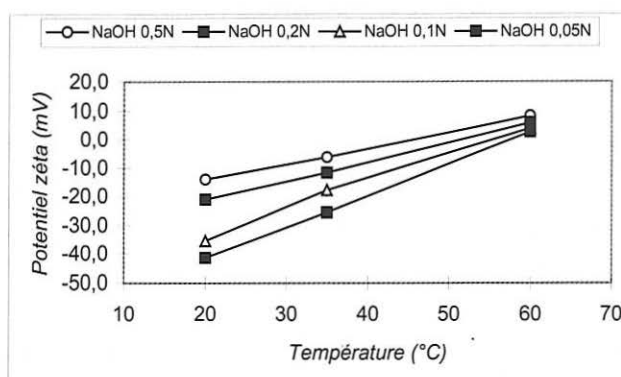


Figure V.17 : Potentiel zêta des C-S-H dans des solutions de NaOH de différentes concentrations et en fonction de la température.

6.5.2 Influence de la quantité de sulfates en solution sur le potentiel zêta

Les résultats des mesures de potentiel zêta dans des solutions de soude pour différentes concentrations en sulfates sont représentés sur la figure V.18. Le potentiel zêta diminue en valeur absolue lorsqu'il y a ajout de sulfates dans la solution. Toutefois, ce phénomène s'atténue très nettement à partir d'une concentration en NaOH de 0,2 mol/L. Par ailleurs, la quantité de sulfates ne semble pas engendrer de modifications du potentiel zêta. Il apparaît d'ailleurs un potentiel de saturation de la charge de surface des C-S-H.

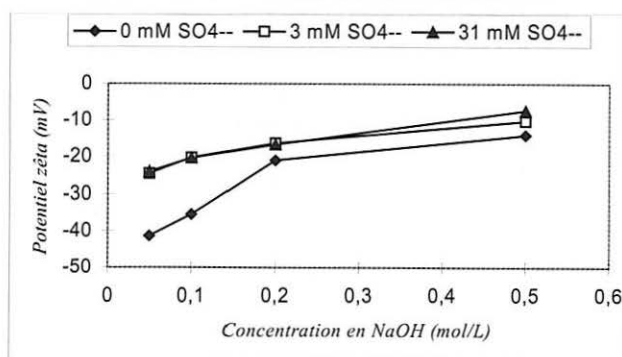


Figure V.18 : Potentiel zêta de C-S-H dans des solutions de NaOH de différentes concentrations et en fonction de la concentration en sulfates de la solution.

6.6 Discussion

6.6.1 Modélisation de l'interface C-S-H/NaOH

L'étude précédente a montré que l'adsorption des anions sur les C-S-H dépend de la concentration ionique, de la température et fortement de la charge ionique de l'électrolyte. Ces phénomènes ne peuvent pas s'expliquer par l'effet de compression de la double couche électrique qui entraînerait une attraction des ions par les forces de London-Van Der Waals. En effet, selon l'approximation de Debye-Hückel, la variation du potentiel avec la distance à la surface est une diminution exponentielle, selon l'équation : $\varphi = \varphi_0 \exp(-kx)$. Le paramètre k , appelé longueur réciproque de Debye-Hückel, caractérise l'étendue de la double couche. La concentration de l'électrolyte intervient à travers son effet sur le paramètre k qui peut être écrit :

$$1/k = \sqrt{\frac{kT\varepsilon}{4\pi} \left(\frac{1}{\sum_i Z_i^2 e_0^2 C_i} \right)}$$

avec :

- e_0 : charge de l'électron
- ε : constante diélectrique du milieu
- k : constante de Boltzmann
- T : température absolue
- Z_i : valence de l'ion i
- C_i^0 : concentration de l'ion i dans la solution (en mol/L)

Pour l'eau à 25°C, l'épaisseur de la couche diffuse est exprimée par :

$$1/k = 3,041 \sqrt{I} \text{ (en \AA)} \text{ où } I \text{ est la force ionique}$$

Et si l'électrolyte est symétrique, c'est-à-dire que $Z_+ = -Z_- = Z$ et

$$C_+^0 = C_-^0 = C_0, \text{ l'épaisseur devient : } 1/k = \frac{3,04}{Z\sqrt{C_0}} \text{ (en \AA)}$$

Cette dernière expression permet donc de rendre compte des effets de la valence et de la concentration de l'électrolyte sur l'épaisseur de la double couche. Il apparaît alors qu'une augmentation de la force ionique entraîne une diminution de l'épaisseur de la double couche électrique. Dans le milieu très basique de la pâte de ciment que nous simulons, l'épaisseur de la double couche passe successivement de 1,4 nm à 1 nm puis 0,43 nm quand la concentration en NaOH prend les valeurs de 0,05 mol/L, 0,1 mol/L et 0,5 mol/L. Par conséquent, la variation d'épaisseur est faible de sorte que l'augmentation de la concentration ionique et/ou de la valence ne provoquent pas une compression significative de la double couche qui induirait alors une baisse du potentiel électrocinétique. Il paraît donc vraisemblable que des interactions électrostatiques attractives (par échanges ioniques) entre la surface et les ions sulfate jouent un rôle important dans l'augmentation de l'affinité de ces derniers pour la surface. Cette hypothèse interroge sur la nature des liaisons qui s'établissent entre la surface et les ions sulfate, sur le déplacement des contre-ions ainsi que sur les variations de charge de l'interface associé à la réaction d'adsorption. Dans ces conditions, l'adsorption spécifique des anions met en jeu vraisemblablement des interactions électrostatiques. Pour essayer d'expliquer les mécanismes d'adsorption, nous avons appliqué le modèle de la triple couche de Stern et Grahame à l'interface [C-S-H]-solution d'hydroxyde de sodium (figure V.19). On note cependant que dans le cas des solutions électrolytiques de C-S-H, les valeurs mesurées pour le potentiel zêta ne caractérisent probablement pas l'atmosphère ionique des particules individualisées de C-S-H, mais plus vraisemblablement celle des agglomérats, étant donné la très forte la valeur de la surface spécifique des C-S-H (350 m²/g). Cela signifie que le modèle adopté doit être ici considéré comme valide seulement sur une échelle mésoscopique. En outre, l'état d'agrégation est lui-même lié aux paramètres physico-chimiques du milieu, en particulier à la température et à la concentration ionique.

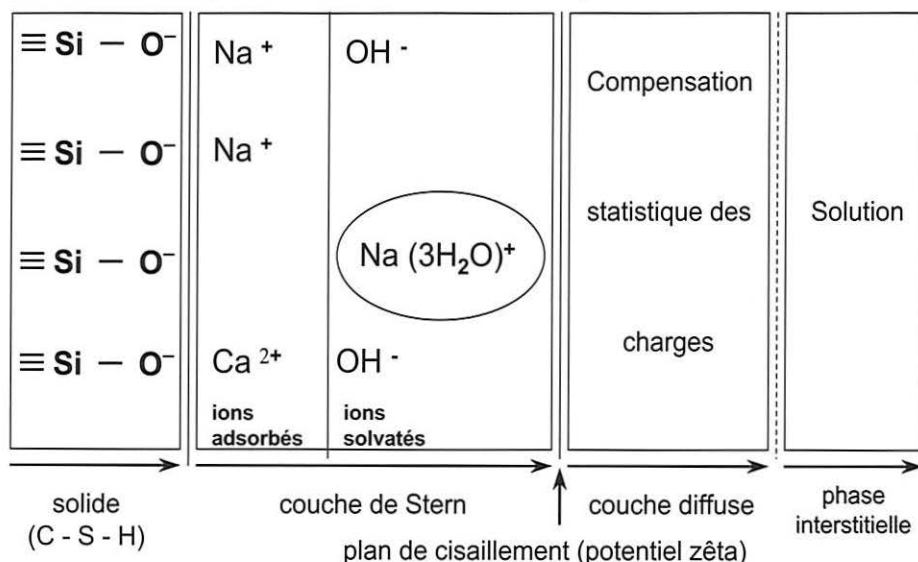


Figure V.19 : Modèle simplifié de structure de l'interface C-S-H/NaOH

Ce modèle décrit l'atmosphère ionique entourant le solide chargé superficiellement comme une suite de domaines dont les frontières peuvent être assimilées à des plans. Depuis le solide jusqu'au sein de la solution, les charges électriques se distribuent de la manière suivante :

- l'interface solide-solution de charge σ_s et de potentiel ϕ_s .

Nous sommes partis de l'hypothèse que les C-S-H possèdent une interface de type quartz. Comme le pH de la solution est très élevé ($\text{pH} > 12,6$), les silicates sont ionisés sous forme de groupe SiO^- .

- la couche interne de Stern.

Les sites de surface des silicates étant chargés négativement attirent des ions positifs de la solution qui vont se fixer fortement sur la surface en perdant leurs molécules d'eau de solvation. Il s'agit donc d'une couche de cations adsorbés au solide. Il faut remarquer que compte tenu du mode opératoire, la concentration en calcium est très faible de sorte que les seuls contre-ions présents en quantité suffisante sont les ions sodium

- la couche externe de Stern.

Il existe une deuxième rangée de contre-ions qui se situe à une distance un peu plus grande de la surface. Ils n'ont pas été désolvatés et ne sont pas fixés de façon très rigide : l'agitation thermique peut alors les « décrocher ». De plus, cette couche insère également des ions hydroxyle.

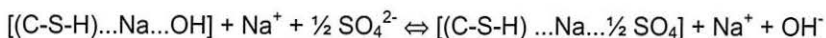
- la couche diffuse de Gouy-Chapman.

C'est la dernière couche dans laquelle la répartition des ions obéit à la loi de Boltzmann et le potentiel ψ varie de manière exponentielle.

Le potentiel zêta est le potentiel moyen au plan de cisaillement qui se situe au voisinage du début de la couche diffuse. Il est donc relié à la charge de surface des particules de C-S-H ainsi qu'à la charge de la quantité de liquide qui se déplace avec elle.

6.6.2 Mécanisme proposé pour l'adsorption des ions sulfate

Les phénomènes mis en jeu sont relativement complexes. L'hypothèse que nous proposons est un mécanisme d'adsorption des anions sur les C-S-H par des phénomènes d'échanges. Les anions se substituent plus ou moins facilement en fonction de leur valence aux ions hydroxyle présents dans la couche externe de Stern. Nous pouvons écrire de manière simplifiée le mécanisme d'échanges anioniques proposé :



Selon nos résultats, l'affinité des anions avec la surface des C-S-H augmente dans l'ordre suivant : $\text{SO}_4^{2-} \gg \text{Cl}^- > \text{OH}^-$. La très forte affinité de l'ion sulfate s'explique donc principalement par sa valence.

6.6.3 Influence de la concentration en NaOH sur l'évolution du potentiel zêta

Les résultats de Nachbaur et al. [Nachbaur et al., 1998] ont montré entre autres que d'une part, le sodium est un ion indifférent et, d'autre part, le potentiel isoélectrique (potentiel nul) correspond à une concentration en calcium de 2 à 4 mmol/L. Par contre, les travaux de Nägele [Nägele, 1986] et Chatterji et Kawamura [Chatterji & Kawamura, 1992] indiquent que Na^+ et K^+ sont des ions déterminant le potentiel. Cette différence peut s'expliquer par la concentration en ions Ca^{2+} en solution. En effet, pour les très faibles concentrations en calcium (ce qui est également notre cas), il n'y a pratiquement pas de calcium dans l'interfeuillet des C-S-H pour compenser les charges des silicates. Les sites de surface négatifs peuvent alors être neutralisés par les ions Na^+ ou K^+ de la solution par adsorption spécifique. Dans ce type de système, ces ions détermineront donc le potentiel. De plus, Duchesne et Bérubé [Duchesne & Bérubé, 1994] ont bien montré que les ions Na^+ et K^+ peuvent être présents dans la double couche et en concentration plus élevée que les ions Ca^{2+} .

Nos résultats montrent que le pH déplace les courbes de potentiel zêta vers les valeurs les moins négatives. Cette décroissance traduit alors l'adsorption spécifique d'ions Na^+ sur les sites de surface SiO^- . Toutefois, la présence et l'adsorption des ions Na^+ ne présentent pas une action aussi remarquable sur le potentiel zêta que les ions Ca^{2+} . En effet, le domaine de concentration en NaOH est environ dix fois plus élevé pour constater une variation conséquente du potentiel zêta. En présence de Ca^{2+} , le potentiel zêta diminue pour de faibles teneurs (quelques mmol/L) et il se produit même une inversion de charge. Ce phénomène d'inversion de charge est lié à l'adsorption spécifique d'ions Ca^{2+} pour laquelle la charge positive apportée par ces ions finit par être dominante. Ce phénomène n'est pas observé pour les ions Na^+ car ils sont monovalents.

En résumé, la diminution du potentiel zêta avec l'augmentation de la concentration en NaOH peut s'expliquer par un enrichissement en ions Na^+ dans la couche interne de Stern. Ceci conduit alors à une concentration plus élevée en ions sodium solvaté et en ions hydroxyle dans la couche externe de Stern. Ces derniers vont favoriser l'adsorption des ions sulfate par échange ionique.

6.6.4 Influence de la température et de l'ajout progressif d'ions sulfate sur l'évolution du potentiel électrique

L'interprétation des courbes de potentiel zêta (figures V.17 et V.18) permet d'apporter des modifications substantielles au modèle de la triple couche présenté en figure V.19 et, de mieux comprendre la nature de l'atmosphère ionique autour des C-S-H. Il s'agit bien d'une approche qualitative qui prend en considération les résultats obtenus pour l'étude de l'influence de la température, de la teneur en ions sulfate et du pH sur l'évolution du potentiel zêta.

On sait que les C-S-H ont une très grande surface spécifique ($350 \text{ m}^2/\text{g}$) ce qui leur confère un caractère très divisé. Mis en suspension dans un milieu très basique, ces C-S-H vont avoir un très grand nombre de sites négatifs qui peuvent être théoriquement neutralisés par des contre-ions Na^+ . Il peut y avoir formation d'une couche d'ions Na^+ , très fortement fixée sur les sites SiO^- des C-S-H par attraction coulombienne. Ceci constitue la couche interne de la couche de Stern dont le plan limitatif correspond au plan interne de Stern (PIS). Cette couche « condensée » positive va elle-même être prolongée par la couche externe de la couche de Stern (contenant des ions Na^+ solvatés ainsi que des ions négatifs OH^-) jusqu'au plan externe de Stern (PES), puis par la couche diffuse d'épaisseur $1/k$, couche qui joue un rôle négligeable ici en raison de la très forte valeur du pH.

Au total, le modèle de la « triple couche » pour les C-S-H, en milieu basique et en l'absence d'ions sulfate, est bien représenté par la figure IV.20 : une couche condensée positive d'épaisseur a intercalée entre la couche négative associée aux sites SiO^- et la couche négative extérieure, voire neutre, d'épaisseur l . L'électroneutralité impose que la somme totale de toutes ces charges soit nulle.

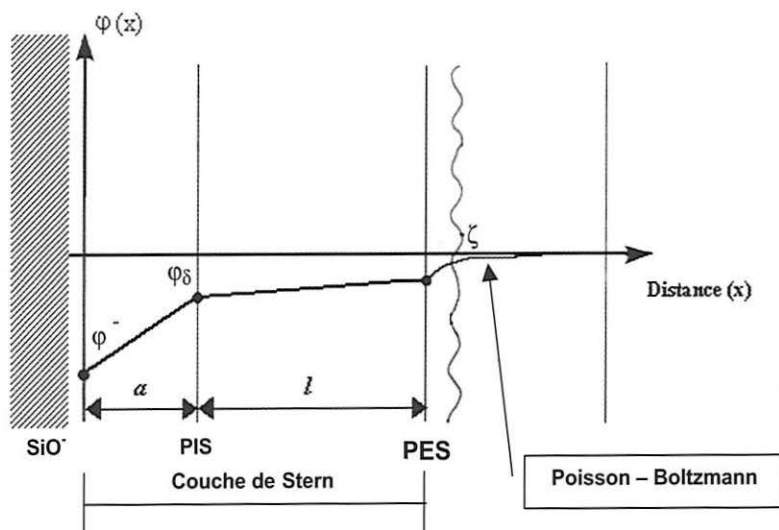


Figure V.19 : Représentation schématisée de l'évolution du potentiel électrique en fonction de la distance à la surface

On note que la couche positive étant compensée par deux couches négatives (plus la couche diffuse), la densité de charge dans cette couche peut être supérieure en valeur absolue à celle des sites SiO^- en surface des C-S-H. La variation du potentiel $\phi(x)$ dans ces différentes couches est la suivante : décroissante en valeur absolue de ϕ^- à ϕ_δ jusqu'au plan PIS, puis décroissante de ϕ_δ à une valeur proche du potentiel zêta (ζ) mesurée jusqu'au plan PES et finalement décroissante de manière exponentielle dans la couche diffuse de Gouy-Chapman (modèle de Poisson-Boltzmann).

Quand la température s'élève graduellement, des mécanismes de diffusion font que les ions les plus externes dans la triple couche (ceux situés dans la couche

externe de Stern d'épaisseur l et qui ne sont pas fixés de façon très rigide) vont migrer dans la couche diffuse. L'épaisseur l va diminuer et par conséquent le potentiel zêta mesuré, pratiquement confondu avec le potentiel au PES, va diminuer en valeur absolue. Celui-ci peut même devenir positif quand l'épaisseur l résiduelle sera négligeable pour des températures suffisamment élevées. Dans ces conditions, le signe du potentiel zêta est égal à celui de l'ensemble : surface des silicates (SiO^-) et plan des ions de la couche interne de Stern (Na^+). C'est pourquoi, la charge des ions sodium peut s'avérer supérieure à celle de la charge de surface des silicates et conduire à une inversion du potentiel. Nos résultats sont en parfait accord avec ceux de Ludwig et Singh [Ludwig & Singh, 1986]. Ils observent bien une diminution en valeur absolue du potentiel zêta avec une augmentation de la température. Ils expliquent également ce phénomène par une modification de l'agitation thermique des ions qui favorisent la désorption des ions localisés dans la couche externe de Stern.

Ces mécanismes permettent donc d'expliquer clairement l'affinité croissante des sulfates avec la surface des C-S-H en fonction de l'augmentation de la température. En effet, la désorption des ions OH^- de la couche externe de Stern favorise l'échange avec les ions SO_4^{2-} .

La réduction du potentiel zêta avec l'augmentation de la teneur en ions sulfate peut aussi s'expliquer par une diminution de l'épaisseur l . En effet, l'ajout de SO_4^{2-} induit un échange ionique $\text{SO}_4^{2-} \rightleftharpoons 2\text{OH}^-$ dans la couche externe de Stern. On sait que la substitution d'ions monovalents par des ions bivalents entraîne la diminution de son épaisseur en raison de la forte augmentation de la force ionique. Mais, le fait d'observer une saturation montre aussi que l'introduction de sulfate a dû vraisemblablement modifier la répartition du potentiel (donc des charges) entre le plan PIS et le plan PES.

7. CONCLUSION

Un des éléments essentiels mis en évidence par cette étude est l'existence sur les C-S-H d'une capacité de fixation des anions. Il apparaît que la charge de l'électrolyte a une influence très marquée à la fois sur la quantité maximale adsorbée et sur l'affinité des ions pour la surface. L'affinité des sulfates pour la surface des C-S-H est environ sept fois plus élevée que celle des chlorures. La capacité d'adsorption des ions SO_4^{2-} dépend d'une part, de la basicité de la solution interstitielle du béton et, d'autre part, de la température. En effet, l'élévation du pH et/ou de la température favorise l'adsorption.

La relation entre les sulfates libres et les sulfates adsorbés peut être décrite par une isotherme d'adsorption en coordonnées de Langmuir. La concentration en ions SO_4^{2-} adsorbée est fonction de sa concentration en solution. Pour une teneur en ions SO_4^{2-} de 80 mmol/L en solution dans NaOH 160 mmol/L, la quantité adsorbée est proche de 1,1 mmol/g de C-S-H soit 11% en masse. Par ailleurs, l'adsorption des ions SO_4^{2-} sur les C-S-H est réversible. Ceci confirme bien qu'il s'agit d'une adsorption physique.

La caractérisation des propriétés superficielles des C-S-H, notamment la détermination de la charge de surface, sa valeur et son évolution en fonction de divers facteurs physico-chimiques (pH, force ionique, température, ...), constitue un apport fondamental à la compréhension des mécanismes d'adsorption des ions.

Les mesures effectuées sur des suspensions de C-S-H dans des solutions d'hydroxyde de sodium ont permis de déterminer l'influence de la basicité, de la température et de la teneur en SO_4^{2-} du milieu sur le potentiel zêta. Les phénomènes d'adsorption résultent vraisemblablement de mécanismes d'échanges anioniques au niveau de la couche externe de Stern. La capacité de substitution des divers anions aux ions hydroxyle dépend principalement de leur valence.

La structure électrostatique de la triple couche au voisinage des C-S-H en milieu basique est complexe. L'interprétation des courbes de potentiel électrocinétique s'explique bien si l'on admet que les ions Na^+ forment au niveau des sites SiO^- de surface une couche condensée (couche interne de Stern) à forte densité de charge qui est due à la nature très fragmentaire des C-S-H. La compensation électrique est assurée à la fois par les SiO^- et, en moindre proportion, par une couche rigide externe (couche externe de Stern) formée majoritairement d'ions négatifs OH^- et d'ions SO_4^{2-} en présence de sulfates. Cette couche externe est moins rigide, ce qui permet les échanges ioniques avec la solution. La couche diffuse qui prolonge la couche de Stern joue ici un rôle mineur en raison du caractère très fortement basique de la solution.

Chapitre VI

INFLUENCE DE LA TEMPERATURE ET DE LA BASICITE SUR LA STABILITE DES SULFOALUMINATES DE CALCIUM HYDRATES

- Introduction
- Approche thermodynamique
- Etude expérimentale de la stabilité des sulfoaluminates de calcium hydratés en fonction de la température et de la concentration en ions OH^-

1. INTRODUCTION

Comme nous l'avons exposé dans les chapitres III et IV, la présence de plusieurs facteurs sont nécessaires pour conduire à la formation différée de l'ettringite. En particulier, la température de la cure du béton ainsi que la basicité de la solution interstitielle du béton ont un rôle primordial. Ce chapitre est donc consacré à l'étude de l'influence de ces deux paramètres sur la stabilité des sulfoaluminates de calcium hydratés.

Dans un premier temps, avant d'aborder l'expérimentation proprement dite, nous avons effectué une étude thermodynamique pour déterminer les domaines de stabilité des différentes phases présentes dans le système $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-CaSO}_4\text{-H}_2\text{O}$ et cela pour trois températures données : 25, 50 et 85°C.

Dans un second temps, Nous nous proposons d'étudier la stabilité des phases pures (ettringite et monosulfoaluminate de calcium hydraté) dans un milieu proche du liquide interstitiel du béton. Nous avons réalisé les expérimentations en considérant l'influence de deux paramètres : température et basicité, cette dernière par l'intermédiaire de la concentration en KOH. Les résultats permettront alors d'obtenir, entre autres, des informations quantitatives sur les sulfates et les aluminates issus de la décomposition des sulfoaluminates de calcium hydratés et susceptibles d'être remobilisés dans le processus de la formation différée de l'ettringite.

Les sulfates peuvent être présents, soit dans la solution interstitielle de la matrice cimentaire, soit adsorbés à la surface des C-S-H. Nous nous sommes alors intéressés à la mise au point d'une méthode d'extraction sélective de ces sulfates. En effet, nous ne disposons pas aujourd'hui de méthodes permettant de prévenir de façon fiable le comportement d'une formule de béton vis-à-vis de la formation différée de l'ettringite. La prévision de la quantité de sulfates "actifs" permettrait d'évaluer le potentiel de réactivité d'un béton.

2. APPROCHE THERMODYNAMIQUE

2.1 Méthode de représentation choisie

Les conditions de formation de l'ettringite et du monosulfoaluminate de calcium hydraté sont explicitées par le diagramme d'équilibre du système $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-CaSO}_4\text{-H}_2\text{O}$. Des études théoriques sur la stabilité thermodynamique de ces composés ont été réalisées, entre autres, par Damidot et Glasser [Damidot & Glasser, 1992, 1993, 1995]. Pour cela, ils ont utilisé des logiciels très puissants qui présentent notamment l'avantage de prendre en considération la force ionique parfois élevée de la solution interstitielle contenue dans les pores capillaires de la matrice cimentaire. Rappelons que l'activité d'un ion en solution est définie comme le produit de la molarité et d'un coefficient d'activité γ_i , nombre compris entre 0 et 1 : $a_i = \gamma_i C_i$. Le coefficient d'activité γ traduit l'existence d'interactions ions-solvant ou ions entre eux. Il est possible de le calculer dans les solutions de force ionique moyenne à faible, à l'aide des formules de Debye et Huckel. Pour des forces ioniques plus élevées, on peut appliquer la théorie de Pitzer qui nécessite la tabulation de nombreuses constantes d'interactions de tous les ions en présence. Par conséquent, la compilation de toutes ces données exige l'utilisation de logiciels puissants.

Notre étude repose sur une approche thermodynamique plus simple et plus rapide. L'objectif est de déterminer les domaines de stabilité des différentes phases présentes dans le système $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-CaSO}_4\text{-H}_2\text{O}$ et pour trois températures données : 25, 50, et 85°C. L'établissement du diagramme d'équilibre du système s'inspire des travaux de Dron [Dron, 1974] qui a adopté une représentation fondée sur l'échelle logarithmique des produits ioniques des constituants de base, échelle proportionnelle aux potentiels chimiques si les solutions sont idéales. L'avantage de cette représentation est que la molarité des espèces chimiques n'intervient pas.

2.2 Phases intervenant dans le système

Nous nous intéressons au système stable qui fait apparaître l'aluminate tricalcique hydraté (C_3AH_6). Pour simplifier le diagramme, nous n'avons volontairement pas pris en considération le système métastable qui révèle à la place de C_3AH_6 les phases C_4AH_{13} et C_2AH_8 . Le deuxième composé ternaire à considérer est le gypse (CSH_2).

Nous avons également pris les deux combinaisons quaternaires théoriques possibles, à savoir l'ettringite ($\text{C}_3\text{A}_3\text{CSH}_{32}$) et le monosulfoaluminate de calcium hydraté ($\text{C}_3\text{ACSH}_{12}$) qui intervient pour les faibles activités de CaSO_4 .

Enfin, nous avons fait intervenir les hydrates des composés de base, l'hydroxyde de calcium, dénommé couramment portlandite (CH) et l'hydroxyde d'aluminium (AH).

2.3 Choix du système de coordonnées

On se place dans le système de coordonnées tri-rectangulaires :

$$x = \log a_{\text{Ca}(\text{OH})_2}$$

$$y = \log a_{\text{CaSO}_4}$$

$$z = \log a_{\text{Al}(\text{OH})_3}$$

Le logarithme des produits de solubilité peut se mettre sous une forme particulièrement commode lorsque les concentrations $[\text{OH}^-]$ peuvent être distribués de façon à faire apparaître les produits ioniques des constituants de base. Pour cela, on pose :

- pour $\text{Ca}(\text{OH})_2 \rightleftharpoons \text{Ca}^{2+} + 2\text{OH}^-$; $C = [\text{Ca}^{2+}] [\text{OH}^-]^2$
- pour $\text{Al}(\text{OH})_4^- \rightleftharpoons \text{Al}(\text{OH})_3 + \text{OH}^-$; $A = [\text{Al}(\text{OH})_4^-] / [\text{OH}^-]$
- pour $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Ca}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} + 2\text{H}_2\text{O}$; $\text{CS} = [\text{Ca}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}]$

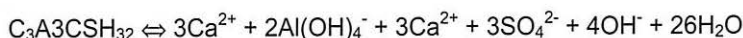
Les quantités entre les crochets sont les activités, assimilées aux concentrations molaires des ions correspondants. Par conséquent, si les solutions sont idéales, on a :

$$x = \log C$$

$$y = \log C \cdot \underline{S}$$

$$z = \log A$$

Les produits de solubilité s'expriment de façon simple en fonction des quantités C , $\underline{S}$ et A . Prenons l'exemple de l'ettringite :



$$\text{Le produit de solubilité } s = [Ca^{2+}]^3 [Al(OH)_4^-]^2 [Ca^{2+}]^3 [SO_4^{2-}]^3 [OH^-]^4$$

$$\text{Ou encore, } s = [Ca^{2+}]^3 [OH^-]^6 \frac{[Al(OH)_4^-]^2}{[OH^-]^2} [Ca^{2+}]^3 [SO_4^{2-}]^3$$

$$s = C^3 A^2 (CS)^3$$

Cette expression est formellement identique à celle de la formule chimique, abstraction faite des molécules d'eau. Dans le système de coordonnées choisi, la surface de solubilité est un plan d'équation :

$$\log s = 3x + 3y + 2z$$

On voit que si les phases sont stœchiométriques, les surfaces de solubilité sont des plans dont les paramètres directeurs, égaux aux coefficients stœchiométriques, sont entiers. L'ensemble de ces surfaces, adjointes aux plans de coordonnées, définit le solide de solubilité, polyèdre dont les arêtes constituent les lignes monovariantes sur lesquelles deux phases solides coexistent. Les sommets du polyèdre sont les points invariants du système quaternaire.

En écrivant les produits de solubilité, on trouve les équations des surfaces de solubilité des différents composés présents dans le système $CaO-Al_2O_3-CaSO_4-H_2O$. Dans ces conditions, le diagramme de base du système est à trois dimensions et les équilibres de dissolution des composés définis sont représentés par des plans.

La projection du solide de solubilité sur le plan $(\log C, \log CS)$ permet de simplifier la représentation. Les arêtes monovariantes se projettent suivant des droites dont la pente est une fraction rationnelle aisément calculable par la stœchiométrie et dont la position est déterminée par la valeur du produit de solubilité. Le diagramme simplifié du système $CaO-Al_2O_3-CaSO_4-H_2O$ est alors inscrit à l'intérieur d'un rectangle dont le bord droit et le bord supérieur représentent respectivement la solubilité de la portlandite et du gypse. Les valeurs numériques des constantes de solubilité à 25, 50 et 85°C sont extraites des publications de Damidot et Glasser [Damidot & Glasser, 1992, 1993, 1995]. Ces constantes sont bien connues à l'exception de l'hydroxyde d'aluminium pour lequel la constante

dépend de la nature de la phase solide. Elle est proche de 1 pour le gel d'alumine et approche 10^{-3} pour la gibbsite. Nous avons retenu la valeur de $10^{-1,4}$ proposée par Damidot et Glasser (tableau VI.1).

Tableau VI.1 : Valeurs des produits de solubilité à 25, 50 et 85°C extraites des publications de Damidot et Glasser [Damidot & Glasser, 1992, 1993, 1995].

Hydrate	K à 25°C	K à 50°C	K à 85°C
Portlandite (CH)	$10^{-5,05}$	$10^{-5,34}$	$10^{-5,82}$
Gypse (CSH_2)	$10^{-4,43}$	$10^{-4,46}$	$10^{-4,63}$
Hydroxyde d'aluminium (AH_3)	$10^{-1,40}$	$10^{-1,08}$	$10^{-0,65}$
Aluminate tricalcique hydraté (C_3AH_6)	$10^{-22,5}$	$10^{-21,9}$	$10^{-21,2}$
Ettringite ($\text{C}_3\text{A}_3\text{CSH}_{32}$)	$10^{-44,5}$	$10^{-42,6}$	$10^{-40,2}$
Monosulfoaluminate de calcium ($\text{C}_3\text{ACSH}_{12}$)	$10^{-29,4}$	$10^{-28,8}$	$10^{-28,1}$

2.4 Tracé du diagramme simplifié du système $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-CaSO}_4\text{-H}_2\text{O}$

A titre d'exemple, nous donnons essentiellement la méthode de calcul du tracé du diagramme simplifié pour la température de 25°C.

- Les surfaces de solubilité de CS et de CH étant perpendiculaires au plan de projection se projettent suivant deux droites :

$$\text{CS} = 10^{-4,43} \text{ d'où } \log \text{CS} = -4,43$$

$$\text{C} = 10^{-5,05} \text{ d'où } \log \text{C} = -5,05$$

- Calcul de la ligne de séparation entre le domaine de l'ettringite et celui de l'hydroxyde d'aluminium : sur cette ligne, les produits de solubilité des deux espèces sont simultanément atteints.

$$\text{A} = 10^{-1,40}$$

$$\text{C}^3\text{A}(\text{CS})^3 = 10^{-44,5}$$

$$\text{D'où } \text{C}^6\text{S}^3 = 10^{-43,1}, \text{ ce qui donne } \text{C}^2\text{S} = 10^{-14,4}$$

$$\text{Et par suite : } 2 \log \text{C} + \log \text{S} = -14,4 \text{ ou encore } \log \text{C} + \log \text{S} = -14,4 - \log \text{C}$$

La projection de cette arête sur le plan de coordonnées ($\log C$, $\log \underline{S}$) est donc une droite d'équation :

$$\log C\underline{S} = -14,4 - \log C$$

- Calcul de la ligne de séparation entre le domaine de l'ettringite et celui du monosulfoaluminate de calcium hydraté :

$$C^3A(C\underline{S})^3 = 10^{-44,5}$$

$$C^3A(C\underline{S}) = 10^{-29,4}$$

$$\text{D'où } C^2\underline{S}^2 = 10^{-15,1}, \text{ ce qui donne } 2 \log C + 2 \log \underline{S} = -15,1$$

La projection de cette arête sur le plan de coordonnées ($\log C$, $\log \underline{S}$) est donc une droite d'équation :

$$\log C\underline{S} = -7,55$$

- Calcul de la ligne de séparation entre le domaine du monosulfoaluminate de calcium hydraté et celui de l'aluminate tricalcique hydraté :

$$C^3A(C\underline{S}) = 10^{-29,4}$$

$$C^3A = 10^{-22,5}$$

$$\text{D'où } C\underline{S} = 10^{-6,9}$$

La projection de cette arête sur le plan de coordonnées ($\log C$, $\log \underline{S}$) est donc une droite d'équation :

$$\log C\underline{S} = -6,9$$

Par conséquent, le domaine de l'aluminate tricalcique hydraté recouvre celui du monosulfoaluminate de calcium hydraté établi précédemment. A la température de 25°C, la phase C_3ACSH_{12} n'est pas stable et ne peut être représentée sur le diagramme. Nous avons alors tracé la ligne de séparation entre le domaine de l'ettringite et celui de l'aluminate tricalcique hydraté.

- Calcul de la ligne de séparation entre le domaine de l'ettringite et celui de l'aluminate tricalcique hydraté :

$$C^3A(C\underline{S})^3 = 10^{-44,5}$$

$$C^3A = 10^{-22,5}$$

$$\text{D'où } C^3\underline{S}^3 = 10^{-22}, \text{ ce qui donne } 3 \log C + 3 \log \underline{S} = -22$$

La projection de cette arête sur le plan de coordonnées ($\log C$, $\log \underline{S}$) est donc une droite d'équation :

$$\log C\underline{S} = -7,33$$

- Calcul de la ligne de séparation entre le domaine de l'aluminate tricalcique hydraté et celui de l'hydroxyde d'aluminium :

$$A = 10^{-1,4}$$

$$C^3A = 10^{-22,5}$$

D'où $C^3 = 10^{-21,1}$

La projection de cette arête sur le plan de coordonnées ($\log C$, $\log \underline{S}$) est donc une droite d'équation :

$$\log C = -7,03$$

Les diagrammes simplifiés du système $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-CaSO}_4\text{-H}_2\text{O}$ établis pour les températures de 25, 50 et 85°C sont représentés respectivement sur les figures VI.1, VI.2 et VI.3.

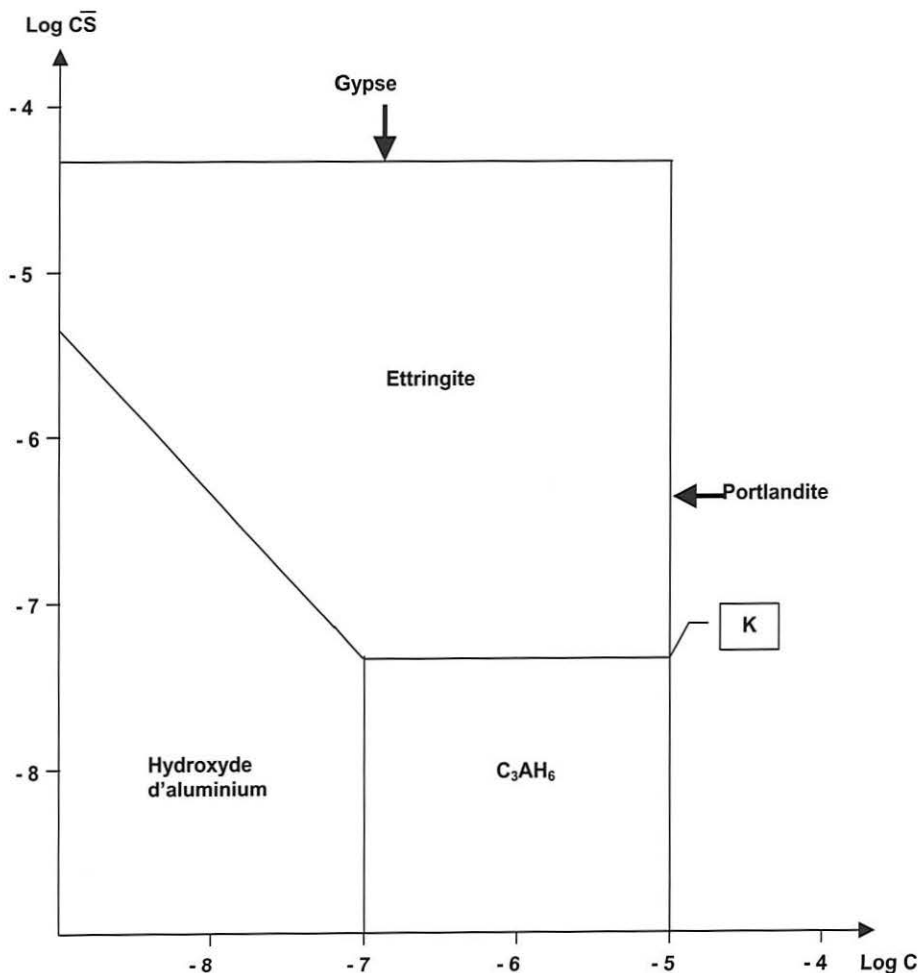


Figure VI.1 : Diagramme simplifié du système $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-CaSO}_4\text{-H}_2\text{O}$ à 25°C.

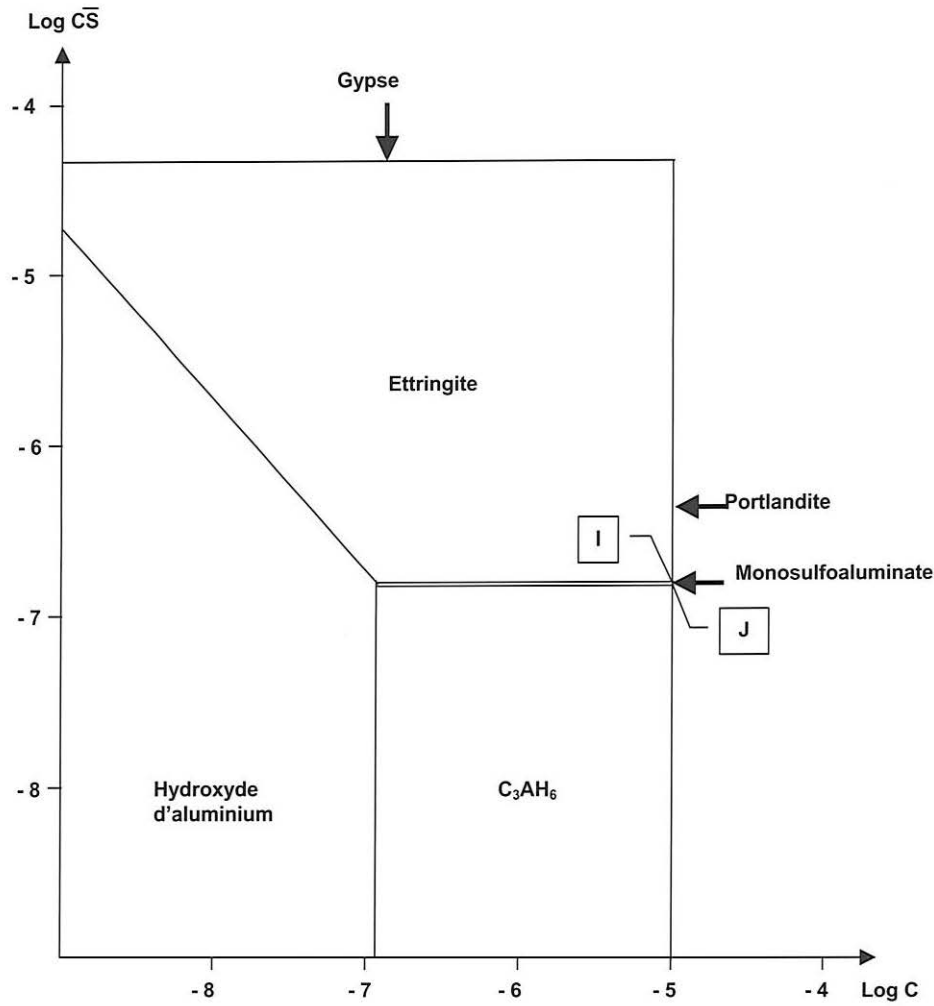


Figure VI.2 : Diagramme simplifié du système $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-CaSO}_4\text{-H}_2\text{O}$ à 50°C .

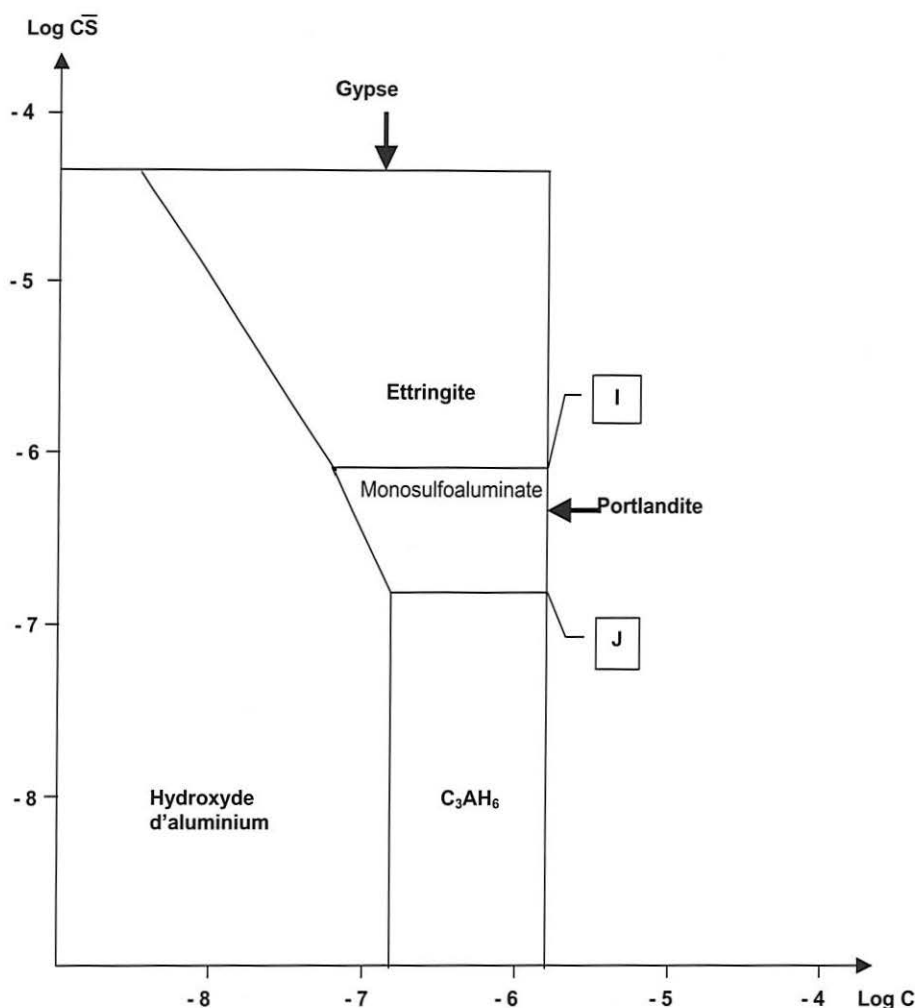


Figure VI.3 : Diagramme simplifié du système $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-CaSO}_4\text{-H}_2\text{O}$ à 85°C .

2.5 Discussion

La représentation plane du système $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-CaSO}_4\text{-H}_2\text{O}$ fait apparaître des champs polygonaux divariants qui correspondent aux domaines d'existence des composés définis. Ces champs sont séparés par des segments de droites et correspondent aux systèmes monovariants dans lesquels la solution est en équilibre avec les deux phases solides.

Les segments frontières convergent trois à trois en des points invariants correspondant à la coexistence de trois phases solides stables en présence de la solution. Conformément à la règle de Gibbs, on ne peut pas trouver, à l'équilibre, plus de trois phases solides.

En effet, le système $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-CaSO}_4\text{-H}_2\text{O}$ comporte quatre constituants indépendants. La phase aqueuse est toujours présente. A pression (10^5 Pa) et température (298, 323 ou 358 K) constantes, la variance vaut $V = 4 - \Phi$. Soit $\Phi' = \Phi - 1$ le nombre de phases solides. Il vient $V = 3 - \Phi'$. Le nombre de phases solides, toujours au moins égal à un, est donc au plus égal à trois pour $V = 0$.

Les figures VI.1, VI.2 et VI.3 résument clairement les conditions de formation et de coexistence des différents hydrates usuels pour les trois températures étudiées (25, 50 et 85°C).

A 25°C, le diagramme comporte trois points triples invariants, dont le plus intéressant pour la pratique est le point K où coexistent respectivement l'ettringite, l'aluminate tricalcique hydraté et la portlandite. Le domaine du monosulfoaluminate de calcium hydraté n'est pas compatible dans le système. Il est donc thermodynamiquement instable à cette température.

A 50°C, la principale modification par rapport au diagramme établi à 25°C, est l'apparition du domaine de stabilité du monosulfoaluminate de calcium hydraté. Néanmoins, celui-ci est très petit, voire inexistant, et se trouve intercalé entre le domaine de C_3AH_6 et l'ettringite.

Il ressort également que l'ettringite et la phase C_3AH_6 sont incompatibles. Ceci est illustré par le fait que leurs domaines ne sont pas connexes. Thermodynamiquement, la phase C_3AH_6 ne peut donc jamais être trouvée quand l'ettringite est présente. En revanche, l'ettringite et le monosulfoaluminate de calcium hydraté sont compatibles.

Cette double condition se traduit, dans le cas des milieux saturés en chaux (cas des ciments Portland artificiels en cours d'hydratation) par l'existence de deux points invariants I et J.

Dans les processus d'hydratation, la composition de la solution se fixe rapidement en l'un de ces points invariants. En cas de sous-gypse, le système se fixe au point J et les phases nouvelles sont la portlandite, le monosulfoaluminate de calcium hydraté et l'aluminate tricalcique hydraté. En cas de sur-gypse, le système se fixe au point I et les phases nouvelles sont l'ettringite, le monosulfoaluminate de calcium hydraté et la portlandite.

A 85°C, les hydrates sont identiques mais la taille de leurs domaines est modifiée. En particulier, celui du domaine du monosulfoaluminate de calcium hydraté est beaucoup plus étendu ce qui confirme une augmentation de la stabilité de cet hydrate avec l'élévation de température. L'ettringite est encore présente mais son domaine s'est considérablement réduit.

2.6 Conclusion

Nous avons pu en établissant le diagramme de phases du système $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-CaSO}_4\text{-H}_2\text{O}$ expliquer la nature des composés qui se forment dans le processus d'hydratation d'un ciment Portland artificiel en fonction de la température de cure. En

particulier, l'étude montre une augmentation de la stabilité du monosulfoaluminate de calcium hydraté avec la température. A 85°C, ce composé devient stable au dépens de l'ettringite.

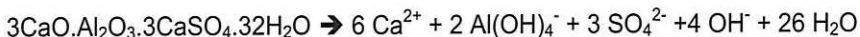
L'intérêt d'utiliser une représentation plane du système $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-CaSO}_4\text{-H}_2\text{O}$ réside dans sa remarquable simplicité qui résulte de l'emploi de variables linéaires par construction. L'information obtenue n'est pas d'ordre descriptif mais d'ordre explicatif. La disposition relative des domaines de phases a beaucoup plus d'importance que leur position exacte. Dans ces conditions, la non prise en compte des coefficients d'activités ne change rien à la configuration générale et peu de choses à la position des frontières.

3. ETUDE EXPERIMENTALE DE LA STABILITE DES SULFOALUMINATES DE CALCIUM HYDRATES EN FONCTION DE LA TEMPERATURE ET DE LA CONCENTRATION EN IONS OH^-

3.1 Choix du système expérimental

La solubilité d'un corps est définie dans un solvant pur donné, comme la masse qui passe en solution à l'équilibre par unité de volume du solvant. Son produit de solubilité est une constante qui ne dépend que de la température et de la pression. En terme de thermodynamique, la solubilité caractérise les coordonnées du point invariant de l'équilibre solide-solution.

Examinons le cas de l'ettringite :



Le produit de solubilité est alors défini par la relation suivante :

$$K_{\text{ettringite}} = [\text{Ca}^{2+}]^6 \cdot [\text{Al}(\text{OH})_4^-]^2 \cdot [\text{SO}_4^{2-}]^3 \cdot [\text{OH}^-]^4$$

La stabilité de l'ettringite est donc reliée non seulement aux concentrations en sulfates mais aussi aux concentrations en calcium à la puissance six, en aluminate à la puissance deux et au pH par l'intermédiaire des ions hydroxyle.

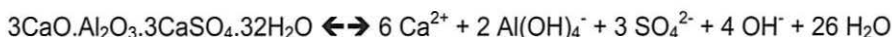
Les équilibres au sein d'un béton sont complexes. C'est pourquoi, l'étude des équilibres chimiques peut rarement être faite sur le système réel ou globalement simulé. La difficulté provient du fait que *in vivo* les étapes ne sont pas séparées dans le temps. En effet, on peut trouver à un instant donné simultanément des produits formés à différentes étapes. De même, il est possible de ne pas déceler des produits qui n'ont qu'une existence transitoire et brève.

Par conséquent, nous avons choisi de réaliser l'étude expérimentale de la stabilité de l'ettringite et du monosulfoaluminate de calcium hydraté sur des systèmes simples. Nous avons volontairement travaillé sur des systèmes solides binaires afin d'étudier de façon séparée *in vitro* la stabilité de ces deux phases. En effet, compte tenu de l'étude thermodynamique, nous aurions été obligés de travailler en présence simultanément de l'ettringite et du monosulfoaluminate de calcium

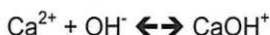
hydraté. L'étude est alors réalisée dans le système Ettringite (ou Monosulfoaluminate de calcium hydraté) – Portlandite – KOH. La potasse permet d'étudier l'influence de la concentration en ions OH^- sur la stabilité des sulfoaluminates de calcium hydratés via le pH et indirectement de la concentration en Ca^{2+} . La teneur en ions Ca^{2+} intervient également de façon significative sur la stabilité de ces phases. Or, la source la plus accessible du constituant CaO est la portlandite, présente dans la pâte durcie sous forme de microcristaux dispersés de façon uniforme. Mais, sa concentration en solution dépend aussi de la concentration en ions OH^- .

C'est pourquoi, le système Ettringite (ou Monosulfoaluminate de calcium hydraté) – Portlandite – KOH permet de bien simuler, et de façon simple, la solution interstitielle et les mécanismes régulateurs de la pâte de ciment.

Examinons une suspension de portlandite et d'ettringite dans une solution de potasse. Au cours de nos expérimentations ces trois composés se trouvent en présence. Les équilibres sont régis par les équations suivantes :



Dans les milieux très basiques, les ions calcium sont en partie complexés par les ions OH^- :



Toutefois, pour la suite de l'étude nous négligerons la formation de ces complexes. De plus, les dosages chimiques réalisés donnent la concentration totale en calcium sous forme ionique que ce soit Ca^{2+} ou CaOH^+ .

En assimilant activités et molarités, les trois équations suivantes suffisent donc à décrire le système :

$$K_{\text{portlandite}} = [\text{Ca}^{2+}] \cdot [\text{OH}^-]^2 \text{ produit de solubilité de la portlandite}$$

$$K_{\text{ettringite}} = [\text{Ca}^{2+}]^6 \cdot [\text{Al}(\text{OH})_4^-]^2 \cdot [\text{SO}_4^{2-}]^3 \cdot [\text{OH}^-]^4 \text{ produit de solubilité de l'ettringite}$$

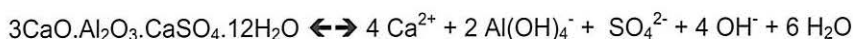
$$2[\text{Ca}^{2+}] + [\text{K}^+] = [\text{Al}(\text{OH})_4^-] + 2[\text{SO}_4^{2-}] + [\text{OH}^-] \text{ équation d'électroneutralité}$$

Nous sommes dans un système de 3 équations à 4 inconnues de sorte qu'un des paramètres doit être fixé pour le résoudre. Dans nos expérimentations, la concentration des ions K^+ est imposée.

Ces équations ont des conséquences pratiques :

- L'écriture du produit de solubilité de la portlandite montre comment la concentration en calcium va diminuer en fonction de la quantité d'ions OH^- . Une solution peut être saturée en chaux avec des concentrations en calcium dissous très variables, en fonction de la concentration en ions OH^- ;
- L'augmentation de $[\text{OH}^-]$ par un apport en potasse va produire une diminution de la teneur en ions calcium (précipitation de portlandite), laquelle va entraîner une augmentation des ions sulfate et aluminat en solution (dissolution de l'ettringite). A l'équilibre, la teneur en ions OH^- , et donc le pH, aura tendance à se maintenir à une valeur fixe, correspondant au point invariant du système Portlandite - Ettringite.

Pour le système Monosulfoaluminate – Portlandite – KOH, les équilibres sont régis de la même manière que précédemment par les équations suivantes :



Les trois équations suivantes suffisent donc à décrire le système :

$$K_{\text{portlandite}} = [\text{Ca}^{2+}] \cdot [\text{OH}^-]^2 \text{ produit de solubilité de la portlandite}$$

$$K_{\text{monosulfo}} = [\text{Ca}^{2+}]^4 \cdot [\text{Al}(\text{OH})_4^-]^2 \cdot [\text{SO}_4^{2-}] \cdot [\text{OH}^-]^4 \text{ produit de solubilité du monosulfo}$$

$$2[\text{Ca}^{2+}] + [\text{K}^+] = [\text{Al}(\text{OH})_4^-] + 2[\text{SO}_4^{2-}] + [\text{OH}^-] \text{ équation d'électroneutralité}$$

3.2 Synthèse des produits étudiés

L'hydroxyde de calcium $\text{Ca}(\text{OH})_2$, ou portlandite, est obtenu par extinction de la chaux vive CaO dans de l'eau distillée portée auparavant à ébullition. Après filtration, le précipité est séché à 40°C dans une étuve à vide pendant 48 heures. Il est ensuite analysé par diffractométrie des rayons X qui caractérise bien les raies de la portlandite situées à 2,62 ; 4,87 ; 1,92 et 1,73 Å et elles seules. Le diffractogramme est représenté sur la figure VI.4.

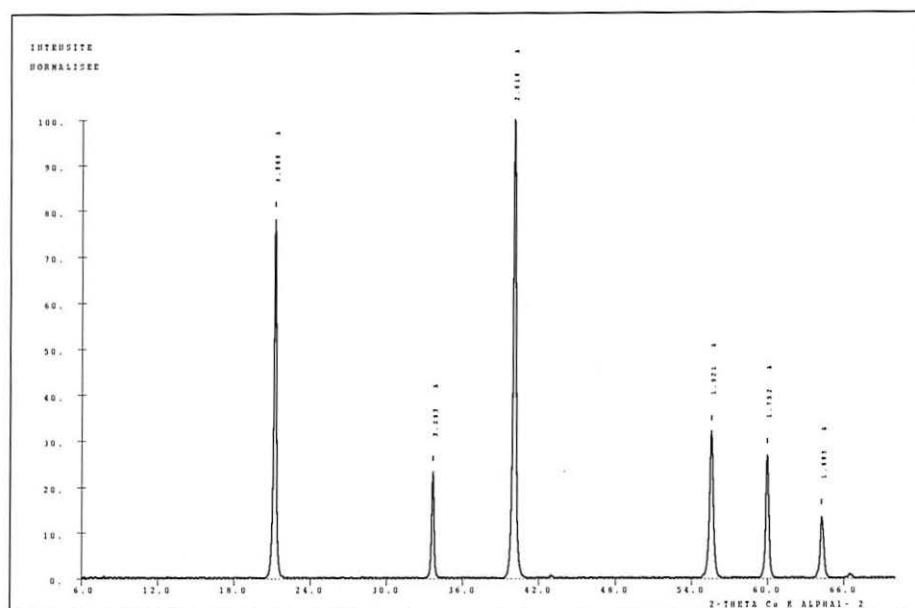
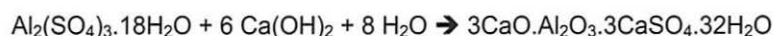


Figure VI.4 : Diagramme de diffraction X de la portlandite de synthèse.

L'ettringite est préparée en mélangeant de l'eau de chaux saturée avec une solution de sulfate d'aluminium, en quantité déterminée de façon à respecter la stœchiométrie de la réaction suivante :



Après centrifugation, le précipité est séché à 25°C dans une étuve à vide pendant 7 jours. Le produit séché subit une calcination à 1000°C pour déterminer la teneur en eau. Puis, une attaque à l'acide nitrique au $1/50^{\text{ème}}$ est réalisée pour mesurer par spectrométrie d'émission atomique à source plasma les concentrations en aluminium, calcium et soufre. Les résultats sont donnés dans le tableau VI.2. La formule chimique, en notation cimentière, de l'ettringite synthétisée est alors la suivante : $\text{C}_{6,1}\text{A}_{1,0}\text{S}_{2,9}\text{H}_{30,5}$.

Tableau VI.2 : Composition chimique des sulfoaluminates de calcium hydratés préparés en laboratoire.

% massique	Ettringite	Monosulfoaluminate
CaO	27,40	37,61
Al ₂ O ₃	8,40	16,54
SO ₃	18,64	13,26
H ₂ O	43,91	30,92

Le diagramme de diffraction X du produit synthétisé est représenté sur la figure V.5. Les principales raies caractéristiques de l'ettringite sont bien identifiées et se situent à 9,81 ; 5,65 ; 3,89 et 2,57 Å.

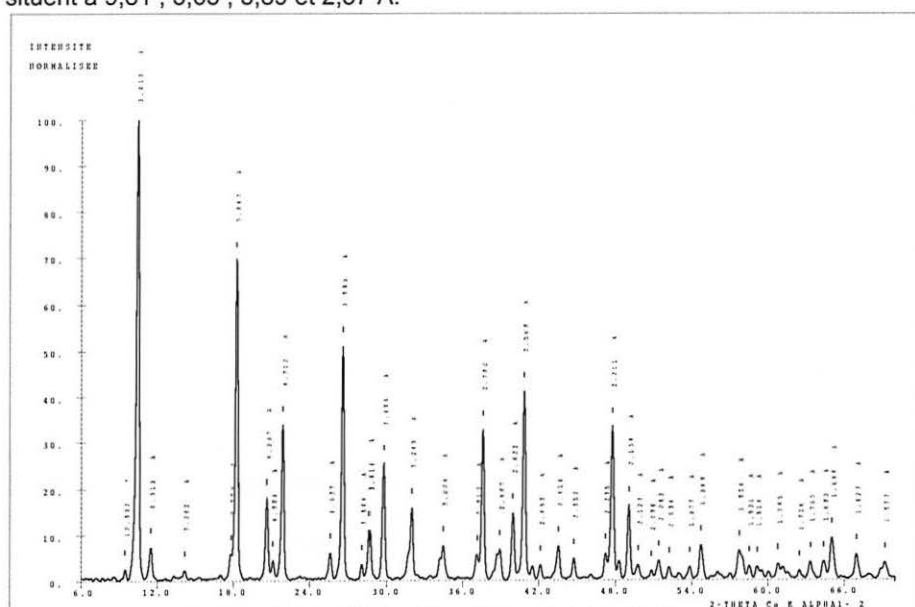
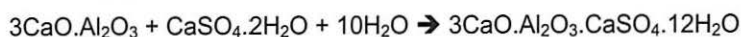


Figure VI.5 : Diagramme de diffraction X de l'ettringite de synthèse.

Le monosulfoaluminate de calcium hydraté est synthétisé en mélangeant dans les conditions stœchiométriques de la réaction, de l'aluminate tricalcique avec du gypse en présence d'une quantité d'eau distillée en excès :



Le mélange est agité pendant 10 jours sous atmosphère d'azote afin d'éviter le phénomène de carbonatation. Le séchage du produit final et les méthodes d'analyse sont similaires à ceux utilisés pour la synthèse de l'ettringite. La figure VI.6 montre les résultats de la diffraction des rayons X qui identifie bien les raies caractéristiques du monosulfoaluminate de calcium hydraté (raies à 8,79 ; 4,44 et 3,98 Å).

L'aluminate tricalcique hydraté ($3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, raies à 5,09 ; 3,34 ; 2,81 et 2,29 Å) ainsi que de l'ettringite sont également observés mais en très faible quantité. La composition chimique du produit est donnée dans le tableau V.2 et correspond à la formule en notation cimentière : $\text{C}_{4,1}\text{A}_{1,0}\text{S}_{1,0}\text{H}_{10,7}$.

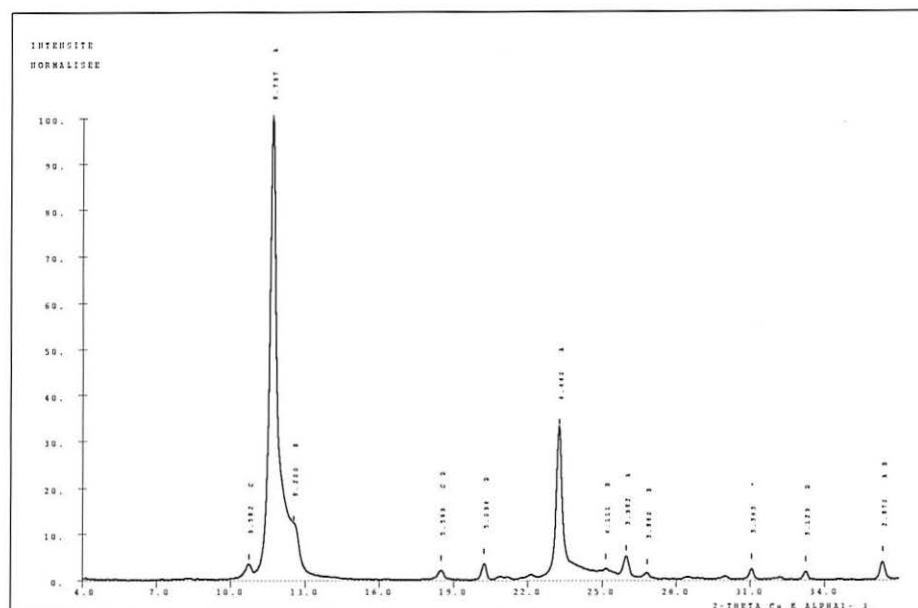


Figure VI.6 : Diagramme de diffraction X du monosulfoaluminate de calcium hydraté de synthèse.

3.3 Description du dispositif et du protocole expérimental

Les essais sont réalisés dans un erlenmeyer de 500 ml équipé d'un réfrigérant. L'erlenmeyer plonge dans un bain-marie qui repose sur la platine d'un agitateur chauffant. La température du bain est régulée par l'intermédiaire d'une sonde à résistance de platine Pt 100 (stabilité de régulation $\pm 0,5^\circ\text{C}$). Les expérimentations ont été faites à 25, 50 et 85°C afin de déterminer l'influence de la température.

Le protocole opératoire consiste à introduire 2 grammes d'ettringite ou de monosulfoaluminate de calcium hydraté et 2 grammes de portlandite dans une solution d'hydroxyde de potassium de concentration connue. Nous avons travaillé à quatre concentrations en ions OH^- : 50, 500, 1000 et 1500 mmol/L. L'agitation de la suspension est assurée pendant 6 heures par l'intermédiaire d'un barreau aimanté. La vitesse de rotation est réglée à 300 tr/min de façon à garantir l'homogénéité permanente de la suspension. Les minéraux étudiés sont sensibles à la carbonatation atmosphérique, il est donc indispensable de réaliser les expérimentations dans un dispositif hermétique. De plus, l'eau distillée utilisée pour la préparation des solutions de potasse a été bouillie pendant plusieurs minutes afin de dégazer le gaz carbonique dissous.

Sur la solution obtenue après centrifugation, les dosages de S, Al et Ca sont réalisés par spectrométrie d'émission atomique à source plasma. Le solide est séché

à 25°C dans une étuve à vide pendant 48 heures. L'identification des espèces minérales présentes est effectuée par diffractométrie des rayons X pour les expérimentations en milieu KOH 50 et 1500 mmol/L.

3.4 Résultats et discussion

3.4.1 Etude de la stabilité de l'ettringite

Les résultats analytiques sont consignés dans l'annexe 2 et illustrés par les figures VI.7 et VI.8. La concentration en ions Ca^{2+} diminue approximativement d'un facteur dix entre les solutions de KOH 50 et 500 mmol/L. L'augmentation de $[\text{OH}^-]$ par un apport de potasse conduit à une diminution de la teneur en ions calcium (de 10 mmol/L environ à une valeur inférieure à 1 mmol/L) par précipitation de portlandite. Pour des concentrations en ions OH^- supérieures à 500 mmol/L, la teneur en ions Ca^{2+} varie de manière négligeable de sorte que ce paramètre n'intervient plus sur la stabilité de l'ettringite.

Pour la faible valeur de pH étudiée ($[\text{OH}^-] = 50 \text{ mmol/L}$), la température n'a pas un rôle prépondérant quant à une libération importante de sulfates (figure V.7). Par contre, elle favorise de manière significative la dissociation de l'ettringite pour une concentration en ions OH^- de 500 mmol/L. Au-delà de cette valeur, on ne constate plus d'évolution excepté pour les expérimentations réalisées à température ambiante. En effet, le rôle primordial de la basicité est mis en évidence. La libération d'ions sulfate est alors principalement une question de teneur en ions OH^- dans la solution interstitielle. Plus celle-ci est élevée, plus la réaction est favorisée. Ainsi, la même quantité de sulfates libres est constatée pour $T = 25^\circ\text{C}$, $[\text{OH}^-] = 1500 \text{ mmol/L}$ et $T = 85^\circ\text{C}$, $[\text{OH}^-] = 500 \text{ mmol/L}$. Par conséquent, ces résultats nous montrent que la libération d'ions SO_4^{2-} est non seulement gouvernée par la température mais également par la concentration en ions OH^- . Sous certaines conditions de température et de pH, la concentration en ions SO_4^{2-} dans la solution interstitielle du béton peut alors atteindre une valeur six fois plus élevée.

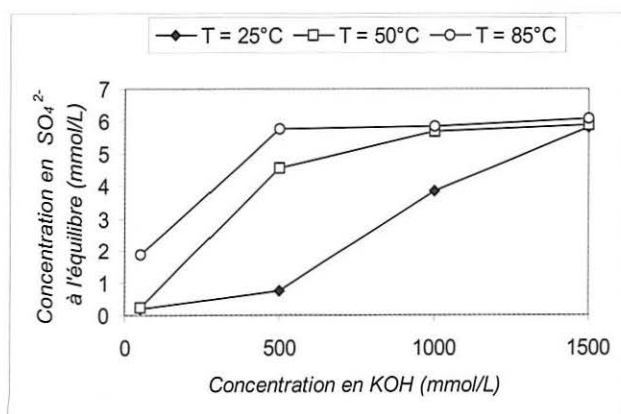


Figure VI.7 : Concentration en ions sulfate à l'équilibre dans le système ettringite – portlandite - KOH.

La libération des ions aluminates n'est pas comparable à celle des sulfates. A température ambiante, l'élévation du pH n'a pas d'influence sur la libération d'ions $\text{Al}(\text{OH})_4^-$. A 50 et 85°C, la quantité d'ions aluminates libérés suit une relation quasi linéaire avec l'augmentation de la concentration en ions OH^- . On n'observe donc pas de début de palier comme pour les sulfates. De plus, une température élevée (85°C) est nécessaire pour obtenir une libération importante d'ions $\text{Al}(\text{OH})_4^-$.

Dans ces conditions, la décomposition de l'ettringite ne suit pas la stœchiométrie de la molécule. Les ions SO_4^{2-} sont en effet beaucoup plus facilement libérables que les ions $\text{Al}(\text{OH})_4^-$. Ces résultats indiquent que la dissolution de l'ettringite est vraisemblablement incongruente dans notre milieu expérimental. L'explication peut être attribuée à la localisation des ions sulfate dans la structure de l'ettringite. En effet, l'ettringite est composée de quatre colonnes d'octaèdres $\text{Al}(\text{OH})_6^{3-}$ liés par des groupes 3Ca^{2+} et les ions sulfates occupent les canaux intercolonnes ce qui peut les rendre plus facilement libérables.

Par conséquent, la composition chimique de la solution interstitielle ne permet pas la précipitation de l'ettringite (par manque d'ions $\text{Al}(\text{OH})_4^-$) lors du refroidissement du matériau comme le suggèrent certains auteurs. En l'absence de toute diffusion, les ions sulfate resteront localisés au voisinage des cristaux d'ettringite initialement formés. Seule la diffusion peut assurer le transfert des ions SO_4^{2-} vers des sites plus riches en aluminates pour former de l'ettringite. Ceci indique que le mécanisme de la formation différée de l'ettringite nécessite non seulement une température et/ou une basicité élevées au moment de l'hydratation, mais aussi par la suite des mouvements d'ions au sein du matériau susceptibles d'amener les ions Ca^{2+} , SO_4^{2-} et $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ à se rencontrer.

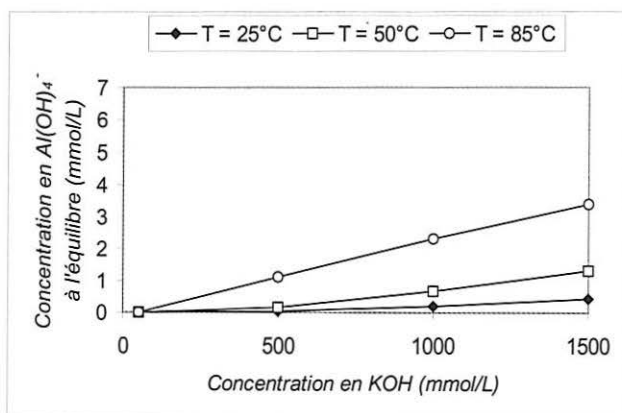


Figure VI.8 : Concentration en ions aluminates à l'équilibre dans le système ettringite – portlandite - KOH.

La nature des produits solides à l'équilibre est donnée dans les tableaux VI.3 et VI.4. L'analyse par diffractométrie des rayons X ne décèle plus la présence de l'ettringite quels que soient la température et le pH. L'unique hydrate identifié est la portlandite excepté pour les trois expérimentations suivantes :

- $T = 85^{\circ}\text{C}$ et $[\text{OH}^-] = 50 \text{ mmol/L}$: Le monosulfoaluminate de calcium hydraté devient une phase majoritaire. Ceci est d'ailleurs en parfait accord avec les résultats de l'étude thermodynamique qui a montré une augmentation de la stabilité du monosulfoaluminate avec la température. En particulier, à 85°C , ce composé devient stable au dépens de l'ettringite. Toutefois, le monosulfoaluminate de calcium hydraté n'a pas été observé pour une concentration en ions OH^- de 1500 mmol/L ;
- $T = 25^{\circ}\text{C}$ ou 50°C et $[\text{OH}^-] = 1500 \text{ mmol/L}$: L'aluminate tricalcique hydraté (C_3AH_6) est identifié en faible quantité. De plus, il est intéressant de noter que l'hydrate obtenu lors de ces essais est l'hydrate cubique C_3AH_6 . Nous n'avons jamais observé les hydrates hexagonaux C_2AH_8 et C_4AH_{13} . On assiste donc à la précipitation de C_3AH_6 pour les fortes valeurs de pH ce qui se traduit alors par une teneur en ions $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ libres plus faible. Par contre, ce composé devient instable à 85°C .

Il apparaît donc que la température et la basicité conduisent à des modifications importantes dans la nature des hydrates présents au cours de nos expérimentations.

Tableau VI.3 : Intensité relative des raies de chaque minéral en équilibre dans le système ettringite – portlandite - KOH (50 mmol/L).

Température	Portlandite	Ettringite	C_3AH_6	Monosulfoaluminate
25°C	++++	--	--	--
50°C	++++	--	--	--
85°C	++++	--	--	++

(Légende : -- : non décelé, + : faible, ++ : moyen, +++ : fort, ++++ : très fort)

Tableau VI.4 : Intensité relative des raies de chaque minéral en équilibre dans le système ettringite – portlandite - KOH (1500 mmol/L).

Température	Portlandite	Ettringite	C_3AH_6	Monosulfoaluminate
25°C	++++	--	+	--
50°C	++++	--	+	--
85°C	++++	--	--	--

(Légende : -- : non décelé, + : faible, ++ : moyen, +++ : fort, ++++ : très fort)

3.4.2 Etude de la stabilité du monosulfoaluminate de calcium hydraté

Le monosulfoaluminate de calcium hydraté présente un comportement relativement similaire à celui de l'ettringite. Les résultats analytiques sont consignés dans l'annexe 2 et illustrés par les figures VI.9 et VI.10. Les deux paramètres température et basicité ont un rôle primordial dans la dissociation du monosulfoaluminate de calcium hydraté. La concentration en sulfates libres est également fonction de la concentration en ions OH^- et de la température. Plus celles-ci sont élevées, plus la libération des ions sulfate est favorisée.

Comme pour l'ettringite, les ions aluminate sont libérés plus difficilement et nécessitent une température de 85°C . Par contre, la stœchiométrie en SO_4^{2-} et $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ en solution se rapproche de celle de l'ettringite pour des concentrations en ions OH^- supérieures ou égales à 1000 mmol/L et des températures de 50°C et 85°C . Dans ces conditions, il doit être possible d'observer, in situ, la précipitation de l'ettringite lors du refroidissement du béton.

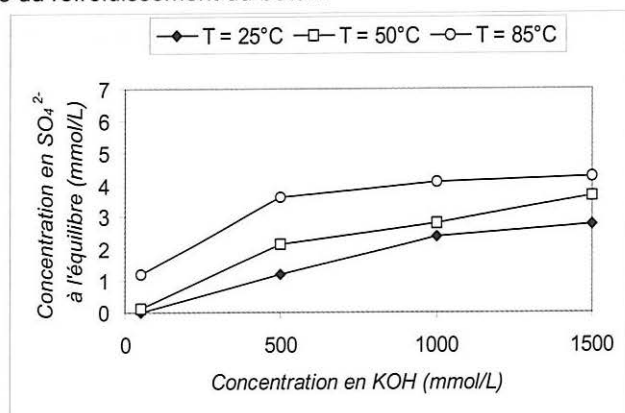


Figure VI.9 : Concentration en ions sulfate à l'équilibre dans le système monosulfoaluminate de calcium hydraté – portlandite - KOH.

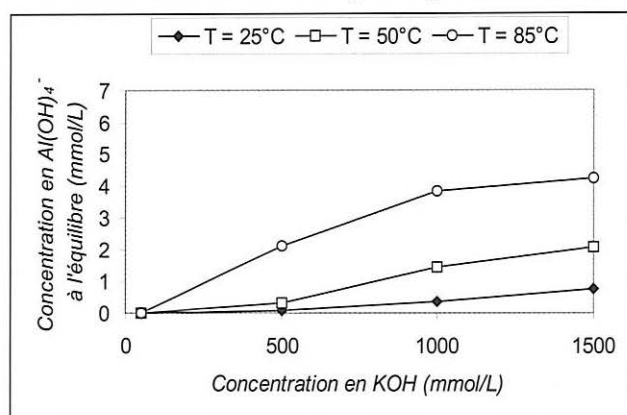


Figure VI.10 : Concentration en ions aluminate à l'équilibre dans le système monosulfoaluminate de calcium hydraté – portlandite - KOH.

La nature des produits solides à l'équilibre est donnée dans les tableaux VI.5 et VI.6. Pour les mélanges en solution dans KOH 50 mmol/L, les deux phases qui prédominent sont la portlandite et le monosulfoaluminate de calcium hydraté. L'aluminate tricalcique hydraté est essentiellement présent à 25 et 50°C ; il devient instable pour une température de 85°C.

Pour les mélanges en solution de KOH 1500 mmol/L, l'analyse par diffractométrie des rayons X montre que la phase majoritaire est la portlandite. Le monosulfoaluminate de calcium hydraté n'est plus identifié quelle que soit la température. La présence de C_3AH_6 s'estompe avec l'élévation de température, voire n'existe plus. En effet, à 85°C, il ne reste plus qu'un reliquat de C_3AH_6 .

Tableau VI.5 : Intensité relative des raies de chaque minéral en équilibre dans le système monosulfoaluminate de calcium hydraté – portlandite - KOH (50 mmol/L).

Température	Portlandite	C_3AH_6	Monosulfoaluminate
25°C	++++	+	++++
50°C	++++	+	++
85°C	+++	tr	++++

(Légende : tr : traces, -- : non décelé, + : faible, ++ : moyen, +++ : fort, ++++ : très fort)

Tableau VI.6 : Intensité relative des raies de chaque minéral en équilibre dans le système monosulfoaluminate de calcium hydraté – portlandite - KOH(1500 mmol/L).

Température	Portlandite	C_3AH_6	Monosulfoaluminate
25°C	++++	++	--
50°C	++++	+	--
85°C	++++	tr	--

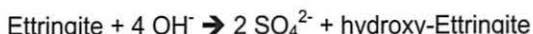
(Légende : tr : traces, -- : non décelé, + : faible, ++ : moyen, +++ : fort, ++++ : très fort)

3.5. Conclusion

Les résultats de nos travaux confirment bien que la basicité de la solution interstitielle des bétons et la température de la cure du béton auront une très grande influence sur la concentration en SO_4^{2-} dans la solution interstitielle. C'est pourquoi, l'ettringite et le monosulfoaluminate de calcium hydraté sont susceptibles d'être une source en sulfate pour le développement ultérieur d'une réaction sulfatique interne.

Les concentrations en ions SO_4^{2-} et $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ provenant de la décomposition du monosulfoaluminate de calcium hydraté permettront, dans plusieurs cas, la précipitation de l'ettringite lors du refroidissement du matériau. Par contre, la dissociation de l'ettringite ne se traduit pas par une libération conséquente d'aluminate. Dans ces conditions, la formation ultérieure d'ettringite nécessite la diffusion des ions SO_4^{2-} , par exemple par des mouvements d'eau ou des mécanismes de séchage – humidification, vers des sites plus riches en aluminates.

En outre, l'analyse par diffractométrie des rayons X montre bien la disparition de l'ettringite dans les milieux basiques. Elle peut éventuellement s'amorphiser ce qui ne la rendrait plus détectable par cette technique. Le départ partiel des ions SO_4^{2-} de l'intercolonne peut aussi conduire à des désordres dans la structure de l'ettringite. En particulier, Warren et Reardon [Warren & Reardon, 1994] proposent une transformation de l'ettringite en un hydroxy-ettringite. Ceci résulterait alors d'une substitution de SO_4^{2-} par OH^- dans la structure de l'ettringite :



Il ne s'agit ici que d'hypothèses qui devront être confirmées par des recherches complémentaires.

4. MISE AU POINT D'UNE METHODE D'EXTRACTION DES SULFATES LIBRES DANS LES BETONS

4.1 Choix de la méthode

Les sulfates peuvent être présents dans le béton sous 2 formes que l'on peut par convention nommer : sulfates liés, sulfates libres. Les sulfates liés sont essentiellement fixés sous forme d'ettringite et de monosulfoaluminate de calcium hydraté. Les sulfates libres correspondent aux sulfates non combinés aux hydrates du ciment. Ils se trouvent, soit en solution dans la phase aqueuse interstitielle du béton, soit physiquement adsorbés à la surface des silicates de calcium hydratés.

Il paraît alors intéressant d'accéder à la détermination de la teneur en sulfates libres dans les bétons afin d'obtenir une information sur la quantité de sulfates susceptible d'être remobilisée pour former de l'ettringite potentiellement expansive. Au stade de la formulation et du process de fabrication des bétons, cette méthode permettra d'avoir une approche performancielle pour évaluer l'aptitude d'une formule de béton à libérer des sulfates. Dans le cadre de missions d'expertise sur ouvrage, la méthode, appliquée sur des éprouvettes prélevées par carottage, conduira alors à l'évaluation des sulfates libres résiduels susceptibles de réagir à plus ou moins long terme. Cette méthode sera alors un outil d'aide au diagnostic et au pronostic des ouvrages malades.

La séparation sélective peut être envisagée grâce à la différence de solubilité entre les sulfates libres et liés. La méthode d'extraction doit libérer les sulfates adsorbés sur les C-S-H, mais aussi lessiver les sulfates contenus dans la solution interstitielle du béton sans solubiliser les sulfoaluminates de calcium hydratés.

Dans un premier temps, Nous avons testé trois solvants (eau distillée, solution de NaOH 0,5 N et solution saturée de Ca(OH)_2) sur des échantillons de C-S-H contenant des sulfates afin de vérifier la capacité de désorption. Le choix des paramètres utilisés dans le mode opératoire s'appuie sur les résultats de l'étude de la réversibilité de l'adsorption des ions sulfate sur les C-S-H (chapitre V.5.6).

Rapport solvant/solide :

Ce rapport doit être suffisamment élevé pour éviter la précipitation de gypse en cas de fortes teneurs en sulfates libres. La quantité de matière nécessaire à l'analyse est prise égale à 3 g et le volume de solvant a été fixé à 500 ml.

Finesse de la poudre :

Dans ce mode opératoire, nous avons décidé de travailler sur des échantillons qui sont broyés jusqu'au passage au tamis de 0,315 mm. Ce broyage ménagé a l'avantage de correspondre à celui qui est généralement préconisé pour certaines analyses chimiques dans le but d'éviter une réduction des granulats à l'état de « fines ». La poudre obtenue peut ainsi être utilisée pour des analyses complémentaires ou indépendantes.

Température – Agitation – Durée :

Pour ces trois paramètres, nous avons pris les valeurs utilisées pour les essais de désorption ; c'est-à-dire une agitation à 700 tr/min pendant 2 heures à la température de 20°C. La suspension est ensuite filtrée et on dose sur le filtrat recueilli le soufre par spectrométrie d'émission atomique à source plasma.

Les résultats, exprimés sous la forme de rendement d'extraction, sont rassemblés dans le tableau VI.7.

Tableau VI.7 : Rendement d'extraction des sulfates adsorbés sur les C-S-H de synthèse.

Solution d'extraction	Eau distillée	NaOH 0,5 N	Ca(OH)_2
Rendement de l'extraction	100%	73%	90%

Les ions sulfate fixés aux C-S-H sont facilement libérables dans de l'eau distillée. L'extraction est également satisfaisante dans une solution saturée de chaux. Par contre, l'utilisation d'une solution de soude 0,5 N est à déconseiller. Ceci est vraisemblablement dû à l'augmentation, avec le pH, de l'affinité des sulfates pour la surface des C-S-H. Ce phénomène a déjà été présenté dans le chapitre V.5.2.

4.2 Etude du comportement des sulfoaluminates de calcium hydratés dans les solvants d'extraction testés

L'ettringite et le monosulfoaluminate de calcium hydraté sont présents dans les matrices cimentaires et il est par conséquent nécessaire de connaître leur comportement vis-à-vis des solutions d'extraction testées. La solubilité de ces deux phases dans les milieux considérés est donnée dans le tableau VI.8.

Tableau VI.8 : Solubilité de l'ettringite et du monosulfoaluminate de calcium hydraté dans les solutions d'extraction testées
(résultats exprimés en concentration de SO_4^{2-} à l'équilibre en mmol/L)

Solution d'extraction	Eau distillée	NaOH 0,5 N	$\text{Ca}(\text{OH})_2$
ettringite	0,712	0,925	0,131
monosulfate	0,010	0,712	0,016

L'extraction par une solution saturée de chaux limite de manière significative la solubilisation de ces phases minérales. Par contre, une solution de soude 0,5 N favorise la décomposition des sulfoaluminates de calcium hydratés et l'ettringite se dissout partiellement dans de l'eau distillée. C'est pourquoi, nous retiendrons une extraction des sulfates libres par une solution saturée de chaux.

4.3 Application à des pâtes de ciment durcies

Des pâtes de ciment durcies ont été préparées à partir de deux ciments CPA-CEM I, dénommés ciment A et ciment B, dont la composition est donnée en annexe 2. Nous avons fait varier trois paramètres susceptibles de modifier la concentration en sulfates libres dans la matrice cimentaire : la température d'étuvage (20, 60 et 90°C), le rapport E/C (0,5 et 0,3) et la basicité par l'utilisation ou non d'une solution de soude 1 N comme eau de gâchage. Les pâtes de ciment ont été coulées dans des tubes en polyéthylène de 20 ml. Les éprouvettes sont ensuite conservées dans une enceinte à la température choisie et sous une humidité relative de 100%. Les déterminations expérimentales ont été réalisées à l'échéance de 7 jours. Le degré d'hydratation a été mesuré par microscopie électronique à balayage associée au traitement d'images. Les résultats sont donnés en annexe 2. La quantité de sulfates libres est déterminée selon la méthode décrite précédemment. Les résultats sont exprimés, soit en concentration d'ions SO_4^{2-} en solution à l'équilibre (annexe 2), soit en pourcentage de sulfates libres par rapport aux sulfates totaux du ciment (tableau VII.9).

Tableau VII.9 : Influence de la température de cure, du rapport E/C et de basicité sur la concentration en sulfates libres.

(Résultats exprimés en %SO₃ « libres » par rapport au SO₃ total du ciment).

Température de la cure	Ciment A			Ciment B		
	E/C = 0,5 eau	E/C = 0,3 eau	E/C = 0,3 NaOH 1N	E/C = 0,5 eau	E/C = 0,3 eau	E/C = 0,3 NaOH 1N
20°C	19	21	34	18	25	37
60°C	24	28	33	26	33	34
90°C	28	38	36	26	33	37

A 20°C et sans ajout de soude dans l'eau de gâchage, la concentration en ions SO₄²⁻ libres par rapport aux sulfates totaux du ciment avoisine 20%. Ces sulfates proviennent en partie d'une dissolution partielle de l'ettringite (environ 25% de la concentration totale des sulfates libres mesurés en s'appuyant sur les résultats présentés dans le tableau VI.7), mais surtout de sulfates non combinés avec les hydrates du ciment.

Une élévation de la température de cure, une diminution du rapport E/C ou une augmentation de la basicité de la solution interstitielle de la pâte de ciment se traduit par une concentration en sulfates libres plus importante. Celle-ci peut atteindre une valeur de 38% soit le double d'une pâte de ciment fabriquée dans des conditions standards (20°C et E/C = 0,5). L'influence du rapport E/C provient vraisemblablement d'une diminution de la quantité d'eau libre dans la matrice cimentaire qui conduit à une augmentation de la basicité de la solution interstitielle. Enfin, une élévation de la température de cure pour les pâtes de ciment gâchées avec de la soude 1 N ne modifie pas la quantité de sulfates libres.

4.4 Conclusion

La température de cure et la basicité de la solution interstitielle du béton ont un rôle primordial sur la concentration en sulfates libres dans le matériau. Ces derniers peuvent être déterminés après une extraction sélective dans une solution saturée de chaux. Toutefois, la méthode nécessite d'être validée par des études complémentaires sur béton. En particulier, il serait intéressant de vérifier pour une formule de béton et un traitement thermique favorisant la formation différée de l'ettringite si une concentration en sulfates libres plus élevée est réellement observée par rapport à un béton non réactif. De plus, il serait également intéressant de relier l'évolution de la réaction (par exemple, par des mesures d'expansion sur éprouvette) à la concentration résiduelle en sulfates libres.

Chapitre VII

INFLUENCE DE LA TEMPERATURE SUR LA MICROSTRUCTURE DES SILICATES DE CALCIUM HYDRATES

- Introduction
- Analyse bibliographique
- Etude expérimentale
- Conclusion

1. INTRODUCTION

Dans les chapitres précédents, nous avons vu que les ions sulfate susceptibles d'être remobilisés dans les mécanismes de formation différée de l'ettringite peuvent se trouver dans le béton sous deux formes :

- libres dans la solution interstitielle du béton ;
- physiquement adsorbés à la surface des C-S-H.

La capacité d'adsorption des ions sulfate dépend de la surface accessible des C-S-H. De même, la durabilité des bétons à la formation différée de l'ettringite est conditionnée par la difficulté qu'auront les ions sulfate à migrer vers les sites riches en aluminates. C'est pourquoi, l'étude de l'influence de la température sur la microstructure des C-S-H est primordiale pour mieux connaître les mécanismes d'interaction SO_4^{2-} / C-S-H ainsi que les propriétés de transfert local.

L'étude de l'effet de la température sur l'évolution chimique (et par conséquent mécanique) des pâtes de ciment et bétons s'est imposée pour le développement des bétons préfabriqués. En effet, cela fait longtemps qu'on observe des chutes de résistances à terme des bétons ayant subi une cure thermique. Certains auteurs ont cherché à expliquer les causes de cette diminution, notamment par des modifications dans la nature des hydrates.

Lors du durcissement accéléré des ciments, la température joue un rôle à la fois thermodynamique et cinétique :

- thermodynamique parce qu'elle change la nature et la stabilité des hydrates ;
- cinétique parce qu'elle accélère les réactions d'hydratation.

Dans ce chapitre, nous nous intéressons essentiellement à la nature des silicates de calcium hydratés (C-S-H) formés à différentes températures (20°C, 60°C et 90°C). Pour rappel, les C-S-H constituent la phase majoritaire de la pâte de ciment hydratée.

Dans un premier temps, nous présentons une courte étude bibliographique sur les connaissances acquises concernant la microstructure des C-S-H en fonction de la température de cure.

Dans un second temps, nous étudions l'influence de la température sur la microstructure des pâtes de C_3S hydratées en utilisant la technique de caractérisation par la mesure des isothermes d'adsorption et de désorption de molécules d'azote. Cette technique permet de déterminer la surface spécifique selon la théorie BET [Brunauer et al., 1938], qui est en rapport direct avec la surface du matériau accessible et susceptible de réagir. La mesure des isothermes de désorption donne également des informations sur la distribution de la taille d'ouverture des mésopores (entre 2 nm et 50 nm) en appliquant la théorie BJH

[Barrett *et al.*, 1951]. Cette plage de porosité correspond pour les pâtes de ciment à la porosité intrinsèque des hydrates, et plus précisément des C-S-H. En effet, nous pouvons négliger l'influence de la portlandite (deuxième phase résultant de l'hydratation du C_3S) dont la précipitation sous forme de cristaux hexagonaux implique une faible surface spécifique et une microporosité négligeable.

2. ANALYSE BIBLIOGRAPHIQUE

Cette analyse n'est pas exhaustive. Elle est destinée à donner un aperçu des principaux résultats issus de la littérature. Il apparaît alors que le paramètre température est une variable importante car il affecte à la fois la composition chimique des C-S-H et leur structure.

2.1 Influence de la température sur la composition chimique et la morphologie des C-S-H

Regourd et Gautier [Regourd & Gautier, 1980] montrent que les silicates de calcium hydratés cristallisent différemment à 20 et 80°C. Les C-S-H, observés sous forme de fibres courtes et enchevêtrées à 20°C, se présentent à 80°C, en fibres longues et dissociées. Leur composition chimique est également différente. Les C-S-H formés à 80°C sont plus riches en calcium et en sulfates que ceux formés à 20°C.

D'après Verbeck et Helmuth [Verbeck & Helmuth, 1968], la solubilité et la diffusivité des produits d'hydratation sont trop faibles, quand la réaction est rapide (hautes températures), pour qu'ils puissent diffuser loin des grains anhydres avant de précipiter. Il y a donc création d'une couche dense qui ralentit fortement, voire stoppe, l'hydratation.

Kjellsen *et al.* [Kjellsen *et al.*, 1990, 1991] confirment les conclusions de Verbeck et Helmuth. Ils constatent sur des bétons conservés à 50°C, la présence d'une coque dense autour des grains anhydres qui n'existe pas pour les mêmes bétons conservés à 5°C. Ce phénomène a été également étudié par Scrivener [Scrivener 1992, Scrivener & Taylor, 1993] et Patel [Patel *et al.*, 1996]. Deux couronnes d'hydrates sont observées autour des grains anhydres lors des examens au microscope électronique à balayage. Selon ces auteurs, les deux types de C-S-H peuvent être dus à des différences de microporosité et/ou de composition chimique (teneur en calcium, en eau). De plus, les teneurs en Al_2O_3 et SO_3 augmentent de manière significative lorsque l'on passe de la couronne interne (formée à température ambiante) vers la couronne externe (formée à haute température lors de la cure) [Scrivener & Taylor, 1993; Lewis & Scrivener, 1997]. Toutefois, il est important de rappeler que cette classification a déjà été proposée par Taylor [Taylor 1990] pour les produits résultant de l'hydratation à température ambiante du C_3S . Selon lui, le produit interne se formerait in-situ à partir des grains anhydres les plus gros tandis que le produit externe, de texture différente, se formerait dans l'espace poreux rempli d'eau. Taylor décrit le produit interne comme un produit massif sans structure bien définie, tandis que le produit externe serait constitué de colonnes ou de fibres partant radialement de la surface des grains anhydres.

Par conséquent, l'observation par microscopie électronique à balayage de deux types de C-S-H ne peut pas être attribuée exclusivement à la température. Par contre, il est certain qu'une élévation de température pendant l'hydratation de la pâte de ciment facilite le piégeage des sulfates et des aluminates dans la structure des C-S-H.

2.2 Influence de la température sur la structure des C-S-H

Plusieurs auteurs se sont intéressés à l'influence de la température sur la structure des C-S-H. En particulier, nous citerons les travaux de Masse et Zanni [Masse, 1993 ; Zanni et al., 1986, 1995]. Les analyses par Résonance Magnétique Nucléaire ont permis de suivre l'évolution du rapport Q_2/Q_1 , qui représente justement le paramètre d'allongement des chaînes de silicates : une élévation de la température provoque un allongement des chaînes de silicates formées.

Un échantillon de C_3S hydraté à 60°C est majoritairement constitué d'entités trimères, comme c'est le cas à température ambiante, celui hydraté à 80°C de quadrimères, celui hydraté à 100°C de pentamères et celui hydraté à 120°C d'hexamères. Ceci confirme bien qu'une polymérisation inorganique des silicates s'effectue de façon plus ou moins marquée en fonction de la température d'hydratation.

Moranville [Moranville, 1995] ainsi que Cong et Kirkpatrick [Cong & Kirkpatrick, 1995], en étudiant par RMN du silicium 29 l'hydratation de pâtes de C_3S , ont également montré que la longueur moyenne des chaînes silicatées augmentait avec la température.

Selon les études citées précédemment, il semble que la polymérisation des chaînes silicatées soit le seul paramètre sensiblement modifié par l'action de la température. Il existe une relation biunivoque entre le rapport C/S et la longueur moyenne des chaînes, comme c'est le cas à basse température. Dans ce cas, les C-S-H apparaissant à haute température sont plus pauvres en calcium, ce qui implique la formation d'une plus grande quantité de portlandite. Ceci pourrait s'expliquer par un abaissement de la solubilité de la portlandite quand on augmente la température.

3. ETUDE EXPERIMENTALE

3.1 Confection et traitements thermiques des éprouvettes de pâtes de C_3S

Des pâtes de C_3S ont été gâchées avec des rapports eau/ C_3S de 0,4 et 0,5 puis coulées dans des moules cylindriques de 30 mm de diamètre et 70 mm de longueur. Après 24 heures, les éprouvettes sont démoulées puis enveloppées dans du papier aluminium adhésif. Elles sont ensuite conservées dans des enceintes à une température de 20, 60 ou 90°C sous une humidité relative de 100%. L'échéance de maturation des pâtes a été fixée à 28 jours.

3.2 Techniques d'investigations

A l'échéance fixée (28 jours), nous avons réalisé les déterminations expérimentales suivantes :

- Mesure de la surface spécifique par la méthode BET ;
- Mesure de la distribution porale par la méthode BJH ;
- Mesure du degré d'hydratation par microscopie électronique à balayage associée au traitement d'images.

Nous présentons ici une description simplifiée des techniques de caractérisation utilisées. En particulier, des descriptions plus complètes peuvent être trouvées dans de nombreux ouvrages consacrés à l'analyse de surface des matériaux par adsorption de gaz [Rouquerol et al., 1999].

3.2.1 Détermination de la surface spécifique par la méthode BET

La détermination repose sur les mesures d'adsorption physique d'un gaz chimiquement inerte tel que l'azote. La méthode consiste à relier le volume des molécules adsorbées (adsorbât) à la surface du solide (adsorbant), dans le domaine des faibles pressions relatives ($0,05 < P/P_0 < 0,40$). A partir du tracé de l'isotherme d'adsorption, on détermine le volume de gaz adsorbé sous forme d'une monocouche de molécules (V_0), puis connaissant l'aire d'encombrement d'une molécule d'adsorbât (A_m), on détermine la surface spécifique (S_s) du matériau exprimée en m^2/g par la formule suivante :

$$S_s = \frac{N_A \cdot V_0}{V_M} \cdot A_m$$

Avec : $A_m = 0,162 \text{ nm}^2$ pour l'azote ;
 V_M = volume molaire de l'adsorbât = $22\,410 \text{ cm}^3$ dans des conditions normales de température et de pression ;
 N_A = nombre d'Avogadro = $6,023 \cdot 10^{23}$;
 et où V_0 est exprimé en unité de volume par gramme de solide.

3.2.2 Détermination de la distribution de la taille des pores par la méthode BJH

A partir de l'isotherme d'adsorption-désorption, il est également possible d'obtenir des informations sur la distribution de la taille d'ouverture des mésopores (entre 20 et 500 Å, limites fixées par l'IUPAC). Des méthodes de calculs ont été développées afin de retrouver la distribution en diamètre, surface et volume des mésopores responsables de la condensation capillaire. Il s'agit souvent de calculs basés sur la loi de Kelvin et exploitant en général l'isotherme de désorption. Parmi les plus utilisées, on peut citer la méthode mise au point par Barret, Joyner et Halenda (méthode BJH) développée pour un modèle de pores cylindriques. C'est la méthode que nous avons utilisée au cours de nos expérimentations.

Pour cette méthode, l'isotherme de désorption est décomposée en de nombreuses étapes de désorption. Lors de la première étape, les plus gros pores sont vidangés de leur condensat laissant malgré tout un film adsorbé sur ces gros pores. Lors de la deuxième étape et des suivantes, la méthode tient compte de deux phénomènes :

- La vidange des pores dont le rayon r_k correspond aux pressions relatives obéissant à la loi de Kelvin, ce rayon correspond au rayon réel du pore diminué de l'épaisseur du film adsorbé.

$$\ln \frac{P}{P_0} = \frac{2 \cdot \Gamma \cdot V_m \cdot \cos \theta}{r_k \cdot R \cdot T}$$

- Avec
- Γ : tension superficielle de l'adsorbât à la température T ;
 - V_m : volume molaire de l'adsorbât à la température T ;
 - θ : angle de mouillage de l'adsorbât à la température T ;
 - R : constante de gaz parfaits.

- La diminution du film adsorbé d'épaisseur t sur les parois des pores déjà vidangés

Les mesures de la surface spécifique BET ainsi que la détermination de la distribution porale ont été réalisées à l'aide d'un analyseur de surface Micromeritics, modèle ASAP 2010.

3.2.3 Choix d'un mode de préparation des échantillons pour les méthodes BET et BJH

La détermination des isothermes d'adsorption et de désorption doit être précédée d'une préparation de la surface adsorbante. En effet, toute mesure d'adsorption précise doit être faite sur une surface propre, c'est-à-dire exempte de molécules fixées par adsorption physique (H_2O , CO_2) et susceptibles de "masquer" une partie de la surface. Par ailleurs, un séchage insuffisant ne permet pas une élimination complète de l'eau résiduelle de sorte que l'ensemble des pores n'est pas accessible. A contrario, un séchage trop poussé peut conduire à des modifications

irréversibles de la texture. Cette phase de prétraitement est par conséquent très importante et conditionne la pertinence et la reproductibilité des mesures.

Le séchage s'effectue par échange de solvants [Lyhyaoui, 1999]. L'eau, initialement présente dans la porosité des pâtes de C_3S durcies, est éliminée par lavage de l'échantillon à l'aide d'un solvant polaire miscible, le méthanol. Le mode de préparation des échantillons est alors le suivant :

Les échantillons de pâtes de C_3S sont découpés à l'aide d'une scie diamantée en utilisant comme liquide de refroidissement une solution d'éthanol saturée en hydroxyde de calcium. L'épaisseur de l'échantillon ne doit pas dépasser 5 mm. Les échantillons sont ensuite introduits dans des récipients en verre de 100 ml contenant 50 ml de méthanol. Les flacons sont fermés hermétiquement. La diffusion complète du méthanol à l'intérieur du matériau s'effectue en 21 jours. A l'échéance, les échantillons sont retirés du bain de solvant, ils sont alors introduits dans une étuve à vide à température ambiante pendant 24 heures. La température est ensuite portée à 40°C pendant 24 heures afin d'éliminer complètement le méthanol.

Une fois séchés, les échantillons doivent être protégés de toute contamination (H_2O , CO_2) en les conservant dans un dessiccateur en présence de gel de silice et de chaux sodée. Les mesures se font au plus tard dans les 8 heures qui suivent la fin du prétraitement.

3.2.4 Détermination du degré d'hydratation par microscopie électronique à balayage associée au traitement d'images

La détermination du degré d'hydratation [Scrivener & Pratt, 1984] se fait en deux étapes :

- obtention de l'image par microscopie électronique à balayage (microscope Philips XL30) ;
- traitement de l'image à l'aide du logiciel Visilog.

Dans un premier temps, les échantillons sont découpés par sciage en utilisant comme liquide de refroidissement une solution d'éthanol saturée en hydroxyde de calcium. Ceci permet d'éviter la dissolution des hydrates ainsi que l'hydratation des grains anhydres résiduels. L'arrêt de l'hydratation est ensuite effectué par immersion de l'échantillon dans l'azote liquide pendant 30 minutes. L'échantillon est introduit dans un lyophilisateur pendant 7 jours, puis imprégné dans une résine époxy avant polissage.

Les images sont obtenues par microscopie électronique à balayage en utilisant la technique des électrons rétrodiffusés qui permet de visualiser un contraste de numéro atomique. En effet, le taux d'émission des électrons rétrodiffusés augmente en fonction du numéro atomique de la cible. Ceci explique les différences de niveaux de gris dans l'image obtenue. Ainsi, les taches très claires voire blanches, représentent les grains anhydres, les zones grises correspondent aux hydrates et les surfaces noires caractérisent la porosité. Les images sont obtenues à un

grossissement de 500 et sous une tension d'accélération des électrons de 20 kV. Dix images sont réalisées par échantillon pour que l'on puisse être sûr à 95 % que l'erreur sur la mesure n'excédera pas 4 %.

Un traitement d'images adapté permet alors le seuillage et la mesure de la surface de chaque phase. La fraction initiale volumique de C_3S anhydre, connue théoriquement d'après les paramètres de formulation (rapport eau/ C_3S), et la mesure par analyses d'images des résidus anhydres à l'instant t dans la pâte de C_3S permet alors de déterminer le degré d'hydratation.

Le degré d'hydratation (α) est défini comme la fraction pondérale de matériau ayant réagi :

$$\alpha = \frac{\text{masse de } C_3S \text{ hydraté}}{\text{masse initiale de } C_3S} = \frac{\text{volume d'hydrates formés}}{\text{volume d'hydrates à } t = \infty}$$

La mesure des résidus anhydres par analyse d'images permet d'atteindre α à partir de la formule suivante :

$$\alpha = 1 - \frac{A_{(t)}}{A_{(t=0)}}$$

Avec : $A_{(t)}$ = fraction surfacique des résidus anhydres à l'instant t de la pâte de C_3S déterminée par analyse d'images (%) ;
 $A_{(t=0)}$ = fraction volumique initiale des grains anhydres (%).

3.3 Résultats et discussion

3.3.1 Degré d'hydratation

Les résultats de la détermination du degré d'hydratation des pâtes de C_3S sont consignés dans le tableau VII.1. Il apparaît que le degré d'hydratation des échantillons ayant mûri à 20°C est de l'ordre de 70 % au lieu de 85 - 90 % pour les échantillons étuvés à 60 et 90 °C. Après 28 jours, il s'avère que l'hydratation des échantillons réalisée à hautes températures est quasi totale de sorte que les quantités de C-S-H formées peuvent être considérées comme équivalentes si le rapport C/S des C-S-H reste constant. Il est important de rappeler que la surface spécifique et la distribution porale sont essentiellement dépendantes des silicates de calcium hydratés. En effet, la portlandite est bien cristallisée et développe ainsi des surfaces très faibles.

Enfin, les images obtenues par microscopie électronique à balayage montrent que les pâtes de C_3S durcies apparaissent de plus en plus hétérogènes avec une élévation de la température de cure.

Tableau VII.1 : Degré d'hydratation des pâtes de C_3S âgées de 28 jours.

Echantillon	Degré d'hydratation (%)
Eau/ C_3S = 0,4 et T = 20°C	73 ± 3
Eau/ C_3S = 0,5 et T = 20°C	68 ± 8
Eau/ C_3S = 0,4 et T = 60°C	86 ± 3
Eau/ C_3S = 0,5 et T = 60°C	85 ± 10
Eau/ C_3S = 0,4 et T = 90°C	77 ± 10
Eau/ C_3S = 0,5 et T = 90°C	89 ± 13

3.3.2 Isothermes d'adsorption et de désorption

Les isothermes d'adsorption et de désorption obtenues pour les pâtes de rapport eau/ C_3S valant 0,4 sont rassemblées sur les figures VII.1 à VII.3. Celles obtenues pour des rapports eau/ C_3S de 0,5 sont donnés en annexe 3 car il n'existe pas de différences notables avec les pâtes de rapport eau/ C_3S de 0,4.

L'isotherme d'adsorption traduit le recouvrement progressif du solide, en commençant par les sites les plus actifs, par une couche de gaz qui peut s'épaissir progressivement avec l'augmentation de la pression d'équilibre. Cette courbe contient toute l'information thermodynamique microscopique et elle reflète la distribution des sites d'adsorption. D'une manière plus globale, on peut dire qu'elle donne une indication sur l'affinité de la surface adsorbante pour les molécules d'adsorbât.

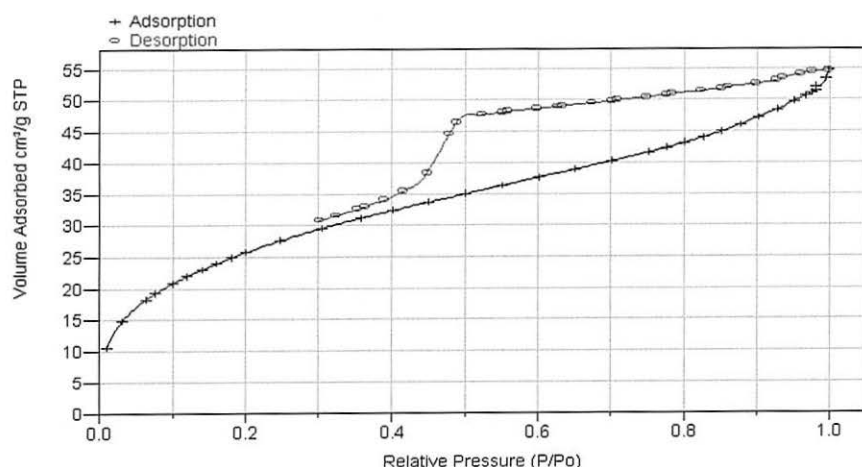


Figure VII.1 : Isothermes expérimentales d'adsorption et de désorption d'azote, à T = 77 K, sur la pâte de rapport eau/ C_3S de 0,4, mûrie à 20°C et âgée de 28 jours.

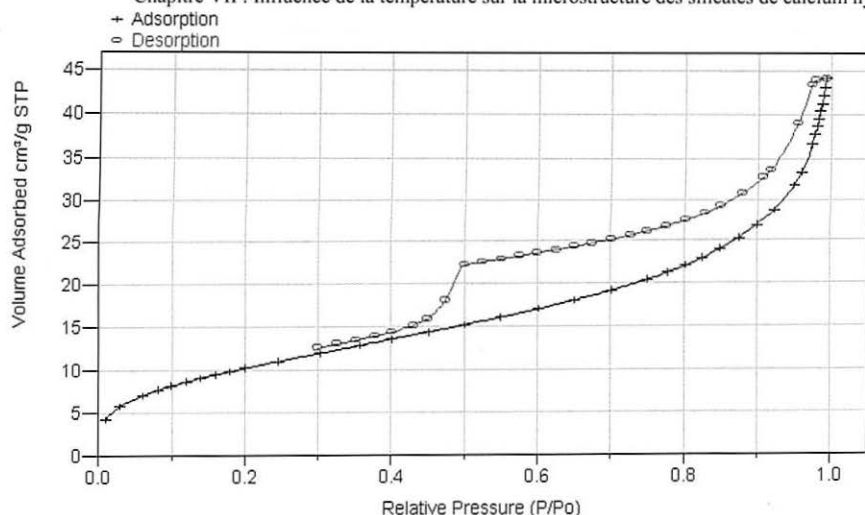


Figure VII.2 : Isothermes expérimentales d'adsorption et de désorption d'azote, à $T = 77\text{ K}$, sur la pâte de rapport eau/ C_3S de 0,4, mûrie à 60°C et âgée de 28 jours.

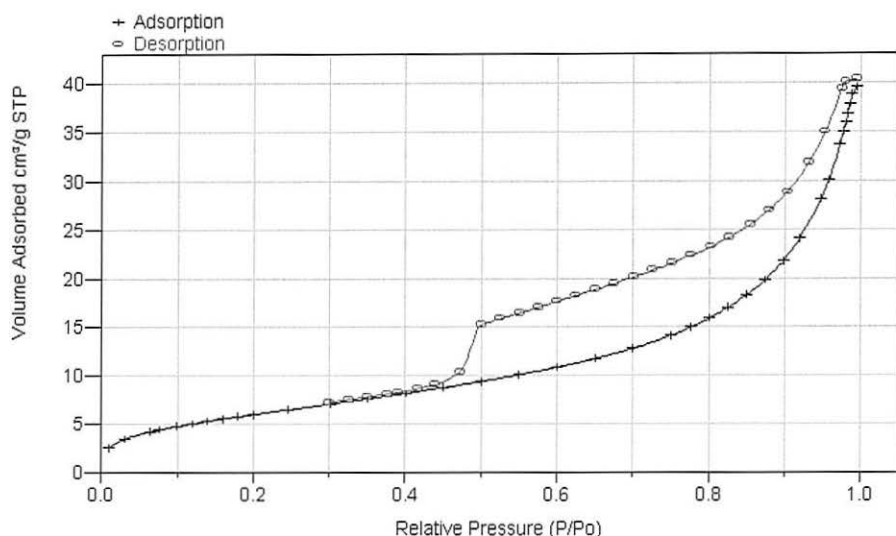


Figure VII.3 : Isothermes expérimentales d'adsorption et de désorption d'azote, à $T = 77\text{ K}$, sur la pâte de rapport eau/ C_3S de 0,4, mûrie à 90°C et âgée de 28 jours.

Quel que soit le traitement thermique effectué, les isothermes obtenues présentent un faciès relativement similaire et s'apparentent à des isothermes de type II avec hystérésis selon la classification de l'I.U.P.A.C. [I.U.P.A.C. recommandations, 1984]. En effet, nous ne percevons pas réellement de « paliers de saturation » dans la zone de très hautes pressions relatives. Ce type d'adsorption correspond à une adsorption mono puis multicouches, non restreinte.

Néanmoins, une petite différence est observée entre l'isotherme de la pâte mûrie à 20°C et celles obtenues pour les pâtes de C_3S à $T = 60$ et 90°C . En effet, aux faibles pressions relatives, l'adsorption apparaît plus forte pour la pâte de C_3S

ayant durci à 20°C. Ceci traduit alors que la surface de l'adsorbant se couvre au maximum d'une couche monomoléculaire (liée vraisemblablement à une surface spécifique plus élevée qui conduit à davantage de sites actifs) suivie d'une adsorption multimoléculaire. Les isothermes des pâtes de C₃S mûries à 60 et 90°C présentent une concavité plus prononcée par rapport à l'axe des abscisses dans les hautes pressions relatives. Ceci dénote que plus le nombre de sites occupés augmente, plus l'adsorption est favorisée. L'adsorption multimoléculaire paraît alors prédominante.

Au cours des expériences de sorption d'azote, des phénomènes d'hystérésis se manifestent par l'obtention de courbes différentes entre l'adsorption et la désorption. Cette hystérésis est présente pour la gamme de pressions relatives P/P_0 supérieure à 0,4. Le non retour parfait de la branche de désorption sur celle d'adsorption, visible principalement pour la pâte de C₃S à $T = 20^\circ\text{C}$, est sans doute dû à des problèmes de cinétique de désorption. Ces résultats sont conformes aux données trouvées par Baroghel-Bouny [Baroghel-Bouny, 1994]. L'hystérésis qui apparaît dans ce domaine de l'adsorption multicouches des isothermes est couramment associée à la condensation capillaire dans les mésopores.

L'I.U.P.A.C. [I.U.P.A.C. recommandations, 1984] a classé les différentes formes de boucles d'hystérésis, que l'on peut rencontrer avec différents couples adsorbant/adsorbât, en quatre types.

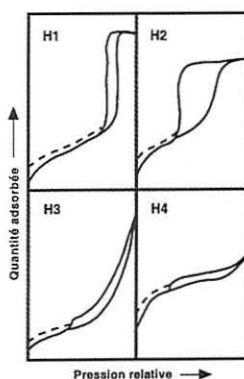


Figure VII.4 : Les quatre types de boucles d'hystérésis, d'après la classification de l'I.U.P.A.C. [I.U.P.A.C. recommandations, 1984].

Bien que les effets des divers paramètres qui peuvent agir sur l'hystérésis ne soient pas à l'heure actuelle entièrement compris, on explique souvent l'allure de cette hystérésis par la structure des pores.

Après examen de ces différents cas, il ressort que ce sont vraisemblablement des hystérésis de type H4 que nous obtenons expérimentalement avec nos pâtes de C₃S durcies à 20°C (petite boucle d'hystérésis dans la zone des mésopores, absence de palier de limitation de l'adsorption aux hautes pressions relatives) et des hystérésis de type H3 pour les pâtes étuvées à 60°C et 90°C. Le type H4 s'observe sur des agrégats de particules plates (feuillets) dont les pores sont les espaces inter-feuillets. De même, le type H3 est associé à des pores inter-feuillets étroits. Par

conséquent, ce type de structure de pores correspond parfaitement à l'agencement des C-S-H.

3.3.3 Distribution poreuse des pâtes de C_3S durcies

Les distributions poreuses des pâtes de rapport eau/ C_3S de 0,4 et ayant mûri à 20, 60 et 90°C sont représentées respectivement sur les figures VII.5 à VII.7. Celles des pâtes de rapport eau/ C_3S de 0,5 sont données en annexe 3. On constate que la texture des C-S-H est considérablement modifiée par un traitement thermique.

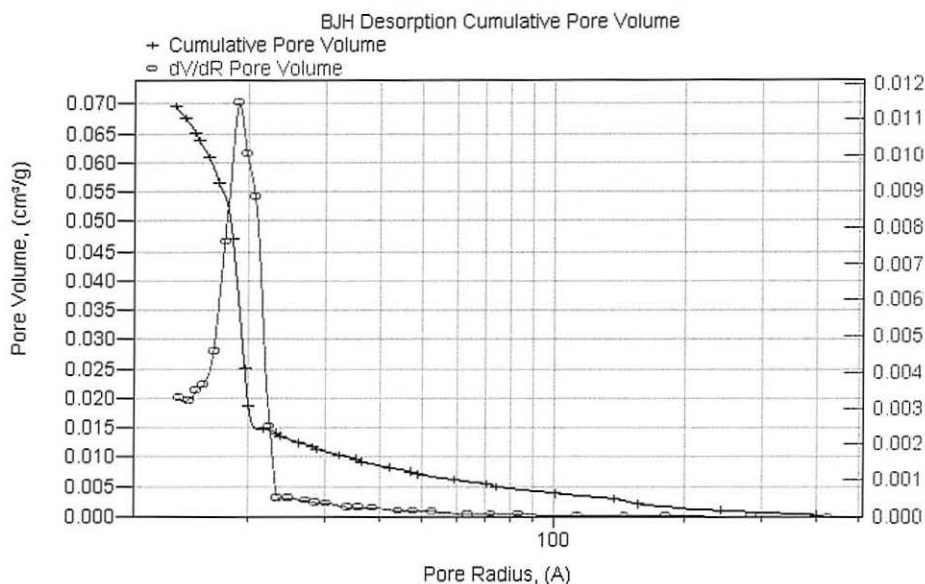


Figure VII.5 : Distribution des tailles de pores pour une pâte de C_3S , eau/ C_3S = 0,4, $T = 20^\circ C$, 100 % d'humidité relative et 28 jours d'hydratation.

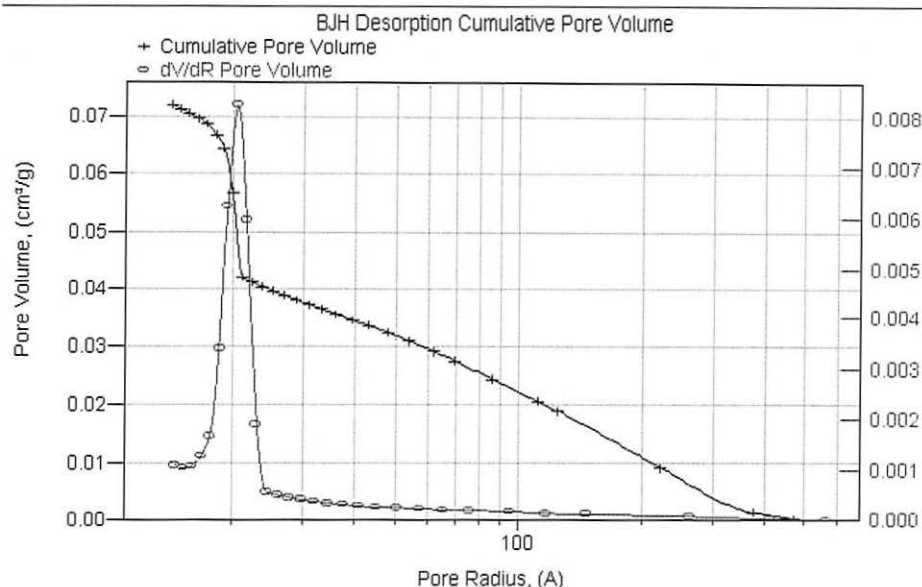


Figure VII.6 : Distribution des tailles de pores pour une pâte de C_3S ,
eau/ C_3S = 0,4, $T = 60^\circ C$, 100 % d'humidité relative et 28 jours d'hydratation.

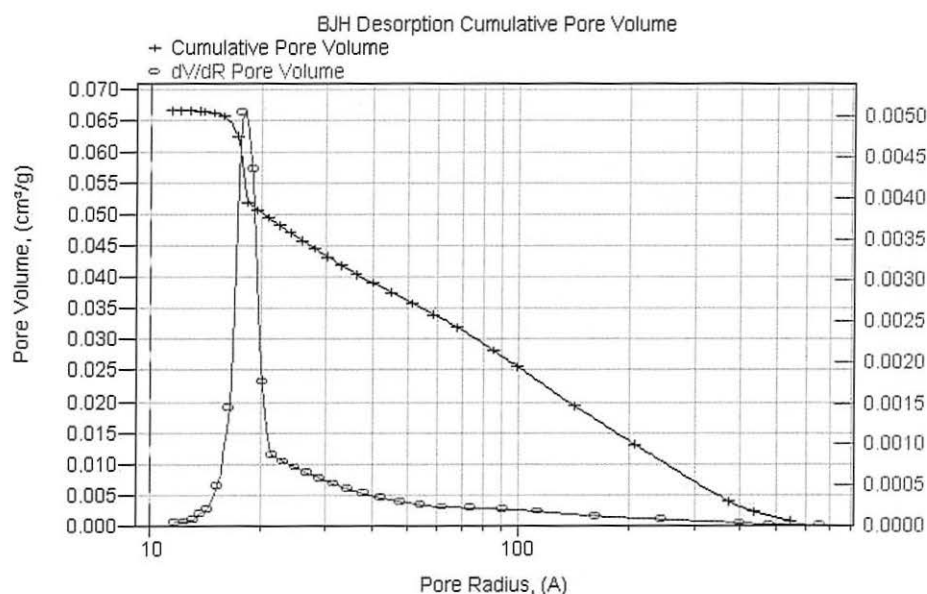


Figure VII.7 : Distribution des tailles de pores pour une pâte de C_3S ,
eau/ C_3S = 0,4, $T = 90^\circ C$, 100 % d'humidité relative et 28 jours d'hydratation.

On observe une distribution monomodale dont le rayon caractéristique se situe aux environs de 18-19 Å. Plus précisément, le rayon poreux correspondant au maximum du pic de la distribution poreuse est donné, pour chaque formulation de pâte de C_3S et pour chaque traitement thermique, dans le tableau VII.2 :

Tableau VII.2 : Rayon poreux correspondant au maximum du pic de la distribution poreuse des pâtes de C_3S âgées de 28 jours.

Echantillon	Rayon correspondant au maximum du pic de la distribution poreuse (Å)
Eau/ C_3S = 0,4 et T = 20°C	18,1
Eau/ C_3S = 0,5 et T = 20°C	18,4
Eau/ C_3S = 0,4 et T = 60°C	19,5
Eau/ C_3S = 0,5 et T = 60°C	18,7
Eau/ C_3S = 0,4 et T = 90°C	17,7
Eau/ C_3S = 0,5 et T = 90°C	17,8

Nous obtenons donc des valeurs de rayon poreux identiques quels que soient la formulation et le traitement thermique. Ce rayon représente donc une caractéristique intrinsèque des hydrates C-S-H formés, caractéristique qui n'évolue pas a priori avec une élévation de la température.

Toutefois, nous remarquons, pour des températures de cure de plus en plus élevées, un spectre de porosité plus étalé dans la zone des forts rayons. Ceci est certainement dû au caractère beaucoup moins homogène des pâtes de C_3S hydratées à haute température. Ce phénomène a d'ailleurs été constaté lors des examens au microscope électronique à balayage. Cependant, à la lumière de ces seuls résultats, nous ne pouvons pour l'instant rien conclure quant à l'importance de cette porosité. En exploitant les courbes des volumes de pore cumulés, le phénomène apparaît alors beaucoup plus prononcé. Pour mieux apprécier l'importance des pores fins, les % volumiques des pores compris entre 15 et 22 Å ainsi que ceux compris entre 22 et 500 Å ont été déterminés (tableaux VII.3 et VII.4).

Tableau VII.3 : Effet de la température sur la texture d'une pâte de C_3S durcie, âgée de 28 jours et de rapport eau/ C_3S = 0,4.

Température d'étuvage (°C)	20	60	90
% volumique des pores appartenant à la distribution porale 15 -22 Å	80	45	28
% volumique des pores appartenant à la distribution porale 22 -500 Å	20	55	72
Volume total des pores (cm ³ /g)	0,070	0,072	0,067

Tableau VII.4 : Effet de la température sur la texture d'une pâte de C_3S durcie, âgée de 28 jours et de rapport eau/ C_3S = 0,5.

Température d'étuvage (°C)	20	60	90
% volumique des pores appartenant à la distribution porale 15 -22 Å	67	43	31
% volumique des pores appartenant à la distribution porale 22 -500 Å	33	57	69
Volume total des pores (cm ³ /g)	0,121	0,074	0,064

Pour une température de cure de 20°C, nous constatons l'influence du rapport eau/ C_3S sur la valeur de la porosité volumique totale : quand le rapport eau/ C_3S diminue, le volume total des pores diminue aussi. Par contre, ce phénomène n'est pas constaté pour les températures de cure de 60 et 90°C.

Quelle que soit la formulation, il apparaît alors que la proportion des pores appartenant aux rayons supérieurs à 22 Å augmente de manière très importante avec la température. En particulier, le pourcentage volumique des pores les plus petits (15-22 Å) passe pour une pâte de rapport eau/ C_3S égale à 0,4, de 80 à 28 %. Il est aussi possible de calculer le rayon poreux moyen correspondant à l'espace poral de nos matériaux explorés par sorption d'azote. Ceci conduit alors à une augmentation de la taille moyenne des pores avec la température d'étuvage (figure VII.8).

Nous pouvons constater que la valeur du rayon correspondant au maximum du pic de la distribution poreuse se rapproche de la valeur du rayon moyen quand l'essentiel de la porosité se trouve dans un domaine de taille très restreint. Ce phénomène est observé essentiellement pour les pâtes de C_3S ayant durci à 20°C.

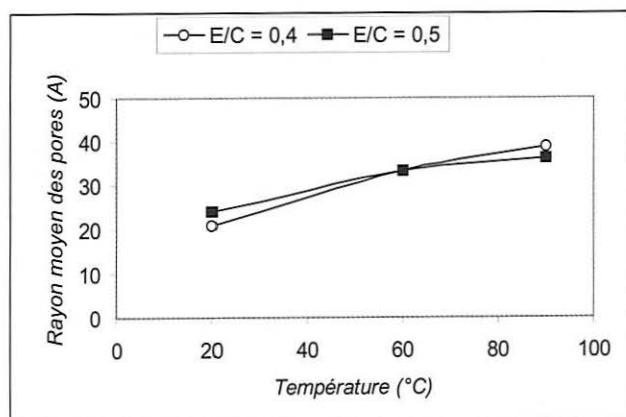


Figure VII.8 : Variation du rayon moyen des pores en fonction de la température d'étuvage.

Par conséquent, une cure thermique conduit à des modifications conséquentes de la texture des C-S-H. Le mode poreux centré sur 18 Å reste toujours présent,

mais le volume des pores appartenant à la classe 15 –22 Å diminue avec l'élévation de la température. Il correspond aux espaces interfeuillets liés à la structure des C-S-H. L'augmentation de la température ne provoque donc pas de changement au cœur de la structure des C-S-H, c'est-à-dire dans les zones ayant conservé l'eau des interfeuillets.

Une élévation de la température de cure conduit également à l'apparition d'une nouvelle porosité située entre 20 Å et environ 200 Å. Selon les travaux de Baroghel-Bouny [Baroghel-Bouny, 1994], la porosité comprise entre 100 et 200 Å peut être attribuée à un espace poral lié à l'architecture des amas d'hydrates, correspondant au réseau poreux résiduel après formation des C-S-H. Il s'agit donc de vides situés entre les amas d'hydrates. Par contre, la présence d'une porosité comprise entre 20 et 100 Å n'a pas d'explication. Elle pourrait provenir d'un élargissement des extrémités des feuillets de C-S-H dû au départ partiel de l'eau lors de l'échauffement de la pâte. En effet, on peut supposer que l'expansion volumique due à l'évaporation de l'eau liée à l'interfeuillet des C-S-H provoque une augmentation de la dimension des feuillets aux extrémités des chaînes de C-S-H.

3.3.4 Surface spécifiques BET des pâtes de C₃S durcies

L'évolution de la surface spécifique des pâtes de C₃S durcies en fonction de la température de cure est illustrée par la figure VII.9 et les valeurs sont données en annexe 3. Pour la température de 20°C, les mesures d'adsorption d'azote conduisent à des surfaces spécifiques qui diminuent avec le rapport eau/C₃S. Ce phénomène peut illustrer une difficulté d'accès au réseau poreux qui va en augmentant avec la diminution de la porosité du matériau. Ceci peut expliquer la diminution de la porosité volumique totale (déterminée dans le chapitre précédent) avec la diminution du rapport eau/C₃S. Pour les températures de 60 et 90°C, cette différence n'est plus observée entre les deux formulations (eau/C₃S = 0,4 et 0,5).

Les pâtes de C₃S les mieux hydratées, c'est-à-dire pour une température de cure de 60 ou 90°C, ne présentent pas les surfaces spécifiques les plus élevées. La surface spécifique est normalement liée linéairement au degré d'hydratation du matériau considéré puisqu'elle dépend essentiellement de la surface développée par les C-S-H. Il apparaît d'après nos résultats que la température modifie considérablement ce paramètre. En effet, la surface spécifique diminue de 80% lorsque la température augmente de 20 à 90°C (figure VII.9). Ce phénomène a été déjà observé par Bentur et al. [Bentur et al., 1979].

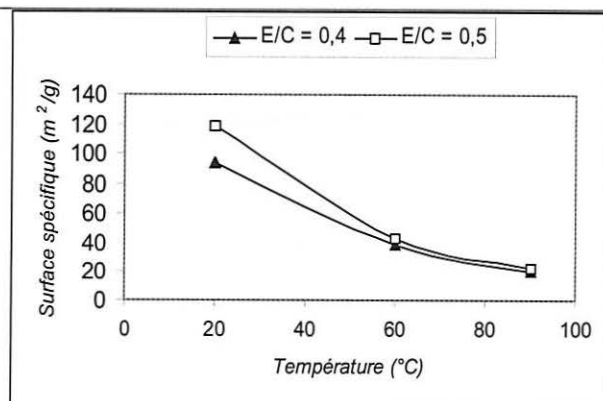


Figure VII.9 : Variation de la surface spécifique en fonction de la température d'étuvage.

L'hypothèse suivante peut être envisagée pour expliquer les modifications de la texture engendrées par une élévation de la température. La chaleur provoque le départ de l'eau et des ions OH^- contenus dans l'interfeuillelet des C-S-H. Ceci conduit à une déshydratation et un collapsus des feuillettes de C-S-H. Ce phénomène se produit sous l'action des forces d'attraction solide/solide, après annulation de la pression de disjonction lors de la disparition du film liquide séparant les surfaces solides. Dans ce cas, les molécules d'azote ne pénètrent pas à l'intérieur des C-S-H ce qui se traduit par une diminution importante de la surface spécifique apparente.

4. CONCLUSION

Les résultats obtenus à partir des expériences d'adsorption et de désorption d'azote vont nous permettre d'interpréter de manière pertinente le comportement de la pâte de ciment vis-à-vis de la formation différée de l'ettringite.

En effet, la surface spécifique BET témoigne de la capacité des C-S-H à piéger à leur surface des ions SO_4^{2-} , tandis que la dimension caractéristique des pores (donnée par le spectre poreux ou plus globalement par un calcul de rayon moyen) traduit la taille des pores d'un réseau connecté (dans la gamme de dimensions couverte par la méthode BJH) où sont susceptibles de s'effectuer les transferts d'ions SO_4^{2-} vers les sites contenant des aluminates. Or, ces processus de transfert ioniques sont indispensables dans les processus physico-chimiques de la formation différée de l'ettringite.

Nos résultats nous ont donc permis de mettre en exergue trois points fondamentaux :

- La surface spécifique des C-S-H diminue de manière importante avec une élévation de la température de cure du matériau (passage d'une surface de $120 \text{ m}^2/\text{g}$ à $T = 20^\circ\text{C}$ à une surface de $23 \text{ m}^2/\text{g}$ à $T = 90^\circ\text{C}$). Cette diminution peut s'expliquer par un phénomène de collapsus des feuillettes de C-S-H dû au départ des molécules d'eau liées à l'interfeuillelet. La diminution de la surface spécifique entraîne vraisemblablement une baisse de la capacité d'adsorption des ions SO_4^{2-} .

- La répartition de la distribution des amas de C-S-H varie avec une augmentation de la température. Les pores les plus fins (dus aux espaces interfeuillets des C-S-H) diminuent au profit d'une nouvelle porosité située entre 20 et 200 Å. Le volume et la taille de ces pores augmentent avec l'élévation de température. La diminution du volume des pores les plus fins peut être aussi attribuée au phénomène de collapsus des feuillets.
- Enfin, les pâtes de C_3S hydratées à hautes températures présentent une porosité plus grossière qui facilitera alors le transfert des ions sulfate. Ce type de microstructure est donc propice à une remobilisation des sulfates nécessaires au développement de la formation différée de l'ettringite.

CONCLUSIONS GENERALES

L'objectif de cette étude était d'apporter une contribution dans la connaissance des mécanismes responsables de la formation différée de l'ettringite. Deux mécanismes peuvent être avancés pour expliquer l'origine de cette réaction. Ils sont susceptibles d'être présents simultanément ou séparément en fonction du cycle thermique subi par le béton :

Mécanisme 1 : l'ettringite d'hydratation précoce n'a pas pu se former au moment de la prise du ciment principalement parce qu'une température élevée a été rapidement atteinte lors de la prise. Ceci résulte entre autres d'une compétition entre deux réactions impliquant la consommation des ions SO_4^{2-} : la réaction entre les sulfates et les aluminates du ciment et la fixation par adsorption physique des sulfates sur les parois des C-S-H. De plus, le monosulfoaluminate de calcium hydraté devient au-delà de 80°C la phase stable au dépens de l'ettringite. Dans ces conditions, des sulfates se trouvent non combinés chimiquement aux hydrates et sont alors susceptibles d'être remobilisés pour former plus tardivement de l'ettringite.

Mécanisme 2 : l'ettringite d'hydratation précoce a pu se former, mais les conditions de température, associées à une basicité élevée de la solution interstitielle du béton, ont provoqué sa décomposition partielle. Cette décomposition est principalement liée à l'augmentation de la solubilité de l'ettringite laquelle conduit alors à un apport en sulfates « libres » dans la solution interstitielle du béton. Ceux-ci sont également susceptibles de réagir plus tardivement pour former de l'ettringite.

1 Principaux résultats obtenus

1.1 Etude des mécanismes réactionnels

Le travail a consisté à étudier séparément *in vitro* les deux actes envisagés ci-dessus pour comprendre les phénomènes physico-chimiques régissant la réaction :

Mécanisme 1 : un des éléments essentiels mis en évidence est la capacité d'adsorption physique des ions sulfate sur les C-S-H. L'affinité des sulfates pour la surface des C-S-H et la quantité maximale adsorbée sont favorisées par une élévation de la température et/ou de la basicité de la solution interstitielle du béton. En outre, ce phénomène est réversible ce qui constitue une réelle réserve en ions sulfate pour former ultérieurement de l'ettringite. Une augmentation de la température et du pH se traduit par des modifications importantes des propriétés superficielles des C-S-H, en particulier de leur charge de surface qui sont à l'origine de la fixation des ions SO_4^{2-} .

La caractérisation texturale des C-S-H formés à 60 et 90°C montre que leur surface spécifique BET diminue de manière importante avec une augmentation de la température. Cette diminution peut s'expliquer par un phénomène de collapsus des feuillets de C-S-H dû au départ des molécules d'eau liées à l'interfeuillet. Ceci entraîne vraisemblablement une baisse significative de la capacité d'adsorption des ions SO_4^{2-} par les C-S-H. Toutefois, ce phénomène n'implique que les C-S-H formés pendant la phase d'échauffement du béton et ne concerne pas, en particulier, les C-S-H obtenus dans les premiers heures d'hydratation au cours de la période d'inertie thermique.

Mécanisme 2 : les expérimentations réalisées sur des systèmes simples montrent que l'ettringite d'hydratation précoce et le monosulfoaluminate de calcium hydraté sont susceptibles d'être une source de sulfates pour le développement ultérieur d'une réaction sulfatique interne. En effet, ces deux phases présentent une dissolution pour une température et/ou une basicité de la solution interstitielle du béton élevées. La concentration en ions SO_4^{2-} et $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ provenant de la décomposition de monosulfoaluminate de calcium hydraté permet la précipitation de l'ettringite lors du refroidissement du matériau. Par contre, la dissociation de l'ettringite se traduit principalement par une libération de sulfates.

Des modifications dans la microstructure des C-S-H formés à 60 ou 90°C ont été mises en évidence lors de l'étude des isothermes d'adsorption et de désorption de molécules d'azote. La répartition de la distribution des amas de C-S-H varie avec une augmentation de la température. Les pores les plus fins (centrés sur 18 Å et correspondant aux espaces interfeuillets des C-S-H) diminuent au profit d'une nouvelle porosité située entre 20 et 200 Å. Le volume et la taille de ces pores augmentent avec l'élévation de température. Il en résulte que ces C-S-H présentent donc une porosité plus grossière qui facilitera alors le transfert local des ions SO_4^{2-} vers des sites réactifs contenant des aluminates.

Par conséquent, la dissolution de l'ettringite d'hydratation précoce peut conduire à une libération importante d'ions SO_4^{2-} dans la solution interstitielle du béton. Ces sulfates seraient alors susceptibles de participer à une réaction sulfatique. Toutefois, pour que la réaction puisse se produire, il est nécessaire de trouver au sein de la solution tous les ingrédients nécessaires à la formation de l'ettringite : les sulfates, les aluminates et la chaux. Les observations microscopiques de matériaux en service montrent que l'ettringite se forme préférentiellement à la périphérie des granulats. Seule la diffusion peut assurer le transfert des sulfates vers ces sites de sorte que la texture de la matrice cimentaire (porosité, distribution porale, connectivité des pores, zone de transition granulat/pâte de ciment durcie) joue vraisemblablement un rôle primordial.

1.2 Etude de matériaux en service

L'étude des matériaux en service montre que la formation différée de l'ettringite ne concerne pas uniquement les bétons traités thermiquement, mais peut aussi se rencontrer dans les ouvrages ou les pièces en béton de grande masse. Toutefois, des différences importantes entre les deux procédés de fabrication apparaissent dans les cycles thermiques subis par les bétons. La période de latence à température ambiante et la durée de maintien à haute température sont plus longues pour les bétons de grande masse. En effet, il faut plusieurs heures avant d'avoir un échauffement significatif de sorte que la formation de l'ettringite d'hydratation précoce n'est pas empêchée. De plus, la chaleur s'évacue lentement sur plusieurs dizaines d'heures au lieu de 4 à 12 heures pour la préfabrication. Dans ces conditions, les mécanismes à l'origine de la réaction sont vraisemblablement différents entre les deux procédés de fabrication. Pour les bétons étuvés, la courte durée d'inertie thermique milite en faveur du mécanisme 1. Pour les bétons de grande masse, la durée très longue de l'échauffement du béton laisse à penser que le mécanisme 2 est prédominant.

Par ailleurs, plusieurs paramètres, simultanément présents, apparaissent indispensables pour amorcer et développer le phénomène :

- un échauffement important des bétons, proche de 80°C, qui résulte de plusieurs facteurs (pièces massives, ciment fortement exothermique, dosage en ciment élevé et bétonnage en période estivale) ;
- l'utilisation de ciments riches en alcalins (teneurs supérieures à 0,6 % Na_2O équivalent) ;
- des cycles d'humidification/séchage ou des conditions d'humidité relativement élevées ;
- des teneurs élevées en SO_3 et C_3A dans le ciment, mais sans que ces valeurs ne soient excessives (SO_3 de l'ordre de 2,6 % et C_3A compris entre 7 % et 11%) ;
- des granulats issus majoritairement de roches siliceuses ou silicatées qui conduisent vraisemblablement à une zone de transition plus poreuse qu'une interface pâte de ciment/granulats calcaires.

2. Apports d'ordre technologique

Les recherches sur les mécanismes de ce phénomène ont également un but pratique. Il s'agit de donner une clé pour comprendre ce qui se passe in situ afin de suggérer des idées susceptibles de prévenir les désordres ou d'y remédier. Dans le domaine de la prévention, il n'existe pas en France de règles ou de recommandations pour limiter le risque d'apparition de désordres liés à cette réaction. Toutefois, il est important de rappeler que l'additif au fascicule n° 65-A (cahier des clauses techniques générales applicables aux marchés publics de travaux) donne quelques prescriptions relatives aux cycles de température utilisés lors d'un traitement thermique. En particulier, la température maximale ne doit pas dépasser 80°C. Par contre, il n'existe aucune règle pour limiter l'exothermie du béton dégagée dans des ouvrages suffisamment massifs. Or, depuis quelques années, on réalise de plus en plus des pièces massives et complexes, avec des ciments plus exothermiques qu'auparavant, et selon des rythmes de construction souvent soutenus.

Le cas de structures malades répertoriés en France sont pour l'instant peu nombreux, mais suffisamment importants pour justifier que des précautions soient prises. Le principal apport de ce travail de thèse, dans une perspective d'application aux constructions d'ouvrage d'art, réside dans une meilleure connaissance des principaux facteurs gouvernant la réaction.

Pour des parties d'ouvrage soumises à un environnement sec, le problème d'échauffement ne se pose pas, a priori, d'un point de vue durabilité du béton. En effet, l'eau semble la source indispensable pour provoquer des désordres au sein de la structure.

Pour des parties d'ouvrages soumises à un environnement humide ou à une alternance d'humidité et de séchage, une première précaution pourrait consister à limiter la température atteinte dans le béton (utilisation de ciment à faible chaleur d'hydratation, choix d'un bétonnage hors période chaude, utilisation d'un système de refroidissement du matériau, ...). La difficulté réside dans l'établissement d'un seuil critique qui se trouve vraisemblablement dans la fourchette de température 60 - 80°C. Toutefois, la valeur acceptable de ce paramètre dépend également de la basicité du milieu et, en particulier, de la teneur en alcalins du ciment. Dans le cas où la température au sein du matériau est susceptible d'atteindre des valeurs importantes, il serait nécessaire d'utiliser des ciments contenant de faibles teneurs en alcalins, SO_3 et C_3A . Pour ces deux derniers facteurs, l'emploi de liants pour travaux en eaux à haute teneur en sulfates devrait éviter le phénomène. Enfin, le critère de bon comportement du matériau vis-à-vis de la formation différée de l'ettringite peut également être fondé, soit sur une caractérisation expérimentale directe de la formule de béton, soit sur la base de références d'emploi de formules utilisées dans la construction d'ouvrages suffisamment anciens (dix ans au moins) et exposés à des environnements humides.

Cette liste de mesures préventives envisageables est établie selon l'état actuel des connaissances. Elle doit être complétée et validée par des études complémentaires afin de déterminer, entre autres, les valeurs admissibles des différents facteurs.

3. Questions en suspens et perspectives

La structure électrostatique de la triple couche au voisinage des C-S-H est complexe. Des questions restent posées pour la compréhension de la nature et du mécanisme par lequel s'établit la liaison entre les ions SO_4^{2-} et la surface des C-S-H. En effet, l'hypothèse de réactions de substitution au niveau de la couche externe de Stern devra être confirmée par des études complémentaires.

Si les paramètres et les mécanismes réactionnels de la formation différée de l'ettringite sont relativement bien connus, il n'en est pas de même pour le moteur du gonflement qui fait encore l'objet de nombreuses controverses. Il existe différentes écoles s'appuyant sur un certain nombre de théories : pression de cristallisation, pression osmotique ou d'absorption d'eau, pression de la double couche électrique. L'un des apports de ce travail réside dans la mise en évidence d'une dissolution de l'ettringite d'hydratation précoce provoquée par une élévation de la basicité du milieu et/ou de la température de cure. La solution interstitielle s'enrichit en ions SO_4^{2-} et il peut en résulter une reprécipitation de l'ettringite dans des conditions de sursaturation.

Nous sommes également dépourvus d'outils de pronostic. A la différence de l'alcali-réaction, nous ne disposons pas actuellement d'un essai accéléré fiable d'évaluation du potentiel de réactivité du béton vis-à-vis de cette réaction. Pour tenter d'y remédier, un programme de recherche a été initié au Laboratoire Central des Ponts et Chaussées. Ce programme devra permettre de fixer des seuils critiques pour les différents paramètres : température, alcalins, SO_3 , C_3A .

Concernant la mise au point d'une méthode d'extraction sélective des sulfates libres, un travail complémentaire est nécessaire pour valider la méthode sur des bétons réactifs et non réactifs vis-à-vis de la réaction. Dès lors que cet essai donnera des résultats concluants, il apportera une aide au diagnostic et au pronostic des ouvrages malades en évaluant les sulfates libres résiduels susceptibles d'alimenter le processus délétère.

BIBLIOGRAPHIE

ACKER P., FOUCRIER C., DELUDE P., [1983]

Simulation des températures dans les éléments en béton en cours de fabrication – Programme BITEB *Bulletin de liaison des laboratoires des Ponts et Chaussées*, n° 126.

ACKER P., FOUCRIER C., MALIER Y., [1985]

Temperature-related mechanical effects in concrete elements and optimisation of the manufacture process *ACI symposium on properties of concrete at early ages*, Chicago, pp. 33-47.

ACKER P., [1986]

Effets thermiques dans les bétons en cours de fabrication et application aux ouvrages d'art de nouveaux outils pour une optimisation simultanée du coût et de la qualité *Annales de l'ITBTP*, n° 442.

ADENOT F., FAUCON P., [1996]

Modélisation du comportement à long terme des bétons utilisés dans le stockage des déchets radioactifs *Séminaire RILEM Béton « Du matériau à la structure »*, Arles, 11 et 12 septembre 1996, 11 p.

AFPC-AFREM, [1997]

Détermination de la masse volumique apparente et de la porosité accessible à l'eau, *Compte-rendu des journées techniques AFPC-AFREM Durabilité des bétons, Méthodes recommandées pour la mesure des grandeurs associées à la durabilité*, pp.121-124.

ALEXANDERSON J., [1972]

Strength losses in heat cured concrete *Proceedings n° 43*, Swedish Cement and Concrete research Institute, Stockholm, 135p.

AYORA C., CHINCHON S., AGUADO A., GUIRADO F., [1998]

Weathering of iron sulfides and concrete alteration : thermodynamic model and observation in dams from central pyrenees, *Cement and Concrete Research*, Vol. 28, n° 9, pp. 1223-1235.

BAROGHEL-BOUNY V. [1994]

Caractérisation microstructurale et hydrique des pâtes de ciment et des bétons ordinaires et à très hautes performances, *Thèse de l'Ecole Nationale des Ponts et Chaussées*, 21 juin 1994, 468 p.

BARRETT E.P., JOYNER L.G., HALLEND A.P.P., [1951]

The determination of pore volume and area distributions in porous substances ; I – Computations from nitrogen isotherms *Journal of American Chemistry Society*, 73, pp. 373-380.

BENSTED J. [1983]

in *Advances in Cement Technology*, Ed. S.N. Ghosh, Pergamon Press, Oxford, New York, pp. 307-347.

BENTUR A., BERGER R.L., KING J.H., MILESTONE N.B., YOUNG J.F., [1979]

Journal of American Ceramic Society, Vol. 62, p. 362.

BOIKOVA A.I., GISCHENKO L.V., DOMANSSKY A.I., [1980]

Hydratation de C3A et des solutions solides de composition variable γ^{me} *Congrès International de la Chimie des Ciments*, IV, Paris, 461.

BORGHOM H.E., HERFORT D., RASMUSSEN S., [1995]

A new blended cement based on mineralised clinker *World Cement*, Vol. 8, pp. 27-33.

BROWN P.W., BOTHE J.V., [1993]

The stability of ettringite *Advances in Cement Research*, 5, n° 18, pp. 47-63.

BRUNAUER S., EMMETT P.H., TELLER E.J., [1938]

Adsorption of gases in multimolecular layers *Journal of American Chemistry Society*, 60, p. 309.

CHATTERJI S., KAWAMURA M., [1992]

Electrical double layer, ion transport and reactions in hardened cement paste, *Cement and Concrete Research*, Vol. 22, n° 5, pp. 774-782.

CRIC, Centre National de Recherches Scientifiques et Techniques pour l'Industrie Cimentière, [1989]

rapport d'activité 1988-1989, Bruxelles.

CHINCHON YEPES J.S., [1989]

influencia de la degradacion de sulfuros de hierro, contenidos en los aridos en la durabilidad del hormigon *Thèse de Docteur des Sciences de Géologie de l'université de Barcelone*.

CHLOUP-BONDANT M., [1996]

Etude des mécanismes réactionnels dans l'hydratation des silicates et aluminates tricalciques en présence d'un filler calcaire, *Thèse de l'Université Henri Poincaré Nancy I*, 156p.

CONG X., KIRKPATRICK R.J., [1995]

effects of the temperature and relative humidity on the structure of C-S-H gel *Cement and Concrete research*, Vol. 25, N° 6, pp. 1237-1245.

CRAMMOND N.J., NIXON P.J., [1993]

Deterioration of concrete foundation piles as a result of thaumasite formation *Proceedings of the 6th Conference on the durability of building materials*, Japon, Vol. 1, pp. 295-305.

DAERR G.M., PUNZET M., LUDWIG U., [1977]

On th chemical and thermal stability of ettringite *React. Aluminates Setting Cem.*, Summ. Contrib. Semin., pp.42-50.

DAMIDOT D., GLASSER F.P., [1992]

Thermodynamic investigations of the $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-CaSO}_4\text{-H}_2\text{O}$ system at 50°C and 85°C *Cement and Concrete research*, Vol. 22, pp. 1179-1191.

DAMIDOT D., GLASSER F.P., [1993]

Thermodynamic investigation of the $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-CaSO}_4\text{-H}_2\text{O}$ system at 25°C and the influence of Na_2O *Cement and Concrete Research*, Vol. 23, pp. 221-238.

DAMIDOT D., GLASSER F.P., [1995]

Thermodynamic investigation of the $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-CaSO}_4\text{-CaCO}_3\text{-H}_2\text{O}$ closed system at 20°C and the influence of Na_2O , *Advances in Cement Research*, N° 27, pp. 129-134.

DAY Robert L., [1992]

The effect of secondary ettringite formation on the durability of concrete : a literature analysis *Research and development Bulletin RD108T*, Portland Cement Association, Skokie, Ill., 115p.

DE CEUKELAIRE L., [1991]

Concrete surface deterioration due to the expansion by formation of jarosite *Cement and Concrete Research*, Vol. 21, pp. 553-564.

DELOYE F.X., [1977]

Utilisation du calcul automatique en analyse minéralogique quantitative, *Bulletin de liaison des laboratoires des Ponts et Chaussées*, n° 89, pp. 33-38.

DELOYE F.X., [1989]

Action conjuguée du soufre et des alcalins dans les réactions liant-granulats au sein du béton, *Bulletin de liaison des laboratoires des Ponts et Chaussées*, n° 161, pp. 41-49.

DELOYE F.X., [1991]

Du bon usage de la formule de Bogue, *Bulletin de liaison des laboratoires des Ponts et Chaussées*, n° 176, pp. 81-85.

DEN GLASSER L.S., KATAOKA N., [1981]

The chemistry of alkali-aggregate reaction, *Cement and Concret Research*, Vol. 11, pp. 1-9.

DIAMOND S. DOLCH W.L., WHITE J.L., [1964]

Studies on tobermorite-like calcium silicate hydrates *HRB Record*, N° 62, pp. 62-79

DIVET L., [1991]

Evolution de la composition des ciments Portland artificiels de 1964 à 1989 – exemple d'utilisation de la banque de données du LCPC sur les ciments, *Bulletin de liaison des laboratoires des Ponts et Chaussées*, n° 176, pp. 73-80.

DIVET L., DAVY J.Ph., [1996]

Etude des risques d'oxydation de la pyrite dans le milieu basique du béton *Bulletin de liaison des laboratoires des Ponts et Chaussées*, n° 204, pp. 97-107.

DOUGHERTY M.T., BARSOTTI N.J., [1972]

Structural damage and potentially expansive sulfide minerals *Bull. Ass. Eng. Geol.*, Vol. 9, pp. 105-125.

DRON R., [1974]

Mécanisme de la prise du laitier granulé sous activation alcaline, *Rapport de recherche LCPC n° 38, septembre 1974 et thèse Docteur Ingénieur, Paris, novembre 1973.*

DRON R., BRIVOT F., [1986]

A contribution of the study of ettringite caused expansion *Proceedings of the 8th International Congress on the chemistry of cement, Rio de Janeiro, Brésil*, pp. 115-120.

DRON R., BRIVOT F., [1989]

Le gonflement ettringitique, *Bulletin de liaison des laboratoires des Ponts et Chaussées*, n° 161, pp. 25-32.

DRON R., NONAT A., BRIVOT F., [1994]

Mécanisme de la réaction alcali-silice *Journées des sciences de l'ingénieur du réseau des laboratoires des Ponts et Chaussées, Presqu'île de Giens*, Vol. 2, pp. 217-224.

DRON R., BRIVOT F., [1996]

Synthèse des silicates de calcium hydratés Communication personnelle.

DUCHESNE J., BERUBE M.A., [1994]

A reply to a discussion by Chatterji of the paper « The effectiveness of supplementary cementing materials in suppressing expansion due to ASR. Part 2. Pore solution chemistry » *Cement and Concrete Research*, Vol. 24, n° 8, pp. 1579-1581.

DUERDEN S.L., MAJUMDAR A.J., WALTON P.L., [1990]

Durability of blended cements in contact with sulphate bearing ground water *Scientific basis for nuclear waste management*, Vol. 176, pp. 157-164.

DUVAL R., HORNAIN H., [1992]

La durabilité du béton vis-à-vis des eaux agressives in : *La durabilité des bétons*, Presses de l'Ecole Nationale des Ponts et Chaussées, Ed., pp. 351-391.

EMBORG M., BERNANDER S., [1984]

Temperature stresses in early age concrete due to hydration *Nordic Concrete Research*, n° 3.

ENV 206 pre-European prestandard

Concrete performance, production, placing and compliance criteria CEN, march 1990.

pr EN 13 230-1

Application ferroviaire-voie-traverses et supports en béton-Chap. 6.2 – Procédés de fabrication
Projet de norme européenne, janvier 1998.

FARRAN J., MASO J.C., [1964]

Revue des matériaux de construction, juillet-août.

FU Y., XIE P., GU P., BEAUDOIN J.J., [1994]

Effect of temperature on sulphate adsorption/desorption by tricalcium silicate hydrates, *Cement and Concrete Research*, Vol. 24, n° 8, pp. 1428-1432.

FU Y., BEAUDOIN J.J., [1996]

Microcracking as a precursor to delayed ettringite formation in cements systems, *Cement and Concrete Research*, Vol. 26, n° 10, pp. 1493-1498.

GARTNER E.M., TANG F.J., [1987]

Formation and properties of high sulphate portland cement clinkers, *Cemento*, Vol. 84, n° 2, pp. 141-161.

GERMAN COMMITTEE FOR REINFORCED CONCRETE,

Recommendation on the heat treatment of concrete, Deutscher Ausschuss für Stahlbeton, DIN Deutsches Institut für Normung e.b. Bundesallee 216/218, D-1000 Berlin, Sept., p13, 1989.

GHORAB H.Y., HEINZ D., LUDWIG U., MESKENDAHN T., WOLTER A., [1980]

On the stability of calcium aluminate sulphate hydrates in pure systems and in cements, 7^{ème} Congrès International de la chimie des ciments, Vol. IV, pp. 496-503, Paris.

GHORAB H.Y., KISHAR E.A., [1985]

Studies on the stability of the calcium sulfoaluminate hydrates. Part I : effect of temperature on the stability of ettringite in pure water, *Cement and Concrete Research*, Vol. 15, n° 1, pp. 93-99.

GHORAB H.Y., KISHAR E.A., [1986]

The stability of the calcium sulfoaluminates hydrates in aqueous solutions, 8^{ème} Congrès International de la chimie des ciments, Vol. V, pp. 104-109, Paris.

GILES C.H., SMITH D., HUITSON A., [1974]

A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm I. Theoretical, *Journal of Colloid and Interface Science*, Vol. 47, n° 3, pp. 755-765.

GILES C.H., D'SILVA A.P., EASTON I.A., [1974]

A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm Part II. Experimental interpretation, *Journal of Colloid and Interface Science*, Vol. 47, n° 3, pp. 766-778.

GLASSER F.P., DAMIDOT D., ATKINS M., [1995]

Phase development in cement in relation to the secondary ettringite problem, *Advances in Cement Research*, 7, n° 26, pp. 57-68.

GLASSER F.P., [1996]

The role of sulphate mineralogy and cure temperature in delayed ettringite formation, *Cement and Concrete Composites*, n° 18, pp. 187-193.

GRATTAN-BELLEW P.E., EDEN W.J., [1975],

Concrete deterioration and floor heave due to biogeochemical weathering of underlying shale, *Can. Geotech. J.*, n° 12, pp. 372-378.

GRATTAN-BELLEW P.E., BEAUDOIN J.J., VALLEE V.G., [1998],

Delayed ettringite formation : effect of clinker particle size and composition on expansion of mortar bars, *Materials Science of Concrete . Proceedings of the Sidney Diamond Symposium*, august, pp. 295-307.

GRATTAN-BELLEW P.E., BEAUDOIN J.J., VALLEE V.G., [1998],

Effect of aggregate particle size and composition on expansion of mortar bars due to delayed ettringite formation, *Cement and Concrete Research*, Vol. 28, n° 8, pp. 1147-1156.

Groupe d'experts scientifiques de l'OCDE, [1989]

Durabilité des ponts routiers en béton,
Organisation de Coopération et de développement Economique, Paris.

HAMID S.A., [1981]

The cristal structure of the natural tobermorite $\text{Ca}_{2,25}[\text{Si}_3\text{O}_{7,5}(\text{OH})_{1,5}]\text{H}_2\text{O}$, *Zeitschrift für Kristallographie*, n° 151, pp. 189-198.

HEINZ D., LUDWIG U., [1986],

Mechanism of subsequent ettringite formation in mortars and concretes after heat treatment, *Proceedings of the 8th International Congress on the chemistry of cement*, Vol. V, Rio de Janeiro, Brésil, pp. 1-6.

HEINZ D., LUDWIG U., [1987],

Mechanism of secondary ettringite formation in mortars and concretes subjected to heat treatment, *American Concr. Inst.*, SP 100-105, Detroit, pp. 2059-2071.

HEINZ D., LUDWIG U., RUDIGER I., [1989],

Delayed ettringite formation in heat treated mortars and concretes, *Concrete Precasting Plant and Technology*, Issue 11/1989, pp. 56-61.

HERFORD D., SOERENSEN J., COULTHARD E., [1997],

Mineralogy of sulfate rich clinker and the potential for internal sulfate attack, *World cement research and development*, n° 39, pp. 77-96.

HIME W.G., [1996],

Clinker sulfate : A cause for distress and a need for specification, *Concrete for Environment Enhancement and Protection*, édité par R.K. Dhir et T.D. Dyer, publié par E&FN Spon, Londres, pp. 387-395.

HUMBERT P., [1989],

CESAR-LCPC : un code de calcul par éléments finis, *Bulletin de liaison des laboratoires des Ponts et Chaussées*, n° 160, pp. 112-115.

HUNTER R.J., [1981],

Zeta potential in colloid science. Principles and applications. Academic Press, New York.

HUNTER R.J., [1993],

Foundations of colloid science, Oxford Science Publications.

I.U.P.A.C., recommandations 1984, SING K.S.W., EVERETT D.H., HAUL R.A.W., MOSCOU L., PIEROTTI R.A., ROUQUEROL J., SIEMIENIEWSKA T.,

Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity, *Pure and Applied Chemistry*, Vol. 57, N° 4, 1985, pp. 603-619.

JOLICOEUR C., BILODEAU J., SIMARD M.A., [1994],

Etude calorimétrique de l'hydratation d'un ciment – Détermination de l'énergie d'activation, Rapport d'étape, communication privée.

KALOUSEK G.L., [1965],

Analysing SO_3 -bearing phases in hydrating cement, *Mat. Res. & Std.*, 6, pp. 292-304.

KJELSEN K.O., DETWILER R.J. GJORV O.E., [1990],

Backscattered electron imaging of cement pastes hydrates at different temperatures, *Cement and Concrete Research*, Vol. 20, N° 2, pp. 308-311.

KJELSEN K.O., DETWILER R.J. GJORV O.E., [1991],

Development of microstructure in plain cement pastes hydrated at different temperatures, *Cement and Concrete Research*, Vol. 21, N° 1, pp. 179-189.

KLEMM W.A., ADAMS L.D., [1990],

Investigation of the formation of carboaluminates, *ASTM Special Tech. Publ.*, v STP n 1064, pp. 60-72.

KLEMM W.A., MILLER F.M., [1997],

Plausibility of delayed ettringite formation as a distress mechanism – considerations at ambient and elevated temperatures, *Proceedings of the 10th International Congress on the chemistry of cement*, Göteborg, Suède, Vol. 4, 10 p.

KLUR I., [1996],

Etude par RMN de la structure des silicates de calcium hydratés, Thèse de Doctorat de l'Université de Paris VI, Spécialité Sciences des Matériaux, 164p.

KUZEL H.J., POLLMANN H., [1991],

Hydration of C_3A in the presence of $\text{Ca}(\text{OH})_2$, $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ and CaCO_3 , *Cement and Concrete research*, Vol. 21, n° 5, pp. 885-895.

KUZEL H.J., MEYER H., [1993],

Mechanisms of ettringite and monosulfate formation in cement and concrete in the presence of CO_3^{2-} , *Proceedings of the 15th International Conference on the cement microscopy*, Ducanville, USA, pp. 191-203.

KUZEL H.J., [1994],

Formation of Afm and Aft phases in hydrating portland cements, *Proceedings of the 16th International Conference on the cement microscopy*, Ducanville, USA, pp. 125-136.

KUZEL H.J., [1996],

Initial hydration reactions and mechanisms of delayed ettringite formation in portland cements, *Cement and Concrete Composites*, Vol. 18, pp. 195-203.

LACHAUD R., [1979],

Thaumasite et ettringite dans les matériaux de construction, *Annales de l'Institut Technique du Bâtiment et des Travaux Publics*, n° 167, pp. 1-7.

LAFUMA H., [1929],

Théorie de l'expansion des liants hydrauliques, *revue des matériaux de construction et des travaux publics*, N° 243, pp. 441-444.

LAGERBLAD B., UTKIN P., [1994],

Durability of high performance concrete, *RILEM international workshop*, Vienne, pp. 154-173.

LAWRENCE C.D., DALZIEL J.A., HOBBS D.W., [1990],

Sulphate attack arising from delayed ettringite formation, *Interim technical Note*, 12, British Cement Association, Wexham Springs, Slough, U.K., may.

LAWRENCE C.D., [1995],

Mortar expansions due to delayed ettringite formation. Effects of curing period and temperature, *Cement and Concrete Research*, Vol. 25, n° 4, pp.903-914.

LECOQ X., [1993].

Etude de l'hydratation à concentration contrôlée du silicate tricalcique et des caractéristiques de ses produits de réaction, Thèse de Doctorat, spécialité Chimie-physique, Université de Bourgogne, 128p.

LERCH W., ASHTON F.W., BOGUE R.H., [1929].

Sulphoaluminates of calcium, *Journal of Research of National Bureau of Standards*, 2, 4.

LERCH W., [1946].

The influence of gypsum on the hydration on properties of Portland cement pastes, *Research Laboratory of the Portland cement Association*, Bulletin RX012, Skokie, Ill, march.

LEWIS M.C., SCRIVENER K.L., KELHAM S., [1995].

Heat curing and delayed ettringite formation, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, Vol. 370, pp.67-76.

LEWIS M.C., SCRIVENER K.L., [1997].

A microstructural and microanalytical study of heat cured mortars and delayed ettringite formation, *10th International Conference of Chemistry Cement*, Goteborg, Vol. 4, pp. 409-416.

LI G., LE BESCOP P., [1995].

Degradation mechanisms of cement-stabilized wastes by internal sulfate associated with the formation of the U phase, *Symposium R of the MRS 1995 Fall Meeting*, Boston, novembre

LI G., LE BESCOP P., MORANVILLE-REGOURD M., [1996].

The U phase formation in cement-based systems containing high amounts of Na_2SO_4 , *Cement Concrete Research*, Vol. 26, n° 1, pp. 27-33.

LI G., LE BESCOP P., BOURNAZEL J.P., [1996].

Caractéristiques de l'ettringite dans l'expansion sulfatique: effets stériques et morphologiques, *Séminaire RILEM Du Matériau à la Structure*, Arles, 11 et 12 septembre 1996.

LI G., LE BESCOP P., MORANVILLE-REGOURD 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 Concrete Research*, Vol. 26, n° 2, pp. 195-201.

LONGUET P., DELOYE F.X., [1983].

Exploitation des données apportées par l'analyse du béton durci, *Annales de l'ITBTP*, N° 417, sept., série béton 216.

LUDWIG U., MEHR S., [1986].

Destruction of historical buildings by the formation of ettringite or thaumasite, *Proceedings of the 8th International Congress on the chemistry of cement*, Rio de Janeiro, Brésil, Vol. V, pp. 182-188.

LUDWIG U., SINGH N.B., [1986].

Kinetics and mechanism of alite hydration, *Zement-Kalk-Gips*, Vol. 39, N° 12, pp. 688-692.

LYHYAOUI K., [1999].

Influence du prétraitement sur la caractérisation texturale par méthodes BET et BJH des pâtes de ciment durcies, *Mémoire d'ingénieur CNAM*, Paris, 113 p.

LYKLEMA J., [1993].

Fundamentals of interface and colloid science, vol. I : fundamentals, Academic Press.

LYKLEMA J., [1995].

Fundamentals of interface and colloid science, vol. II : solid-liquid interfaces, Academic Press.

MARY-DIPPE C., [1997].

Détermination des superplastifiants et des plastifiants dans les matériaux à base de ciment durcis, *Thèse de Doctorat de l'Université Pierre et Marie Curie – Paris 6*, 160 p.

MASSE S., [1993],

Synthèse hydrothermale d'hydrates de silicate tricalcique Analyse structurale en phase solide Etude comparative avec les ciments utilisés pour chemiser les puits de pétrole, *Thèse de Doctorat de l'Université Pierre et Marie Curie – Paris 6*, 317 p.

MASO J.C., [1980],

La liaison entre les granulats et la pâte de ciment hydraté, *7^{ème} Congrès International de la Chimie des Ciments*, Paris, Vol. I, pp. 3-14.

MEHTA P.K., [1973],

Mechanism of expansion associated with ettringite formation, *Cement and Concrete Research*, Vol. 3, pp. 1-6.

MERRITT R.R., JOHNSON J.W., [1962],

Steam curing of Portland concrete at atmospheric pressure, *Bulletin 355 Highway Research Board*, pp. 1-26.

MICHAUD V., [1995],

Simulation expérimentale de l'alcali-réaction des bétons – Etude de l'influence des ions sulfate, *Thèse de l'Université de Bourgogne*, Dijon, 252 p.

MICHAUD V., NONAT A., SORRENTINO D., [1997],

Experimental simulation of the stability of ettringite in alkali silica solutions, produced by alkali-silica reaction, in concrete, *Proceedings of the 10th International Congress on the chemistry of cement*, Göteborg, Suède, Vol. 4, 8 p.

MICHAUD V., SUDERMAN R., [1997],

Sulfate solubility in high SO₃ clinkers, *Proceedings of the 10th International Congress on the Chemistry of Cement*, Göteborg, Suède, Vol. 4.

MIELENZ R.C., MARUSIN S.L., HIME W.G., JUGOVIC Z.T., [1995],

Investigation of prestressed concrete railway tie distress, *Concrete International*, pp. 62-68.

MILLER F.M., TANG F.J., [1996],

The distribution of sulfur in present day clinkers of variable sulfur content, *Cement and Concrete Research*, Vol. 26, n° 12, pp.1821-1829.

MILLET J., BERNARD A., HOMMEY R., POINDEFERT A., [1980]

Sur le dosage de l'ettringite dans les pâtes de ciment et les mortiers, *Bulletin de liaison des laboratoires des Ponts et Chaussées*, n° 109, pp. 91-95.

MONTEIRO P.M., MEHTA P.K., [1985],

Ettringite formation on the aggregate-cement paste interface, *Cement and Concrete Research*, Vol. 15, pp. 378-390.

MOORE A.E., TAYLOR H.F.W., [1970],

Crystal structure of ettringite, *Acta Cryst.*, B26, pp. 386-393.

MORANVILLE-REGOURD M., BOIKOVA A.I., [1992],

Chemistry, structure, properties and quality of clinker, *Proceedings of the 9th International Congress on the chemistry of cement*, New Delhi, Inde, Vol. 1, pp. 3-45.

MORANVILLE M., [1995],

Implications of curing temperatures for durability of cement based systems, *Seminar on Mechanism of Chemical degradation of Cement-based Systems*, Materials Research Society, Fall Meeting 1995, Ed. Scrivener K.L. and Young J.F..

NACHBAUR L., [1997],

Etude de l'influence d'électrolytes sur l'hydratation et la prise du silicate tricalcique, composant principal du ciment Portland. Caractérisation des interactions à l'origine de la prise, *Thèse de l'Université de Bourgogne*, Dijon.

NACHBAUR L., NKINAMUBANZI P.C., NONAT A., MUTIN J.C., [1998],

Electrokinetic properties with control the coagulation of silicate cement suspensions during early age hydration, *Journal of Colloid Interface Science*, n° 202, pp. 261-268.

NAGELE E., [1986],

The zeta-potential of cement Part II : Effect of pH-value, *Cement and Concrete Research*, Vol. 16, n° 6, pp. 853-863.

NIXON P.J., [1978],

Floor heave in buildings due to the use of pyritic shales as fill material, *Chemistry and Industry*, n° 5, pp. 160-164.

Norme XP P18-303, 1998,

Eau de gâchage pour bétons – Spécifications d'échantillonnage, d'essais et d'évaluation de l'aptitude à l'emploi, y compris les eaux de lavage des installations de recyclage de l'industrie du béton, telle que l'eau de gâchage pour béton.

Norme NF P18-541, 1994, Granulats – Granulats pour bétons hydrauliques.

Norme NF P15-301, 1981, Liants hydrauliques – Définitions, classification et spécifications des ciments.

ODLER I., [1980],

Interaction between gypsum and C-S-H phase formed in C3S hydration, *7th International Congress on the Chemistry of Cement*, Paris, 4, pp. 493-495.

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, pp. 853-862.

OLLIVIER J.P., GRANDET J., THENOZ B., [1982],

Laboratoire de génie civil INSA, UPS Bull. Minéral, Vol. 105, pp. 267-272.

OUYANG C., NAMI A., CHANG W., [1987],

Sulfate attack resistance of portland cement mixtures containing phosphogypsum, *ACI special publication*, sp-100, Vol. 2, pp. 2007-2026.

OUYANG C., NAMI A., CHANG W., [1988],

Internal and external sources of sulfate ions in Portland cement mortar : two types of chemical attack, *Cement and Concrete Research*, vol. 18, pp. 699-709.

PATEL H.H., BLAND C.H., POOLE A.B., [1996],

The microstructure of steam-cured precast, *Advances in cement research*, Vol. 8, N° 29, pp. 11-29.

POELLMANN H., KUZEL H.J., WENDA R., [1989],

Compounds with ettringite structure, *Neues Jahrb. Mineral.*, Vol. 160, n° 2, pp. 233-258.

REGOURD M., GAUTIER E., [1980],

Comportement des ciments soumis au durcissement accéléré, *Annales de l'ITBTP*, N° 387, octobre, pp. 83-96.

ROUGEAU P., [1994],

Apport de l'étude des matériaux analogues anciens à la modélisation du comportement des barrières ouvragées en ciment vis-à-vis de la migration des radioéléments, *Thèse de doctorat*, Université de Poitiers, 241 p.

ROUQUEROL F., ROUQUEROL J., SINK K., [1999],

Adsorption by powders and porous solids, *Academic Press*.

SHAYAN A., QUICK G.W., [1991],

Relative importance of deleterious reactions in concrete : formation of AAR products and secondary ettringite, *Advances in Cement Research*, vol. 4, n° 16, pp. 149-157.

SHAYAN A., IVANUSEC I., [1996],

An experimental clarification of the association of delayed ettringite formation with alkali-aggregate reaction, *Cement and Concrete Composites*, 18, pp. 161-170.

SCRIVENER K.L., PRATT P.L., [1984],

Backscattered electron images of polished cement sections in the scanning electron microscope, *Proceedings of the 6th International Conference on Cement Microscopy*, New Mexico.

SCRIVENER K.L., [1992],

The effect of heat treatment on inner product C-S-H, *Cement and Concrete Research*, Vol. 22, pp. 1224-1226.

SCRIVENER K.L., TAYLOR H.F.W., [1993],

Delayed ettringite formation : a microstructural and microanalytical study, *Advances in Cement Research*, Vol. 5, n° 22, pp. 139-146.

SELIGMANN P., GREENING N.R., [1968],

Phase equilibrium of cement-water, *Proceedings of the Fifth International Symposium on the Chemistry of Cement*, Tokyo, pp. 179-208.

SHAYAN A., [1988],

Deterioration of a concrete surface due to the oxydation of pyrite contained in pyritic aggregates, *Cement and Concrete Research*, Vol. 18, pp. 723-730.

SINGH M., [1985],

State-of-art finite element computer programs for thermal analysis fo mass concrete structures, *Civil Engineering for Practising and Design Engineers*, vol. 4, pp. 129-136.

SKIBSTED J., JAKOBSEN J., HALL C., [1994],

Direct observation of aluminium ions in silicate phases of cement minerals by ²⁷Al MAS NMR Spectroscopy, *J. Chem. Soc.*, Vol. 90, n° 14, pp. 2095-2098.

SKOBLINSKAYA N.N., KRASIL'NIKOV K.G., 1975,

Changes in cristal structure of ettringite on dehydration I, *Cement and Concrete Research*, Vol. 5, n° 4, pp. 381-393.

SKOBLINSKAYA N.N., KRASIL'NIKOV K.G., NIKITINA L.V., VARLAMOV V.P., [1975],

Changes in cristal structure of ettringite on dehydration II, *Cement and Concrete Research*, Vol. 5, n° 5, pp. 419-431.

STARK J., BOLLMANN K., [1992],

Investigation into Delayed Ettringite Formation in concrete, *Proceedings of the 9th International Congress on the Chemistry of Cement*, New Delhi, Inde, Vol. V, pp. 348-354.

STARK J., BOLLMANN K., [1997],

Ettringite formation – A durability problem of concrete pavements. *Proceedings of the 10th International Congress on the Chemistry of Cement*, Goteborg, Suède, Vol. 4.

STEIN H.N., [1980],

Hydratation du C3A, Rapport général, 7^{ème} Congrès International de la chimie des ciments, IV, Paris, 441.

TAYLOR H.F.W., [1964],

The Chemistry of Cements, Academic Press, Londres et New York, I, 167.

TAYLOR H.F.W., [1968],

Crystal structures and properties of cement hydration products (calcium silicate hydrates), *Fifth International Symposium on the Chemistry of Cement*, Tokyo, Vol. II, pp. 1-26.

TAYLOR H.F.W., [1990],

Structural models for C-S-H gel, *Cement Chemistry*, Academic Press, London, pp. 142-152.

TAYLOR H.F.W., [1990],

Hydration of the calcium silicates phases, *Cement Chemistry*, Academic Press, London, pp. 133-137.

TAYLOR H.F.W., [1996],

Ettringite in cement paste and concrete, *Séminaire RILEM Béton « Du matériau à la structure »*, 11 et 12 septembre 1996, Arles, 22 p.

TAYLOR H.F.W., [1999],

Distribution of sulfate between phases in Portland cement clinkers, *Cement and Concrete Research*, Vol. 29, pp. 1173-1179.

TENOUTASSE N., GHODSI A., [1992],

Influence des alcalis sur la cinétique réactionnelle du C3A et la stabilité thermique des sulfoaluminates, *Silicates Industrielles*, 3-4, pp. 31-38.

TORRENTI J.M., ARISTACHES P., DOMBERNOSKI K., EDON F., GUENOT I., MONACHON P., [1995],

La simulation des effets thermiques dans le béton au jeune âge : exemples d'applications, *Annales de l'ITBTP*, n° 535, pp. 2-26.

VERBECK G.J., HELMUTH R.H., [1968],

Structures and Physical Properties of Cement Pastes, *Proceedings of the 5th International Congress on the Chemistry of Cement*, Tokyo.

VERNET C., NOWORYTA, [1992],

Mechanisms of limestone fillers reactions in the system $\{C_3A-C\bar{S}H_2-CH-CC-H\}$: competition between calcium monocarbo- and monosulfo-aluminate hydrates formation, *Proceedings of the 9th International Congress on the chemistry of cement*, New Delhi, Inde, pp. 431-436.

WALLER V., [1993],

Modélisation de l'élévation de température d'un béton au cours de sa prise en conditions adiabatiques en fonction de sa formulation, *Mémoire de DEA*, ENS Cachan, LCPC juillet.

WALLER V., [1999],

Relations entre composition des bétons, exothermie en cours de prise et résistance en compression, *Thèse de l'ENPC*, Paris, 11 janvier 1999.

WARREN C.J., REARDON E.J., [1994],

The solubility of ettringite at 25°C, *Cement and Concrete Research*, Vol. 24, N° 8, pp. 1515-1524.

WAY S.J., SHAYAN A., [1989],

Early hydration of a Portland cement in water and sodium hydroxyde solutions : composition of solutions and nature of solid phases, *Cement and Concrete Research*, Vol. 19, n° 5, pp. 759-769.

WIEKER W., HERR R., [1989],

Some problems concerning the chemistry of Portland cement, *Zeit. Chemie*, Vol. 29, 321-328.

YANG R., LAWRENCE C.D., SHARP J.H., [1999],

Effect of type of aggregate on delayed ettringite formation, *Advances in Cement Research*, Vol. 11, n° 3, pp. 119-132.

ZANNI H., MASSE S., LECOURTIER J., ROUSSEL J.C., RIVEREAU A., [1995],

High temperature hydration of tricalcium silicate, the major component of Portland cement : a silicon-29 contribution, *Journal Chim. Phys.*, 92, pp. 1861-1866.

ZANNI-THEVENEAU H., RASSEM R., SCHNEIDER I., REGOURD M., [1986],

Journal de Chimie et Physique, Vol. 86, p. 1253

LISTE DES FIGURES:

Figure I.1 : Les différentes sources de sulfate.....	13
Figure I.2 : Structure de l'ettringite selon [Moore & Taylor, 1970].	15
Figure II.1 : Pyrite massive de 40 µm extraite de granulats calcaires	22
microscopie électronique à balayage (grossissement = 1020)	22
Figure II.2 : Pyrite framboïdale de 30 µm extraite de granulats calcaires	23
microscopie électronique à balayage (grossissement = 2713)	23
Figure II.3 : Localisation des pyrites dans les granulats d'après [CRIC, 1989].	24
Figure II.4 : Quantité d'ettringite dissoute dans des solutions silico-alcalines	32
de différents rapports molaires d'après [Michaud, 1995]	32
Figure III.1 : Les quatre phases du cycle d'étuvage.....	37
Figure III.2 : Influence de la teneur en alcalins sur l'expansion de mortiers 16x16x160mm, SO ₃ = 5%, E/C = 0,5, sable/ciment = 3, 4 heures de précuré à 25°C, 12 heures à 90°C et conservation dans l'eau d'après [Lewis et al. 1995]	46
(%Na ₂ O _{eq.} = %Na ₂ O + 0,658 %K ₂ O)	46
Figure IV.1 : Vue générale du pont « A ».	53
Figure IV.2 : Coupes longitudinale et transversale d'une pile du pont « A ».	54
Figure IV.3 : Fissuration multidirectionnelle localisée aux extrémités du chevrete	54
de la pile 2 du pont « A ».	54
Figure IV.4 : Vue générale du pont « B ».	55
Figure IV.5 : Pile 2 du pont « B » présentant une fissuration en réseau.	56
Figure IV.6 : Vue du pont « C ».	56
Figure IV.7 : Réseau de fissures au niveau du chevrete de la pile Nord.	57
Figure IV.8 : Relevé de fissures sur le chevrete de la pile Nord.	58
(--- : inspection en 1989, - - - : inspection en 1997).....	58
Figure IV.9 : détail d'une fissure observée sur le chevrete de la pile Sud.	58
Figure IV.10 : Vue générale du pont « D ».	59
Figure IV.11 : Pile 6 du pont « D » présentant une fissuration en réseau dans la zone de marnage.	60
Figure IV.12 : Maillage de fissures sur la face latérale de la pile n° 2 du pont « E ».	60
Figure IV.13 : Détail du réseau de fissures en surface de la pile n° 2 du pont « E ».	61
Figure IV.14 : Détail des aiguilles d'ettringite formées dans la porosité du béton du pont C, grossissement = 4000	64
Figure IV.15 : Bulle d'air entraîné remplie d'aiguilles d'ettringite (pont E), grossissement = 400	64
Figure IV.16 : Différentes formes d'ettringite rencontrées dans les bétons, (1) massive, (2) comprimée, (3) en aiguille (pont D), grossissement = 1500.	65
Figure IV.17 : Présence d'ettringite massive aux interfaces pâte/granulats (pont B),	65
grossissement = 1500.	65
Figure IV.18 : Empreinte de granulat déchaussé tapissée d'ettringite mal cristallisée (1), pâte de ciment (2) dans le béton du pont B, grossissement = 600	66
Figure IV.19 : Forte épaisseur d'ettringite dans une empreinte de granulat du béton du pont B, grossissement = 800.	66
Figure IV.20 : Données climatologiques régionales pour le mois d'août 1954.	76
Figure IV.21 : Modélisation 3D du chevrete du pont A.	76
Figure IV.22 : Evolution des températures calculées dans le chevrete du pont A.	77
Figure IV.23 : Champs de température à 36 heures pour le chevrete.	78
Figure V.1 : Classification des isothermes d'adsorption.....	87
selon Giles et al. [Giles et al., 1974].	87
Figure V.3 : Diagramme de diffraction des C-S-H de synthèse.	92
Figure V.4 : Spectre d'absorption infrarouge des C-S-H de synthèse.....	93
Figure V.5 : Spectres d'absorption infrarouge de la tobermorite et des C-S-H formés par hydratation de C3S selon [Lecoq, 1993].....	94
Figure V.6 : Analyse granulométrique des C-S-H de synthèse.	94
Figure V.7 : Détermination du temps d'équilibre de l'adsorption	96
des ions SO ₄ ²⁻ sur les C-S-H.	96
Figure V.8 : Isotherme d'adsorption des ions SO ₄ ²⁻ sur les C-S-H	98
en milieu NaOH 0,16 mol/L et à T = 25°C.	98
Figure V.9 : Isotherme de Langmuir des ions SO ₄ ²⁻ sur les C-S-H.....	99
en milieu NaOH 0,16 mol/L et à T = 25°C.	99

Figure V.10 : Superposition du diagramme de diffraction X des échantillons de C-S-H en milieu NaOH 0,16 mol/L, sans sulfates (trait continu) et avec 1,1 mmol de SO_4^{2-} adsorbés/g de C-S-H (trait pointillé).	100
Figure V.11 : Spectre d'absorption infrarouge des C-S-H contenant 1,1 mmol de SO_4^{2-} adsorbés/g de C-S-H.	100
Figure V.12 : Influence de la concentration en NaOH sur les isothermes d'adsorption.	101
Figure V.13 : Influence de la concentration en NaCl sur les isothermes d'adsorption en milieu NaOH 0,16 mol/L.	102
Figure V.14 : Influence de la température sur les isothermes d'adsorption en milieu NaOH 0,08 mol/L.	103
Figure V.15 : Isothermes d'adsorption des anions sur les C-S-H En milieu NaOH 0,08 mol/L.	104
Figure V.16 : Isothermes d'adsorption et de désorption en milieu NaOH 0,04 mol/L.	104
Figure V.17 : Potentiel zêta des C-S-H dans des solutions de NaOH de différentes concentrations et en fonction de la température.	108
Figure V.18 : Potentiel zêta de C-S-H dans des solutions de NaOH de différentes concentrations et en fonction de la concentration en sulfates de la solution.	109
Figure V.19 : Modèle simplifié de structure de l'interface C-S-H/NaOH	110
Figure V.19 : Représentation schématisée de l'évolution du potentiel électrique en fonction de la distance à la surface.	113
Figure VI.1 : Diagramme simplifié du système $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-CaSO}_4\text{-H}_2\text{O}$ à 25°C.	123
Figure VI.2 : Diagramme simplifié du système $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-CaSO}_4\text{-H}_2\text{O}$ à 50°C.	124
Figure VI.3 : Diagramme simplifié du système $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-CaSO}_4\text{-H}_2\text{O}$ à 85°C.	125
Figure VI.4 : Diagramme de diffraction X de la portlandite de synthèse.	130
Figure VI.5 : Diagramme de diffraction X de l'ettringite de synthèse.	131
Figure VI.6 : Diagramme de diffraction X du monosulfoaluminate de calcium hydraté de synthèse.	132
Figure VI.7 : Concentration en ions sulfate à l'équilibre dans le système ettringite – portlandite - KOH.	133
Figure VI.8 : Concentration en ions aluminate à l'équilibre dans le système ettringite – portlandite - KOH.	134
Figure VI.9 : Concentration en ions sulfate à l'équilibre dans le système monosulfoaluminate de calcium hydraté – portlandite - KOH.	136
Figure VI.10 : Concentration en ions aluminate à l'équilibre dans le système monosulfoaluminate de calcium hydraté – portlandite - KOH.	136
Figure VII.1 : Isothermes expérimentales d'adsorption et de désorption d'azote, à T = 77 K, sur la pâte de rapport eau/C ₃ S de 0,4, mûrie à 20°C et âgée de 28 jours.	151
Figure VII.2 : Isothermes expérimentales d'adsorption et de désorption d'azote, à T = 77 K, sur la pâte de rapport eau/C ₃ S de 0,4, mûrie à 60°C et âgée de 28 jours.	152
Figure VII.3 : Isothermes expérimentales d'adsorption et de désorption d'azote, à T = 77 K, sur la pâte de rapport eau/C ₃ S de 0,4, mûrie à 90°C et âgée de 28 jours.	152
Figure VII.4 : Les quatre types de boucles d'hystérésis, d'après la classification de l'I.U.P.A.C. [I.U.P.A.C. recommandations, 1984].	153
Figure VII.5 : Distribution des tailles de pores pour une pâte de C ₃ S, eau/C ₃ S = 0,4, T = 20°C, 100 % d'humidité relative et 28 jours d'hydratation.	154
Figure VII.6 : Distribution des tailles de pores pour une pâte de C ₃ S, eau/C ₃ S = 0,4, T = 60°C, 100 % d'humidité relative et 28 jours d'hydratation.	155
Figure VII.7 : Distribution des tailles de pores pour une pâte de C ₃ S, eau/C ₃ S = 0,4, T = 90°C, 100 % d'humidité relative et 28 jours d'hydratation.	155
Figure VII.8 : Variation du rayon moyen des pores en fonction de la température d'étuvage.	157
Figure VII.9 : Variation de la surface spécifique en fonction de la température d'étuvage.	159
Isothermes expérimentales d'adsorption et de désorption d'azote, à T = 77 K, sur la pâte de rapport eau/C ₃ S de 0,5, mûrie à 20°C et âgée de 28 jours.	212
Isothermes expérimentales d'adsorption et de désorption d'azote, à T = 77 K, sur la pâte de rapport eau/C ₃ S de 0,5, mûrie à 60°C et âgée de 28 jours.	212
Isothermes expérimentales d'adsorption et de désorption d'azote, à T = 77 K, sur la pâte de rapport eau/C ₃ S de 0,5, mûrie à 90°C et âgée de 28 jours.	213
Distribution des tailles de pores pour une pâte de C ₃ S, eau/C ₃ S = 0,5, T = 20°C, 100 % d'humidité relative et 28 jours d'hydratation.	213

Distribution des tailles de pores pour une pâte de C_3S	214
eau/ C_3S = 0,5, T = 60°C, 100 % d'humidité relative et 28 jours d'hydratation.....	214
Distribution des tailles de pores pour une pâte de C_3S	214
eau/ C_3S = 0,5, T = 90°C, 100 % d'humidité relative et 28 jours d'hydratation.....	214
Ettringite libre dans la pâte de ciment, grossissement = 600	218
Empreinte de granulats décaissés tapissés de paquets d'aiguilles d'ettringite, grossissement = 60.....	218
Ettringite comprimée (1) à la surface d'un granulats siliceux (2), grossissement = 150	219
Détail de l'ettringite comprimée. Les aiguilles sont soudées entre elles, grossissement = 1200	219
Placage d'ettringite (encadré) à la surface d'un grain siliceux, grossissement = 100	220
Ettringite formant des encroûtements (X) dans une empreinte de granulats, grossissement = 30	220
Granulats recouverts d'ettringite comprimée (surface polie), grossissement = 50.....	221
Détail de l'ettringite comprimée à l'interface pâte de ciment/grulats (surface polie), grossissement = 320.....	221
Formation d'ettringite comprimée dans la pâte de ciment, grossissement = 5000.....	222
Placage d'ettringite comprimée sur un grain de silice de grande taille (4 mm), grossissement = 600	222
Ettringite comprimée localisée à l'interface pâte de ciment/grulats, grossissement = 1600	223
Mesure de l'épaisseur de la couche d'ettringite comprimée, grossissement = 2700	223
Ettringite massive (X) dans une vacuole, grossissement = 400	224
Ettringite comprimée dans la pâte de ciment (encadrée), grossissement = 150	224
Ettringite comprimée (1) à proximité d'un grain siliceux (2), grossissement = 150	225
Formation d'aiguilles d'ettringite à l'interface pâte de ciment/grulats, grossissement = 600.....	225
Pore rempli d'ettringite en aiguille (1) et massive (2), grossissement = 600	226
Ettringite comprimée (1) à la surface d'un grain siliceux (2), grossissement = 100	226
Formation d'ettringite (1) dans la pâte de ciment, grossissement = 2500	227
Ettringite regroupée en paquets d'aiguilles (1) et en faciès massif, grossissement = 800.....	227

LISTE DES TABLEAUX:

Tableau II.1 : Produit de solubilité des principaux composés.....	28
Tableau II.2 : Solubilité de l'ettringite, à 25 °C, en fonction de la teneur en CaO en solution, d'après [Duval & Hornain, 1992].	28
Tableau III.1 : Déshydratation de l'ettringite en fonction de la température selon [Ghorab et al., 1980]	40
Tableau III.2 : Recommandations pour la réalisation des traitements thermiques	45
Tableau IV.1 : Composition minéralogique simplifiée quantitative des bétons.	68
Tableau IV.2 : Dosage en ciment et porosité des bétons.	68
Tableau IV.3 : Composition chimique des ciments ayant servi à la formulation des bétons.	69
Tableau IV.4 : Composition potentielle selon Bogue des ciments ou des clinkers ayant servi à la formulation des bétons.	69
Tableau IV.5 : Chaleurs d'hydratation moyennes des phases pures [Waller, 1999].	73
Tableau IV.6 : Chaleurs d'hydratation des ciments utilisés dans les bétons.	73
Tableau IV.7 : Estimation de l'élévation de température finale des bétons en conditions adiabatiques.	75
Tableau IV.8 : Etude comparative des différents facteurs déterminants de la formation différée de l'ettringite rencontrés dans les 5 ponts expertisés.	79
Tableau V.1 : Étude de la stabilité des C-S-H dans l'eau et	97
Tableau VI.1 : Valeurs des produits de solubilité à 25, 50 et 85°	121
Tableau VI.2 : Composition chimique des sulfoaluminates de calcium hydratés	131
Tableau VI.3 : Intensité relative des raies de chaque minéral en équilibre dans le système	135
Tableau VI.4 : raies de chaque minéral en équilibre dans le système	135
Tableau VI.5 : raies de chaque minéral en équilibre dans le système monosulfoaluminate de calcium hydraté	137
Tableau VI.6 : raies de chaque minéral en équilibre dans le système monosulfoaluminate de calcium hydraté	137
Tableau VI.7 : Rendement d'extraction des sulfates adsorbés sur les C-S-H de synthèse.	139
Tableau VI.8 : Solubilité de l'ettringite et du monosulfoaluminate de calcium hydraté dans les solutions d'extraction testées	140
(résultats exprimés en concentration de SO_4^{2-} à l'équilibre en mmol/L)	140
Tableau VII.9 : Influence de la température de cure, du rapport E/C et de basicité sur la concentration en sulfates libres.	141
(Résultats exprimés en % SO_3 « libres » par rapport au SO_3 total du ciment).	141
Tableau VII.1 : Degré d'hydratation des pâtes de C_3S âgées de 28 jours.	151
Tableau VII.2 : Rayon poreux correspondant au maximum du pic de la distribution poreuse des pâtes de C_3S âgées de 28 jours.	156

Tableau VII.3 : Effet de la température sur la texture d'une pâte de C_3S durcie, âgée de 28 jours et de rapport eau/ C_3S = 0,4.	156
Tableau VII.4 : Effet de la température sur la texture d'une pâte de C_3S durcie, âgée de 28 jours et de rapport eau/ C_3S = 0,5.	157
Influence de la température sur la surface spécifique de pâtes de C_3S durcies et âgées de 28 jours	215
Influence de la température sur le rayon moyen des pores de pâtes de C_3S durcies et âgées de 28 jours.	215

***ANNEXE 1 : Etude des phénomènes d'adsorption
des ions sulfate sur les C-S-H***

1. Détermination du temps d'équilibre pour l'adsorption des ions sulfate sur les C-S-H

Les quantités de sulfates adsorbées en fonction du temps dont données dans le tableau ci-dessous. Les essais sont réalisés dans une solution de soude 0,4 N et la quantité de sulfate ajoutée est de 41,6 mmol/L exprimée en SO_4^{2-} dans 250 ml d'une suspension de soude contenant 3,4 g de C-S-H.

Temps d'équilibre (en min)	0	15	30	60	180	240
Quantité d'ions SO_4^{2-} adsorbée (en mmol/g de C-S-H)	0,00	0,63	0,65	0,69	0,70	0,72

2. Etude de la répétabilité de la méthode de mesure de l'adsorption

L'étude est réalisée en ajoutant 41,6 mmol/L d'ions SO_4^{2-} dans 250 ml d'une suspension de soude 0,4 N contenant 3,4 g de C-S-H.

Concentration à l'équilibre (mmol SO_4^{2-} /L)	Quantité adsorbée (mmol SO_4^{2-} /g de C-S-H)
32,8	0,65
32,6	0,66
32,1	0,70
33,1	0,63
32,8	0,64
31,7	0,73
31,6	0,73
32,6	0,66
32,3	0,68
32,5	0,67
31,8	0,72

Moyenne = 0,68 mmol de SO_4^{2-} /g de C-S-H

Ecart-type = 0,04 mmol de SO_4^{2-} /g de C-S-H

Coefficient de variation = 5,18%

3. Tracé des isothermes d'adsorption

3.1 Influence de la concentration en NaOH

Pour NaOH = 40 mmol/L

Concentration à l'équilibre (mmol SO_4^{2-} /L)	Quantité adsorbée (mmol SO_4^{2-} /g de C-S-H)
0,00	0,00
4,14	0,08
7,70	0,14
12,6	0,22
15,0	0,25
23,1	0,41
39,6	0,51
46,7	0,62
64,4	0,93
77,8	0,94

Pour NaOH = 80 mmol/L

Concentration à l'équilibre (mmol SO_4^{2-} /L)	Quantité adsorbée (mmol SO_4^{2-} /g de C-S-H)
0,00	0,00
4,39	0,06
8,21	0,11
12,4	0,24
15,1	0,24
23,2	0,41
39,0	0,56
45,8	0,69
65,8	0,84
78,6	0,89

Pour NaOH = 160 mmol/L

Concentration à l'équilibre (mmol SO_4^{2-} /L)	Quantité adsorbée (mmol SO_4^{2-} /g de C-S-H)
0,00	0,00
4,29	0,07
7,93	0,12
11,8	0,27
15,4	0,21
22,7	0,45
38,2	0,60
44,7	0,79
64,2	0,99
76,1	1,07

Pour NaOH = 400 mmol/L

Concentration à l'équilibre (mmol SO_4^{2-} /L)	Quantité adsorbée (mmol SO_4^{2-} /g de C-S-H)
0,00	0,00
4,17	0,08
7,83	0,13
11,9	0,27
15,1	0,24
21,8	0,51
36,7	0,80
44,0	0,85
61,4	1,22
73,1	1,34

3.2 Influence de la température

Pour T = 25°C

Concentration à l'équilibre (mmol SO_4^{2-} /L)	Quantité adsorbée (mmol SO_4^{2-} /g de C-S-H)
0,00	0,00
4,39	0,06
8,21	0,11
15,1	0,24
39,0	0,56
65,8	0,84
80,2	1,11

Pour T = 50°C

Concentration à l'équilibre (mmol SO_4^{2-} /L)	Quantité adsorbée (mmol SO_4^{2-} /g de C-S-H)
0,00	0,00
4,06	0,08
8,29	0,15
16,7	0,30
42,2	0,71
69,2	1,02
102	1,66

Pour $T = 80^{\circ}\text{C}$

Concentration à l'équilibre (mmol $\text{SO}_4^{2-}/\text{L}$)	Quantité adsorbée (mmol $\text{SO}_4^{2-}/\text{g}$ de C-S-H)
0,00	0,00
4,01	0,09
7,88	0,18
16,5	0,31
42,0	0,73
67,9	1,26
100	1,82

3.3 Influence de la force ionique (ajout de NaCl)

Pour $\text{NaCl} = 0 \text{ mol/L}$

Concentration à l'équilibre (mmol $\text{SO}_4^{2-}/\text{L}$)	Quantité adsorbée (mmol $\text{SO}_4^{2-}/\text{g}$ de C-S-H)
0,00	0,00
22,7	0,43
44,7	0,76
64,3	0,95
79,1	1,20

Pour $\text{NaCl} = 0,5 \text{ mol/L}$

Concentration à l'équilibre (mmol $\text{SO}_4^{2-}/\text{L}$)	Quantité adsorbée (mmol $\text{SO}_4^{2-}/\text{g}$ de C-S-H)
0,00	0,00
24,0	0,50
45,3	0,87
62,5	1,22
78,2	1,43

Pour $\text{NaCl} = 2 \text{ mol/L}$

Concentration à l'équilibre (mmol $\text{SO}_4^{2-}/\text{L}$)	Quantité adsorbée (mmol $\text{SO}_4^{2-}/\text{g}$ de C-S-H)
0,00	0,00
23,5	0,54
42,8	1,04
59,3	1,48
74,5	1,77

3.4 Influence de la valence de l'adsorbât

Résultats obtenus pour l'adsorption des ions chlorure à température ambiante et $[\text{NaOH}] = 0,08 \text{ mol/L}$.

Concentration à l'équilibre (mmol Cl^-/L)	Quantité adsorbée (mmol Cl^-/g de C-S-H)
0,00	0,000
5,09	0,009
9,22	0,012
17,7	0,021
43,3	0,148
174	0,074

3.5 Tracé de l'isotherme de désorption des ions sulfate dans une solution de NaOH 0.04 mol/L.

Concentration à l'équilibre (mmol $\text{SO}_4^{2-}/\text{L}$)	Quantité adsorbée (mmol $\text{SO}_4^{2-}/\text{g}$ de C-S-H)
0,00	0,00
11,0	0,17
16,7	0,25
25,4	0,35
38,0	0,54
56,3	0,86

4. Détermination de la composition des solutions au contact des C-S-H

Concentration des différents ions
à l'équilibre pour $T = 25^\circ\text{C}$ et $[\text{NaOH}] = 0,08 \text{ mol/L}$

SO_4^{2-} (mmol/L)	$\text{H}_2\text{SiO}_4^{2-}$ (mmol/L)	Ca^{2+} (mmol/L)	Na^+ (mmol/L)	OH^- (mmol/L)
4,40	0,088	0,67	75,2	78,6
8,22	0,087	0,52	84,3	81,8
15,1	0,137	0,06	100	85,7
39,0	0,084	0,82	155	86,0
78,6	0,059	0,47	244	89,8

Concentration des différents ions
à l'équilibre pour $T = 25^{\circ}\text{C}$ et $[\text{NaOH}] = 0,16 \text{ mol/L}$

SO_4^{2-} (mmol/L)	$\text{H}_2\text{SiO}_4^{2-}$ (mmol/L)	Ca^{2+} (mmol/L)	Na^+ (mmol/L)	OH^- (mmol/L)
4,29	0,097	0,84	154	153
7,99	0,117	0,38	166	161
15,4	0,177	0,40	190	167
38,3	0,175	0,53	256	172
76,2	0,198	0,41	337	178

Concentration des différents ions
à l'équilibre pour $T = 25^{\circ}\text{C}$ et $[\text{NaOH}] = 0,4 \text{ mol/L}$

SO_4^{2-} (mmol/L)	$\text{H}_2\text{SiO}_4^{2-}$ (mmol/L)	Ca^{2+} (mmol/L)	Na^+ (mmol/L)	OH^- (mmol/L)
4,17	0,123	0,71	370	385
7,84	0,114	0,94	395	406
15,1	0,149	0,48	433	420
35,7	0,186	0,51	512	433
73,2	0,194	0,61	615	446

5. Mesure du potentiel zêta des C-S-H

NaOH (mol/L)	ζ à 25°C	ζ à 35°C	ζ à 60°C	ζ (+ 3 mmol/L de SO_4^{2-})	ζ (+ 31 mmol/L de SO_4^{2-})
0,05	- 45,4	- 25,6	2,85	- 24,5	- 24,0
0,1	- 35,4	- 17,7	3,89	- 20,2	- 20,3
0,2	- 21,0	- 11,6	5,95	- 16,3	- 16,7
0,5	- 14,0	- 6,18	8,32	- 10,3	- 7,26

ζ : potentiel zêta des C-S-H exprimé en mV.

ANNEXE 2 : Influence de la température et de la basicité sur la stabilité des sulfoaluminates de calcium hydratés

1. Etude de la stabilité de l'ettringite

Composition chimique de la solution à l'équilibre dans
le système ettringite – portlandite - KOH à 25°C.

KOH (mmol/L)	SO ₄ ²⁻ (mmol/L)	Al(OH) ₄ ⁻ (mmol/L)	Ca ²⁺ (mmol/L)	$\frac{[SO_4^{2-}]}{[Al(OH)_4^-]}$
50	0,21	0,001	10,50	210
500	0,76	0,05	0,88	15
1000	3,87	0,20	0,65	19
1500	5,82	0,43	0,52	13

Composition chimique de la solution à l'équilibre dans
le système ettringite – portlandite - KOH à 50°C.

KOH (mmol/L)	SO ₄ ²⁻ (mmol/L)	Al(OH) ₄ ⁻ (mmol/L)	Ca ²⁺ (mmol/L)	$\frac{[SO_4^{2-}]}{[Al(OH)_4^-]}$
50	0,23	0,003	6,53	77
500	4,57	0,16	0,70	28
1000	5,67	0,67	0,40	8,5
1500	5,90	1,34	0,26	4,4

Composition chimique de la solution à l'équilibre dans
le système ettringite – portlandite - KOH à 85°C.

KOH (mmol/L)	SO ₄ ²⁻ (mmol/L)	Al(OH) ₄ ⁻ (mmol/L)	Ca ²⁺ (mmol/L)	$\frac{[SO_4^{2-}]}{[Al(OH)_4^-]}$
50	1,85	0,01	6,60	187
500	5,78	1,10	0,31	5,2
1000	5,86	2,34	0,18	2,5
1500	6,10	3,41	0,14	1,8

2. Etude de la stabilité du monosulfoaluminate de calcium hydraté

Composition chimique de la solution à l'équilibre dans le système monosulfoaluminate de calcium hydraté – portlandite - KOH à 25°C.

KOH (mmol/L)	SO ₄ ²⁻ (mmol/L)	Al(OH) ₄ ⁻ (mmol/L)	Ca ²⁺ (mmol/L)	$\frac{[\text{SO}_4^{2-}]}{[\text{Al}(\text{OH})_4^-]}$
50	0,02	0,004	9,50	5,0
500	1,21	0,10	0,90	12
1000	2,40	0,37	0,46	6,5
1500	2,79	0,76	0,43	3,7

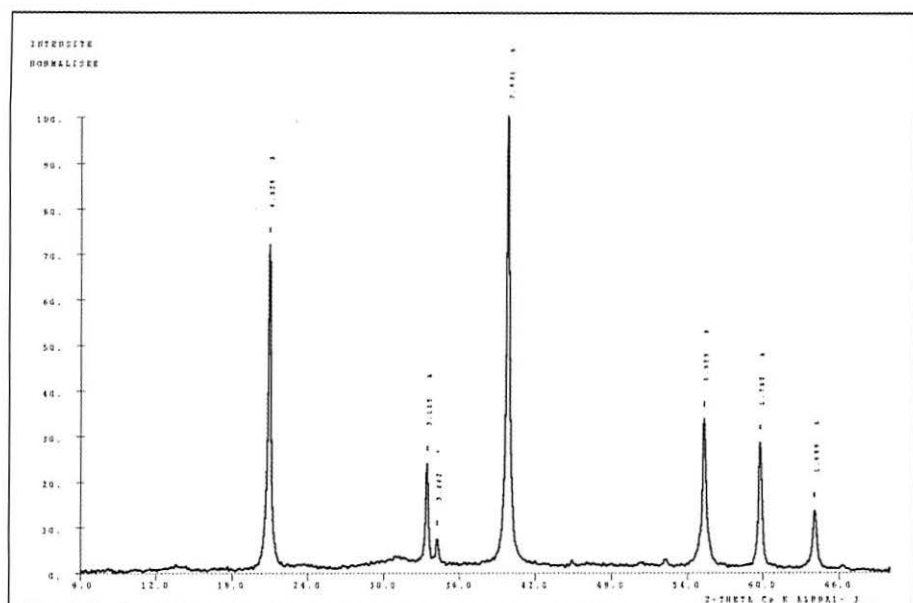
Composition chimique de la solution à l'équilibre dans le système monosulfoaluminate de calcium hydraté – portlandite - KOH à 50°C.

KOH (mmol/L)	SO ₄ ²⁻ (mmol/L)	Al(OH) ₄ ⁻ (mmol/L)	Ca ²⁺ (mmol/L)	$\frac{[\text{SO}_4^{2-}]}{[\text{Al}(\text{OH})_4^-]}$
50	0,11	0,007	6,29	16
500	2,18	0,32	0,49	6,8
1000	2,80	1,44	0,26	1,9
1500	3,65	2,08	0,23	1,8

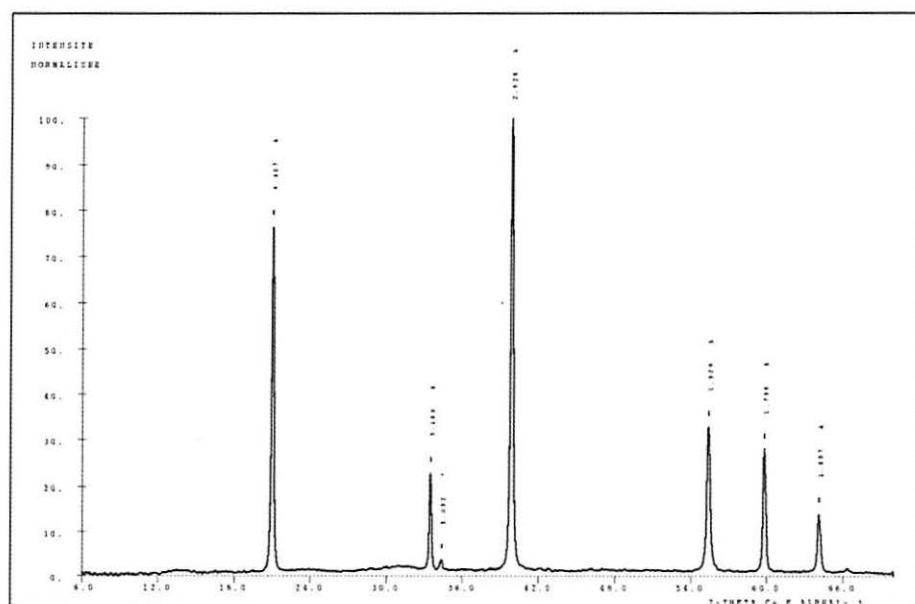
Composition chimique de la solution à l'équilibre dans le système monosulfoaluminate de calcium hydraté – portlandite - KOH à 85°C.

KOH (mmol/L)	SO ₄ ²⁻ (mmol/L)	Al(OH) ₄ ⁻ (mmol/L)	Ca ²⁺ (mmol/L)	$\frac{[\text{SO}_4^{2-}]}{[\text{Al}(\text{OH})_4^-]}$
50	1,20	0,005	5,72	240
500	3,62	2,13	1,22	1,7
1000	4,10	3,86	0,27	1,1
1500	4,25	4,24	0,24	1,0

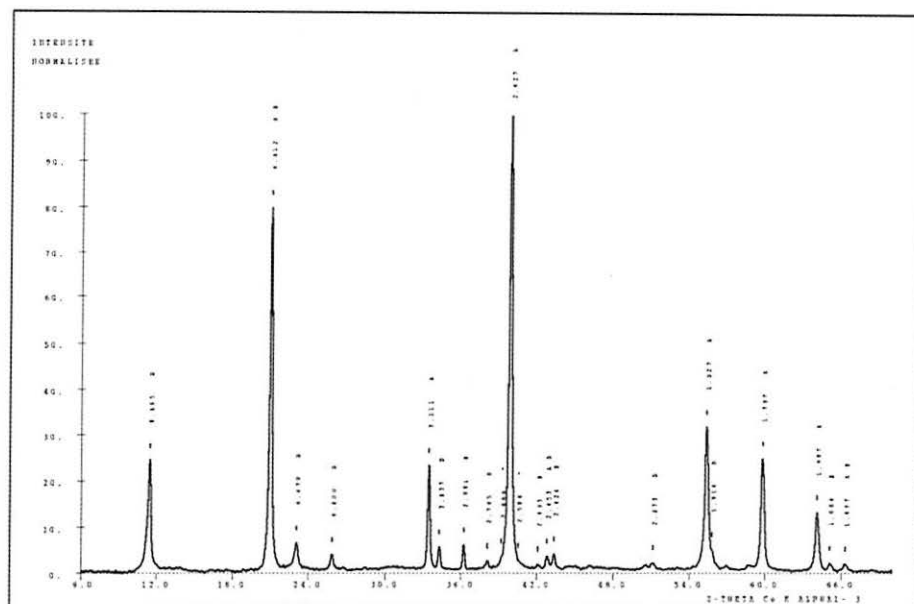
3. Diagramme de diffraction X des différents systèmes étudiés



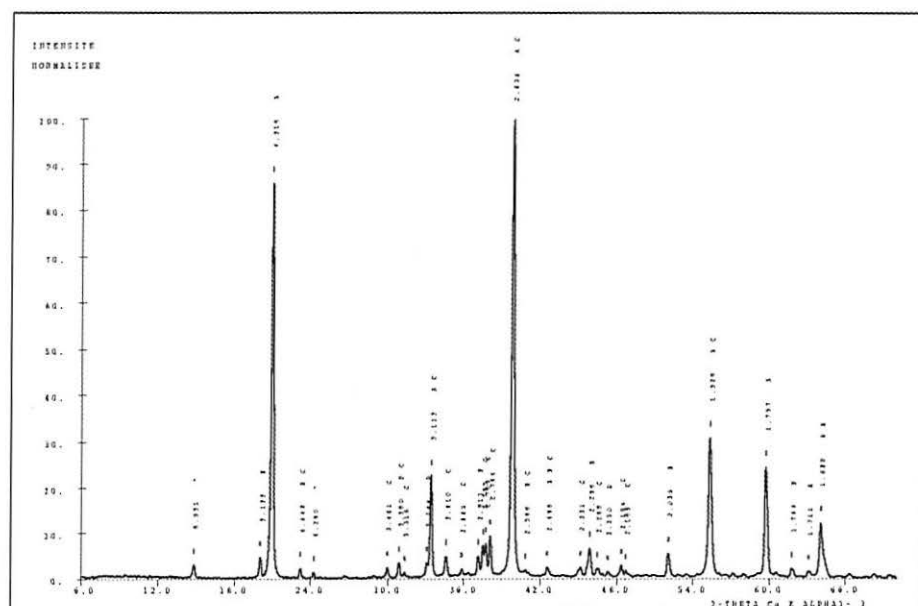
Ettringite - portlandite - KOH (50 mmol/L), T = 25°C



Ettringite - portlandite - KOH (50 mmol/L), T = 50°C



Ettringite - portlandite - KOH (50 mmol/L), T = 85°C



Ettringite - portlandite - KOH (1500 mmol/L), T = 25°C

INTENSITY
NORMALIZED

100
50
0

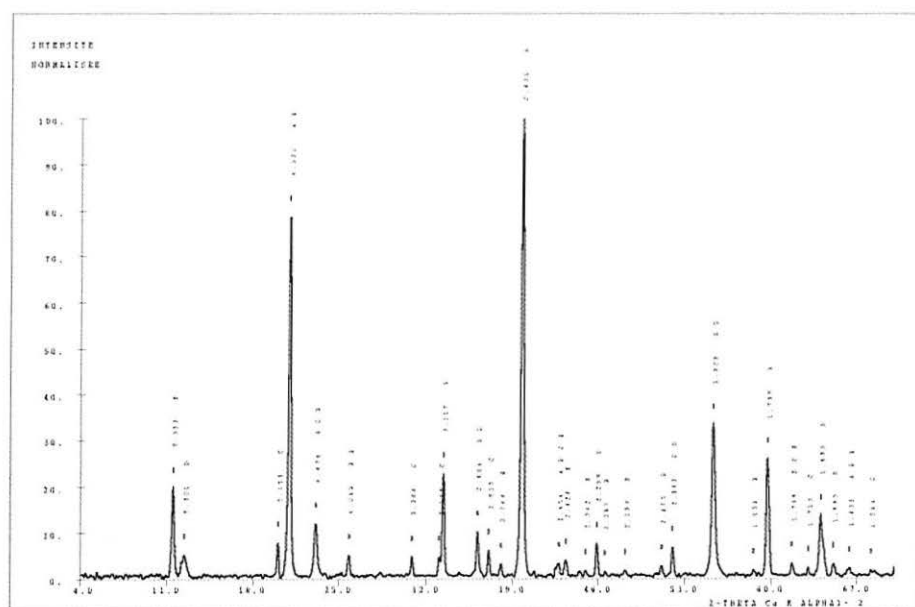
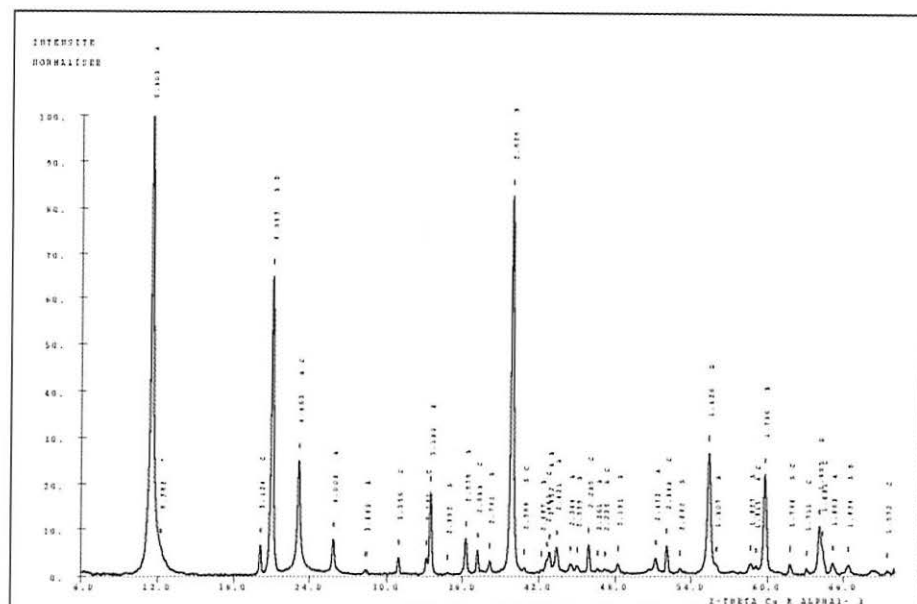
9.412
3.428
3.113
2.618
1.546
1.508
1.338
1.253
1.178
0.793
0.608

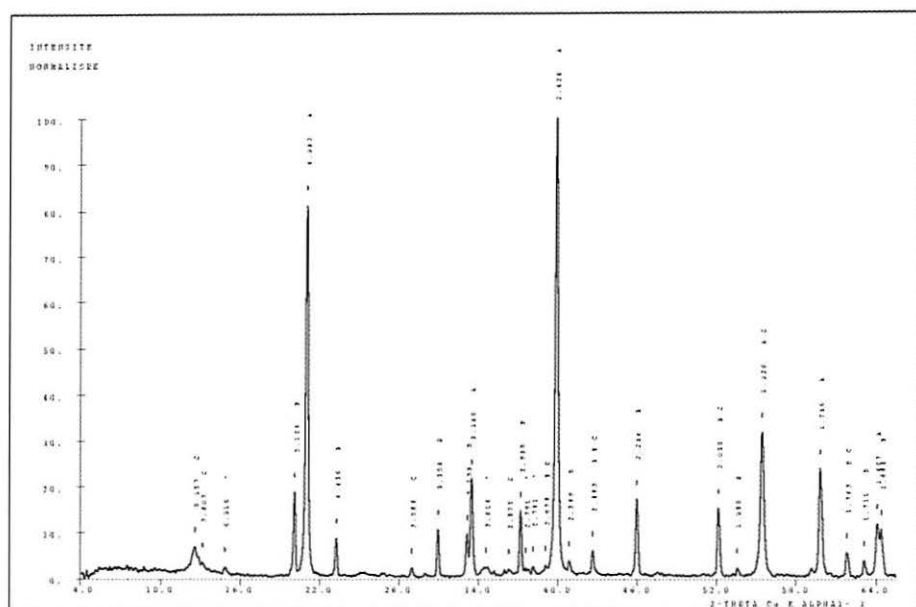
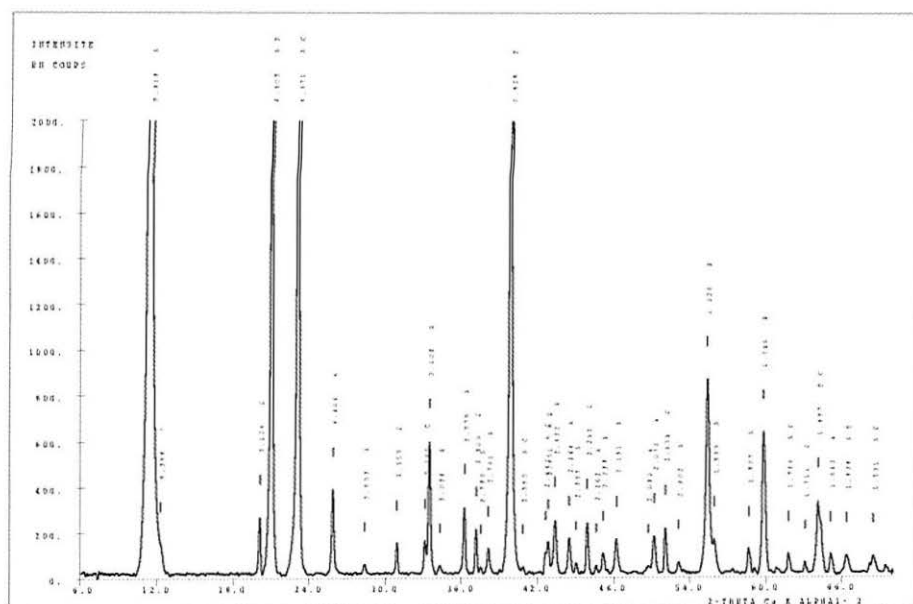
1.00 1.00 1.00 1.00 1.00 1.00 1.00 1.00 1.00 1.00 1.00

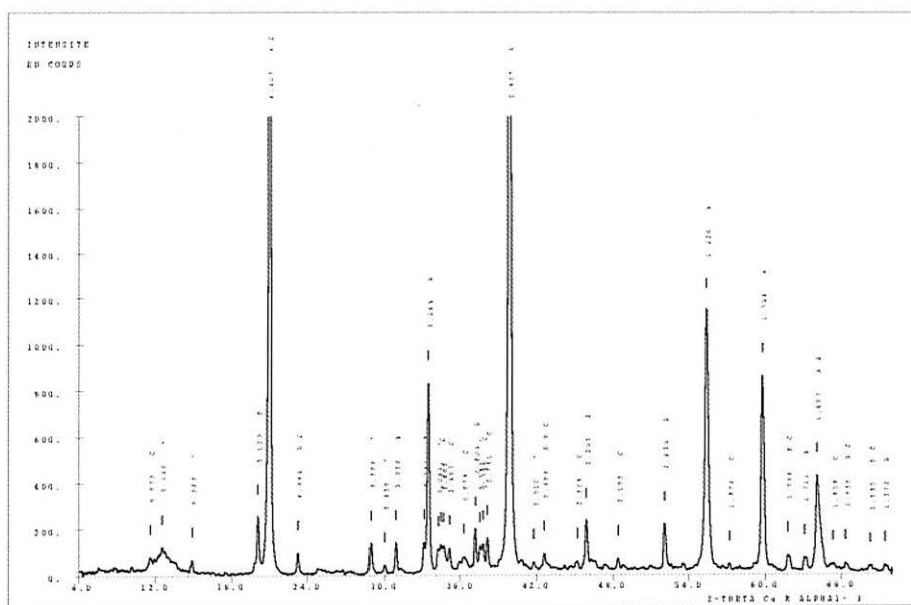
0.0 2.0 4.0 6.0 8.0 10.0

1,4-DIOXANE-2,5-DIONE

196







4. Mise au point d'une méthode d'extraction des sulfates libres

Influence de la température de cure, du rapport E/C et de la basicité sur la concentration en sulfates libres (Résultats exprimés en concentration en SO_4^{2-} en solution à l'équilibre en mmol/L).

Température de la cure	Ciment A			Ciment B		
	E/C = 0,5 eau	E/C = 0,3 eau	E/C = 0,3 NaOH 1N	E/C = 0,5 eau	E/C = 0,3 eau	E/C = 0,3 NaOH 1N
20°C	0,431	0,487	0,775	0,331	0,475	0,700
60°C	0,544	0,644	0,744	0,487	0,612	0,631
90°C	0,654	0,881	0,825	0,494	0,619	0,700

Compositions chimique et minéralogique du ciment A.

Oxydes	% pondéral	Bogue	% pondéral
SiO_2	20,44	C_3S	51,0
Al_2O_3	4,97	C_2S	20,1
Fe_2O_3	3,06	C_3A	8,0
CaO	64,16	C_4AF	9,3
MgO	0,87	Autres déterminations	
SO_3	3,70	Gypse	7,96
K_2O	0,91	carbonates	1,14
Na_2O	0,19	Chaux libre	1,00

Compositions chimique et minéralogique du ciment B.

Oxydes	% pondéral	Bogue	% pondéral
SiO_2	20,32	C_3S	50,1
Al_2O_3	5,07	C_2S	20,4
Fe_2O_3	2,84	C_3A	8,6
CaO	63,32	C_4AF	8,6
MgO	2,02	Autres déterminations	
SO_3	2,99	Gypse	6,43
K_2O	0,52	carbonates	1,14
Na_2O	0,07	Chaux libre	1,00

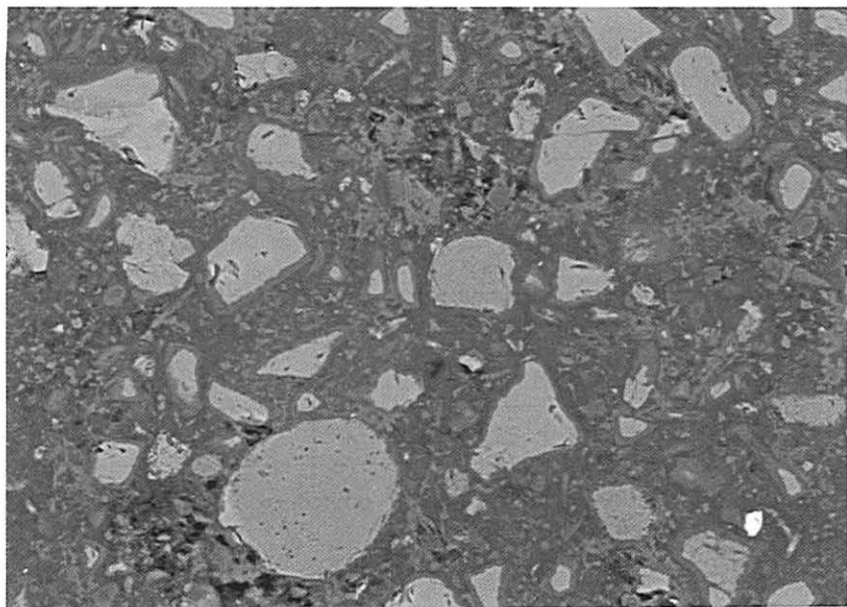
5. Détermination de l'état d'hydratation du ciment dans les pâtes de ciment durcies par microscopie électronique à balayage associée au traitement d'images

5.1 Tableau récapitulatif des mesures du degré d'hydratation des pâtes de ciment durcies A et B étuvées pendant sept jour

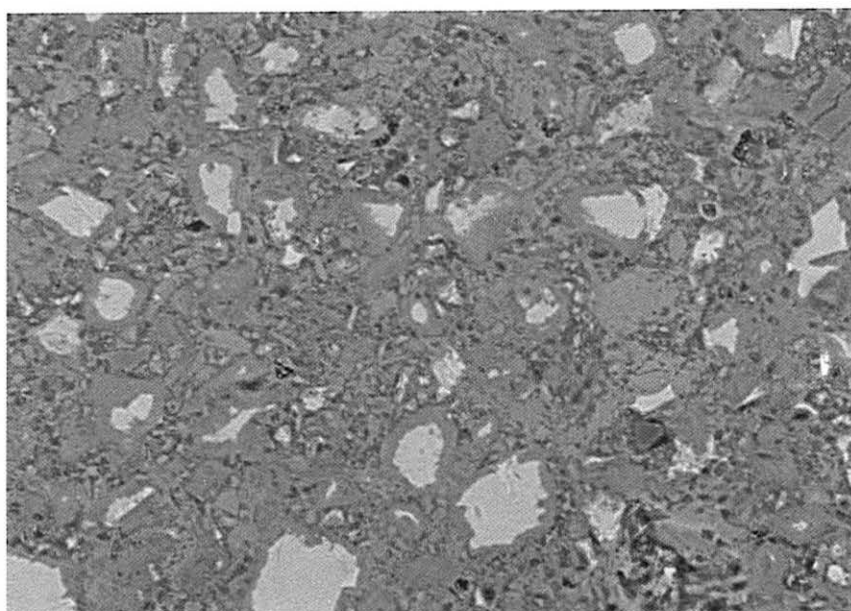
Température de la cure	Ciment A			Ciment B		
	E/C = 0,5 eau	E/C = 0,3 eau	E/C = 0,3 NaOH 1N	E/C = 0,5 eau	E/C = 0,3 eau	E/C = 0,3 NaOH 1N
20°C	75 ± 3	65 ± 3		60 ± 11	62 ± 4	58 ± 5
60°C	87 ± 3	79 ± 3	75 ± 4	81 ± 6	71 ± 4	59 ± 5
90°C	87 ± 2	80 ± 3	86 ± 2	77 ± 5	76 ± 3	75 ± 5

Les degrés d'hydratation sont donnés en pourcentage avec un intervalle de confiance de 95 % déterminé sur dix mesures.

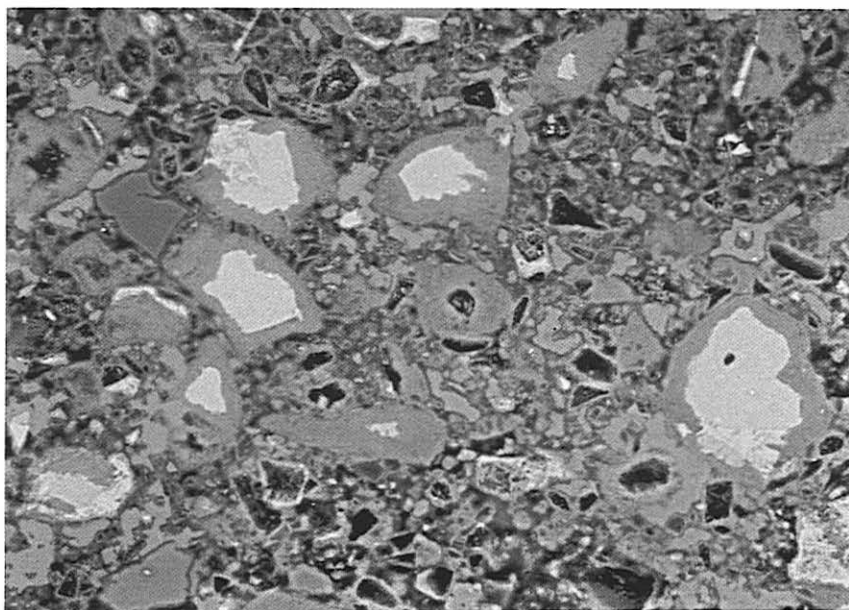
5.2 Exemples d'image obtenue par microscopie électronique à balayage (grossissement = 500)



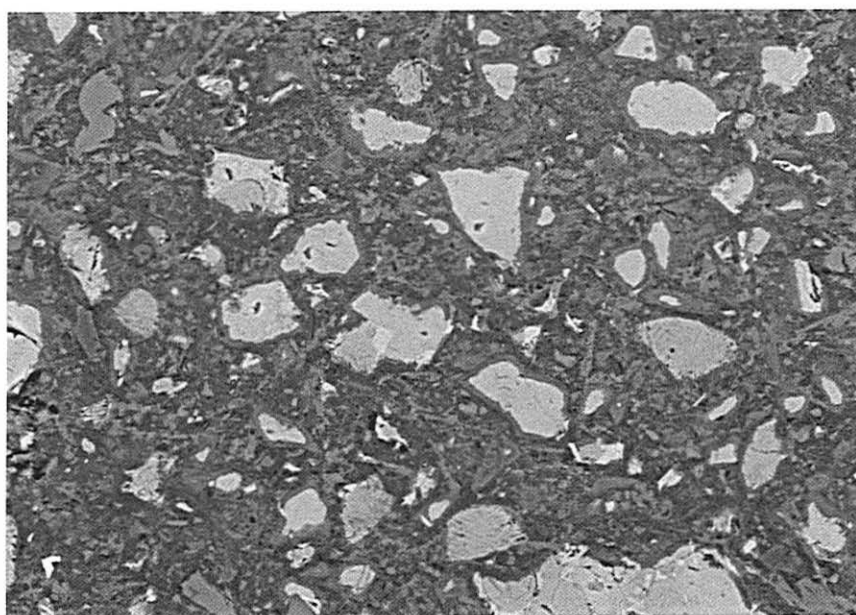
Echantillon de pâte de ciment A de rapport E/C = 0,3 et âgé de 7 jours à $T = 20^{\circ}\text{C}$.



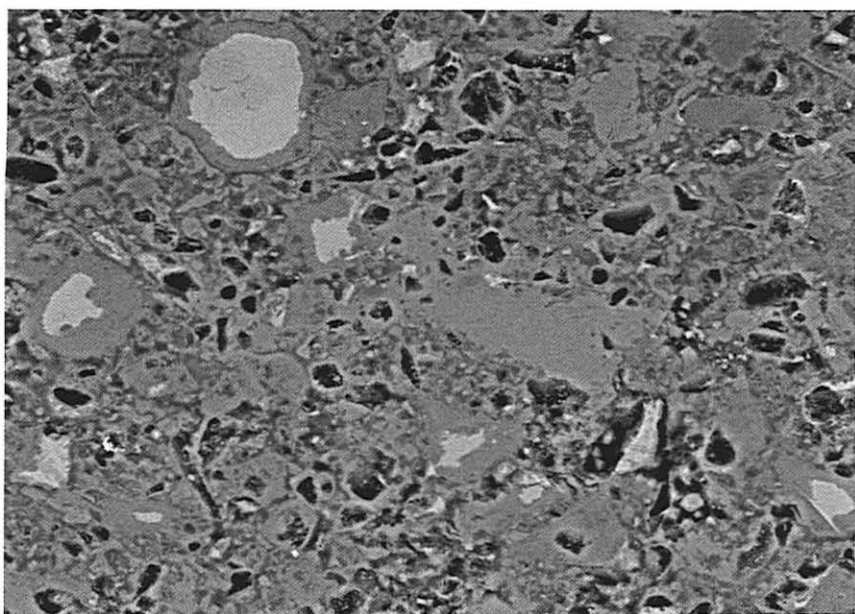
Echantillon de pâte de ciment A de rapport E/C = 0,3 et âgé de 7 jours à $T = 60^{\circ}\text{C}$.



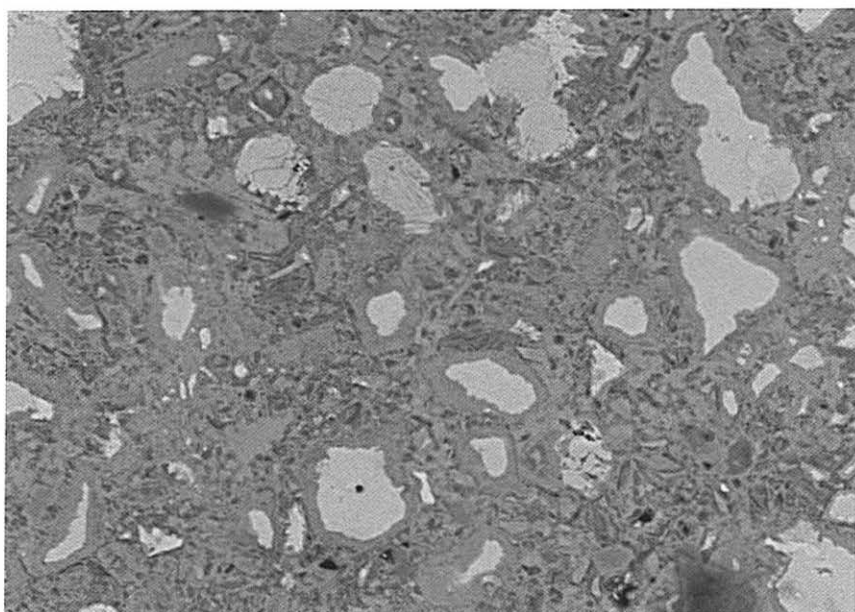
Echantillon de pâte de ciment A de rapport E/C = 0,3 et âgé de 7 jours à T = 90°C.



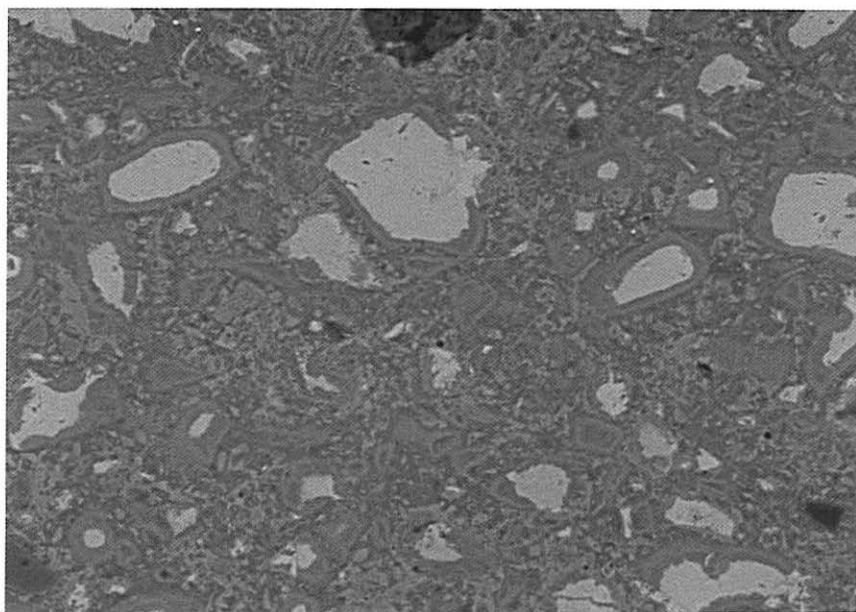
*Echantillon de pâte de ciment A de rapport E/C = 0,3 (avec NaOH 1 N)
et âgé de 7 jours à T = 60°C.*



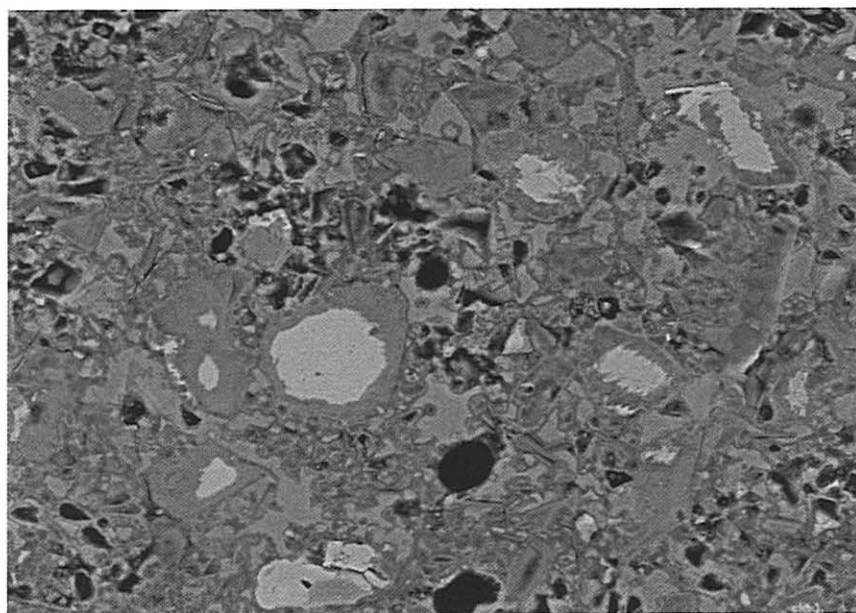
*Echantillon de pâte de ciment A de rapport E/C = 0,3 (avec NaOH 1 N)
et âgé de 7 jours à T = 90°C.*



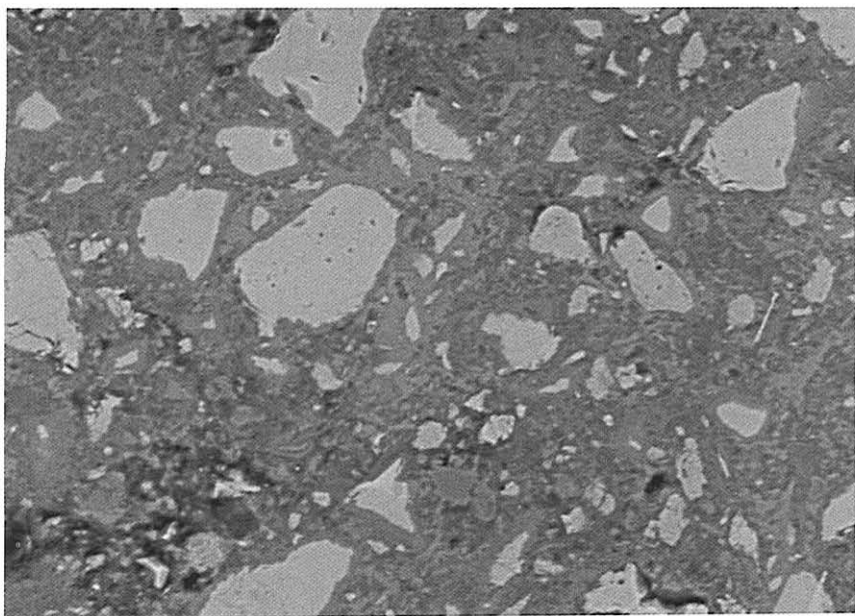
Echantillon de pâte de ciment A de rapport E/C = 0,5 et âgé de 7 jours à T = 20°C.



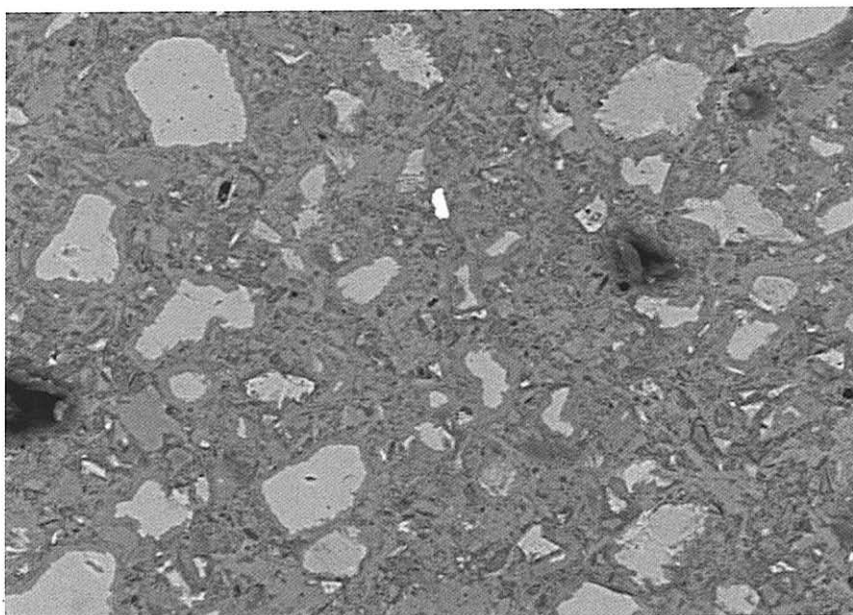
Echantillon de pâte de ciment A de rapport E/C = 0,5 et âgé de 7 jours à T = 60°C.



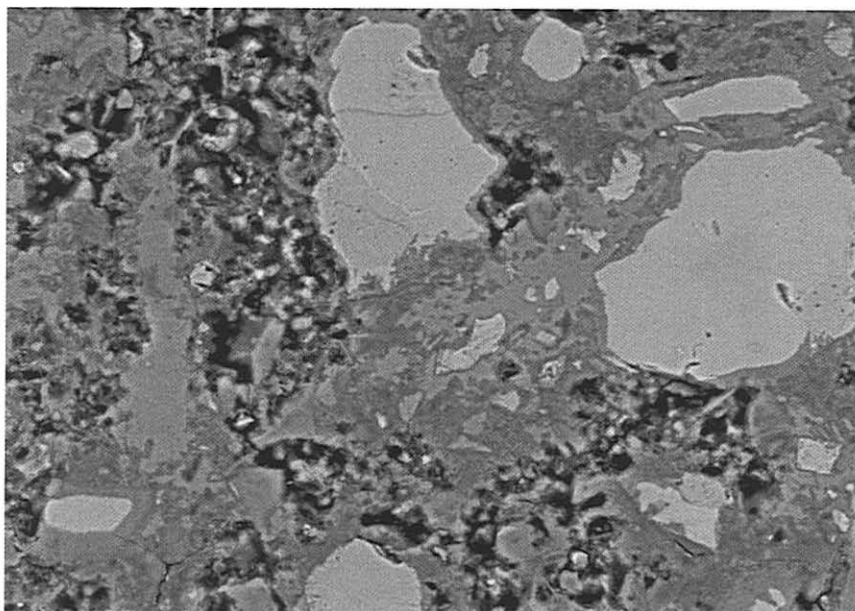
Echantillon de pâte de ciment A de rapport E/C = 0,5 et âgé de 7 jours à T = 90°C.



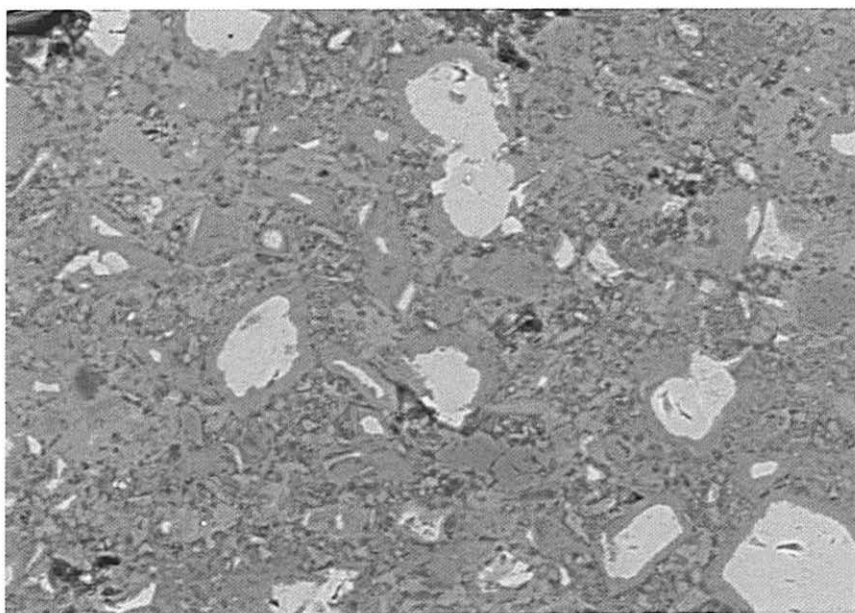
Echantillon de pâte de ciment B de rapport $E/C = 0,3$ et âgé de 7 jours à $T = 20^{\circ}\text{C}$.



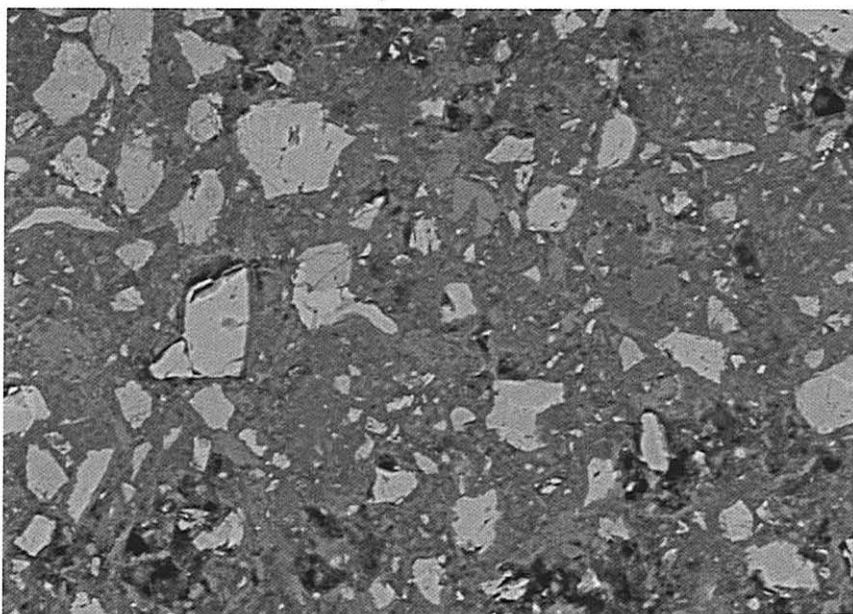
Echantillon de pâte de ciment B de rapport $E/C = 0,3$ et âgé de 7 jours à $T = 60^{\circ}\text{C}$.



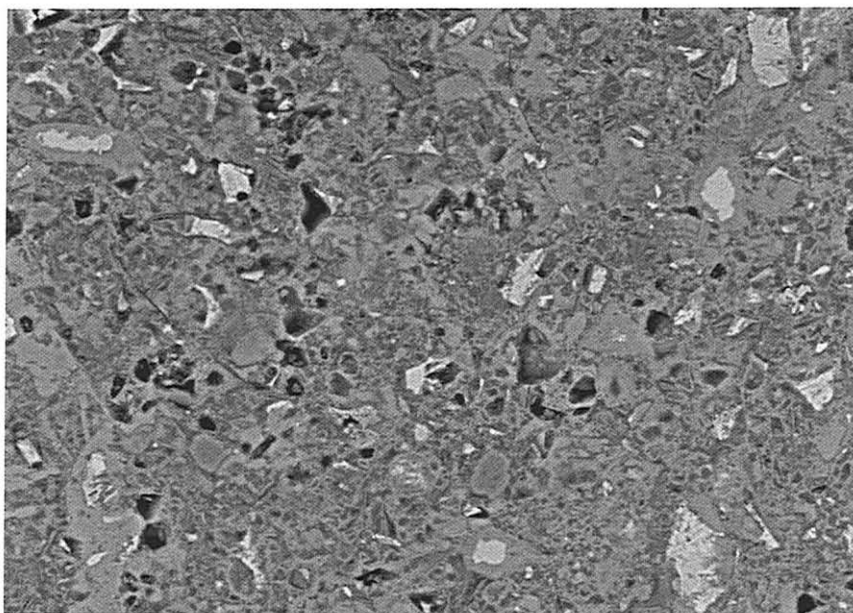
Echantillon de pâte de ciment B de rapport E/C = 0,3 et âgé de 7 jours à T = 90°C.



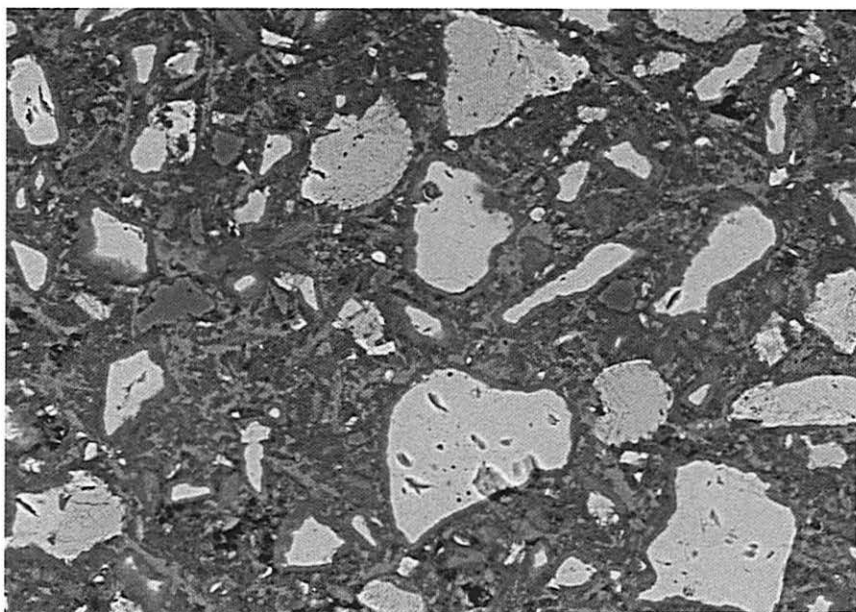
*Echantillon de pâte de ciment B de rapport E/C = 0,3 (avec NaOH 1N)
et âgé de 7 jours à T = 20°C.*



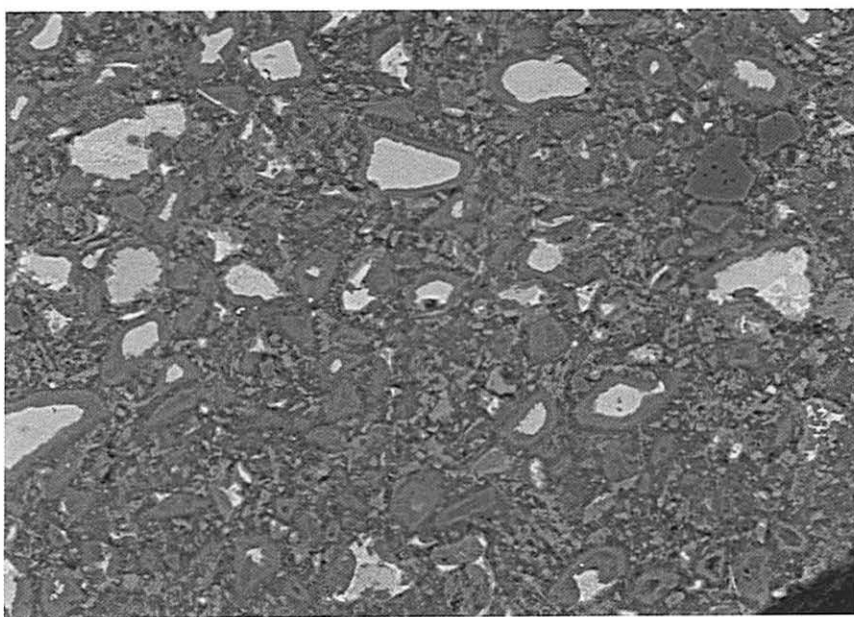
*Echantillon de pâte de ciment B de rapport E/C = 0,3 (avec NaOH 1N)
et âgé de 7 jours à T = 60°C.*



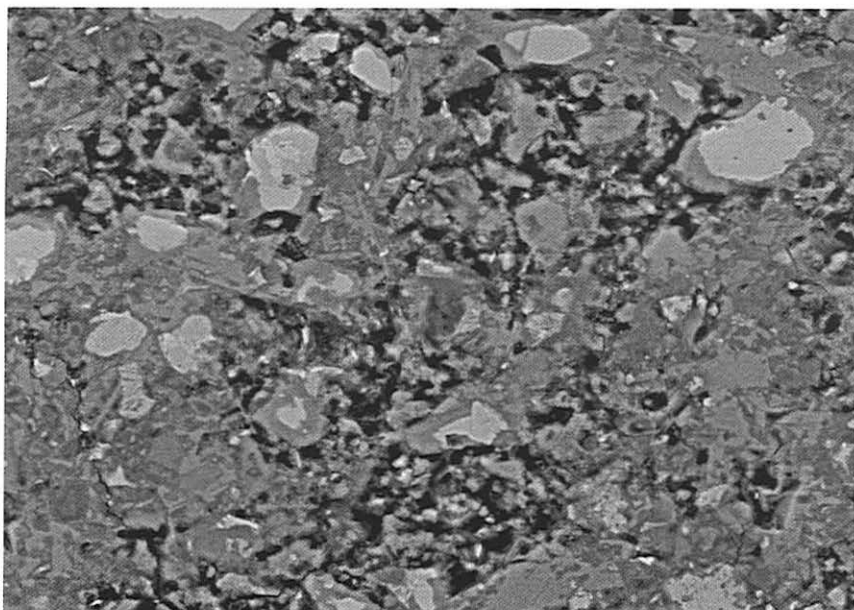
*Echantillon de pâte de ciment B de rapport E/C = 0,3 (avec NaOH 1N)
et âgé de 7 jours à T = 90°C.*



Echantillon de pâte de ciment B de rapport $E/C = 0,5$ et âgé de 7 jours à $T = 20^{\circ}\text{C}$.



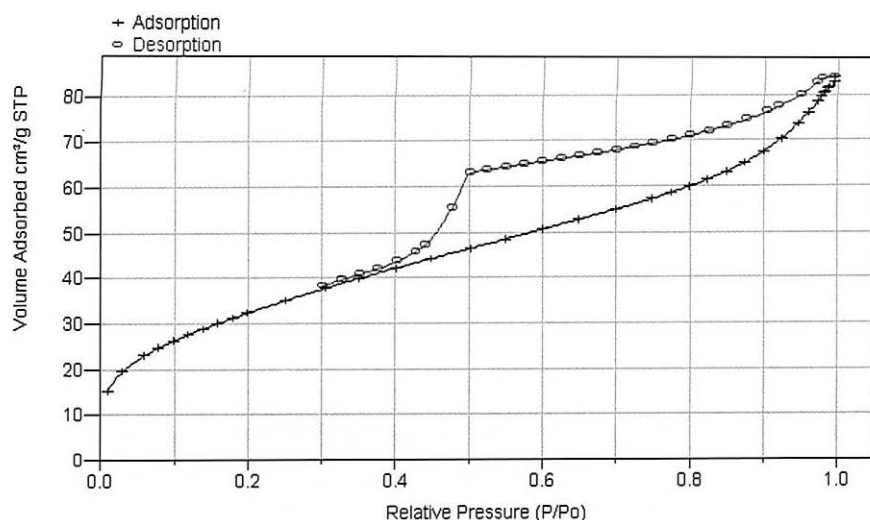
Echantillon de pâte de ciment B de rapport $E/C = 0,5$ et âgé de 7 jours à $T = 60^{\circ}\text{C}$.



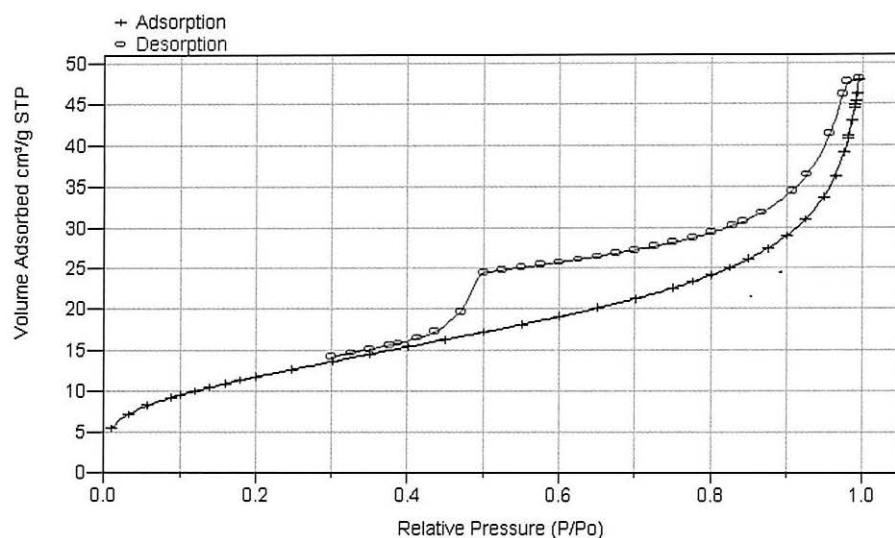
Echantillon de pâte de ciment B de rapport $E/C = 0,5$ et âgé de 7 jours à $T = 90^{\circ}\text{C}$.

***ANNEXE 3 : Influence de la température sur la
microstructure des silicates de calcium hydratés***

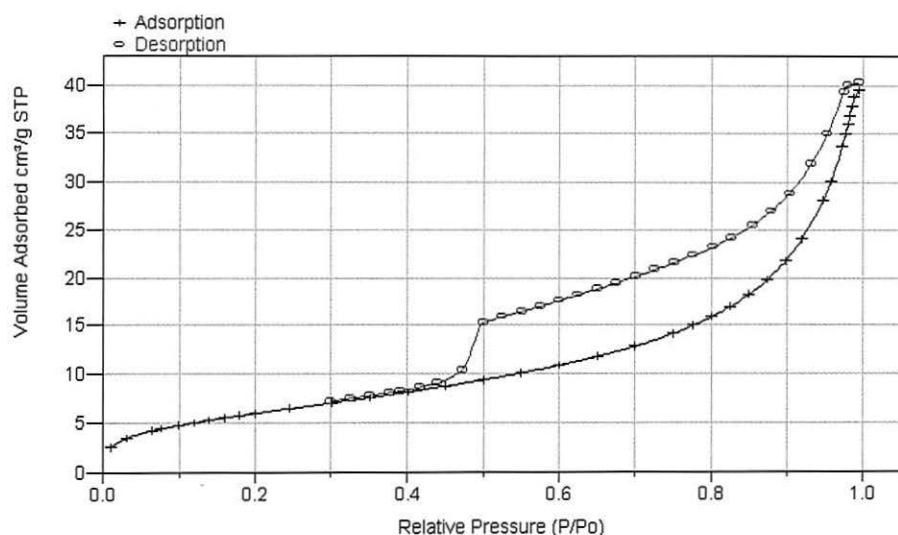
1. Isothermes d'adsorption et de désorption d'azote



Isothermes expérimentales d'adsorption et de désorption d'azote, à $T = 77$ K, sur la pâte de rapport eau/ C_3S de 0,5, mûrie à 20°C et âgée de 28 jours.

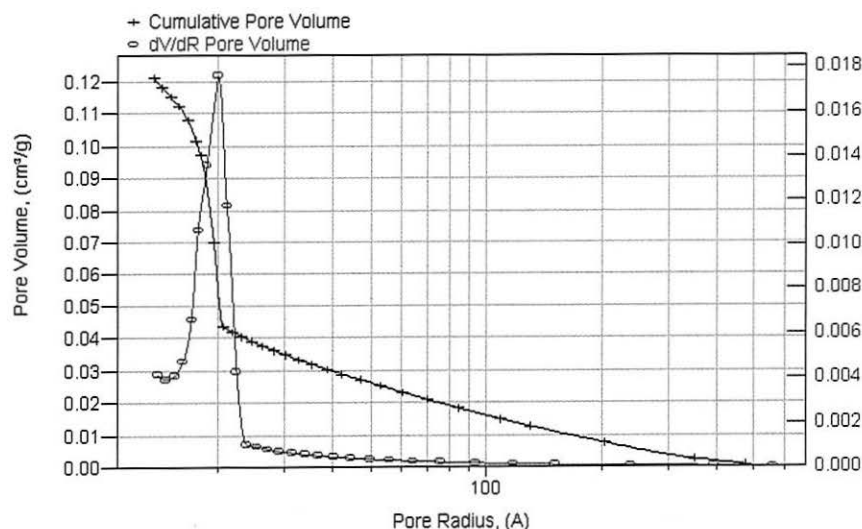


Isothermes expérimentales d'adsorption et de désorption d'azote, à $T = 77$ K, sur la pâte de rapport eau/ C_3S de 0,5, mûrie à 60°C et âgée de 28 jours.

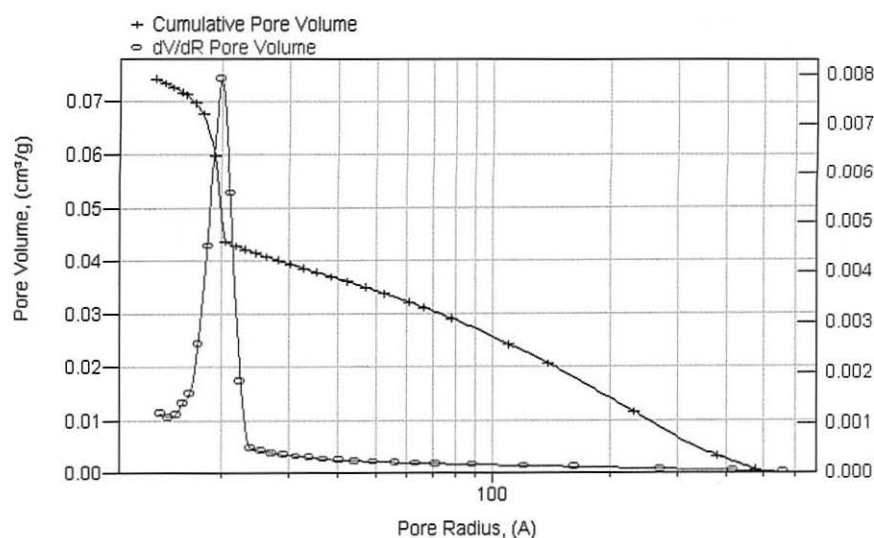


Isothermes expérimentales d'adsorption et de désorption d'azote, à $T = 77\text{ K}$, sur la pâte de rapport eau/ C_3S de 0,5, mûrie à 90°C et âgée de 28 jours.

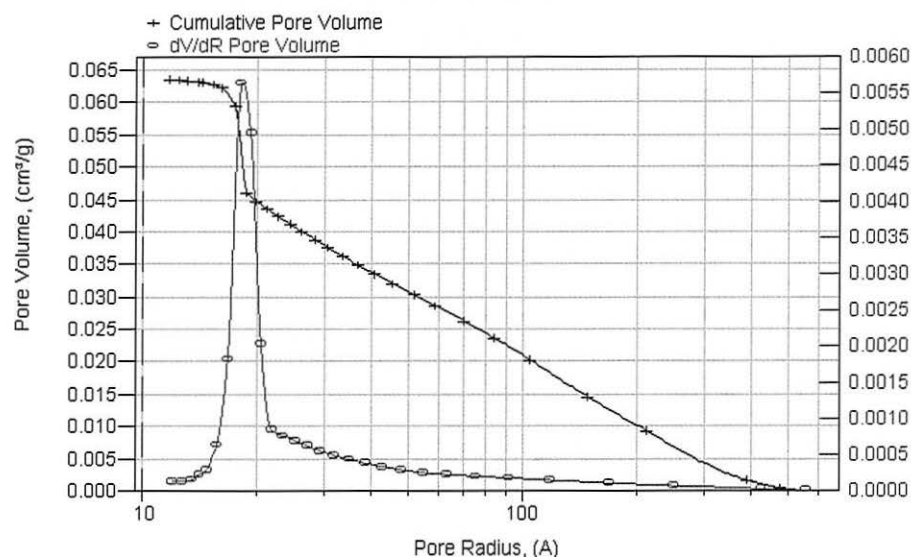
2. Distribution poreuse des pâtes de C_3S durcies



Distribution des tailles de pores pour une pâte de C_3S , eau/ C_3S = 0,5, $T = 20^\circ\text{C}$, 100 % d'humidité relative et 28 jours d'hydratation.



*Distribution des tailles de pores pour une pâte de C₃S,
eau/C₃S = 0,5, T = 60°C, 100 % d'humidité relative et 28 jours d'hydratation.*



*Distribution des tailles de pores pour une pâte de C₃S,
eau/C₃S = 0,5, T = 90°C, 100 % d'humidité relative et 28 jours d'hydratation.*

3. Surface spécifique BET

Influence de la température sur la surface spécifique de pâtes de C₃S durcies et âgées de 28 jours (résultats exprimés en m²/g).

Température (°C)	Eau/C ₃ S = 0,4	Eau/C ₃ S = 0,5
20	93,7	119
60	38,4	43,4
90	20,7	22,7

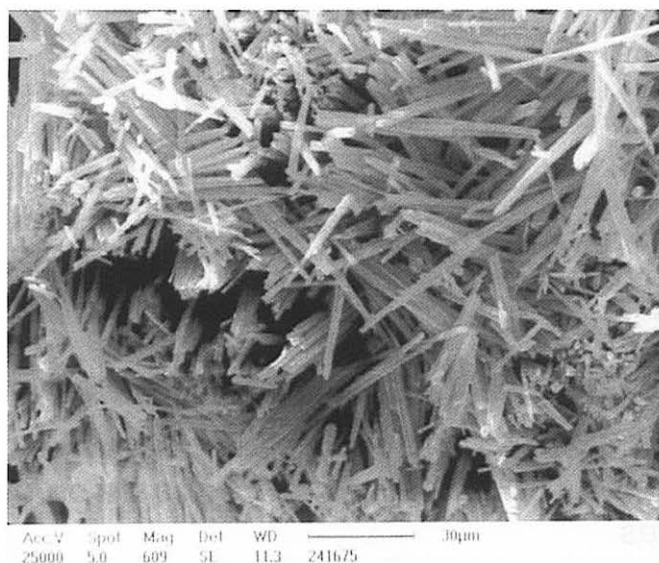
4. Rayon moyen des pores

Influence de la température sur le rayon moyen des pores de pâtes de C₃S durcies et âgées de 28 jours (résultats exprimés en Å).

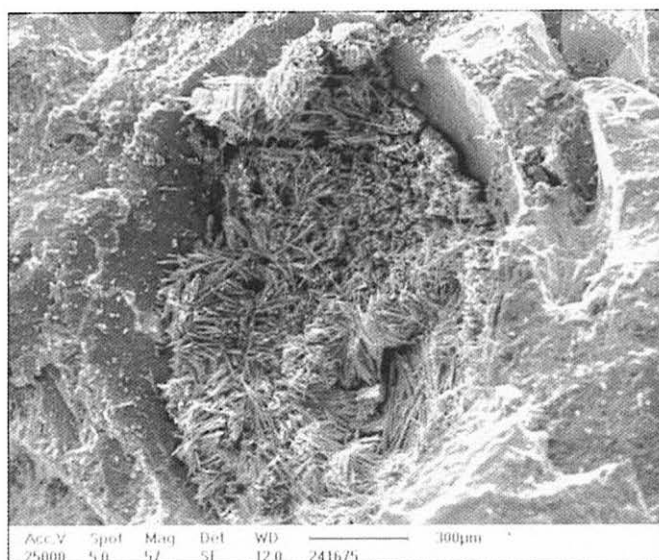
Température (°C)	Eau/C ₃ S = 0,4	Eau/C ₃ S = 0,5
20	20,6	23,8
60	33,4	33,5
90	38,8	35,2

***ANNEXE 4 : Observations par Microscopie
Electronique à Balayage des bétons de ponts
dégradés***

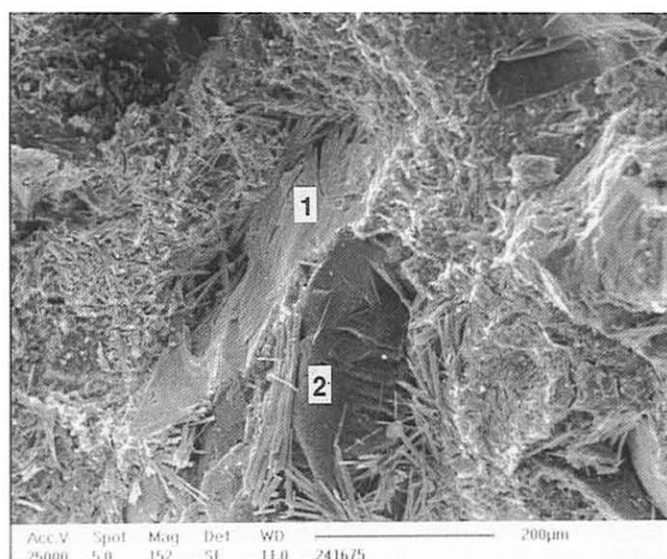
1 – Béton du pont A



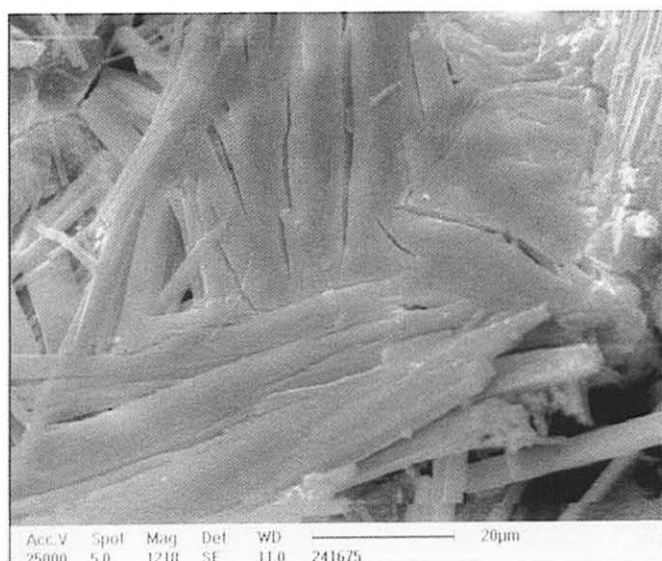
Ettringite libre dans la pâte de ciment, grossissement = 600



Empreinte de granulat déchaussé tapissée de paquets d'aiguilles d'ettringite, grossissement = 60

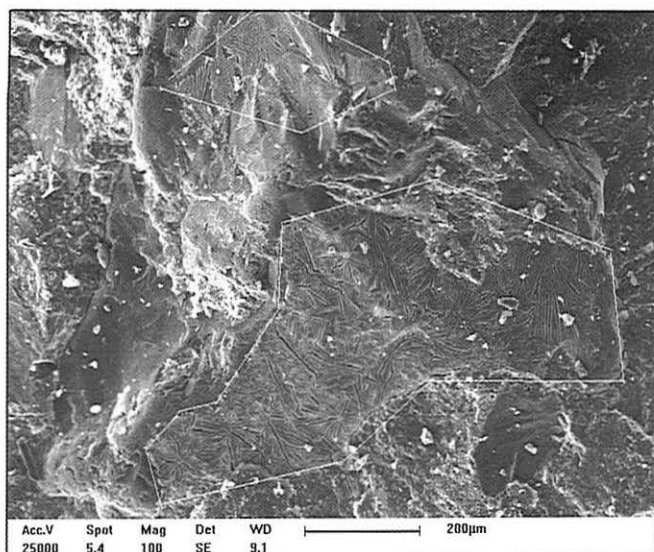


Ettringite comprimée (1) à la surface d'un granulat siliceux (2), grossissement = 150

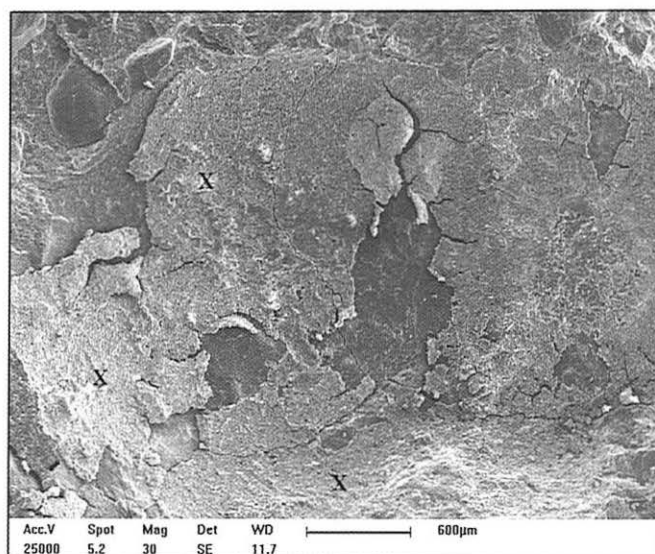


Détail de l'ettringite comprimée. Les aiguilles sont soudées entre elles et forment une couche mince, grossissement = 1200

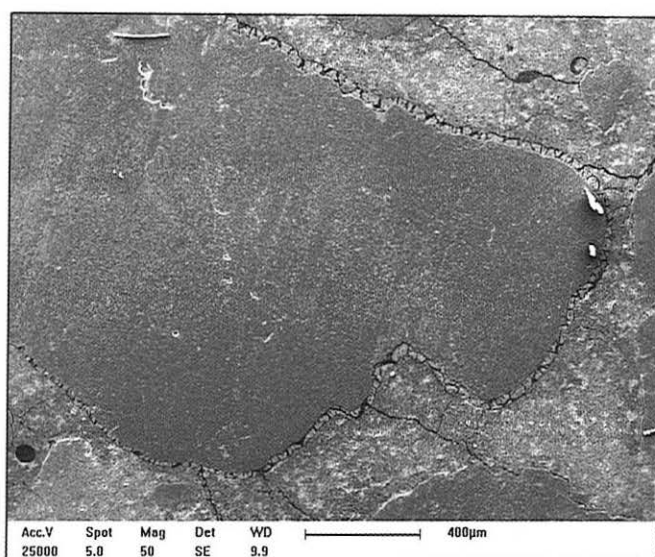
2. Béton du pont B



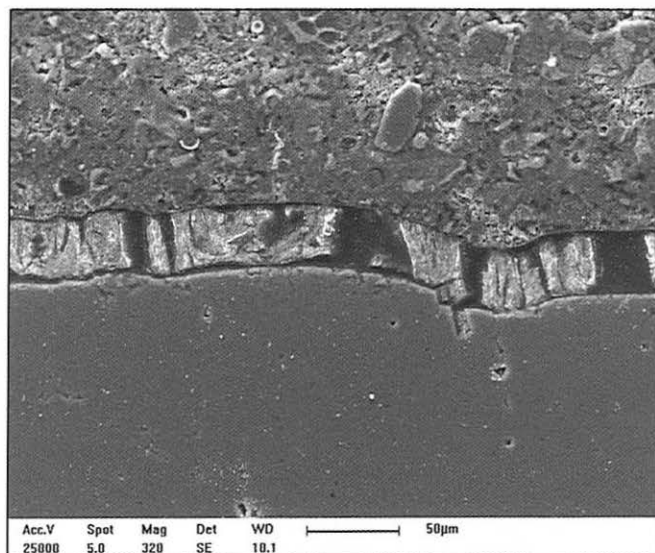
Placage d'ettringite (encadré) à la surface d'un grain siliceux, grossissement = 100



Ettringite formant des encroûtements (X) dans une empreinte de granulat, grossissement = 30

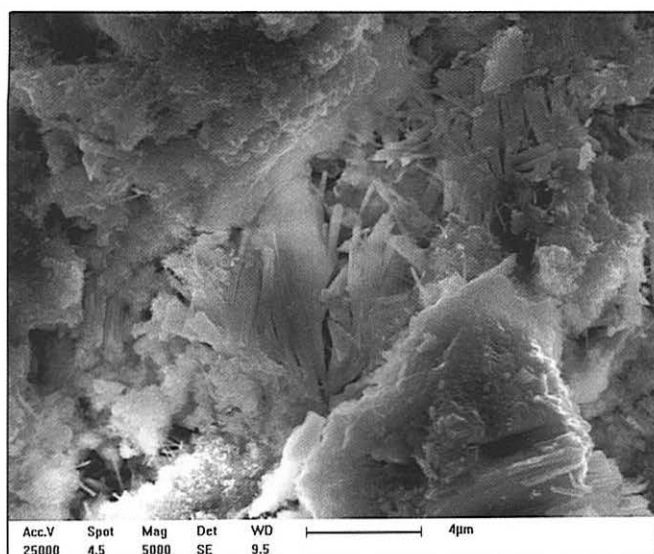


Granulat recouvert d'ettringite comprimée (surface polie), grossissement = 50

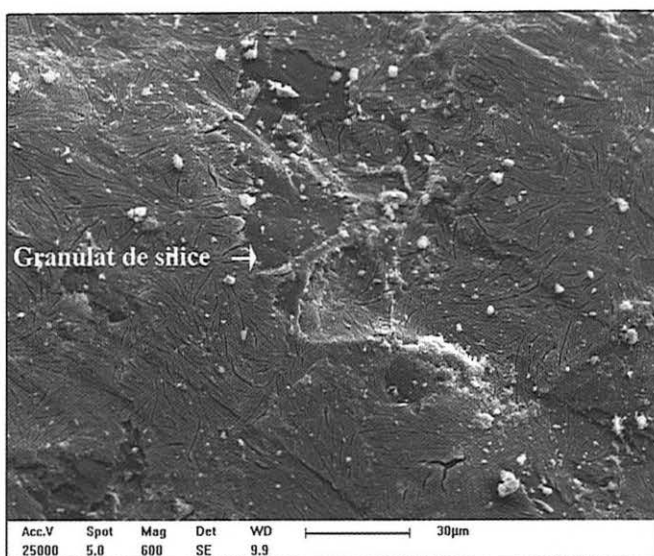


Détail de l'ettringite comprimée à l'interface pâte de ciment/granulat (surface polie), grossissement = 320

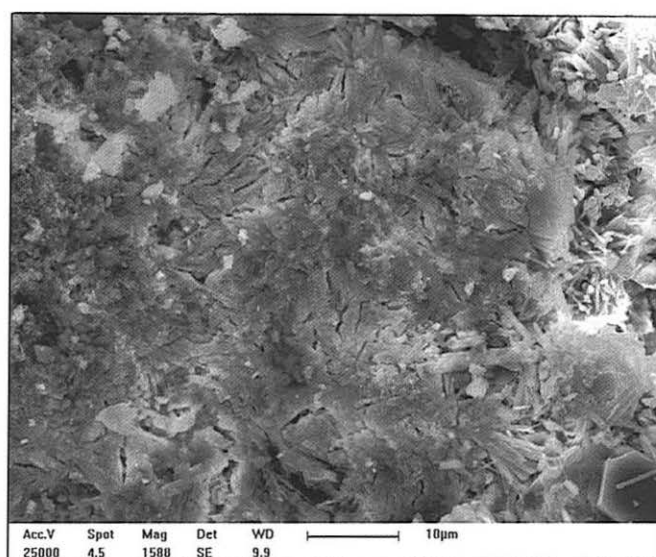
3. Béton du pont C



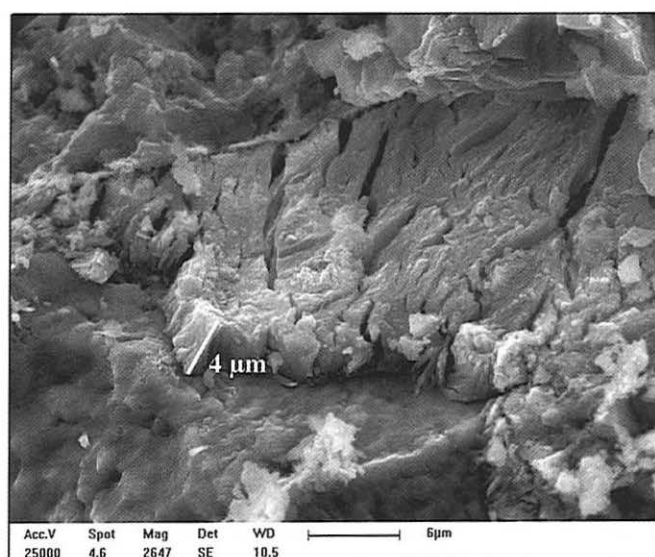
Formation d'ettringite comprimée dans la pâte de ciment, grossissement = 5000



Placage d'ettringite comprimée sur un grain de silice de grande taille (4 mm), grossissement = 600

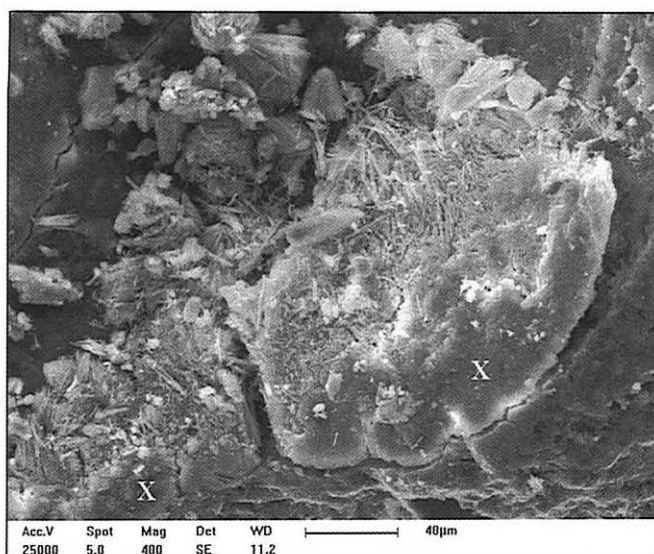


*Ettringite comprimée localisée à l'interface pâte de ciment/granulat,
grossissement = 1600*

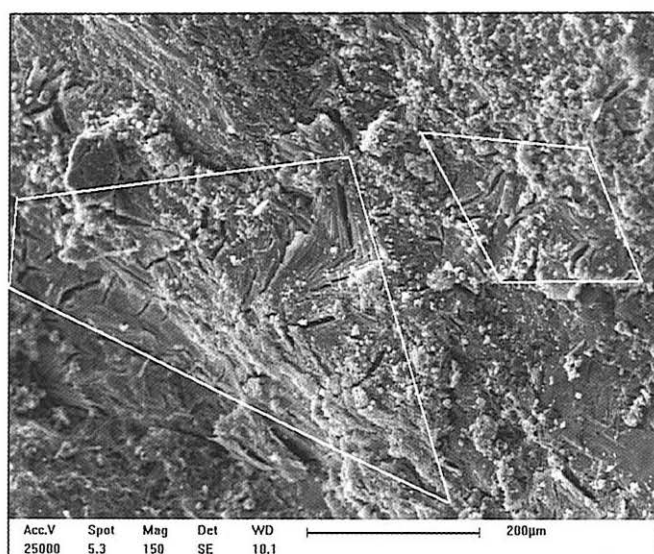


Mesure de l'épaisseur de la couche d'ettringite comprimée, grossissement = 2700

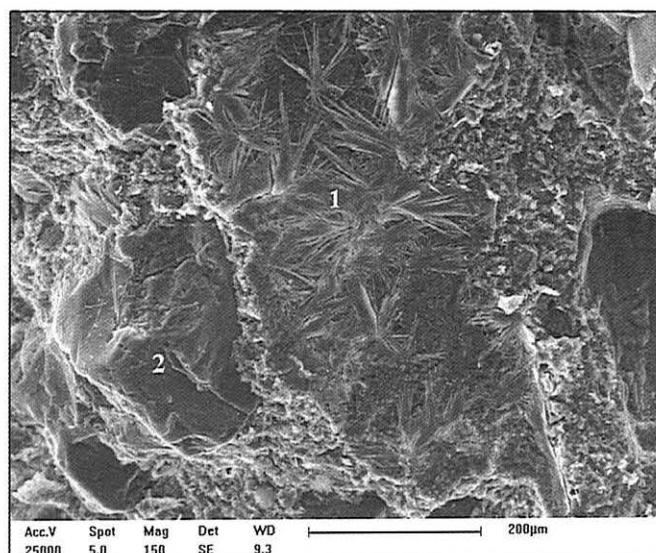
4. Béton du pont D



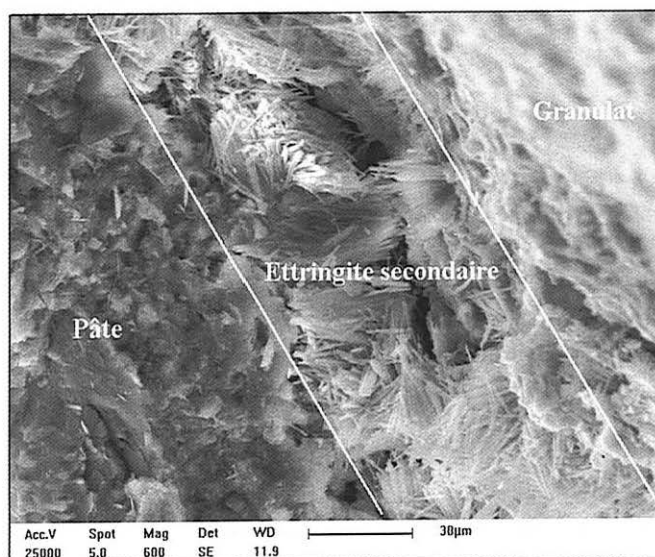
Ettringite massive (X) dans une vacuole, grossissement = 400



Ettringite comprimée dans la pâte de ciment (encadrée), grossissement = 150

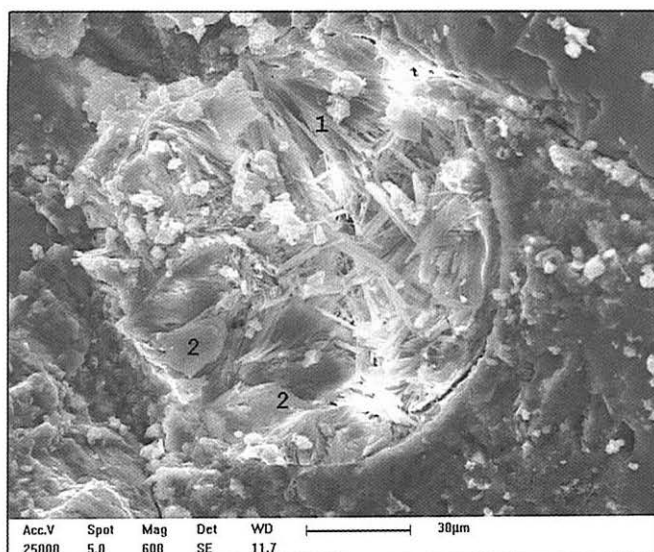


Ettringite comprimée (1) à proximité d'un grain siliceux (2), grossissement = 150

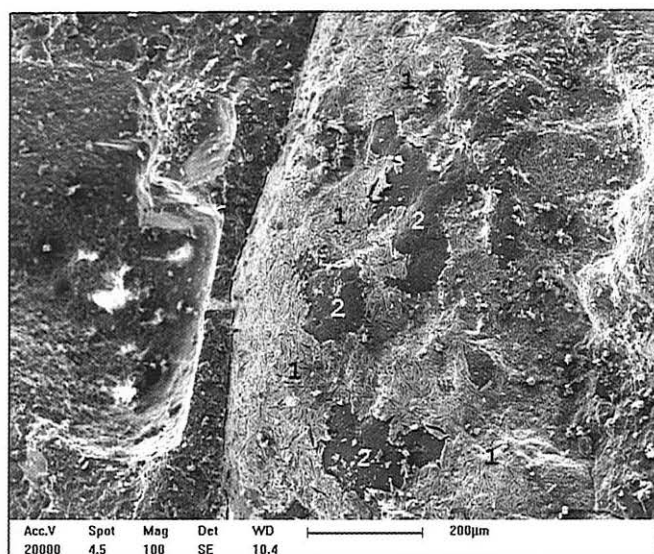


Formation d'aiguilles d'ettringite à l'interface pâte de ciment/granulat, grossissement = 600

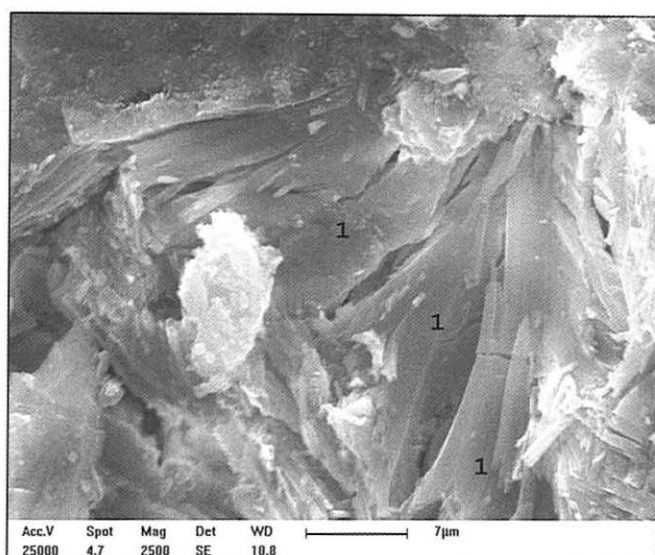
5. Béton du pont E



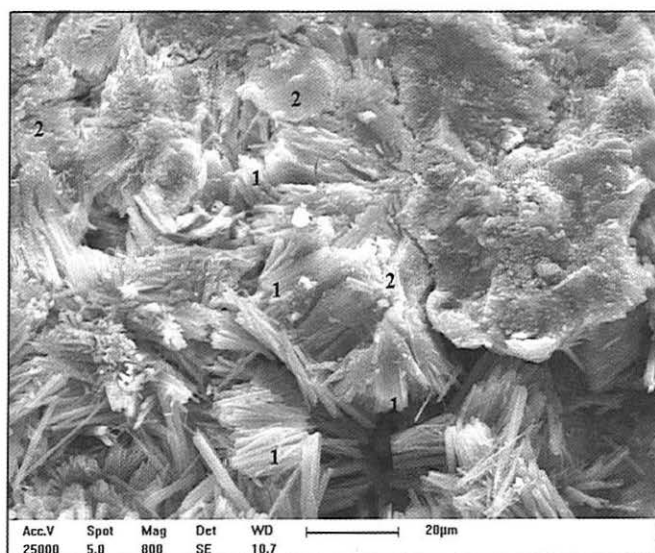
Pore rempli d'ettringite en aiguille (1) et massive (2), grossissement = 600



Ettringite comprimée (1) à la surface d'un grain siliceux (2), grossissement = 100



Formation d'ettringite (1) dans la pâte de ciment, grossissement = 2500



Ettringite regroupée en paquets d'aiguilles (1) et en faciès massif (2), grossissement = 800



Loïc Divet

Les réactions sulfatiques internes au béton : contribution à l'étude des mécanismes de la formation différée de l'ettringite

Certaines structures en béton présentent une fissuration dont l'origine est parfois attribuée à un gonflement provoqué par la formation différée de l'ettringite. L'étude de matériaux en service montre que cette maladie ne concerne pas uniquement les bétons traités thermiquement, mais peut aussi se rencontrer dans les ouvrages en béton de grande masse. Pour ces derniers, le cycle thermique apparaît plus intense compte tenu de la durée de maintien à haute température. Plusieurs paramètres apparaissent indispensables à la réaction : dosage en ciment élevé, bétonnage en période estivale, nature du ciment (alcalins, SO_3 et C_3A), conditions d'humidité élevée, nature minéralogique des granulats.

Deux mécanismes réactionnels peuvent être à l'origine de cette réaction. Le travail expérimental a consisté à les étudier séparément in vitro. Nous montrons que les ions SO_4^{2-} peuvent se fixer par adsorption physique à la surface des C-S-H. Ce phénomène est susceptible d'empêcher partiellement la formation initiale d'ettringite et est favorisé par une élévation de la température et/ou de la basicité du milieu. A travers une expérimentation sur des phases synthétisées, nous mettons également en évidence une libération importante d'ions SO_4^{2-} provenant des sulfoaluminates de calcium hydratés gouvernée par la température et la concentration en ions OH^- . Par contre, les ions $\text{Al}(\text{OH})_4$ apparaissent plus difficilement libérables. Ces deux mécanismes génèrent donc des sulfates qui se trouvent, soit en solution dans la phase aqueuse du béton, soit physiquement adsorbés aux C-S-H et qui peuvent, à terme, lorsque certaines conditions chimiques sont atteintes, participer à la formation d'ettringite délétère pour le béton.

Des modifications importantes dans la microstructure des C-S-H formés à 60 et 90°C ont également été mises en évidence. Il apparaît que les amas de C-S-H présentent une porosité plus grossière qui facilitera le transfert local des ions sulfate vers des sites réactionnels.