

# Thèse de Doctorat

Yasser AMINE

*Mémoire présenté en vue de l'obtention du  
grade de Docteur de l'Université de Nantes  
sous le sceau de l'Université Bretagne Loire*

**École doctorale :** *Sciences pour l'Ingénieur, Géosciences, Architecture*

**Discipline :** *Génie civil*

**Spécialité :** *Sciences pour l'Ingénieur*

**Unité de recherche :** *Institut de recherche en Génie Civil et Mécanique (GeM-UMR CNRS 6183)*

**Soutenu le :** *08/12/2016*

**Thèse N° :**

## Etude expérimentale de la Réaction Sulfatique Interne dans les bétons : Mise en évidence des effets d'additions minérales et de l'endommagement mécanique

### JURY

Rapporteurs : **Abdelkarim AIT-MOKHTAR,**  
**Siham KAMALI BERNARD,**

Professeur des Universités, Université de La Rochelle  
Maître de Conférences HDR, INSA de Rennes

Examineurs : **Farid BENBOUDJEMA,**  
**Alexandre PAVOINE,**  
**Ouali AMIRI,**  
**Nordine LEKLOU,**

Professeur des Universités, ENS de Cachan  
Directeur de Recherche, CEREMA Ile de France  
Professeur des Universités, Université de Nantes  
Maître de Conférences, Université de Nantes

Directeur de Thèse : **Ouali AMIRI,**

Professeur des Universités, Université de Nantes

Co-directeur de Thèse : **Nordine LEKLOU,**

Maître de Conférences, Université de Nantes



# Remerciements

---

Mon travail de thèse a été mené au sein de l'Equipe Interaction Eau-Géomatériaux de l'Institut de Recherche en Génie Civil et Mécanique (GeM UMR CNRS 6183) sur le site de l'IUT de Saint Nazaire.

A ce titre, je tiens à adresser mes plus sincères remerciements à Monsieur Farid Benboudjema qui m'a fait l'honneur de présider le jury de ma soutenance de thèse. Son expérience et ses remarques m'ont permis d'enrichir et d'améliorer mon travail.

Je souhaite exprimer toute ma gratitude à Madame Siham Kamali Bernard et à Monsieur Abdelkarim Aït-Mokhtar, qui ont accepté de rapporter sur mon travail de thèse et dont les remarques constructives ont contribué à l'amélioration de mon manuscrit. Mes remerciements vont également à Monsieur Alexandre Pavoine, qui a accepté d'être membre de jury de ma soutenance.

Mes remerciements vont ensuite à Monsieur Ouali Amiri, mon directeur de thèse, pour m'avoir accueilli au sein de son équipe et m'avoir fait partager son expérience et ses compétences.

Mes remerciements vont également à Monsieur Nordine Lekou pour son encadrement, le partage de ses connaissances et de ses savoirs faire et les précieux conseils.

Je tiens également à remercier les membres de l'équipe IEG du Laboratoire GeM pour leurs accueil chaleureux, les conditions de travail qui m'ont été offertes, leurs gentillesse et leurs bonnes humeurs. Il a été vraiment très agréable de travailler avec eux.

Je souhaite exprimer ma profonde reconnaissance à Monsieur Roger Coué avec qui j'ai eu un grand plaisir à travailler. Je tiens à le remercier pour ses conseils, pour sa grande disponibilité et pour son aide indispensable dans la réalisation d'une thèse expérimentale.

Mes remerciements vont également à tous mes collègues avec qui j'ai passé trois années très enrichissante et qui ont grandement contribué à l'ambiance chaleureuse au sein du laboratoire.

Enfin, je remercie particulièrement toute ma famille qui m'ont toujours encouragé et soutenu.

---



# Résumé

Comparativement à d'autres mécanismes de dégradation tels la carbonatation ou la diffusion d'ions chlorures, le gonflement par réaction sulfatique interne (RSI) reste encore un mécanisme très peu étudié. Le champ d'investigation reste donc très large et de nombreux verrous scientifiques restent encore ouverts notamment dans les bétons formulés avec additions minérales telles que les cendres volantes, le métakaolin et la pouzzolane.

L'objectif de ce travail de thèse est d'apporter de nouveaux éléments pour la compréhension des effets des additions sur la RSI en mélange binaire et ternaire. Tout d'abord, en mélange binaire, il a été montré que l'ettringite est plus présente dans les mortiers que dans les bétons. Pour les mélanges ternaires, nous avons montré que la présence de filler calcaire permet de se combiner à l'aluminate de calcium ce qui favorise la formation du (hémi/mono) carbonate. Le filler réduit ainsi la formation de monosulfoaluminate, ce qui va stabiliser la formation d'ettringite et ainsi diminuer à plus long terme la DEF (Delayed ettringite formation). Quant à l'influence du type d'addition sur la RSI, la présence de sulfate dans l'addition est un facteur déterminant vis-à-vis de cette pathologie notamment dans le cas des pouzzolanes et metakaolins contrairement aux cendres volantes.

Cette étude a permis également de montrer que la quantité d'ettringite différée a tendance à augmenter avec l'augmentation des sollicitations mécaniques en compression par contre la période de déclenchement de RSI reste peu sensible à l'endommagement mécanique.

**Mots clés :** Formation d'Ettringite différée (DEF) ; Addition minérale ; Ternaire ; Béton ; Mortier ; Expansion ; Endommagement mécanique.

# Abstract

Compared to other degradation mechanisms such as carbonation or chloride ion diffusion, swelling by internal sulfate attack (ISA) is still a little-studied mechanism. The field of investigation and remains very large and many scientific obstacles are waiting answers especially in concretes with mineral admixtures such as fly ash, metakaolin and natural pozzolan.

The objective of this thesis is to bring new elements to understand the effects of the mineral admixtures on the ISA in binary and ternary mixtures. First, in binary mixtures it was shown that ettringite is more present in mortars than in concrete. For the ternary mixtures, we have shown that the presence of limestone filler makes it possible for it to be combined with the calcium aluminates which favors the formation of (hemi / mono) carbonates. The filler reduces monosulfoaluminate formation, which will stabilize the ettringite and thus reduce longer-term delayed ettringite formation (DEF). As for the influence of the type of addition to the ISR, the presence of sulfate in addition is a dominant factor in this pathology particularly in the case of natural pozzolan and metakaolin contrary to the fly ash.

This study also showed that the amount of deferred ettringite tends to increase with increasing compressive mechanical stress while the ISA trigger period remains insensitive to mechanical damage.

**Keywords:** Delayed Ettringite Formation (DEF); Mineral admixture; Ternary; Concrete; Mortar; Expansion; Mechanical damage.

## *Table de matières*

<b>INTRODUCTION GENERALE .....</b>	<b>3</b>
<b>CHAPITRE 1 : ANALYSE BIBLIOGRAPHIQUE SUR LA REACTION SULFATIQUE INTERNE DES BETONS .....</b>	<b>9</b>
<b>1.1 DEFINITION DE L'ETTRINGITE ET SES DIFFERENTES CATEGORIES .....</b>	<b>9</b>
<b>1.2 EFFETS GENERAUX DE LA TEMPERATURE SUR LA STABILITE D'ETTRINGITE.....</b>	<b>10</b>
<b>1.3 MANIFESTATION DE LA FORMATION D'ETTRINGITE DIFFEREE .....</b>	<b>11</b>
1.3.1 Manifestations microscopiques :.....	12
1.3.2 Manifestations mésoscopiques :.....	13
1.3.3 Effets macroscopiques :.....	15
<b>1.4 MECANISME D'EXPANSION DE LA DEF .....</b>	<b>15</b>
1.4.1 La théorie de la pression osmotique et/ou d'absorption d'eau par l'ettringite colloïdale .....	15
1.4.2 L'expansion par la croissance des cristaux d'ettringite au sein des C-S-H.....	16
1.4.3 Expansion par pression cristalline de l'ettringite .....	16
1.4.4 Combinaison des mécanismes.....	18
<b>1.5 FACTEURS DETERMINANTS DE LA DEF .....</b>	<b>20</b>
1.5.1 L'effet de la température et de la cure thermique .....	20
1.5.2 Les conditions de conservation.....	21
1.5.3 L'effet de la composition du liant.....	23
1.5.3.1 Teneur en sulfates et aluminates .....	23
1.5.3.2 Teneur en alcalins.....	24
1.5.3.3 Le rapport E/C .....	25
1.5.3.4 Les granulats.....	26
1.5.3.5 Finesse du ciment.....	26
<b>1.6 L'EFFET DES ADDITIONS MINERALES SUR LA DEF .....</b>	<b>27</b>
1.6.1 Classification des additions minérales :.....	27
1.6.2 Études sur l'effet des additions minérales sur la DEF.....	31
<b>1.7 L'EFFET DES CHARGEMENTS MECANIQUES SUR LA DEF .....</b>	<b>33</b>
1.7.1 L'intérêt d'étudier la structure poreuse/micro fissuration de matériaux.....	33
1.7.2 Études sur la préexistence de micro fissures sur la DEF .....	33
1.7.3 Étude sur d'autres types de dégradations.....	34
<b>1.8 CONCLUSIONS BIBLIOGRAPHIQUES.....</b>	<b>37</b>

<b>CHAPITRE 2 : MATERIAUX ET PROGRAMME EXPERIMENTAL.....</b>	<b>41</b>
<b>2.1. MATERIAUX .....</b>	<b>41</b>
2.1.1 <i>Ciments</i> .....	41
2.1.2 <i>Granulats</i> .....	42
2.1.3 <i>Additions minérales</i> .....	43
2.1.3.1 Pouzzolanes naturelles.....	43
2.1.3.2 Métakaolins.....	48
2.1.3.3 Cendres volantes.....	51
2.1.3.4 Le filler calcaire.....	55
<b>2.2 COMPOSITIONS DES MELANGES ETUDIES.....</b>	<b>56</b>
2.2.1 <i>Eprouvettes de mortier</i> .....	56
2.2.2 <i>Eprouvettes de béton</i> .....	59
<b>2.3 PREPARATION DES EPROUVETTES DE MORTIER ET BETON .....</b>	<b>62</b>
2.3.1 <i>Fabrication</i> .....	62
2.3.1.1 Eprouvettes de mortier.....	62
2.3.1.2 Eprouvettes de béton.....	62
2.3.2 <i>Traitement thermique utilisé</i> :.....	62
2.3.3 <i>Conservation des éprouvettes de mortiers et de bétons</i> .....	64
<b>2.4 PROCEDURE EXPERIMENTALE .....</b>	<b>65</b>
2.4.1 <i>Caractérisation macroscopique</i> .....	65
2.4.1.1 Suivi de masse.....	65
2.4.1.2 Suivi de l'expansion.....	66
2.4.1.3 Suivi du module de déformation dynamique Edyn :.....	66
2.4.1.4 Résistances mécaniques.....	68
2.4.1.4.1 Mesure de la résistance en traction par la flexion 3 points (indirect) :.....	68
2.4.1.4.2 Mesure de la résistance en compression :.....	68
2.4.2 <i>Indicateurs de durabilité</i> .....	70
2.4.2.1 Porosité accessible à l'eau.....	70
2.4.2.2 Porosimétrie au mercure (MIP).....	70
2.4.2.3 Perméabilité au gaz.....	72
2.4.3 <i>Essai de caractérisation microscopique</i> .....	73
2.4.3.1 Observation au microscope électrique à balayage.....	73
2.4.3.2 Analyse thermogravimétrique ATG.....	75
2.4.4 <i>Mesure par le microcalorimétrie isotherme</i> .....	77
<b>2.5 REFERENCEMENT DES EPROUVETTES.....</b>	<b>78</b>
<b>2.6 CONCLUSIONS .....</b>	<b>79</b>

## CHAPITRE 3 : COMPORTEMENT DES BETONS DE REFERENCE VIS-A-VIS DE LA RSI 83

<b>3.1. INTRODUCTION</b> .....	<b>83</b>
<b>3.2. ANALYSE DU COMPORTEMENT DES BETONS VIS-A-VIS DE LA RSI PAR FORMATION D'ETTRINGITE DIFFEREE (DEF)</b> .....	<b>83</b>
3.2.1 <i>Évolution des expansions des bétons de référence (Ba et Bb)</i> .....	83
3.2.2 <i>Variations massiques des bétons de référence (Ba et Bb)</i> .....	86
3.2.3 <i>Couplage expansion-gain de masse</i> .....	87
3.2.4 <i>Évolution des modules dynamiques élastiques (<math>E_{dyn}</math>)</i> .....	88
3.2.5 <i>Évolution des résistances mécaniques (<math>R_c</math>)</i> .....	89
3.2.6 <i>Influence de l'état d'expansion sur la porosité et la distribution de la taille des pores</i> .....	90
3.2.6.1 <i>Évolution de la porosité accessible à l'eau</i> .....	90
3.2.6.2 <i>Distribution de la taille des pores avant et après gonflement</i> .....	91
3.2.7 <i>Perméabilité aux gaz</i> .....	93
3.2.8 <i>Observations au microscope électronique à balayage</i> .....	95
3.2.9 <i>Exploitation des résultats d'analyse thermogravimétrique</i> .....	98
3.2.9.1 <i>Analyses des courbes DTG</i> .....	99
3.2.9.2 <i>Analyses thermogravimétrique (ATG)</i> .....	100
<b>3.3 CONCLUSION</b> .....	<b>102</b>

## CHAPITRE 4 : EFFETS DES ADDITIONS MINERALES BINAIRES ET TERNAIRES SUR LA RSI DANS LES BETONS ET LES MORTIERS..... 105

<b>4.1 INTRODUCTION</b> .....	<b>105</b>
<b>4.2 INFLUENCE DES ADDITIONS MINERALES BINAIRES SUR LA RSI</b> .....	<b>105</b>
4.2.1 <i>Mesure du flux de chaleur d'hydratation des mélanges binaires</i> .....	105
4.2.2 <i>Bilan de l'effet des additions minérales sur l'exothermicité de l'hydratation du ciment</i> .....	108
4.2.3 <i>Comportement des bétons avec la pouzzolane naturelle (<math>B_oPz</math>)</i> .....	108
4.2.3.1 <i>Évolution des expansions des bétons BaPz1 et BaPz2</i> .....	108
4.2.3.2 <i>Évolution des propriétés mécaniques (<math>E_{dyn} - R_c</math>) et de la porosité accessible à l'eau des bétons BaPz1 et BaPz2</i> .....	109
4.2.3.3 <i>Résultats d'analyse thermogravimétrique</i> .....	111
4.2.4 <i>Comportement des bétons avec le métakaolin (<math>B_oMk</math>)</i> .....	112
4.2.4.1 <i>Évolution des expansions des bétons BaMk1 et BaMk2</i> .....	112
4.2.4.2 <i>Évolution des propriétés mécaniques (<math>E_{dyn} - R_c</math>) et de la porosité accessible à l'eau des bétons BaMk1 et BaMk2</i> .....	113
4.2.4.3 <i>Résultats d'analyse thermogravimétrique</i> .....	115
4.2.5 <i>Comportement des bétons avec la cendre volante (<math>B_oCv</math>)</i> .....	116
4.2.5.1 <i>Évolution des expansions des bétons BaCv1 et BaCv2</i> .....	116
4.2.5.2 <i>Évolution des propriétés mécaniques (<math>E_{dyn} - R_c</math>) et de la porosité accessible à l'eau des bétons BaCv1 et BaCv2</i> .....	117
4.2.5.3 <i>Résultats d'analyse thermogravimétrique</i> .....	119

4.2.6	<i>Étude sur les mortiers avec des additions minérales binaires</i> .....	119
<b>4.3</b>	<b>INFLUENCE DES ADDITIONS MINÉRALES TERNAIRES SUR LA RSI</b> .....	<b>122</b>
4.3.	122	
4.3.1	<i>Mesure du flux de la chaleur d'hydratation des mélanges ternaires</i> .....	122
4.3.2	<i>Comportement des bétons avec les additions ternaires</i> .....	123
4.3.2.1	Évolution des expansions.....	123
4.3.2.2	Évolution des propriétés mécaniques ( $E_{dyn}$ - $R_c$ ) et de la porosité accessible à l'eau.....	126
4.3.3	<i>Comportement des mortiers avec les additions ternaires</i> .....	128
<b>4.4</b>	<b>DISCUSSION SUR L'EFFET DES ADDITIONS MINÉRALES</b> .....	<b>129</b>
<b>4.5</b>	<b>CONCLUSIONS</b> .....	<b>132</b>
<b>CHAPITRE 5 : INFLUENCE DE L'ENDOMMAGEMENT MÉCANIQUE SUR LA</b>		
<b>FORMATION D'ETTRINGITE DIFFÉREÉ</b> .....		
		<b>137</b>
<b>5.1</b>	<b>INTRODUCTION</b> .....	<b>137</b>
<b>5.2</b>	<b>MATÉRIAUX ET PROCÉDURES EXPÉRIMENTALES</b> .....	<b>137</b>
5.2.1	<i>Confection du béton (Fabrication, traitement thermique et conservation)</i> .....	137
5.2.2	<i>Chargement mécanique</i> .....	137
5.2.3	<i>Observations macro et microscopiques</i> .....	139
5.2.4	<i>Suivi des éprouvettes</i> .....	141
<b>5.3</b>	<b>RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX</b> .....	<b>141</b>
5.3.1	<i>Évolution des expansions</i> .....	141
5.3.2	<i>Évolution des propriétés mécaniques (<math>E_{dyn}</math> - <math>R_c</math>) et de la porosité accessible à l'eau des bétons de références (<math>B_a</math> 0%) et soumis à des sollicitations mécaniques (<math>B_a</math> 40%, 60% et 80%)</i> .....	143
5.3.3	<i>Étude de l'interaction gonflement-perméabilité</i> .....	145
5.3.3.1	Influence de l'expansion sur la perméabilité.....	145
5.3.3.2	Effet de Klinkenberg sous expansion.....	147
5.3.4	<i>Porosité par intrusion de mercure</i> .....	148
5.3.5	<i>Observations Macro et Microscopiques des éprouvettes</i> .....	151
<b>5.4</b>	<b>CONCLUSIONS</b> .....	<b>154</b>
<b>CONCLUSIONS GÉNÉRALES</b> .....		<b>157</b>
<b>PERSPECTIVES</b> .....		<b>161</b>
<b>RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES</b> .....		<b>165</b>

## Liste de figures

### Chapitre 1

Figure 1-1 Courbes de la décomposition et de la reformation de l'ettringite .....	11
Figure 1-2 Manifestations de la RSI : réseau de fissures .....	12
Figure 1-3 Effet de l'expansion à 700 jours sur la résistance en compression d'un béton affecté par la RSI.....	14
Figure 1-4 Formation de l'ettringite différée dans un pore.....	17
Figure 1-5 Schéma général du mécanisme de la dégradation proposé par Brunetaud.....	18
Figure 1-6 Expansion d'un mortier chauffé pendant 12 heures à 90°C et 80°C.....	21
Figure 1-7 Effet des conditions de conservation sur des échantillons de mortier conservés dans de l'eau déminéralisée à 20°C, renouvelée (ARE) ou non renouvelée (SRE) (rapport E/C= 0,50 avec un traitement thermique de longue durée LT) par Nguyen .....	22
Figure 1-8 Expansion de barres de mortier formulées avec différents teneurs en sulfates et alcalins, étuvées 12 heures à 90°C puis conservées dans l'eau.....	25
Figure 1-9 Classification des roches volcaniques selon l'UISG. ....	28
Figure 1-10 Diagramme ternaire Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SiO <sub>2</sub> -CaO pour les additions minérales et pour les produit d'hydratations .....	29
Figure 1-11 Diagramme ternaire Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SiO <sub>2</sub> -CaO pour les cendres volantes.....	30
Figure 1-12 Évolution de la perméabilité relative du béton, déterminée sous chargement et après déchargement en fonction de la contrainte relative subie au cours du chargement [Choinska, 2006] .....	35
Figure 1-13 Flux de chlorures en fonction de l'endommagement par [Ben Fraj, 2009].....	36
Figure 1-14 Programme de chargement des éprouvettes utilisé par [Fabien, 2012].....	36

### Chapitre 2

Figure 2-1 : Analyse au microscope électronique à balayage des pouzzolanes : (a) Pouzzolane Pz1 (Ardèche, France) ; (b) Pouzzolane Pz2 (Béni-Saf, Algérie).....	45
Figure 2-2: Spectre de diffraction des rayons X des pouzzolanes .....	46
Figure 2-3: Pouzzolanes naturelles Pz1 : (a) à l'état brut (Roche) et (b) après broyage et tamisage Pz2, (c) à l'état brut (Roche) et (d) après broyage et tamisage.....	47

Figure 2-4: Courbes de distribution granulométrique et des passants cumulés des pouzzolanes (Pz1 et Pz2) .....	48
Figure 2-5: Photo des Métakaolins.....	49
Figure 2-6 : Courbes de distribution granulométrique et des passants cumulés des métakaolins .....	49
Figure 2-7 : Analyse au microscope électronique à balayage des métakaolins .....	51
Figure 2-8 : Spectre de diffraction aux rayons X des Métakaolins .....	51
Figure 2-9 : Poudres de Cendres volantes .....	52
Figure 2-10 : Courbes de distribution granulométrique et des passants cumulés des cendres volantes.....	52
Figure 2- 11 : Analyse au microscope électronique à balayage des cendres volantes .....	54
Figure 2-12 : Spectre de diffraction des rayons X des Cendres volantes.....	54
Figure 2-13 : Poudre de Filler calcaire (Fc) .....	55
Figure 2-14 : Spectre de diffraction de rayon X du filler calcaire (Fc).....	56
Figure 2-15 : Représentation schématique des formulations de mortiers .....	57
Figure 2-16 : Représentation schématique des formulations de béton.....	60
Figure 2-17 : a. Etuve programmable b. Système d'acquisition de la température .....	63
Figure 2-18 : Cycle de température dans l'étuve et dans les échantillons de mortiers ou de bétons au cours du traitement thermique.....	63
Figure 2-19 : Conditions de conservation des éprouvettes en mortiers .....	64
Figure 2-20 : Illustration de la conservation des éprouvettes de bétons .....	64
Figure 2-21 : Suivi des éprouvettes en mortier et en béton.....	65
Figure 2-22 : Illustration des génératrices sur béton, de l'extensomètre de déformation pour mortier (a) et de l'extensomètre et de son étalon en invar pour le béton (b) .....	66
Figure 2-23 : Illustration de la mesure du module d'Young par le Grindosonic® .....	67
Figure 2-24 : Dispositifs de mesure des caractéristiques mécaniques sur éprouvettes 4x4x16cm <sup>3</sup> .....	69
Figure 2-25 : Presse pour les essais de compression sur éprouvettes de bétons ( $\varnothing = 110 \text{ mm} \times H = 220 \text{ mm}$ ) .....	69
Figure 2-26 : Porosimètre Micromeritics Autopore 9500 series IV et pénétromètre.....	71

Figure 2-27 : Perméamètre au gaz « CEMBUREAU » .....	72
Figure 2-28 : Microscope électronique à balayage ZEISS EVO®40 .....	75
Figure 2-29 : Appareil d'analyse thermo gravimétrique (ATG). .....	76
Figure 2-30 : Courbes ATG et ATD types obtenues avec un échantillon de béton. ....	77
Figure 2-31 : Illustration du microcalorimètre isotherme multi-canal de type TAM Air .....	77

### Chapitre 3

Figure 3-1 : Expansion des bétons de référence avec le ciment a et le ciment b .....	84
Figure 3-2 : Agrandissement en expansion de la Figure 3-1 .....	84
Figure 3-3 : Expansion d'éprouvettes de mortier en fonction de la teneur en C <sub>3</sub> A du ciment. 85	
Figure 3-4 : Variations massiques des bétons de référence avec le ciment a et le ciment b ...	86
Figure 3-5: Fissuration du béton Ba avec déclenchement de la RSI.....	87
Figure 3-6 : Les variations de masse de béton de référence avec le ciment a en fonction de l'expansion .....	87
Figure 3-7 : Modules dynamiques d'Young des bétons de référence avec le ciment a et le ciment b .....	88
Figure 3-8 : Évolution des résistances mécaniques des bétons de référence (Ba, Bb) .....	89
Figure 3-9 : L'évolution de la porosité accessible à l'eau en fonction de temps .....	90
Figure 3-10 : Distribution de la taille des pores obtenue par intrusion de mercure pour le béton de référence avec le ciment a .....	91
Figure 3-11 : Distribution du volume cumulé de mercure entrant dans les pores pour le béton Ba .....	92
Figure 3-12 : Évolution de la perméabilité intrinsèque au cours du temps.....	93
Figure 3-13: Évolution de la perméabilité apparente Ka au cours du temps (P=0.2 MPa).....	94
Figure 3-14 : Effet de l'expansion sur le coefficient de Klinkenberg du béton $\beta$ .....	94
Figure 3-15 : Image BSE d'une surface polie du béton Ba à 28 jours (expansion nulle) .....	95
Figure 3-16 : Image BSE d'une surface polie du béton Ba à 90 jours (expansion=0.15%) ....	96
Figure 3-17 : Cartographie d'une surface polie du béton Ba à 90 jours (0.15% d'expansion) 97	

Figure 3-18 : Image BSE d'une surface polie du béton Ba à 150 jours (expansion de 1.02 %)	98
Figure 3-19 : Évolution du profil des courbes ATG et DTG pour le béton de référence Ba...	99
Figure 3-20 : Évolution de la teneur en portlandite et de la perte de masse des composés se situant dans un intervalle de température de 85°C à 130°C à différentes échéances de l'évolution de l'expansion (de 7 jours à 600 jours) du béton Ba.	100
Figure 3-21 : Évolution de la teneur en portlandite dans le béton Ba à jeune âge.	101

## Chapitre 4

Figure 4-1 : Évolution du flux de chaleur d'hydratation du liant pour les pouzzolanes naturelles (a), les métakaolins (b) et les cendres volantes (c)	106
Figure 4-2 : Expansion du béton de référence avec le ciment a et les bétons fabriqués avec les pouzzolanes naturelles Pz1 et Pz2.	109
Figure 4-3 : Évolution des résistances mécaniques des bétons BaPz1 et BaPz2	110
Figure 4-4 : Modules dynamiques d'Young des bétons BaPz1 et BaPz2.	110
Figure 4-5 : Évolution de la porosité totale des bétons BaPz1 et BaPz2	111
Figure 4-6 : Évolution de la teneur en portlandite des bétons Ba, BaPz1 et BaPz2	111
Figure 4-7 : Expansion du béton de référence avec le ciment a et les bétons fabriqués avec les metakaolins Mk1 et Mk2.	112
Figure 4-8 : Agrandissement en expansion de la Figure 4-7.	112
Figure 4-9 : Modules dynamiques d'Young des bétons BaMk1 et BaMk2	113
Figure 4-10 : Évolution des résistances mécaniques des bétons BaMk1 et BaMk2	114
Figure 4-11 : Évolution de la porosité totale des bétons BaMk1 et BaMk2	114
Figure 4-12 : Évolution de la teneur en portlandite des bétons Ba, BaMk1 et BaMk2	115
Figure 4-13 : Expansion du béton de référence avec le ciment a et les bétons fabriqués avec les cendres volantes Cv1 et Cv2.	116
Figure 4-14 : Agrandissement en expansion de la Figure 4-13.	116
Figure 4-15 : Modules dynamiques d'Young des bétons BaCv1 et BaCv2	117
Figure 4-16 : Évolution des résistances mécaniques des bétons BaCv1 et BaCv2.	118
Figure 4-17 : Évolution de la porosité totale des bétons BaCv1 et BaCv2.	118

Figure 4-18 : Évolution de la teneur en portlandite des bétons Ba, BaCv1 et BaCv2 .....	119
Figure 4- 19 : Expansion des mortiers de référence (Mas) et des mortiers fabriqués avec les pouzzolanes (Pz1, Pz2). .....	120
Figure 4- 20 : Expansion des mortiers de référence (Mas) et des mortiers fabriqués avec les Métakaolins (Mk1, Mk2) .....	120
Figure 4-21 : Expansion des mortiers de référence (Mas) et des mortiers fabriqués avec les Cendres volantes (Cv1, Cv2) .....	121
Figure 4-22 : Évolution du flux de chaleur d'hydratation du liant ternaires pour le filler calcaire, la pouzzolane naturelle, la cendre volante et le métakaolin.....	122
Figure 4-23 : Expansion du béton de référence avec le ciment a et des bétons fabriqués avec le métakaolin .....	124
Figure 4-24 : Agrandissement en expansion de la Figure 4-23.....	124
Figure 4-25 : Expansion du béton de référence avec le ciment a et des bétons fabriqués avec la pouzzolane naturelle.....	125
Figure 4- 26 : Agrandissement en expansion de la Figure 4-25.....	125
Figure 4-27 : Expansion du béton de référence avec le ciment a et des bétons fabriqués avec la cendre volante .....	125
Figure 4-28 : Modules dynamiques d'Young des bétons ternaires.....	126
Figure 4-29 : Évolution des résistances mécaniques des Ba, BaFc et des bétons ternaires ...	127
Figure 4-30 : L'évolution de la porosité accessible à l'eau en fonction de temps .....	127
Figure 4-31 : Expansions des mortiers Mas, MasFc et des mortiers ternaires.....	128
Figure 4- 32 : Agrandissement en expansion de la Figure 4-31.....	128
Figure 4-33 : Évolution du profil des courbes DTG pour les bétons Ba et BaFc10Mk15 à l'échéance de 365 jours .....	132

## Chapitre 5

Figure 5-1 : Presse MTS.....	138
Figure 5-2 : Programme de chargement de l'éprouvette.....	138
Figure 5-3 : Variation de la déformation en fonction du temps pour les 3 taux de chargement. .....	139
Figure 5-4 : Observation au microscope optique d'une éprouvette Ba 80% après chargement .....	139
Figure 5-5 : Observation au microscope électronique à balayage d'une éprouvette a) Ba 0% ; b) Ba 80% après chargement ( $\times 100$ – Electrons secondaires, sous vide).....	140
Figure 5-6 : Plan du suivi expérimental des éprouvettes de béton Ba après chargement mécanique (40, 60 et 80%).....	141
Figure 5-7 : Expansions des bétons de références (Ba 0%) et soumis à des sollicitations mécaniques (Ba 40, 60 et 80%).....	141
Figure 5-8 : Résistances mécaniques des bétons de références (Ba 0%) et soumis à des sollicitations mécaniques (Ba 40, 60 et 80%). ....	143
Figure 5-9 : Modules dynamiques des bétons de références (Ba 0%) et soumis à des sollicitations mécaniques (Ba 40, 60 et 80%). ....	143
Figure 5-10 : Évolution de la porosité totale des bétons de références (Ba 0%) et soumis à des sollicitations mécaniques (Ba 40, 60 et 80%). ....	144
Figure 5-11 : L'évolution du rapport d'accroissement de la perméabilité intrinsèque avec l'expansion. ....	145
Figure 5-12 : Effet de la dégradation sur la perméabilité apparente .....	147
Figure 5-13 : Évolution avec l'expansion du rapport entre le coefficient de Klinkenberg $\beta$ déterminé à un niveau d'expansion donné et le coefficient de Klinkenberg $\beta$ initial à 28 jours. .....	148
Figure 5-14 : Répartition des pores de l'échantillon .....	149
Figure 5-15 : Volume de pores cumulé en fonction du diamètre de pore.....	150
Figure 5-16 : Visualisation des dégradations à 250 jours des bétons Ba 0% et Ba 80%. ....	152
Figure 5-17 : Images par microscopie électronique à balayage de surfaces polies des bétons soumis à une sollicitation mécanique de 80% (Ba 80%) à 250 jours .....	152
Figure 5-18 : Images par microscopie électronique à balayage de surfaces polies des bétons de référence Ba 0% à 250 jours .....	153

## ***Liste des tableaux***

Tableau 2-1: Analyse chimique élémentaire des ciments a et b (% massique).....	42
Tableau 2-2 : Composition minéralogique des ciments a et b, déterminée par les formules de Bogue (%g/g massique), masse volumique (g/cm <sup>3</sup> ) et surface spécifique Blaine (cm <sup>2</sup> /g) .....	42
Tableau 2-3 : Analyse chimique élémentaire des pouzzolanes (% massique).....	44
Tableau 2-4 : Caractéristiques physiques des Pouzzolanes .....	44
Tableau 2-5 : Classes granulaires des pouzzolanes (Pz1 et Pz2) .....	47
Tableau 2-6 : Classes granulaires des métakaolins (Mk1 et Mk2) .....	49
Tableau 2-7 : Analyse chimique élémentaire des métakaolins (% massique) .....	50
Tableau 2-8 : Caractéristiques physiques et indice pouzzolanique des métakaolins .....	50
Tableau 2-9 : Classes granulaires de cendres volantes .....	53
Tableau 2-10: Analyse chimique élémentaire des cendres volantes (% massique).....	53
Tableau 2-11 : Caractéristiques physiques et indice pouzzolanique des cendres volantes.....	53
Tableau 2-12: Analyse chimique élémentaire du filler calcaire (% massique).....	55
Tableau 2-13 : Caractéristiques physiques et indice pouzzolanique du filler calcaire.....	55
Tableau 2-14 : Composition et références des mortiers utilisées dans cette étude .....	58
Tableau 2-15 : Composition de référence du béton utilisé dans cette étude .....	59
Tableau 2-16 : Composition et référence des éprouvettes en béton utilisées dans cette étude	61



# Introduction Générale

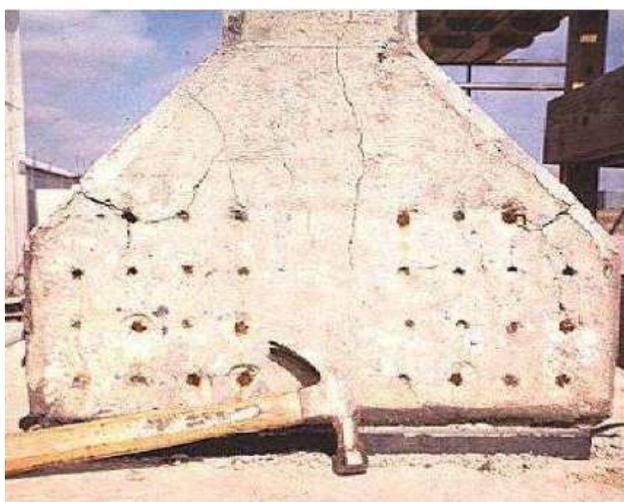


## *Introduction Générale*

La réaction sulfatique dans les bétons peut avoir deux origines externe et interne. Dans ce dernier cas (qui fait l'objet de cette thèse), on parlera alors de réaction sulfatique interne (RSI) ou de formation d'ettringite différée ou encore en anglais DEF « Delayed Ettringite Formation ». Cette pathologie se traduit par le gonflement du béton et une fissuration multidirectionnelle en forme de maille comme le montrent les photos ci-dessous :



a. Mur porteur [LCPC, 2003]



b. Poutre précontrainte [Costa, 2011]

Ce phénomène peut se rencontrer principalement dans deux cas : les bétons traités thermiquement et les bétons coulés en place dans des pièces de taille critique par exemple les ouvrages d'art en béton. Dans ces éléments de structure massifs (tablier ou piles...), la chaleur dégagée n'est que très partiellement évacuée vers l'extérieur et conduit à une élévation importante de la température du béton ( $T > 65^{\circ}\text{C}$ ). Cette élévation de température couplée à une humidification fréquente est facteur déclencheur de la RSI.

La littérature rapporte que le premier ouvrage affecté par cette pathologie se situe en Finlande [Tepponen et al, 1987], il s'agit de traverses de chemin de fer. On peut aussi citer quelques ouvrages affectés par la RSI à travers le monde qui sont essentiellement de piles ou de chevêtres de pont en Allemagne [Heinz et al., 1989] et USA [Amde et al., 2013]. En France, d'après Pavoine [Pavoine et al., 2012], la RSI touche environ une cinquantaine d'ouvrages. Le premier à être cité en 2010, est le pont le pont d'Ondes (construit en haute Garonne en 1955) dont la restauration a coûté 60k €.

Comparativement à la pathologie Réaction Alkali-granulat, la RSI a fait l'objet de moins de travaux sans doute que cette dernière est moins répondeuse que la première à travers le monde, mais néanmoins plusieurs études ou groupes de travaux ont été réalisés (RILEM, 2012), un projet RGCU GranDuBé, 2007.

Tout particulièrement, l'IFSTTAR (ex LCPC) s'intéresse à cette pathologie. En plus de deux opérations (1999-2003) et (2005-2009) qui ont porté respectivement sur « l'évaluation et la prévention de l'état des ouvrages atteints de RSI » et sur « la prévention, modélisation et réparation des ouvrages atteints de RSI », une autre opération est lancée (2014-2017) qui porte sur « la révision des recommandations concernant la Réaction Sulfatique Interne ».

Notons enfin que le Projet National PN RECYBETON (2012-2016) s'intéresse aussi à cette pathologie, il s'agit notamment d'étudier l'influence des fines de recyclage sur la formation d'ettringite différée et la thaumasite.

Comme il a été signalé précédemment, les études sur la RSI sont moins nombreuses que celles faites sur une pathologie similaire qui est la RAG ou d'autres pathologies telles que la corrosion des aciers par diffusion des chlorures ou par carbonatation. Par conséquent, d'autres études sont alors nécessaires pour comprendre les phénomènes physico-chimiques liés à cette pathologie notamment en condition naturelle (pas d'application de champ électrique notamment dans les bétons) car des études ont été plutôt réalisées sur des mortiers [Leklou, 2009] et [Nguyen, 2013]. Dans un contexte de développement durable, on cherche aussi à développer des formulations et étudier le comportement vis-à-vis de la RSI, des bétons contenant des additions minérales qui sont principalement des métakaolins, des cendres volantes, des pouzzolanes et le filler calcaire. Les premières études sur ce sujet [Leklou, 2009] et [Nguyen, 2013] ont ouvert quelques voies d'exploration des additions sur les mortiers et dans le même temps les études sur les bétons restent peu nombreuses, par conséquent le champ d'investigation reste ouvert. C'est dans ce contexte que s'inscrit ce travail de thèse à travers lequel on tentera d'atteindre les objectifs suivants :

- Expliquer l'influence des additions (mentionnées ci-dessous) sur le mécanisme de la RSI et tout particulièrement étudier l'influence de la composition chimique de l'addition minérale. A cet effet pour chaque addition minérale utilisée (métakaolin, pouzzolane et cendres volantes), deux variétés seront testées ;
- Étudier l'effet vis-à-vis de la RSI des additions en mélange ternaire (aucune étude n'existe sur le sujet en présence du filler calcaire).
- Étudier le couplage entre l'endommagement mécanique des bétons et leur comportement lors de la RSI.

Pour atteindre ces objectifs, nous avons divisé le manuscrit en cinq chapitres.

Le premier chapitre est un état de l'art dans lequel les mécanismes de la RSI sont tout d'abord rappelés. Ensuite, les principaux résultats de la littérature notamment ceux qui ont porté sur le rôle des additions minérales sont discutés et analysés. Enfin, en se basant sur quelques travaux réalisés sur d'autres mécanismes de durabilité (diffusion, perméabilité...) la méthodologie d'appréhension du couplage endommagement mécanique et RSI est présentée.

Dans le deuxième chapitre, nous présentons l'ensemble des matériaux utilisés dans cette étude ciment, granulats, additions minérales (Pouzzolane, Metakaolin, Cendres volantes et Filler calcaire). L'ensemble des investigations expérimentales utilisées ainsi quelques résultats de DRX, MEB, MIP et perméabilité sont présentés et analysés.

Avant d'étudier l'influence des additions minérales sur la RSI des bétons, il a d'abord été utile de s'intéresser aux bétons sans additions pour obtenir ainsi une sorte d'état de référence. Ainsi dans le chapitre 3, nous avons caractérisé vis-à-vis de la RSI deux bétons (avec 2 ciments différents). Des mesures du gonflement, d'évolution des résistances mécaniques (compression) et de module de Young ont été réalisées.

Le quatrième chapitre est divisé en deux parties qui ont porté respectivement sur l'étude des mélanges binaire et ternaire. En plus des mesures du gonflement, d'évolution des résistances mécaniques (compression) et du module de Young, d'autres mesures réalisées aux MEB, MIP et perméabilité au gaz sont également effectuées et analysées afin d'étudier l'influence des additions soit en comportement binaire ou ternaire en associant le filler calcaire.

Le dernier chapitre est consacré à l'étude du couplage entre endommagement mécanique (par compression) et la RSI du béton le plus sensible à cette pathologie. Il s'agit plus précisément de mettre en évidence le niveau de contrainte d'endommagement pouvant accélérer la RSI. À cet effet, 3 taux de contraintes ont été utilisés : 40%, 60% et 80% de la contrainte maximale.

Le manuscrit est terminé par des conclusions générales pour mettre en exergue notamment l'influence des mélanges binaire (et ternaire) et l'endommagement mécanique sur la RSI des bétons. Des pistes d'amélioration et de prolongement du travail effectué, sont également données en guise de perspectives.



# Chapitre I

## Analyse bibliographique sur la réaction sulfatique interne des bétons

<b>1.1</b>	<b>DEFINITION DE L'ETTRINGITE ET SES DIFFERENTES CATEGORIES .....</b>	<b>9</b>
<b>1.2</b>	<b>EFFETS GENERAUX DE LA TEMPERATURE SUR LA STABILITE D'ETTRINGITE.....</b>	<b>10</b>
<b>1.3</b>	<b>MANIFESTATION DE LA FORMATION D'ETTRINGITE DIFFEREE .....</b>	<b>11</b>
1.3.1	<i>Manifestations microscopiques :.....</i>	12
1.3.2	<i>Manifestations mésoscopiques :.....</i>	13
1.3.3	<i>Effets macroscopiques : .....</i>	15
<b>1.4</b>	<b>MECANISME D'EXPANSION DE LA DEF .....</b>	<b>15</b>
1.4.1	<i>La théorie de la pression osmotique et/ou d'absorption d'eau par l'ettringite colloïdale.....</i>	15
1.4.2	<i>L'expansion par la croissance des cristaux d'ettringite au sein des C-S-H.....</i>	16
1.4.3	<i>Expansion par pression cristalline de l'ettringite.....</i>	16
1.4.4	<i>Combinaison des mécanismes.....</i>	18
<b>1.5</b>	<b>FACTEURS DETERMINANTS DE LA DEF .....</b>	<b>20</b>
1.5.1	<i>L'effet de la température et de la cure thermique.....</i>	20
1.5.2	<i>Les conditions de conservation.....</i>	21
1.5.3	<i>L'effet de la composition du liant.....</i>	23
<b>1.6</b>	<b>L'EFFET DES ADDITIONS MINERALES SUR LA DEF .....</b>	<b>27</b>
1.6.1	<i>Classification des additions minérales : .....</i>	27
1.6.2	<i>Études sur l'effet des additions minérales sur la DEF.....</i>	31
<b>1.7</b>	<b>L'EFFET DES CHARGEMENTS MECANIQUES SUR LA DEF .....</b>	<b>33</b>
1.7.1	<i>L'intérêt d'étudier la structure poreuse/micro fissuration de matériaux.....</i>	33
1.7.2	<i>Études sur la préexistence de micro fissures sur la DEF.....</i>	33
1.7.3	<i>Étude sur d'autres types de dégradations .....</i>	34
<b>1.8</b>	<b>CONCLUSIONS BIBLIOGRAPHIQUES.....</b>	<b>37</b>

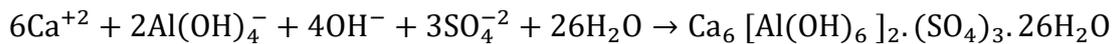


## ***Chapitre 1 : Analyse bibliographique sur la réaction sulfatique interne des bétons***

Pour faciliter la compréhension du phénomène « réaction sulfatique interne », ce chapitre vise à rappeler tout à bord les mécanismes liés à la RSI des bétons. Ensuite, les principaux résultats liés aux effets des additions minérales sur cette pathologie seront présentés et analysés. Enfin l'intérêt d'étudier le couplage endommagement mécanique et l'expansion par RSI sera mis en exergue.

### ***1.1 Définition de l'ettringite et ses différentes catégories***

L'ettringite (ou sel de Candlot) est une espèce minérale de formule  $\text{Ca}_6\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3(\text{OH})_{12}\cdot 26\text{H}_2\text{O}$ . Elle est un produit de l'hydratation des ciments Portland dont la réaction de formation est la suivante [Taylor et al., 2001] :



Selon les conditions de sa formation, l'ettringite peut être expansive ou non expansive. On trouve dans la littérature plusieurs propositions de nomenclature associées aux différentes catégories d'ettringite. Celle adoptée par le groupe de travail AFGC-RGCU GranDuBé [GranDuBé, 2007], distingue trois catégories principales d'ettringite dépendant du moment où le minéral se forme et de son processus de formation dans le béton, et qui peuvent coexister dans un même béton :

- **Ettringite de formation primaire** (précoce) qui correspond à un produit issu de l'hydratation des ciments et qui se forme dans les premiers temps par réaction entre le régulateur de prise (le gypse, hémi hydrate, anhydrite) avec l'aluminate tricalcique. Elle constitue l'hydrate principal à l'origine de la prise et du durcissement du matériau et elle ne provoque pas d'expansion, car elle se développe au moment où le béton est toujours fluide. Elle revêt même un caractère bénéfique puisqu'elle contribue à la cohésion de la pâte de ciment au jeune âge et que sa formation s'accompagne par une diminution de la porosité et par une augmentation de la résistance mécanique du mélange.

- **Ettringite de formation secondaire** (dite tardive) qui se forme dans le béton durci, à la faveur de circulation d'eau dans les bétons (phénomène de dissolution/recristallisation) et de sources de sulfates externes ou internes. Cette ettringite peut générer des gonflements internes pouvant conduire à l'apparition de désordres sur les ouvrages. Dans le cas des phénomènes de dissolution/recristallisation (dans les milieux humides), elle se forme par dissolution puis recristallisation de l'ettringite préexistante (ettringite primaire, ettringite de formation différée) sous forme aciculaire dans les espaces libres du béton (pores, fissures, interfaces pâte granulats) à partir de la solution interstitielle, et ne présente généralement pas de caractère expansif. En revanche, l'ettringite de formation secondaire consécutive à un apport externe ou interne de sulfates est susceptible de générer des gonflements internes principalement attribués aux pressions de cristallisation. Contrairement aux faciès non expansifs, cette ettringite pathologique cristallise sous une forme massive et comprimée.
- **Ettringite de formation différée** qui se développe suite à un échauffement du béton au jeune âge (supérieure à 65-70°C), température au-delà de laquelle l'ettringite de formation ne peut se former au cours des réactions d'hydratation du ciment et/ou est décomposée. Par la suite, des cristaux d'ettringite peuvent se former, après retour à la température ambiante et en présence d'humidité, dans le béton durci, et seront ainsi susceptibles de provoquer des pressions de gonflement conduisant à des phénomènes d'expansion.

## ***1.2 Effets généraux de la température sur la stabilité d'ettringite***

La température de cure thermique semble être un élément déterminant vis-à-vis de la RSI, et donc vis-à-vis de la stabilité de l'ettringite primaire. Ainsi, dans la littérature, de nombreux seuils de température sont avancés en dessous desquels les risques de RSI sont estimés négligeables. La gamme des seuils de température annoncés s'étend ainsi de 65°C [Fu et al., 1996 ; Scrivener et al., 1999 ; Petrov, 2003] à 70°C [Diamond, 1996 ; Meland et al., 1997 ; Collepardi, 2003 ; Leklou, 2008, Hanehara, 2008]. Néanmoins, l'établissement d'un seuil de température précis en dessous duquel il n'y aurait aucun risque de RSI semble compliqué et fait l'objet de controverses comme l'indiquent [Scrivener & Lewis, 1999]. Ainsi, Ramlochan [Ramlochan et al., 2003] observe le gonflement de mortiers pour un traitement thermique de 60°C appliqué durant 12 heures. Les amplitudes et les cinétiques de ces gonflements sont néanmoins très faibles par rapport à des températures de traitement thermique plus élevées.

Pour étudier la décomposition de l'ettringite, Perkins et al. [Perkins et al., 1999] ont déterminé par analyse thermogravimétrique que la perte de masse est divisée en quatre intervalles de température distincts. La plupart des pertes ont lieu entre 40°C et 180°C. Sur cet intervalle, l'eau faiblement liée est susceptible d'être perdue, la perte de masse correspondant à 23 molécules d'eau. Puis, une perte de masse supplémentaire de trois molécules d'eau apparaît entre 200°C et 280°C. Sur l'intervalle suivant, la perte de masse entre 280°C et 500°C correspond à trois molécules d'eau. Le dernier intervalle de la perte de masse entre 600°C et environ 900°C correspond à peu près à environ 2,5 molécules d'eau. Ce processus de décomposition thermique entraîne une perte totale équivalente à 31,5 molécules d'eau.

Des travaux plus récents concernent la stabilité thermique de l'ettringite [Zhou et al., 2001] et l'évolution des changements structuraux au cours de la décomposition thermique [Zhou et al., 2004 ; Hartman et al., 2006]. La Figure 1-1 présente les courbes de décomposition et de reformation de l'ettringite en fonction de la température et de la pression de vapeur d'eau.

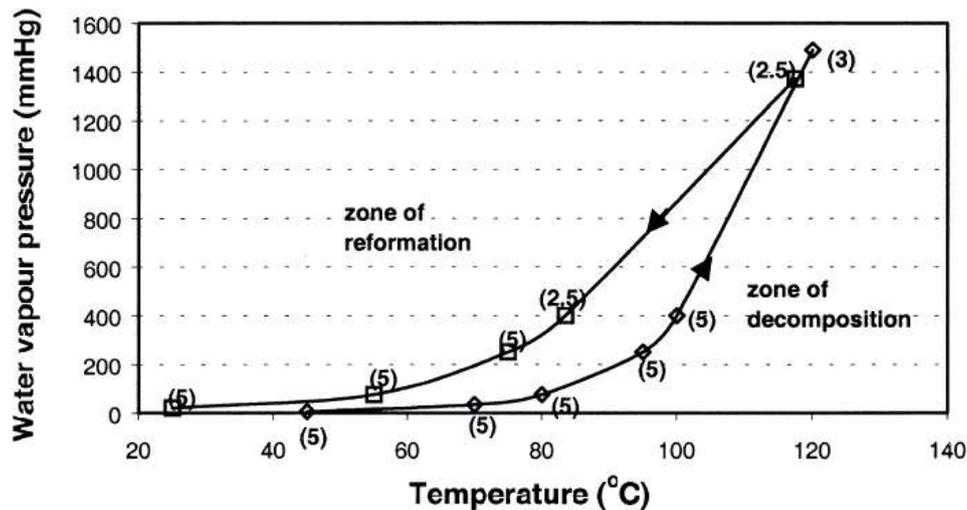
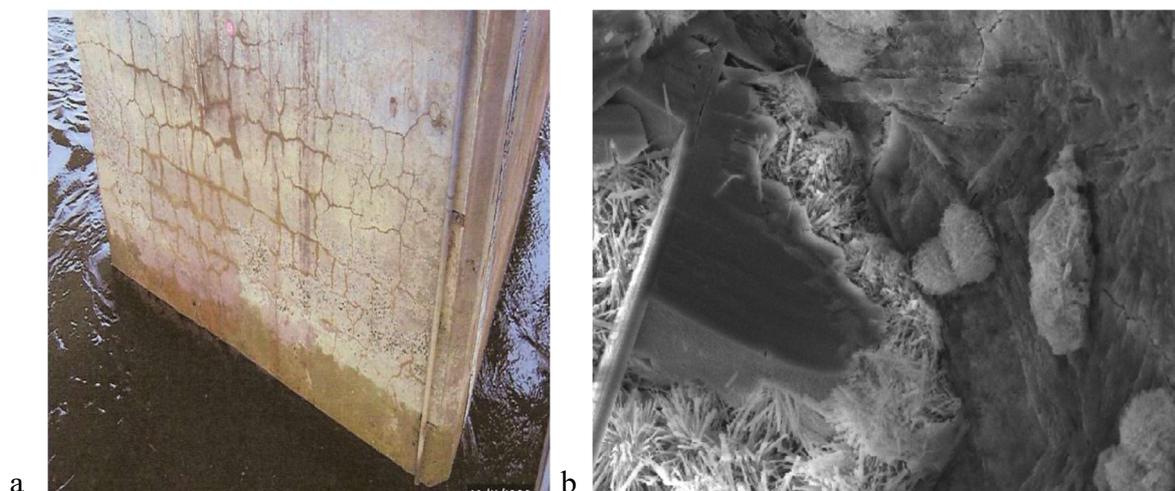


Figure 1-1 : Courbes de la décomposition et de la reformation de l'ettringite [Zhou et al., 2001]

### 1.3 Manifestation de la formation d'ettringite différée

La formation différée d'ettringite se traduit par le développement d'expansion entraînant des dégradations importantes au niveau de la structure. A l'échelle de l'ouvrage, elle se manifeste par le développement d'un réseau de fissures multidirectionnelles, généralement localisé dans les parties de l'ouvrage situées dans des zones d'humidité élevée. L'ouverture des fissures peut aller de quelques dixièmes de millimètres à quelques millimètres, et elle présente parfois des orientations préférentielles en fonction de la distribution des armatures. Divet [Divet et al., 2003] fournit l'exemple d'une pile de pont en contact avec l'eau, dégradée par la RSI. Le type des symptômes visuels présente une certaine analogie avec ceux provoqués par l'alcali-réaction.

La figure 1-2 montre les manifestations de la RSI dans un pilier du pont et les fissures à l'échelle microscopique



Pile de pont - [Photo LCPC, 2003]

Photo MEB [Petrov, 2006]

**Figure 1-2** : Manifestations de la RSI : réseau de fissures (a) (échelle macroscopique), Formation différée de l'ettringite dans les fissures (b) (échelle microscopique)

### 1.3.1 Manifestations microscopiques :

Les examens microscopiques du béton associés à une étude globale de la pièce concernée (environnement, formulation, procédure de mise en place ou de fabrication) permettent éventuellement de révéler la présence de produits délétères. Pour cela, le MEB est actuellement le meilleur outil qui puisse identifier la présence ou non d'une réaction sulfatique au sein du béton. Néanmoins, si cet outil apporte de nombreuses informations qualitatives, il n'est pas approprié pour quantifier l'ettringite observée. À l'échelle microscopique, l'ettringite présente de nombreux faciès. Il est possible de distinguer l'ettringite tardive de l'ettringite d'hydratation précoce selon le faciès et la localisation de l'hydrate dans le matériau. L'ettringite primaire cristallise sous forme d'aiguilles intimement mêlées à la pâte de ciment durcie ou sous forme d'oursins dans les vacuoles [Louarn et Larive, 1993]. L'ettringite tardive, observée sur des échantillons issus de pièces en bétons dégradées, est principalement visible aux interfaces pâte-granulat, dans les vacuoles parfois comblées et dans les fissures. Elle présente un faciès massif caractéristique des conditions de sa formation dans un milieu déjà durci et de son caractère expansif. Elle est souvent localisée aux interfaces pâte-granulat. L'ettringite présente dans ce cas un aspect comprimé. La formation d'ettringite aux interfaces pâte-granulat se justifie par les mécanismes réactionnels de la RSI proposés par [Diamond et al., 1996] et la nature particulière des hydrates formés dans ces zones. En revanche, le rôle joué par l'ettringite observée aux interfaces pâte-granulat dans les processus d'expansion ne fait pas l'objet d'un consensus. Sans

données supplémentaires sur l'environnement auquel est exposé le matériau étudié, un examen classique au MEB ne permet pas de distinguer l'ettringite d'origine interne ou externe. Il faut dans ce cas réaliser une étude en profil de profondeur.

### **1.3.2 Manifestations mésoscopiques :**

A l'échelle d'une éprouvette, la RSI peut engendrer plusieurs symptômes plus ou moins visibles selon l'amplitude des expansions. Ces symptômes sont classés en 3 catégories

- Expansion :

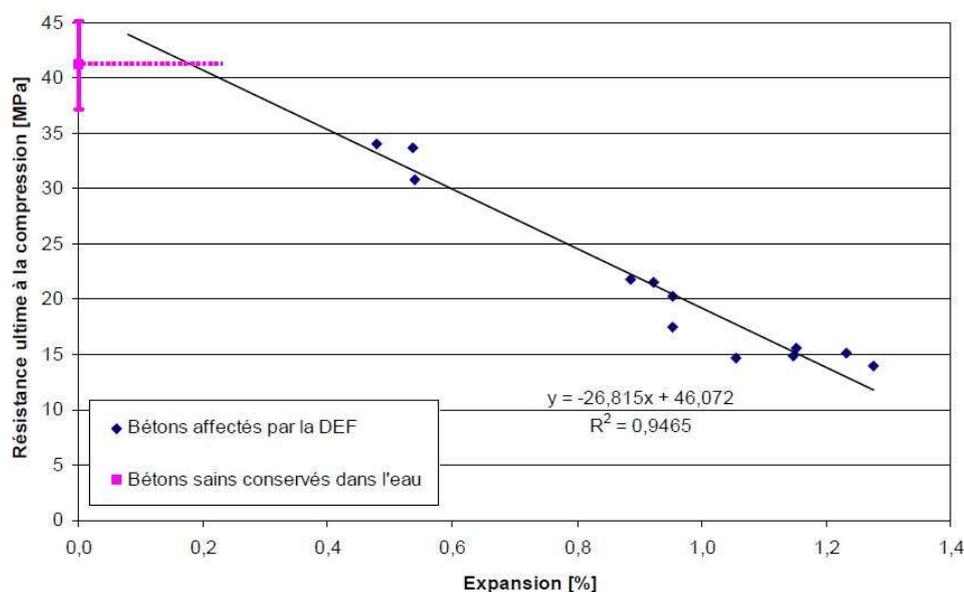
Les essais en laboratoire faits sur des éprouvettes atteintes de RSI montrent des courbes d'expansion de forme sigmoïdale [Lawrence, 1995-a ; Fu et Baudouin, 1996 ; Famy, 1999]. Vis-à-vis d'un gonflement potentiel d'origine sulfatique. Brunetaud [Brunetaud, 2005] a distingué trois catégories de béton : premièrement, les bétons ne montrant aucune expansion significative. Ce comportement se manifeste par des expansions très faibles, inférieures à 0,04 % à 700 jours. Une observation de leur microstructure au MEB ne montre aucune forme d'ettringite aux interfaces pâte/granulat. Deuxièmement, les bétons au gonflement lent et linéaire. Les expansions de ces bétons sont significatives, c'est à dire supérieures à 0,04 %, mais la vitesse moyenne de gonflement reste lente. Troisièmement, les bétons au gonflement important et sigmoïde où les expansions dépassent 0,4 %. La courbe de gonflement de ces bétons peut être caractérisée principalement par la donnée de l'expansion et de la date du point d'inflexion. Il faut noter que la RSI peut générer des expansions plus homogènes que la réaction alcali-silice (RAS), mais ces expansions peuvent être plus importantes (jusqu'à 2 % pour la RSI, contre un maximum de 0,5 % pour les cas habituels de RAS [Larive, 1998]).

- Variations de poids :

Une éprouvette en béton conservée en immersion dans l'eau après sa cure verra systématiquement son poids augmenter par reprise d'eau. Ce gain de poids peut atteindre rapidement 1 % à 28 jours, mais habituellement se limitera au maximum à 2 % [Zhang et al., 2002]. En cas d'expansion due à la DEF, ce gain peut atteindre 5 %, avec une cinétique similaire à celle de l'expansion. Certains auteurs observent ainsi une relation de proportionnalité entre l'expansion mesurée et la prise de poids [Lewis, 1996], mais cette corrélation diffère suivant les mortiers [Zhang et al., 2002]. Il semble communément entendu que cette prise d'eau correspond à la fois à l'eau consommée pour former de l'ettringite et à l'eau piégée dans les fissures du matériau. Toute la difficulté est de connaître la proportion de chacun de ces deux phénomènes.

- Modification des caractéristiques mécaniques :

L'une des manifestations de la RSI dans le béton est la réduction du module d'Young. Plusieurs travaux [Zhang et al., 2002 ; Brunetaud, 2005] ont montré qu'il était possible d'établir une bonne corrélation entre la baisse du module d'élasticité dynamique (mesuré par auscultation ultrasonique) et l'expansion des éprouvettes. On peut ainsi observer une baisse de 10 % du module dynamique voire 40 % pour des éprouvettes très endommagées (expansion : 1,7 %). La résistance à la compression est elle aussi affectée par la pathologie : Pavoine [Pavoine, 2003] a observé une chute de 75 % de la résistance à la compression pour des éprouvettes de béton ayant développé des expansions de 1,6 %. Brunetaud [Brunetaud, 2005] a remarqué que lors d'une expansion linéaire, le matériau ne s'endommage pas ou très peu et que lors d'une expansion sigmoïde, la vitesse d'expansion est d'abord fonction du module dynamique jusqu'à un seuil d'endommagement, généralement aux environs de 0,1 % d'expansion. À partir de cette valeur, le module commence à chuter tandis que la vitesse d'expansion augmente. Cette chute peut atteindre 30% du module d'Young initial. Brunetaud [Brunetaud, 2005] a pu constater une corrélation entre l'expansion engendrée par la RSI et la résistance en compression. Cette corrélation est présentée dans la figure 1-3.



**Figure 1-3** : Effet de l'expansion à 700 jours sur la résistance en compression d'un béton affecté par la RSI [Brunetaud, 2005]

La chute de la résistance de compression est de l'ordre de 50% pour les éprouvettes qui atteignent 1% d'expansion. Cette relation laisse a priori supposer qu'une expansion attribuable à la DEF inférieure à 0,20 % ne devrait pas se traduire par une baisse significative de la résistance à la compression (comme c'est d'ailleurs aussi le cas pour la RAG).

### **1.3.3 Effets macroscopiques :**

Les structures ou composantes de béton atteintes par cette réaction sont affectées dans toute leur masse (surface, cœur) ce qui les distingue essentiellement des pièces agressées par un environnement riche en sulfates [Divet, 2001] puisque dans le second cas, l'attaque progresse de la surface vers le cœur. Le suivi des ouvrages malades est basé entre autres sur des examens visuels. Les dégradations sont caractérisées par de nombreuses fissures en surface qui apparaissent après plusieurs années. Les symptômes couramment observés sont proches de ceux constatés sous l'effet d'une réaction alcali-silice, à savoir une fissuration à mailles relativement larges (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. A l'origine, des dégradations ont été observées dans des cas spécifiques sur des éléments en béton ayant été durcis par traitement thermique.

## **1.4 Mécanisme d'expansion de la DEF**

La DEF est un phénomène très complexe. Différentes théories ont été proposées pour expliquer son mécanisme suivant lequel l'ettringite provoque l'expansion du béton. On distingue :

- La théorie de la pression osmotique et/ou d'absorption d'eau par l'ettringite colloïdale
- L'expansion par la croissance des cristaux d'ettringite au sein des C-S-H
- La théorie de la pression de cristallisation
- Une combinaison des mécanismes (proposé par Brunetaud [Brunetaud, 2005])

Les mécanismes exacts par lesquels la formation d'ettringite est susceptible de générer des pressions au sein du béton ne font pas encore l'unanimité, mais la théorie de la pression de cristallisation est reprise par de nombreux auteurs.

### **1.4.1 La théorie de la pression osmotique et/ou d'absorption d'eau par l'ettringite colloïdale**

Selon Mehta [Mehta, 1973], les particules d'ettringite formées en présence de chaux sont colloïdales, hydrophiles et expansives. Au contact de la solution interstitielle du béton, elles absorbent l'eau, ce qui engendre un gonflement du « gel » d'ettringite et par la suite un gonflement du matériau. Cette hypothèse a été peu reprise par la suite. L'eau dans le « gel » d'ettringite a un niveau d'énergie libre plus faible que l'eau de la solution interstitielle [Divet, 2001]. Ainsi, l'eau pénètre dans le « gel » et induit des pressions de type osmotique.

### ***1.4.2 L'expansion par la croissance des cristaux d'ettringite au sein des C-S-H***

Par réaction entre le  $C_3S$  et l'eau, les C-S-H constituent la phase majoritaire d'un ciment Portland hydraté. Ce sont des composés mal définis [Taylor, 1997] qui jouent un rôle déterminant dans les réactions sulfatiques internes du fait de leurs caractéristiques surfaciques. Les C-S-H sont des composés dont la surface spécifique est élevée ( $200\text{m}^2/\text{g}$  à  $20^\circ\text{C}$ ) et en interaction forte avec les ions de la solution interstitielle. Cette interaction est explicitée par un modèle de distribution ionique autour de ces particules en équilibre dans la solution interstitielle [Divet, 2001]. L'enrichissement en ions sulfate des C-S-H suite à un étuvage est démontré par Scrivener [Scrivener et Taylor, 1993 ; Scrivener et Lewis, 1999] et a fait l'objet de nombreuses études [Lewis, 1996 ; Famy, 1999 ; Divet, 2001].

L'adsorption des ions sulfate est réversible. La cinétique d'adsorption des ions sulfate par les gels de C-S-H est fortement influencée par la température d'hydratation [Fu et al. 1994 -a ; Fu et al. 1995). La phase formée est appelée phase X [Lerch, 1946]. Odler [Odler, 1980] a montré que près de 10 % (g/g de  $C_3S$ ) des sulfates issus de la solubilisation du gypse peuvent être adsorbés par des C-S-H. Dans une solution saturée en chaux, ces particules de C-S-H peuvent ensuite désorber 95% des ions sulfate adsorbés. Une étude complète a été menée au LCPC afin de caractériser les phénomènes d'interaction des ions sulfate sur les C-S-H [Divet, 2001]. Le PH de la solution interstitielle et la température pendant l'hydratation jouent un rôle important sur les quantités d'ions adsorbés en surface des C-S-H. Sur des C-S-H de synthèse et dans une solution de soude (0,08N) la quantité d'ions sulfate augmente de 70% lorsque la température passe de  $25^\circ\text{C}$  à  $80^\circ\text{C}$ . Si la concentration en ions sulfate de la solution diminue, ces ions physiquement liés aux C-S-H peuvent être désorbés suivant la même isotherme. Une étude plus récente à celle du LCPC [Barbarulo, 2002] a montré que le facteur le plus important dans ces phénomènes d'adsorption et de désorption était le rapport C/S des C-S-H.

### ***1.4.3 Expansion par pression cristalline de l'ettringite***

Cette théorie suppose que l'ettringite cristallise dans les fissures et dans les gros pores du béton et que la croissance des cristaux va générer des pressions qui vont engendrer des gonflements. Une telle théorie a été proposée par Diamond [Diamond, 1996]. Le gonflement engendré est en relation avec la pression de cristallisation qui dépend du taux de sursaturation de la solution interstitielle, et elle est exprimée par la relation suivante :

$$P = \frac{RT}{V_s} \cdot \ln\left(\frac{C}{C_s}\right)$$

R : la constante des gaz parfaits

T : la température absolue

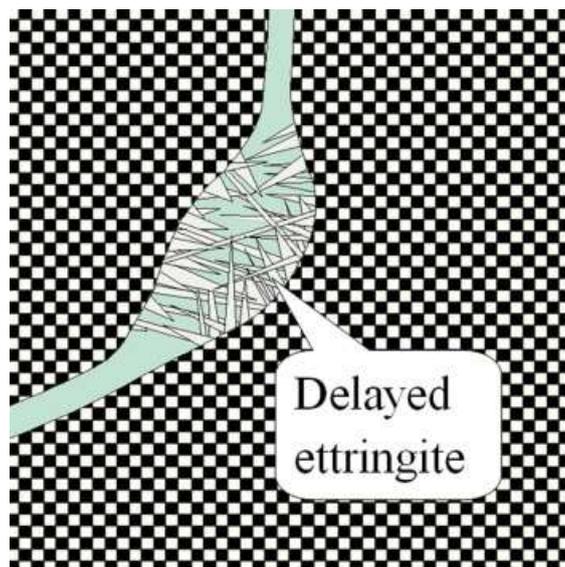
$V_s$  : le volume de la solution interstitielle,

C : la concentration de la solution interstitielle

$C_s$  : la concentration de la solution à la saturation.

Cette pression peut atteindre des grandes valeurs dépassant la résistance du béton à la traction qui est de l'ordre de 3 à 6 MPa. Avec les ciments Portland et en présence d'une quantité suffisante de  $C_3A$ , toutes les conditions sont réunies pour que, au contact de sulfates, il se produise à l'échelle microscopique, des sursaturations extrêmement élevées provoquant la précipitation rapide de l'ettringite. La pression de cristallisation de cette ettringite est considérable et serait donc suffisante pour générer des fissurations.

Scherer [Scherer, 2004] s'est intéressé à la zone de précipitation de l'ettringite, il a mené une étude basée sur la théorie des pressions de cristallisation. Il estime que l'ettringite aciculaire qui précipite dans les plus gros pores et dans les fissures ne peut pas développer des pressions de cristallisation significatives et n'est donc pas responsable de l'expansion. L'expansion est essentiellement causée par une précipitation de l'ettringite dans des pores beaucoup plus petits, de dimension nanométrique. Cette précipitation est favorisée par la sursaturation qui permet une pénétration de l'ettringite dans des pores de diamètre 15 nm (figure 1-4).



**Figure 1-4** : Formation de l'ettringite différée dans un pore [Chen, 2016]

#### 1.4.4 Combinaison des mécanismes

Suite aux travaux réalisés dans sa thèse, Brunetaud [Brunetaud, 2005] propose un mécanisme de dégradation décomposé en quatre phases distinctes schématisées dans la Figure 1-5

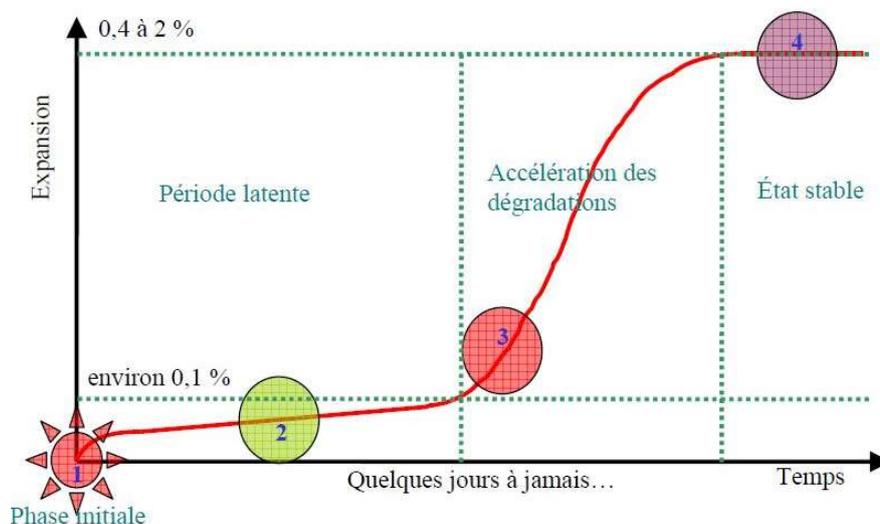


Figure 1-5 : Schéma général du mécanisme de la dégradation proposé par [Brunetaud, 2005]

- **Phase initiale**

Cette phase correspond à la phase de solubilisation de l'ettringite. Elle dépend essentiellement de la teneur en alcalins et de la température. Avant la précipitation de l'ettringite, les concentrations des ions constitutifs de l'ettringite devront augmenter avec la température et la teneur en alcalins. Le monosulfoaluminate de calcium hydraté peut être amené à devenir la seule phase sulfoaluminate stable durant cette phase et les ions excédentaires (principalement sulfates, et probablement aussi aluminates) se retrouvent en solution et peuvent donc être absorbés par les C-S-H. La quantité d'ions absorbés sur les C-S-H sera principalement fonction de leur concentration (donc indirectement de la température et de la teneur en alcalins) et de la durée de cette phase, c'est-à-dire de la durée de l'échauffement. Cette phase initiale s'arrête à la fin de l'échauffement.

- **Phase latente**

Cette phase vient juste après le retour à la température ambiante. Elle correspond à une période d'apparente inactivité de la pathologie. Un faible gonflement lent est remarqué, ainsi qu'une absence de modification majeure du module d'élasticité et de la masse volumique du matériau. Durant cette phase, les mécanismes qui régissent les expansions sont identiques à ceux proposés par la théorie de l'expansion uniforme de la pâte de ciment. Brunetaud estime que l'ettringite pourrait se situer dans les C-S-H de la porosité capillaire comme le propose Taylor. Il insiste

également dans ses explications sur les grains de Hadley qui débutent leurs formations par un décollement entre le grain de ciment anhydre et son auréole de C-S-H.

En effet, il montre que l'intérieur de la coquille des grains de Hadley qui contient, à la fin de l'échauffement, de l'AFm, représente la première zone où l'ettringite peut être observée. Il suggère que ce grain de Hadley est une zone particulièrement favorable à la formation d'ettringite secondaire du fait que tous les éléments permettant la DEF sont concentrés dans ces grains. La répartition des grains de Hadley étant relativement homogène dans la pâte de ciment hydratée, le gonflement de ces grains peut donc générer un gonflement tout aussi homogène. Cette expansion homogène de la pâte va provoquer l'apparition de vides autour des inclusions qui ne gonflent pas comme les granulats. Ainsi, selon le mécanisme proposé par Brunetaud, la fissuration des interfaces pâte/granulats va marquer la fin de la période de latence. De plus, cette fissuration va se traduire par une première baisse du module dynamique. Pour des bétons à base de granulats siliceux, la première fissuration significative correspond systématiquement à une expansion d'environ 0,1%.

- **Phase d'accélération des dégradations**

Cette phase est une conséquence de la modification de la répartition des efforts engendrée par les premières fissurations significatives des interfaces pâte/granulats. Ces interfaces s'ouvrent et commencent à se remplir de cristaux d'ettringite à l'aspect comprimé. L'ettringite initialement contenue dans la pâte de ciment se dissout et migre pour précipiter dans la nouvelle porosité libre créée par l'expansion uniforme de la pâte, et notamment dans les fissures aux interfaces pâte/granulats. Ce phénomène est connu sous le nom de mûrissement d'Ostwald. L'auteur conclut que l'ettringite qui se développe aux interfaces pâte/granulats est la source de l'accélération des dégradations et donc de l'endommagement du béton.

- **Phase de stabilisation**

Cette phase intervient soit parce que le matériau arrive enfin à résister au gonflement, soit parce que les C-S-H ont totalement vidé leur réserve d'ions sulfate. Cependant, il est montré que l'expansion se poursuit tout de même et que cette progression résiduelle de l'expansion est probablement la conséquence du mûrissement d'Ostwald sans apport d'ions des C-S-H. Brunetaud conclut et synthétise la présentation des mécanismes qu'il propose en conciliant les deux grandes théories (expansion uniforme de la pâte et pression cristalline) de la manière suivante : les expansions significatives des matériaux atteints de RSI sont dues à la pression cristalline localisée de l'ettringite elle-même étant la conséquence d'une expansion uniforme préalable de la pâte de ciment.

## ***1.5 Facteurs déterminants de la DEF***

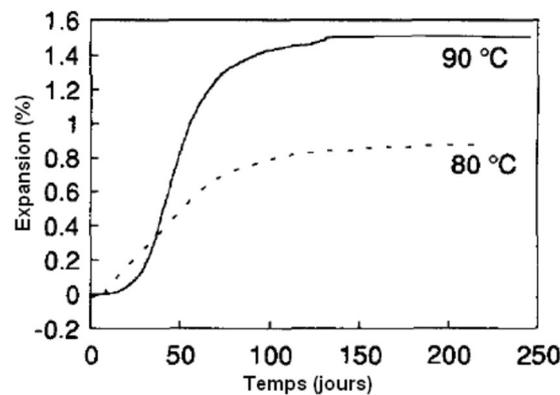
Comme il a été montré dans les paragraphes précédents, plusieurs facteurs influencent le phénomène de la DEF. Soit au niveau chimique (composition) ou au niveau physique (porosité, fissuration de matériau). On peut les classer en quatre catégories :

- Les conditions thermiques au jeune âge
- L'environnement de conservation
- La composition du matériau (ciment, granulats, additions minérales)
- La microstructure du matériau (porosité, microfissuration)

### ***1.5.1 L'effet de la température et de la cure thermique***

La température au jeune âge a été reconnue comme le facteur le plus influent dans les phénomènes de RSI. Famy [Famy et al., 2002] a conclu que le risque d'expansion de RSI ne peut pas être évité uniquement en jouant sur la composition de ciment, mais peut être éliminé en limitant la température interne du béton. Comme mentionné dans le sous-chapitre 1.2, il est maintenant admis que pour qu'un matériau cimentaire développe une expansion liée à une attaque sulfatique interne, celui-ci doit avoir été porté à une température supérieure à 65°C environ pendant son hydratation. A ce jour, la RSI n'a pas été observée sans exposition, au jeune âge ou après prise, à une température supérieure à 60°C pendant une durée significative. Hime [Hime, 1996] a recommandé, dans le cadre de la prévention contre les risques de la RSI, de limiter la température de cure à 70°C ou de préférence à 60°C. Cette démarche de limitation de la température est également à la base des recommandations [LCPC, 2007]. Les résultats des expérimentations [Hime, 1996 ; Brunetaud, 2005 ; Famy, 2002] montrent l'existence d'un seuil de température à partir duquel il y a un risque de RSI. Cette température seuil dépend de plusieurs paramètres comme la composition du ciment, la formulation du béton. Cependant, il n'a pas été mis en évidence jusqu'à maintenant de relation entre ces paramètres. Heinz [Heinz et al., 1989] a montré qu'une augmentation de durée de traitement thermique de quatre heures à trois jours engendre un début d'expansion plus rapide, mais réduit l'amplitude des gonflements. [Lawrence, 1993] a observé la même chose en augmentant la durée du traitement thermique de 3 heures à 6 heures. [Lawrence, 1995-a ; Lawrence, 1995-b] a expliqué cette atténuation d'expansion par l'augmentation de l'adsorption des ions d'aluminium par les C-S-H ce qui empêche la recristallisation de l'ettringite. En contradiction avec ces résultats et interprétations, Famy [Famy, 1999] a observé une augmentation de l'expansion en augmentant la durée du traitement thermique de 6 heures à 12 heures. En revanche, elle a noté qu'il n'y

avait pas d'expansion après 10 jours de traitement, dans ces éprouvettes il a été observé une formation de composés libres riches en aluminates  $C_2ASH_8$  au lieu du monosulfate. Famy [Famy, 1999] a conclu qu'une durée modérée d'échauffement augmente le potentiel d'expansion. Brunetaud [Brunetaud, 2005] est arrivé à la même conclusion en chauffant des éprouvettes à 85°C pendant 2 heures, 6 heures, 2 jours et 10 jours. En effet les éprouvettes chauffées pendant 2 jours ont développé une expansion plus importante que celles chauffées à 2 heures, 6 heures et 10 jours. [Fu et al., 1997 ; Famy, 1999 ; Lawrence, 1995-a] estiment qu'une température de cure plus élevée augmente les expansions finales observées. [Fu et al., 1997] ont observé qu'un mortier chauffé à 90°C développe plus d'expansion que celui chauffé à 80°C. Dans la figure 1-6, on présente un extrait de ces résultats expérimentaux.



**Figure 1-6 :** Expansion d'un mortier chauffé pendant 12 heures à 90°C et 80°C [Fu et al., 1997]

On peut également noter, qu'un retrait empêché peut se produire en raison des gradients thermiques, lors du refroidissement du béton, induisant de ce fait des contraintes mécaniques qui peuvent conduire à la fissuration des ouvrages. Cette fissuration de la matrice est reconnue comme augmentant la cinétique d'une expansion due à la DEF : la période d'induction est notamment fortement réduite [Petrov et al., 2004 ; Collepardi et al., 2004 ; Fu et al., 1996], ce qui peut être dû à la hausse de perméabilité et donc de l'apport d'eau dans la matrice [Soroshian et al., 2004]. Cette microfissuration n'est par contre pas considérée comme un paramètre déclenchant vis-à-vis de la DEF et peut même réduire, l'amplitude finale d'expansion voire totalement l'annuler [Petrov et al., 2004].

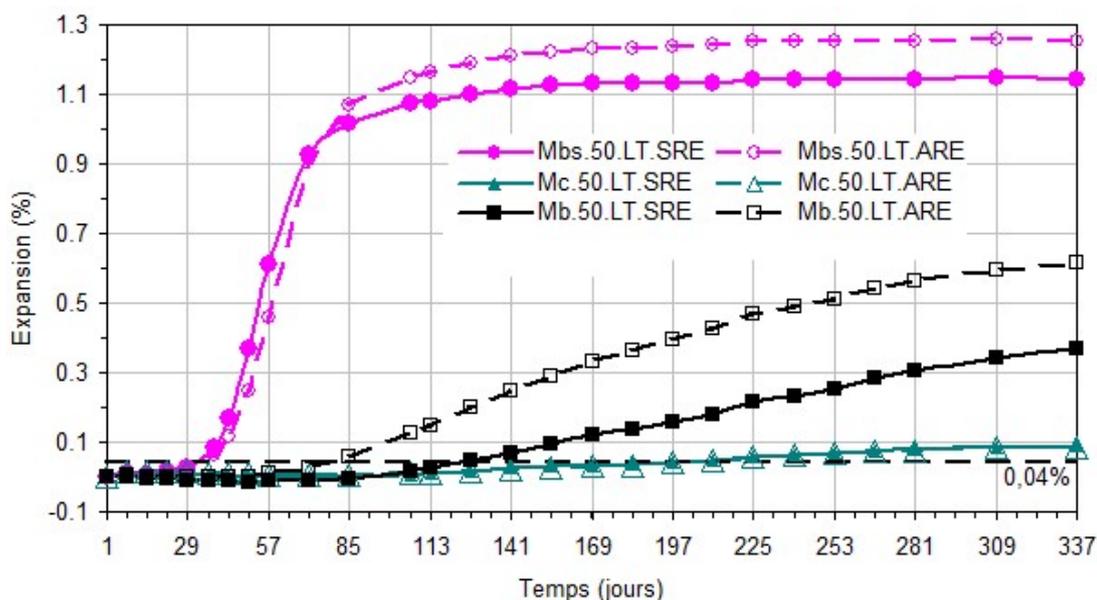
### 1.5.2 Les conditions de conservation

A long terme, les conditions de conservation influencent le gonflement de RSI en termes d'amplitude et de cinétique. L'eau a une influence fondamentale dans la formation différée d'ettringite. En effet, elle est le milieu nécessaire au déroulement de la réaction sulfatique interne car elle joue un rôle important sur sa vitesse et son intensité. Certains auteurs ont

constaté l'existence d'un seuil d'humidité relative (HR) nécessaire pour la déclencher : Heinz et al. [Heinz et al., 1999] ont estimé cette valeur de seuil à 95%. Ils ont montré qu'aucune expansion n'apparaissait en dessous de 90% d'HR après 780 jours. Mais, des expansions apparaissent après un an de remise à 100% d'humidité relative. Ces expansions sont plus importantes si les échantillons sont immergés dans l'eau. D'autres auteurs [Shimada, 2005 ; Graf, 2007] ont constaté que ce seuil se situait à une humidité relative de 92%. Ils ont montré que les expansions sont d'autant plus précoces et importantes que l'humidité relative augmente [Graf, 2007].

Famy [Famy et al., 2001] a confirmé que la vitesse et l'amplitude de l'expansion de la DEF sont plus lentes lors d'un stockage à l'air humide, par rapport à un stockage dans l'eau. Ils ont également observé une réduction voire une suppression de l'expansion, si les échantillons étaient stockés dans une solution alcalines (hydroxyde de potassium). Ils ont expliqué que la présence d'eau entraînait une lixiviation des alcalins du matériau, favorisant la libération des ions sulfate des C-S-H pour former l'ettringite différée.

Leklou [Leklou, 2008], Aubert [Aubert et al., 2009] et Nguyen [Nguyen, 2013] ont étudié l'effet du lessivage des alcalins sur la DEF. Ils observent que des mortiers ayant subi un cycle de renouvellement de l'eau de conservation développent des expansions plus rapidement que des mortiers ayant été immergés continuellement dans la même eau de conservation. La figure 1-7 montre l'effet du renouvellement d'eau sur la RSI.



**Figure 1-7 :** Effet des conditions de conservation sur des échantillons de mortier conservés dans de l'eau déminéralisée à 20°C, renouvelée (ARE) ou non renouvelée (SRE) (rapport E/C= 0,50 avec un traitement thermique de longue durée LT) par Nguyen [Nguyen, 2013]

La température de conservation du matériau est aussi un paramètre important. Ainsi, les auteurs [Famy, 1999 ; Flatt et Scherer, 2008] ont montré que les échantillons de mortier ayant subi un traitement thermique et une conservation continue à 20°C aboutissent à une expansion importante. En revanche, un même matériau conservé continuellement à 38°C ne produit aucune d'expansion. Pavoine [Pavoine, 2003] a aussi montré qu'une température de conservation de 23°C est plus favorable à l'apparition de DEF que 38°C. Finalement, Leklou [Leklou, 2008 ; Leklou et al., 2013] montre clairement, sur des éprouvettes conservées à 20°C, 40°C et 60°C, que la température de l'eau de conservation influence de manière significative le déclenchement de la DEF. Le gonflement dû à la DEF démarre plus rapidement lorsque la température de conservation est plus élevée. Il existe, cependant, une température maximale (entre 50°C et 60°C) à partir de laquelle les réactions semblent être ralenties voire éliminées. Ce ralentissement peut être expliqué par l'augmentation de la solubilité de l'ettringite, ce qui peut engendrer des pressions de cristallisation moins importantes au sein du matériau [Flatt & Scherer 2008]. Ainsi, au même titre que la teneur en alcalins, la température de conservation est un paramètre important vis-à-vis des équilibres chimiques ; elle conditionne la cinétique et le mécanisme d'expansion par la DEF.

### ***1.5.3 L'effet de la composition du liant***

#### **1.5.3.1 Teneur en sulfates et aluminates**

Les sulfates et les aluminates interviennent directement dans le mécanisme réactionnel pour former de l'ettringite. Par conséquent la RSI n'est possible que si le ciment utilisé contient suffisamment d'aluminate tricalcique ( $3\text{CaOAl}_2\text{O}_3$  ou  $\text{C}_3\text{A}$ ) et de sulfates  $\text{SO}_3$ . Heinz [Heinz, 1986] a estimé que le rapport  $\text{SO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$  peut être un critère pour étudier la réactivité d'un ciment vis-à-vis de la RSI. Day [Day, 1992] montre que l'utilisation de ciments ayant un rapport  $\text{SO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$  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. Zhang [Zhang et al., 2002] montre qu'il y n'a pas de RSI si le rapport  $\text{SO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$  est inférieur à 0,8 et qu'il y a au contraire un grand risque si ce rapport est dans le domaine optimal autour de 1,1. Heinz [Heinz et al., 1989] et Lawrence [Lawrence et al., 2002] utilisent par la suite le rapport  $(\text{SO}_3)^2/\text{Al}_2\text{O}_3$ , où la quantité d'alumine est celle contenue uniquement dans l'aluminate tricalcique, pour déterminer l'amplitude de l'expansion. Ils suggèrent un rapport  $(\text{SO}_3)^2/\text{Al}_2\text{O}_3$  de sécurité de 2. En dessous de cette valeur, les ciments ne sont pas sujets à la formation différée

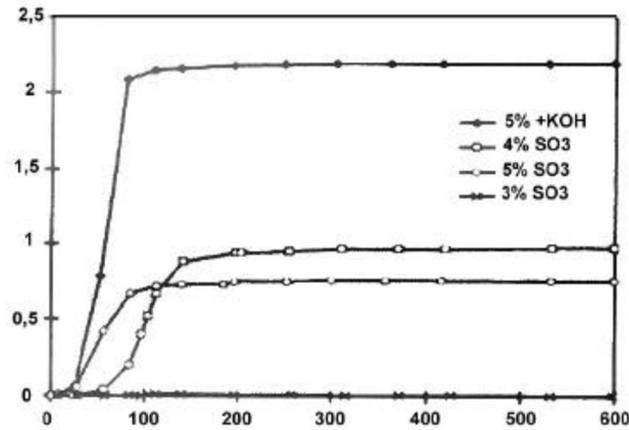
de l'ettringite. Au-delà d'un rapport  $(SO_3)^2/Al_2O_3$  de 2, l'expansion augmente fortement puis diminue à nouveau à partir de rapports très élevés. Collepari [Collepari, 2004] suggère qu'un taux élevé de sulfates (supérieur à 2%) dans le clinker accélère d'une façon considérable l'expansion. Lawrence [Lawrence, 1993] a suivi des éprouvettes faites de 41 dosages de béton différents, il est arrivé à la conclusion que le taux de  $SO_3$ , CaO, MgO et  $Na_2O$  sont des paramètres importants pour la prédiction de l'expansion finale et que l'augmentation du taux de  $C_3A$  diminue l'expansion. Taylor [Taylor, 1994] affirme que  $Na_2O_{eq}$ ,  $Na_2O$ ,  $SO_3$  et MgO sont les paramètres critiques pour les expansions et les valeurs seuils sont respectivement égales à 0,83%, 0,22%, 3,6% et 1,6 %. Kelham a examiné l'effet de la finesse du ciment sur l'expansion finale, il a conclu qu'une augmentation de la surface spécifique engendre une augmentation de l'expansion [Kelham, 1996].

### 1.5.3.2 Teneur en alcalins

Nous nous intéressons aux cas où les alcalins sont apportés par le matériau lui-même. Avec la température, la teneur en alcalins, et plus particulièrement le lessivage de ces ions, apparaît comme un des facteurs les plus déterminants dans le développement d'une réaction sulfatique interne [Taylor et al., 2001]. Les alcalins sont présents dans le ciment sous forme de sels très solubles : Sulfate de sodium, sulfate de potassium ou des sels mixtes de sodium et potassium. Au contact de l'eau, ces sels sont rapidement solubilisés et provoquent une élévation du pH. Pour rendre compte des alcalins apportés par le ciment, il est courant d'exprimer la teneur en alcalins dite équivalente ( $Na_2O_{eq}$ ) :

$$Na_2O_{eq} = Na_2O + 0.658K_2O$$

Heinz et Hime estiment qu'au-delà de 1% d'alcalins équivalents, le ciment retenu dans la formule de béton présente un risque vis-à-vis de la DEF [Heinz et al., 1999 ; Hime et Marusin, 1999]. L'impact de la teneur en alcalins sur le comportement macroscopique d'un mortier a pu être vérifié. Sur la figure 1-8, nous observons que l'expansion finale d'une éprouvette de mortier peut être trois fois plus importante en présence d'alcalins [Lewis et al., 1995-b].



**Figure 1-8 :** Expansion de barres de mortier formulées avec différentes teneurs en sulfates et alcalins, étuvées 12 heures à 90°C puis conservées dans l'eau [Lewis et al., 1995].

### 1.5.3.3 Le rapport E/C

Le rapport eau/ciment (E/C) détermine la cinétique d'hydratation et la porosité d'un béton. Elle influence donc indirectement la perméabilité, les résistances mécaniques, la microstructure du matériau et en résultat la durabilité du matériau. Le rapport E/C influence également l'expansion due à la DEF. Cependant, le rôle exact par lequel le rapport E/C intervient dans le développement de la formation de l'ettringite différée ne fait pas encore l'unanimité. De ce point de vue, les observations rapportées dans la littérature sont parfois contradictoires. En fait, Ouyang [Ouyang et al., 1988] a observé une augmentation des expansions correspondant à l'augmentation de rapport E/C, il attribue cet effet à l'augmentation de la porosité du matériau qui facilite ainsi les transferts hydriques et ioniques. Odler et Chen [Odler et Chen, 1995] ont expliqué qu'une augmentation du rapport E/C entraînait une réduction de la résistance des matériaux, ce qui favorise le développement de DEF. Au contraire, Stark [Stark et al, 1992] a observé 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 et donc davantage d'espace pour loger l'ettringite.

Petrov [Petrov, 2003] a montré que la diminution du rapport E/C, dans la plage de 0,55 à 0,35, ne peut pas protéger le béton contre l'expansion causée par la formation différée de l'ettringite. La valeur ultime de l'expansion est d'autant plus grande que le rapport E/C est faible. Cependant, la période nécessaire pour que l'expansion s'amorce est prolongée lorsque le rapport E/C diminue.

Nguyen [Nguyen, 2013] a observé une accélération des expansions et une augmentation de porosité lorsque le rapport e/c augment. [Leklou et al., 2013] ont attribués une telle accélération à deux phénomènes : la diminution des propriétés mécaniques de la pâte qui ne pourrait pas

résister les contraintes des pressions internes et l'augmentation de la porosité qui aurait pour conséquence accroître les transferts hydriques et ioniques à l'intérieur de matériaux.

#### **1.5.3.4 Les granulats**

La nature et le taille des granulats jouent un rôle important sur l'expansion par la RSI. Les études de [Heinz et al., 1999 ; Yang et al., 1999] tendent à montrer que l'utilisation de granulats calcaires permet la suppression des gonflements. Pour d'autres auteurs, l'utilisation de granulats calcaires diminue considérablement les cinétiques de gonflement par rapport à l'utilisation de granulats siliceux [Lawrence, 1999 ; Brunetaud, 2005]. En fait, les granulats siliceux sont associés à des gonflements de DEF plus importants que pour les granulats calcaires. Ce résultat peut s'expliquer par les différences au niveau de l'auréole de transition à l'interface pâte-granat en fonction de la nature des granulats. Dans le cas des granulats siliceux, cette auréole de transition est importante avec une forte porosité de la pâte de ciment. Par contre, dans le cas des granulats calcaires, l'adhérence pâte-granat est nettement améliorée probablement par le fait que les granulats calcaires sont plus rugueux et poreux que les granulats siliceux. Tasong [Tasong et al., 1999] a également attribué cette meilleure adhérence à la formation de carboaluminates de calcium hydratés issus d'une réaction entre le ciment et le granulat calcaire. Plusieurs études ont montré que la granulométrie des particules utilisées joue également un rôle important sur le développement de gonflements. Les résultats de [Grattan-Bellew et al., 1998] montrent des gonflements de mortiers d'autant plus rapides que la taille moyenne des granulats est petite. De plus, ces auteurs suggèrent une corrélation entre la surface spécifique des granulats et la vitesse d'expansion des mortiers. L'expansion est proportionnelle à la surface des granulats. Ils notent également une tendance à l'augmentation de la quantité d'ettringite détectée par DRX avec la diminution de la taille des granulats. Enfin, ils ont indiqué que la différence de coefficient de la dilatation thermique entre la pâte et les granulats peut être à l'origine de la formation d'un réseau de microfissures lors d'un échauffement. Ces microfissures joueront un rôle favorable sur le développement de la DEF.

#### **1.5.3.5 Finesse du ciment**

Quelques travaux montrent des corrélations entre la formation différée d'ettringite et la finesse du ciment (surface spécifique). Kelham [Kelham, 1996] et Heinz et al. [Heinz et al., 1999] ont montré que l'expansion due à la DEF est d'autant plus grande que la surface spécifique du ciment est élevée. Tosun [Tosun, 2006] explique dans ses travaux qu'un ciment qui possède une surface spécifique plus faible présente au début une expansion plus importante qu'un

ciment ayant une surface spécifique importante. Mais après un certain temps, l'inverse se produit, on observe une expansion plus importante pour le ciment ayant une surface spécifique plus élevée. Selon Martin [Martin, 2010], l'augmentation de la finesse conduit à la formation plus rapide de C-S-H lors de l'hydratation du matériau permettant ainsi d'adsorber plus rapidement les sulfates d'une part et provoquant d'autre part une élévation de température plus rapide défavorable à la stabilité de l'ettringite.

## ***1.6 L'effet des additions minérales sur la DEF***

Les additions minérales sont des matériaux sous forme de poudre. On les utilise pour substituer le ciment par un type d'additions (formulations binaires) ou deux ou plusieurs additions (ternaire, quadratique, etc..). Elles ont toutes des propriétés physiques (finesse, courbe granulométrique) et de propriétés chimiques (nature, composition, minéralogie, réactivité pouzzolanique). Depuis 2000, l'utilisation d'additions est devenue prépondérante afin de diminuer l'impact environnemental lors de la fabrication du ciment, mais également pour améliorer la durabilité des matériaux cimentaires.

La durabilité du béton est influencée par les propriétés de transfert dans le matériau (porosité-perméabilité). La présence des additions minérales raffine la répartition de la taille des pores dans la matrice cimentaire et diminuent l'épaisseur et la porosité de l'ITZ [Carles-Gibergues, 1981 ; Scrivener et al., 1988 ; Poon et al., 1999]. La porosité totale des matériaux cimentaires peut-être affecté chimiquement (la réaction pouzzolanique, la richesse en aluminates et la dilution) et physiquement (compacité). Les bétons formulés avec des additions minérales ont des perméabilités moins importantes que les bétons de référence [Baroghel-Bouny V, 2004]. De plus, les additions minérales changent de façon significative la cinétique d'hydratation, et permettent de réduire la quantité de chaleur dégagée lors de l'hydratation, ce qui conduit à une diminution de la température de l'hydratation des matériaux cimentaires au jeune âge et ainsi permet de limiter les risques de formation d'ettringite différée en particulier, dans le cas de structures de bétons massives [Nguyen, 2013].

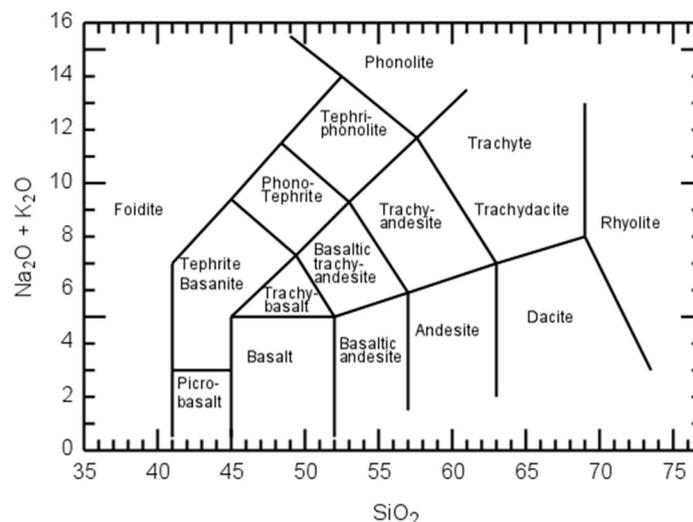
### ***1.6.1 Classification des additions minérales :***

Il existe plusieurs systèmes pour classer les additions, selon leur composition chimique/minéralogique (naturelle-artificiel), leur réactivité pouzzolanique ou leur performance mécanique. Les pouzzolanes artificielles contiennent des matériaux issus des produits industriels comme : la cendre volante, le laitier, le métakaolin ou la fumée de silice.

Les pouzzolanes naturelles sont des additions d'origines naturelles et sont classées en deux catégories :

- Celles provenant de roches volcaniques dans lequel le verre amorphe est produit à partir de la fusion, celles-ci comprennent les cendres volcaniques (pumicites), ponce, pierre ponce, obsidienne, scorie, tufs (pouzzolanes italiennes et trass allemand) et des andésites [Mather, 1968].
- Celles dérivées de la roche ou de la terre qui contiennent de l'opale. L'opale est formée à partir de la précipitation de la silice de la solution (ou à partir des restes) d'organismes. Cette classe comprend les diatomites (la terre de diatomées, le kieselguhr, le tripoli), le schiste argileux contenant de l'opale substantielle.

- Les pouzzolanes naturelles d'origine volcanique sont classées chimiquement selon le diagramme de l'UISG (Union Internationale des Sciences Géologiques) présenté dans la figure 1-9.



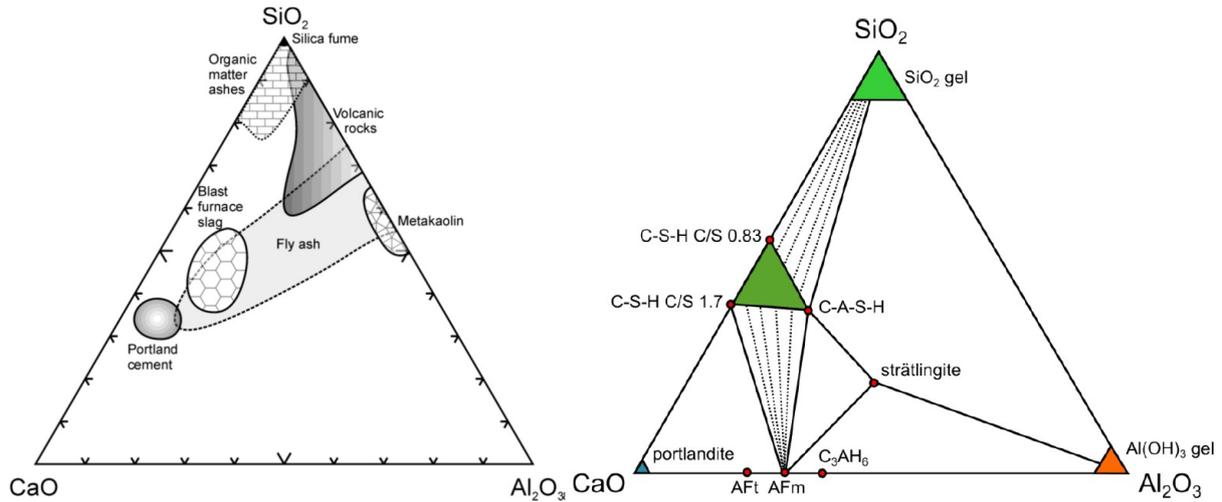
**Figure 1-9 :** Classification des roches volcaniques selon l'UISG.

Il existe une classification basée sur l'alcalinité de la roche, selon la relation entre  $\text{Na}^+ \text{K}^+$  et  $\text{Ca}^{++}$ .

On peut distinguer :

- Les roches hyperalcalines :  $\text{Na}^+ + \text{K}^+ \gg \text{Ca}^{++}$
- Les roches alcalines :  $\text{Na}^+ + \text{K}^+ > \text{Ca}^{++}$
- Les roches calco-alcalines :  $\text{Na}^+ + \text{K}^+ \sim \text{Ca}^{++}$
- Les roches calco-sodiques ou calciques :  $\text{Na}^+ + \text{K}^+ < \text{Ca}^{++}$

Le diagramme ternaire est largement utilisé pour observer la composition chimique des additions. Ce type de diagramme est souvent utilisé pour montrer les taux importants de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{SiO}_2$ - $\text{CaO}$  et pour étudier les matériaux cimentaires. La figure 1-10 montre deux exemples de diagrammes ternaires.



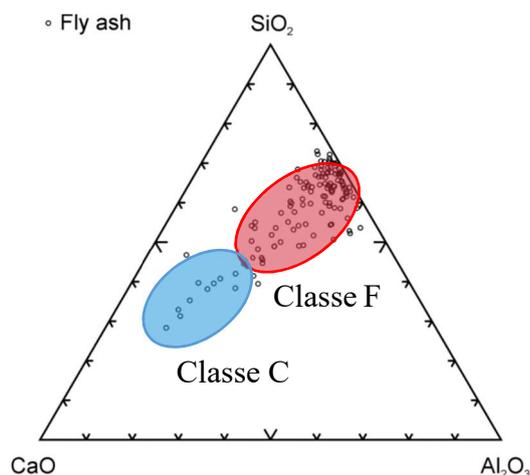
**Figure 1-10 :** Diagramme ternaire  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{SiO}_2$ - $\text{CaO}$  pour les additions minérales et pour les produit d'hydratations (par [Lothenbach et al., 2011])

Les additions minérales artificielles :

- Les cendres volantes sont classées en deux catégories :

- Classe F : Elles contiennent peu de chaux et  $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3 \geq 70\%$ . Elles montrent un comportement pouzzolanique.
- Classe C : à l'inverse des cendres précédentes, celles-ci sont riches en chaux.  $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3 \geq 50\%$ . Elles montrent un comportement pouzzolanique et hydraulique.

L'ajout de la classe F cendres volantes réduit la chaleur totale libérée lors de l'hydratation en raison de l'effet de dilution. Elle n'a aucune incidence sur le taux de consommation de sulfate ou le début de la période d'accélération. Neville [Neville, 2006] indique que l'addition des cendres volantes cause un léger retard d'hydratation. La réaction pouzzolanique des cendres volantes (de classe F) est lente ; la vitesse de réaction est significativement plus faible par rapport aux celles de fumée de silice et du métakaolin. La figure 1-11 présente les cendres volantes.



**Figure 1-11** : Diagramme ternaire  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{SiO}_2$ - $\text{CaO}$  pour les cendres volantes

- Le métakaolin est un matériau pouzzolanique obtenu en soumettant l'argile de kaolin à un traitement thermique (calcination) à  $500\text{-}800^\circ\text{C}$ . Lors du chauffage, de la kaolinite ( $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) est déshydroxylée et se transforme en une phase de métakaolin plus désordonnée. Le métakaolin est généralement constitué d'environ 53% de  $\text{SiO}_2$  et 40% d' $\text{Al}_2\text{O}_3$ , bien que la composition exacte varie en fonction de la source de kaolin. Cabrera et Rojas [Cabrera et Rojas, 2001] ont conclu que la réaction initiale de métakaolin (pendant les premières cinquante heures) est très rapide. La vitesse de réaction dépend de la température de cure et augmente avec la température. La réactivité du métakaolin est liée à sa teneur en matière amorphe, les études de Kakali [Kakali et al., 2001] ont permis de montrer qu'il existe une liaison entre la réactivité et la teneur en matière amorphe de la kaolinite initiale. Lorsque le métakaolin est ajouté à la pâte de ciment, il réagit avec la portlandite pour produire du CSH supplémentaire ainsi que les hydrates d'aluminates et de silicates. Pour des taux jusqu'à 30% de substitution massique du ciment, le métakaolin a un effet accélérateur sur l'hydratation.

- La fumée de silice est une pouzzolane issue de la production de silicium métallique. Il est constitué de petites particules sphériques de silice amorphe ayant une taille moyenne de particules de 0,1 micron et une surface spécifique de  $15000\text{-}25000 \text{ m}^2/\text{kg}$ . Zelic et al., [Zelic et al., 2000] ont conclu que l'accélération du début de l'âge hydratation du ciment par la fumée de silice est strictement due à l'effet « filler » et que la contribution de la réaction pouzzolanique peut se produire au bout de 3 jours. En ce qui concerne la chaleur totale d'hydratation, ils ont observé une augmentation avec un taux de substitution de 10% du ciment. Cependant, au niveau de substitution de 30%, la chaleur a été réduite.

### ***1.6.2 Études sur l'effet des additions minérales sur la DEF***

Les études sur les effets des additions minérales montrent que l'expansion par formation d'ettringite différée est réduite dans le cas d'ajout de laitier de hauts fourneaux, de cendre volante ou de métakaolin [Heinz et al 1989 ; Shayan et al., 1993 ; Kelham, 1996 ; Lawrence, 1999 ; Nguyen 2013]. Ramlochan [Ramlochan et al, 2003] ont étudié les effets des fumées de silice, du métakaolin, des cendres volantes (plusieurs types) et des laitiers de hauts fourneaux. Ils constatent que la substitution du ciment par 8% ou plus de métakaolin permet de réduire voire d'éliminer l'expansion à long terme liée à la DEF. Selon les auteurs, ceci est dû à la forte teneur en aluminates  $Al_2O_3$  dans le métakaolin. La fumée de silice avec un taux de 8% environ qui permet de réduire la perméabilité des mortiers a retardé l'apparition des expansions mais n'a pas contrôlé d'éliminer l'expansion à long terme. Pour les laitiers de hauts fourneaux, la quantité nécessaire pour supprimer l'expansion est de 25%. Si le ciment contient un taux élevé de sulfate, il faut en ajouter plus. En ce qui concerne les cendres volantes, leurs compositions chimiques changent leur comportement. Si la cendre volante contient une faible concentration en chaux. Elle serait efficace avec un taux faible de substitution (12-25%). Par contre, si la cendre est riche en chaux (est en sulfates ou en alcalins). Il en faut de forts taux de substitution (25-35%).

De plus, ils ont étudié quelques formulations ternaires (6% de fumée de silice avec 25% de laitier ; 5,2% de fumée de silice avec 35% de laitier). Ces formulations ont diminué les expansions à jeune âge et ont permis de contrôler l'expansion à long terme. Elles ont subi des expansions même moins importantes que les formulations binaires avec 25% de laitier. Silva [Silva et al.,2010] a étudié l'effet de taux et de type des additions minérales. Il a trouvé que le seuil de substitution que pourrait contrôler l'expansion par la DEF est de 10% pour le métakaolin, 15% pour les cendres volantes, 40% pour les laitiers et 10% pour la fumée de silice. Par contre, il a montré que le filler calcaire avait des effets différents vu que leurs expansions ont été doublées pour les taux plus importants. Le filler calcaire va permettre de rendre la pâte de ciment plus dense, d'accélérer les réactions d'hydratation et d'activer les réactions pathogènes. Selon eux, le rôle de ces additions est lié à leur capacité à consommer la portlandite et que seulement les additions de type pouzzolanique sont efficaces. Plusieurs études ont montré que la mise en œuvre de filler calcaire peut avoir un effet sur le développement de gonflements en diminuant la porosité du matériau pour des taux de substitution bien choisis. [Kurdowski et Duszak, 2002 ; Schmidt et al., 2009 et Silva et al., 2010] mettent en évidence une augmentation des gonflements lors de l'utilisation de fillers calcaires. Ce phénomène est attribué à l'accélération de la formation de C-S-H, les fillers constituant des sites de nucléation

supplémentaires pour les C-S-H. Mavropoulou [Mavropoulou et al., 2016] a montré que le filler calcaire diminue l'amplitude de l'expansion puisqu'il peut raffiner la structure poreuse de la pâte, mais il ne peut pas inhiber la RSI. Cette différence de résultats est expliquée par Al shamaa et al. [Al shamaa et al., 2016] par la variation de la finesse et la distribution granulométrique. Plus la taille des grains de filler augmente, plus l'expansion est importante et la période de la phase latente diminue. Par contre, plus le taux de substitution est élevé plus les expansions sont importantes. Ils ont montré que ces résultats pourraient être expliqués par deux approches :

- Chimiquement : la réaction entre les ions de carbonates et d'aluminates pour créer de carboaluminates. Cette réaction va consommer les aluminates et diminuer la quantité disponible pour former de l'ettringite. La vitesse de cette réaction est proportionnelle avec la finesse des grains de filler calcaire.
- Mécaniquement : la fissuration pendant le traitement thermique due aux différents coefficients de dilatation thermique entre les grains de filler calcaire et la pâte de ciment. Le traitement thermique va appliquer des contraintes importantes dans l'ITZ. La zone perturbée dépend de la taille des grains. Ainsi, plus de taille de fissure va augmenter et plus de zone sera libre pour la précipitation d'ettringite différée.

Une étude plus récente [Nguyen, 2013] sur l'exothermicité de réaction de l'hydratation de ciment substitué par la cendre volante, le métakaolin et la pouzzolane naturelle, a montré que toutes ces additions modifient de manière significative la cinétique d'hydratation du liant. Leur degré d'impact dépend principalement par leur activité pouzzolanique, leur teneur en aluminate active, leur finesse et de leur taux de substitution. La réduction de chaleur dégagée entraînée par ces additions permet de limiter les risques de formation d'ettringite dans le cas de structure massive. En ce qui concerne les taux de substitution et la finesse des additions :

- La pouzzolane naturelle : la finesse joue un rôle essentiel sur les expansions. Plus la pouzzolane est grossière, plus la vitesse et l'impact de la dégradation sont importants. Le teneur en pouzzolane F de 30% est suffisant pour contrôler la DEF.
- La cendre volante : le taux de remplacement de 20% est suffisant pour contrôler la DEF et pour améliorer la résistance mécanique.
- Le metakaolin : le taux de remplacement de 10% n'est pas suffisant pour contrôler la DEF à long terme. Il faut ajouter 20% ou plus.

Dans tous les cas, l'augmentation de taux de substitution a entraîné une diminution de la résistance mécanique à jeune âge et une augmentation de la porosité.

La majorité des études précédentes ont été effectuées sur des mélanges binaires. L'effet du filler calcaire quand il est combiné avec notamment les cendres volantes, métakaolin et pouzzolanes n'a pas été abordée dans le cadre de la DEF.

## ***1.7 L'effet des chargements mécaniques sur la DEF***

### ***1.7.1 L'intérêt d'étudier la structure poreuse/micro fissuration de matériaux***

L'existence de microfissure ou de pore dans les matériaux cimentaire a des influences sur leurs microstructures. Il donne une espace pour la cristallisation d'ettringite. Plusieurs chercheurs ont étudié ce phénomène lié à la DEF [Fu, 1994 ; Collepari, 1997 ; Batic, 2000 ; Petrov, 2004 ; Escadeillas, 2007]. D'autres études ont été basées sur les effets de chargement mécanique (fluage) sur les propriétés de transfert dans les matériaux cimentaires. Surtout en ce qui concerne la diffusion des chlorures [Ben Fraj, 2009].

### ***1.7.2 Études sur la préexistence de micro fissures sur la DEF***

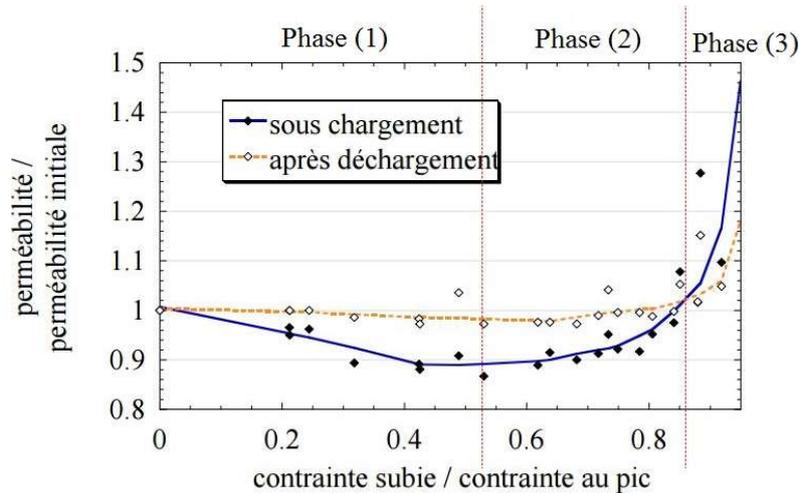
Selon quelques auteurs [Fu et al., 1994 ; Collepari, 1997], l'existence des microfissures joue un rôle très important sur la formation différée d'ettringite. Différentes techniques ont été utilisées pour induire les microfissures, telles que des fissures pré-crées, des cycles de gel-dégel, des chargements mécaniques, des traitements thermiques à haute température et des réactions chimiques combinées à la RSI. Ekolu [Ekolu, 2007] a étudié l'effet des microfissures causé par le gel dégel et par l'attaque alkali - silice. Il a montré que l'incitation des microfissures préformées a conduit à une apparition plus précoce de l'expansion due à la formation d'ettringite différée. De plus, les microfissures ont provoqué une augmentation de l'expansion ultime jusqu'à un certain point relativement. Par la suite, l'expansion ultime a diminué avec toute augmentation de microfissures. Ce rapport donne un soutien à la théorie de l'expansion de la pâte. Cependant, les recherches réalisées par Petrov et al. [Petrov et al., 2004] ont montré que l'existence de microfissuration ne fait pas partie des conditions obligatoires pour la formation différée d'ettringite. Mais, elle permet l'accélération et l'amplification des expansions en accélérant les transferts ioniques. Les expérimentations d'Escadeillas [Escadeillas et al., 2007] vont également dans ce même sens. En effet, des éprouvettes de mortier n'ayant pas subi un pré-endommagement ont présenté des expansions dues à la RSI, mais celles-ci sont apparues plus rapidement dans les éprouvettes pré-endommagées (par séchage) que dans les éprouvettes saines. Leklou [Leklou et al., 2013] a appliqué de cycles d'humidification-séchage sur des mortiers. Il a observé que l'endommagement par 10 cycles d'humidification-séchage a

augmenté la porosité. En conséquence, il a modifié les paramètres de transfert et a rendu la pâte de ciment plus faible.

### ***1.7.3 Étude sur d'autres types de dégradations***

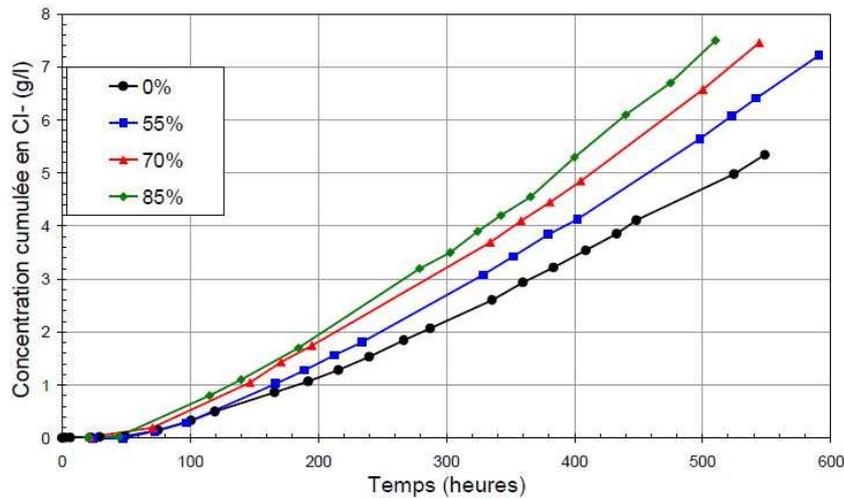
Comme le couplage entre les chargements mécaniques et la RSI est très peu étudié dans la littérature, nous allons présenter dans ce qui suit quelques travaux sur le couplage dans le cas d'autres phénomènes de transfert notamment la perméabilité et la diffusion des ions chlorures. Ceci a pour objectif d'optimiser notre travail et adapter les résultats de la littérature au cas de la RSI (voir chapitre 5).

Des études ont été réalisées sur couplage endommagement mécanique [Kermani, 1991 ; Sugiyama, 1996 ; Hearn et al., 1998 ; Picandet, 2001 ; Choinska, 2006 ; Djerbi, 2007] et sur la diffusion des agents agressifs comme les chlorures [Samaha et al., 1992 ; Saito et al., 1995 ; Sugiyama, 1996 ; Tognazzi et al., 1998 ; Lim, 2000 ; Djerbi, 2007 ; Ben Fraj, 2009 ; Fabien, 2012]. Dans le premier cas, nous allons nous intéresser à l'endommagement mécanique en compression uniaxiale après déchargement. Dans le cas de la perméabilité au gaz deux types de mesure de perméabilité sont utilisés pour ces essais : La première méthode se base sur l'écoulement radial dans une éprouvette cylindrique [Choinska, 2006] (mesure de la perméabilité sous chargement). La deuxième se base sur l'écoulement axial dans un cylindre de hauteur réduite 5 cm pour 11 cm de diamètre [Djerbi, 2007 ; Picandet, 2001]. Une augmentation significative de la perméabilité a pu être observée à partir d'un endommagement supérieur à 76% de la résistance [Sugiyama, 1996]. Dans le cadre de sa thèse, Choinska [Choinska, 2006] a observé plusieurs phases caractéristiques de l'évolution de la perméabilité mesurée par écoulement radial sous chargement et après déchargement. Dans la première phase, il se produit une légère diminution de la perméabilité due à la fermeture des pores sous contrainte pour un taux de chargement allant jusqu'à 40 % - 60% fc. À partir de 40% - 60% de la résistance du béton, commence la deuxième phase. Enfin la dernière phase commence pour un taux de chargement supérieur à 85% fc. Lors de cette phase, on peut observer une forte augmentation de la perméabilité. L'augmentation de la perméabilité observée peut être corrélée avec l'apparition du réseau de microfissures au sein du matériau [Choinska, 2006 ; Picandet, 2001]. La perméabilité augmente de façon significative avec l'accroissement de l'ouverture des fissures et de leurs interconnexions. La figure 1-12 présente l'évolution de la perméabilité relative du béton.



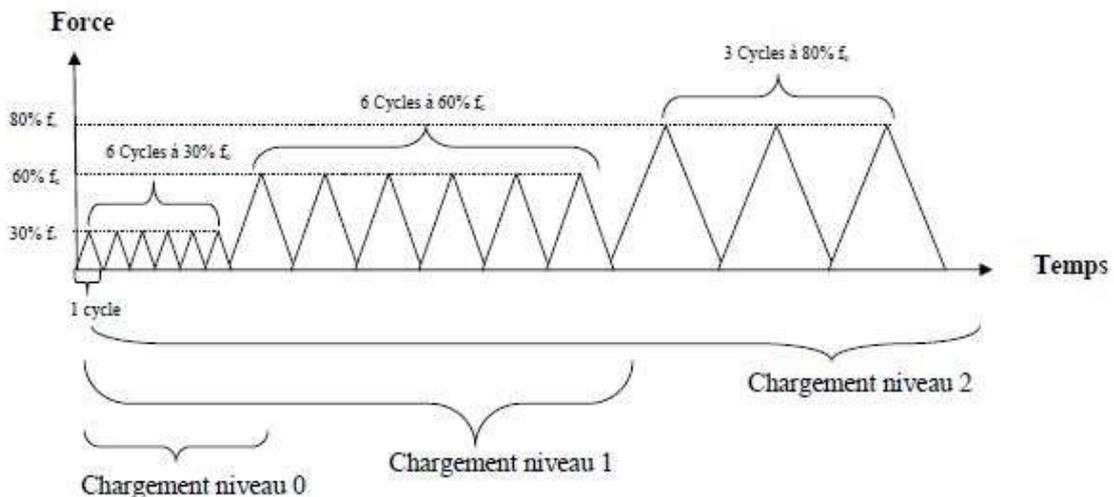
**Figure 1-12 :** Évolution de la perméabilité relative du béton, déterminée sous chargement et après déchargement en fonction de la contrainte relative subie au cours du chargement [Choinska, 2006]

Ben Fraj [Ben Fraj, 2009] a étudié l'influence de l'endommagement diffus sur les propriétés du béton. Cet endommagement a été obtenu par des essais mécaniques afin d'obtenir des variations de propriétés de transfert significatives. Le mode de sollicitations étudié était un endommagement diffus réalisé par essai de compression uniaxiale (fluage à court terme). Il a étudié des éprouvettes de 11 x 22 cm en béton en y appliquant des chargements mécaniques qui varient entre 55% et 85% de la résistance moyenne respective,  $f_c$ . Ce dernier a été maintenu pendant 2 heures, de manière à permettre d'une part le fluage à court terme, se traduisant par la propagation de microfissures dans le matériau et d'autre part, la relaxation du matériau. En endommageant les échantillons, les microfissures se propagent dans le matériau et s'interconnectent. Ces (micro)fissures représentent un chemin préférentiel pour les agents agressifs tels que les ions chlorures. Ainsi, il a observé que les paramètres de transfert ont tendance à augmenter avec l'augmentation des sollicitations mécaniques. La figure 1-13 présente un effet du taux d'endommagement mécanique sur le flux de chlorures.



**Figure 1-13 :** Flux de chlorures en fonction de l’endommagement par [Ben Fraj, 2009]

Fabien [Fabien, 2012] a étudié l’interaction endommagement – perméabilité dans le béton. Elle a formulé de bétons avec différentes tailles de granulats : micro béton, béton et macro béton. Elle a aussi étudié l’effet d’échelle en variant la taille des éprouvettes. Le programme de chargement constitue d’une succession de cycles de chargement-déchargement. Le choix de charger de façon cyclique a été fait afin d’obtenir un endommagement plus important et uniforme des matériaux. Chaque cycle commençait d’abord par une phase de pré-charge de 100 kN. Après cette phase de pré-charge, le chargement atteindra 30%, 60% et éventuellement 80% de la résistance à la compression du matériau ( $f_c$ ). Ces cycles sont présentés dans la figure 1-14.



**Figure 1-14 :** Programme de chargement des éprouvettes utilisé par [Fabien, 2012]

Après l’application de ces cycles, elle a étudié plusieurs phénomènes comme l’évaluation du module d’élasticité et du paramètre d’endommagement et l’Évolution de la perméabilité relative en fonction de l’endommagement.

D'après les études précédentes, on observe l'intérêt d'étudier les effets de l'endommagement mécanique sur la DEF :

- Premièrement, à notre connaissance, relativement peu de travaux semblent disponibles dans la littérature à ce jour concernant les effets de ce paramètre sur le développement de l'expansion associable à la RSI.
- Deuxièmement, parce que les structures dans les cas réels sont chargées avec de taux différents. Il faut distinguer leurs états pour inhiber les risques dans les cas sensibles.

## ***1.8 Conclusions bibliographiques***

Nous avons réalisé dans ce chapitre une étude bibliographique qui nous a permis de faire une brève revue des notions de base et des théories concernant la réaction sulfatique interne, et nous nous sommes intéressés à l'étude des différents facteurs qui peuvent agir dans la formation différée d'ettringite. Cela a également permis de justifier les besoins en recherche pour cette pathologie et de préciser les choix expérimentaux retenus pour notre étude.

Nous avons pu noter que la réaction sulfatique interne est une pathologie endogène qui touche certains ouvrages en béton. Cette pathologie est causée par la précipitation tardive de l'ettringite, produit normal de l'hydratation du ciment, sous plusieurs conditions liées à l'histoire thermique, aux conditions hydriques et à la composition du béton. Elle provoque des expansions élevées causant l'apparition des fissurations et une chute de la capacité portante des structures.

Cette étude bibliographique, nous a permis tout d'abord de constater que l'expansion engendrée par la DEF est fortement liée aux caractéristiques du ciment, notamment à sa teneur en  $SO_3$  et  $Al_2O_3$ , sa teneur en alcalins et sa teneur en  $C_3A$ . L'ajout des additions minérales, à l'exception des fillers calcaires, semble conduire à une diminution voire une suppression des gonflements. Nous avons pu observer dans la littérature qu'il y existe de nombreux travaux sur l'effet des additions réalisés sur mortier et généralement sur des compositions binaires. Nous avons constaté que peu d'études existées sur les compositions ternaires et de surcroît sur le matériau béton.

Sur l'effet des contraintes sur le développement des gonflements, nous avons également pu noter qu'il existe peu d'études et que les données expérimentales sur ce point semblent aujourd'hui assez rares et des recherches complémentaires se révèlent donc nécessaires. Nous tenterons alors dans ce travail de thèse d'apporter des éléments de réponse aux besoins identifiés.



# Chapitre 2

## Matériaux et programme expérimental

<b>2.1. MATERIAUX .....</b>	<b>41</b>
2.1.1 <i>Ciments.....</i>	41
2.1.2 <i>Granulats .....</i>	42
2.1.3 <i>Additions minérales.....</i>	43
<b>2.2 COMPOSITIONS DES MELANGES ETUDIES.....</b>	<b>56</b>
2.2.1 <i>Eprouvettes de mortiers .....</i>	56
2.2.2 <i>Eprouvettes de béton .....</i>	59
<b>2.3 PREPARATION DES EPROUVETTES DE MORTIER ET BETON .....</b>	<b>62</b>
2.3.1 <i>Fabrication.....</i>	62
2.3.2 <i>Traitement thermique utilisé : .....</i>	62
2.3.3 <i>Conservation des éprouvettes de mortiers et de bétons .....</i>	64
<b>2.4 PROCEDURE EXPERIMENTALE.....</b>	<b>65</b>
2.4.1 <i>Caractérisation macroscopique .....</i>	65
2.4.2 <i>Indicateurs de durabilité .....</i>	70
2.4.3 <i>Essai de caractérisation microscopique.....</i>	73
2.4.4 <i>Mesure par le microcalorimétrie isotherme.....</i>	77
<b>2.5 REFERENCMENT DES EPROUVETTES.....</b>	<b>78</b>
<b>2.6 CONCLUSIONS .....</b>	<b>79</b>



## ***Chapitre 2 : Matériaux et programme expérimental***

Dans le chapitre précédent nous avons mis l'accent sur le manque de travaux sur l'influence des additions : les cendres volantes, la pouzzolane et le metakaolin notamment en mélange ternaire sur la réaction sulfatique interne des matériaux cimentaires. La réponse à cette question requiert tout d'abord de caractériser l'ensemble des matériaux qui seront testés : c'est l'objectif de ce chapitre qui est alors consacré à la présentation des matériaux utilisés, des formulations de mortiers et de bétons retenues et les différentes techniques expérimentales employées dans la thèse.

### ***2.1. Matériaux***

#### ***2.1.1 Ciments***

L'étude bibliographique a révélé que la teneur en aluminates tricalciques ( $C_3A$ ) et la présence d'additions minérales dans le ciment sont des facteurs à prendre en considération pour l'élaboration d'un béton résistant aux sulfates [Samarai, 1976 ; Orsetti, 1997 ; Atahan et Dikme, 2011], ce qui a motivé le choix des ciments utilisés.

Dans cette étude, deux ciments (**a** et **b**) ont été utilisés, conformes à la norme EN 197-1. Ils proviennent de deux usines : St Pierre la Cour et Le Teil.

- CEM I 52,5 CE CP2 NF : C'est un ciment Portland ordinaires à priori peu résistant à l'attaque sulfatique et susceptible de favoriser le développement de la DEF dans le cas de structures critiques fabriquées sans précautions, à cause de ses fortes teneurs en alcalins, présentant une forte teneur en aluminates tricalciques ( $C_3A = 8,10\%$ ) et en sulfates. Ce ciment sera noté **a** dans la thèse. Le ciment **a** est un ciment couramment utilisé dans notre laboratoire comme ciment de référence.
- a l'inverse, un ciment Portland CEM I 52.5 CE PM-ES -CP2 NF, possédant une très faible teneur en  $Al_2O_3$ ,  $SO_3$  (NF XP P 15-319) et en alcalins ( $Na_2O_{eq} = 0,20\%$ ), a été sélectionné pour sa bonne tenue présumée pour les travaux en eaux à haute teneur en sulfates. Ce ciment sera noté **b** dans la thèse.

Les Tableaux 2-1 et 2-2 présentent respectivement les compositions chimiques élémentaires et minéralogiques des différents ciments. Le Tableau 2-2 récapitule aussi les différentes caractéristiques physiques : surface spécifique Blaine, densité. Ces ciments ont été approvisionnés chacun à partir d'un lot unique. Ils ont été conditionnés en sacs étanches pour une meilleure conservation tout au long de l'étude.

**Tableau 2-1:** Analyse chimique élémentaire des ciments a et b (% massique)

Ciments	a	b
Eléments	Teneur (%)	Teneur (%)
SiO <sub>2</sub>	20,07	22,4
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4,86	2,96
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,07	2,33
CaO	64,25	66,6
MgO	0,95	0,95
SO <sub>3</sub>	3,55	2,13
K <sub>2</sub> O	1,00	0,15
Na <sub>2</sub> O	0,18	0,1
Na <sub>2</sub> O <sub>eq.</sub>	0,85	0,2
Perte au feu	1,09	1,59

**Tableau 2-2 :** Composition minéralogique des ciments a et b, déterminée par les formules de Bogue (%g/g massique), masse volumique (g/cm<sup>3</sup>) et surface spécifique Blaine (cm<sup>2</sup>/g)

Ciments	a	b
Compositions minéralogiques (Bogue)		
C <sub>3</sub> S	60,6	65,3
C <sub>2</sub> S	14,5	18,6
C <sub>3</sub> A	8,1	4,35
C <sub>4</sub> AF	9,8	7,14
Masse volumique (g/cm <sup>3</sup> )	3,14	3,16
Surface spécifique Blaine (cm <sup>2</sup> /g)	4400	3590

### 2.1.2 Granulats

Comme nous l'avons vu dans la bibliographie (voir chapitre I, section 1.5.3.4), la DEF est essentiellement observée en présence de granulats siliceux.

Pour la fabrication des mortiers, nous avons retenu, le sable normalisé de Leucate (0 - 2mm), conforme aux normes EN 196-1 et ISO 679, et non réactif vis-à-vis du phénomène d'alcali-réaction selon la norme NF-P 18-590. Il s'agit d'un sable naturel siliceux (au moins 97% de

silice) dont les grains sont de forme généralement isométrique et arrondie. Il est séché (teneur en eau inférieure à 0,2%) et est conditionné dans des sacs de contenance  $1350 \pm 5g$ .

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

Les granulats secs ont été conservés en sacs étanches afin d'assurer un meilleur contrôle de la fabrication des bétons et des mortiers

### **2.1.3 Additions minérales**

L'étude bibliographique a mis en évidence que les additions comme le métakaolin, les cendres volantes, les scories, la fumée de silice sont efficaces dans la prévention de la formation d'ettringite différée (DEF). Cependant, les travaux de recherche sur l'influence des additions sur la DEF restent rares. Dans cette thèse, quatre additions minérales, de composition et d'origine différente (la pouzzolane naturelle, le métakaolin, les cendres volantes et le filler calcaire) ont été sélectionnées de manière à pouvoir identifier le rôle joué par la nature minéralogique des additions minérales sur l'expansion des mortiers et bétons causée par l'attaque sulfatique interne. Ces additions sont présentées ci-dessous.

#### **2.1.3.1 Pouzzolanes naturelles**

Deux pouzzolanes naturelles de provenances différentes ont été utilisées :

- Une première pouzzolane naturelle d'origine française (Pz1), provient de la carrière Ardéchoise de Thueyts, située en en région Rhône-Alpes.
- La deuxième pouzzolane naturelle d'origine algérienne (Pz2), elle est originaire de la région de Béni Saf, située dans l'Ouest Algérien.

Ces produits naturels sont des roches volcaniques très riches en silice vitreuse réactive avec une couleur variant du rouge au noir.

Les compositions chimiques et les caractéristiques physico-chimiques des pouzzolanes sont consignées respectivement dans les Tableaux 2-3 et 2-4.

**Tableau 2-3** : Analyse chimique élémentaire des pouzzolanes (% massique)

	Pz1	Pz2
Eléments	Teneur (%)	Teneur (%)
SiO <sub>2</sub>	43,40	46,83
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	14,00	17,45
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	12,05	8,36
CaO	10,80	9,38
MgO	9,47	3,88
SO <sub>3</sub>	0,12	0,36
K <sub>2</sub> O	1,50	1,40
Na <sub>2</sub> O	3,36	4,32
Perte au feu	2,63	4,79

**Tableau 2-4** : Caractéristiques physiques des Pouzzolanes

Caractéristiques physiques	Pz1	Pz2	
Masse volumique (g/cm <sup>3</sup> )	2.94	2.61	
Surface spécifique Blaine (cm <sup>2</sup> /g)	4600	4400	
Indice pouzzolanique	7 jours	27	40,4
Consommation Ca(OH) <sub>2</sub> (%)	28 jours	32,2	46,5

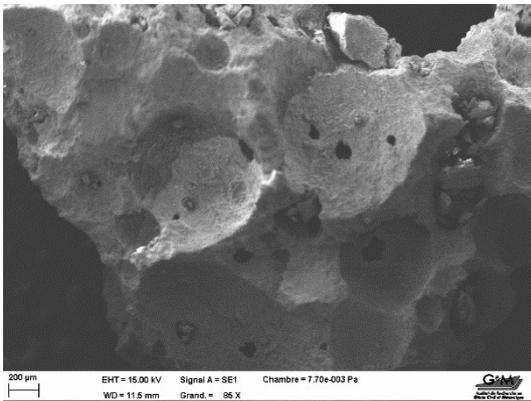
La finesse des pouzzolanes naturelles est évaluée par la mesure de la surface spécifique Blaine qui est une méthode normalisée [NF P 196-6] utilisée pour la définition de la finesse d'un ciment. Cette méthode est basée sur la détermination de la perméabilité d'un lit de poudre à l'aide de la loi de Poiseuille et de l'expression du débit de Darcy. La surface massique du matériau est déterminée en mesurant le temps mis par une quantité fixée d'air pour traverser un lit de poudre compactée (dimensions et porosité connues). Le liquide utilisé dans le perméamètre Blaine est le dibutyle phtalate et l'étalon est un ciment portland certifié par le National Institute of Standards and Technology. Cette méthode est essentiellement comparative et convient aux poudres de granularité comprise entre 1 et 100 $\mu$ m.

La mesure de la masse volumique réelle des pouzzolanes est obtenue en utilisant la technique de la pesée hydrostatique d'un échantillon de poudre dans un liquide non réactif de masse volumique connue. Nous avons utilisé de l'éthanol. Chaque mesure est la moyenne de trois

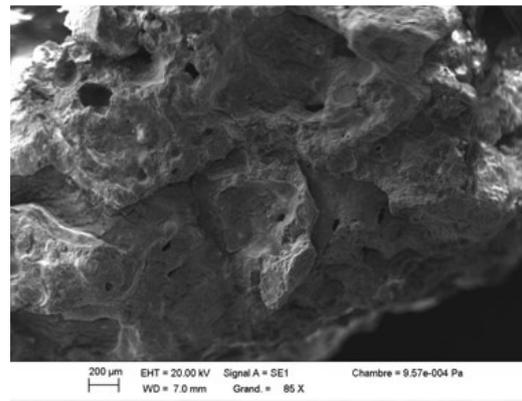
essais [NF P 94-064]. Pour s'assurer que l'échantillon soit complètement saturé par le liquide, l'érlemeyer servant à la mesure est placé dans une enceinte sous vide durant deux heures.

L'activité pouzzolanique des pouzzolanes naturelles a été déterminée par la méthode d'épuisement de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  dans la pâte de chaux éteinte - pouzzolane [Uzal et al, 2010 ; Pourkhorshidi et al, 2010 ; Bich, 2005]. Cette méthode s'appuie sur la décomposition de l'hydroxyde de calcium cristallin en oxyde de calcium et de l'eau dans une plage de température variant de  $400^\circ\text{C}$  à  $500^\circ\text{C}$ , déterminée par analyse thermogravimétrique.

L'analyse au microscope électronique à balayage des deux pouzzolanes (Pz1 et Pz2) révèle une uniformité d'aspect avec la présence de nombreuses vésicules de dimensions variées et de formes arrondies (Figure 2-1).



(a) Pz1 (Ardèche, France)



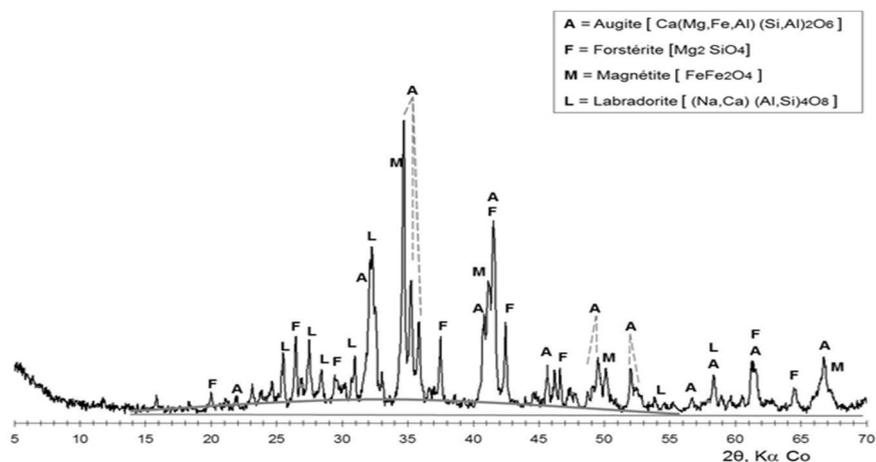
(b) Pz2 (Béni-Saf, Algérie)

**Figure 2-1 :** Analyse au microscope électronique à balayage des pouzzolanes : (a) Pouzzolane Pz1 (Ardèche, France) ; (b) Pouzzolane Pz2 (Béni-Saf, Algérie)

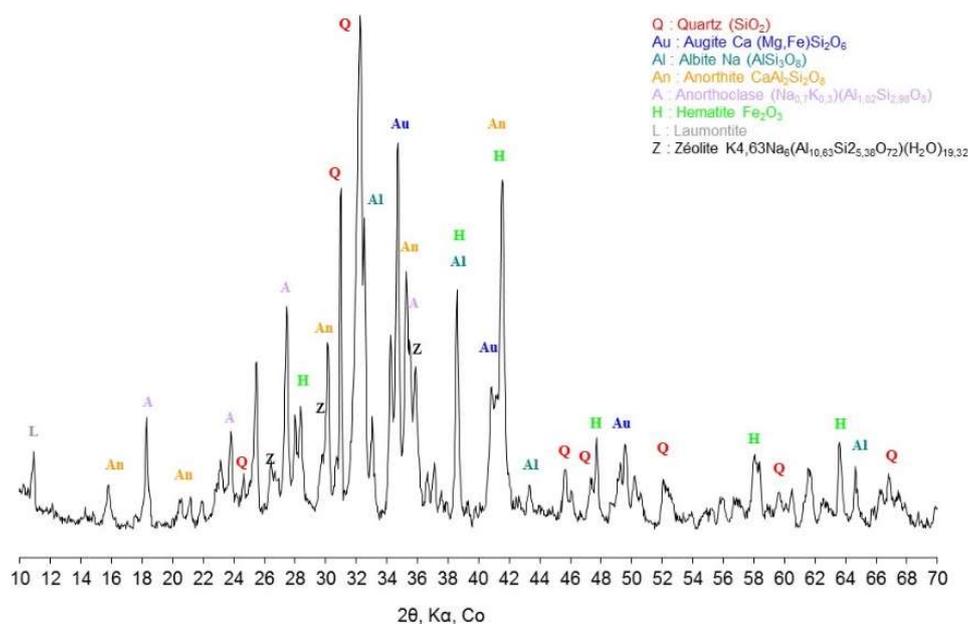
La Figure 2-2 présente le diffractogramme de rayons X des deux pouzzolanes (Pz1, Pz2) :

- Pour la pouzzolane Pz1, ce diagramme montre que la pouzzolane est composée de minéraux courants pour un matériau volcanique avec principalement de l'augite de la famille des clinopyroxènes, de la forstérite (pôle magnésien des olivines), des feldspaths plagioclases plutôt calciques (labradorite), et des oxydes de fer sous forme de magnétite ;
- le diagramme de la pouzzolane Pz2, montre que la pouzzolane est caractérisée par un halo centré à  $32.5^\circ/2 \Theta$  qui correspond à la raie principale de la silice à l'état de quartz. Nous avons également identifié de l'augite de la famille des clinopyroxènes et la présence de deux familles fondamentales de minéraux : celle des minéraux sialiques où la silice et l'alumine dominant, et celle des minéraux fémiques où l'on trouve surtout du fer et du magnésium.

Pour les deux pouzzolanes, aucun minéral hydraulique n'a été reconnu ; néanmoins, le décollement de la ligne de base du diffractogramme laisse supposer la présence d'une phase amorphe potentiellement réactive.



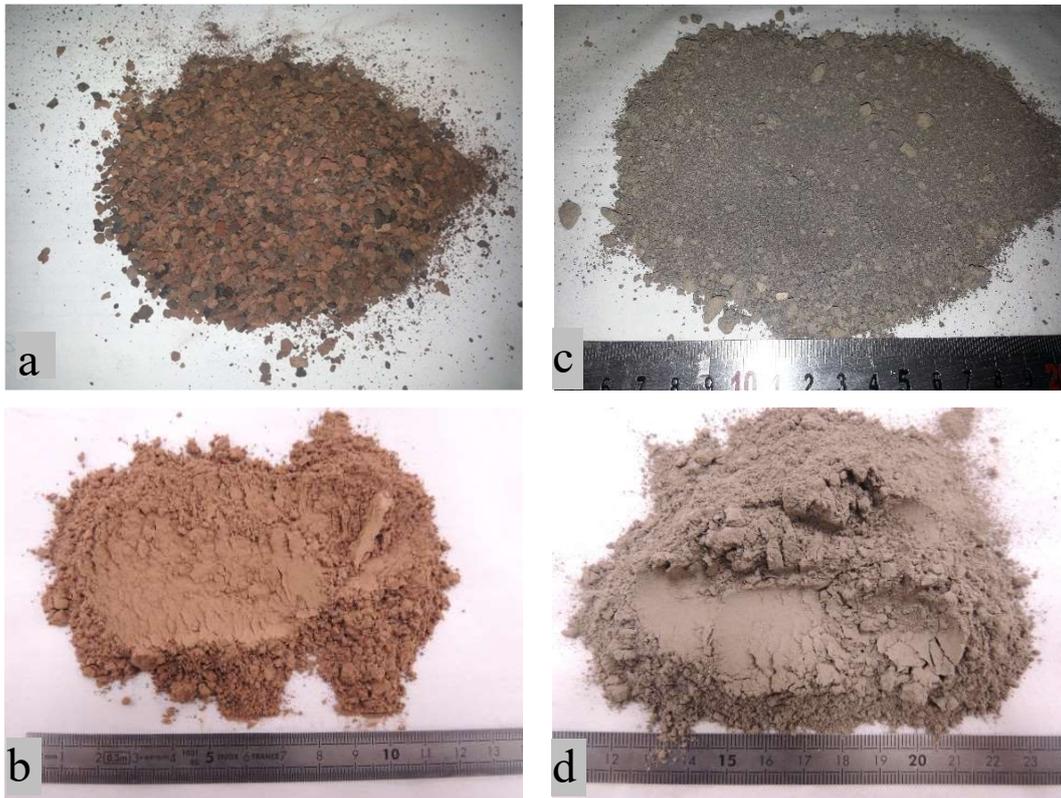
(a) Pz1 (Ardèche, France)



(b) Pz2 (Bénie-Saf, Algerie)

**Figure 2-2** : Spectre de diffraction des rayons X des pouzzolanes (a) Pouzzolane Pz1 (Ardèche, France) ; (b) Pouzzolane Pz2 (Béni Saf, Algérie)

Les deux pouzzolanes ont été broyées et tamisées pour obtenir une finesse proche de la finesse des ciments de références (a et b) (Figure 2-3).



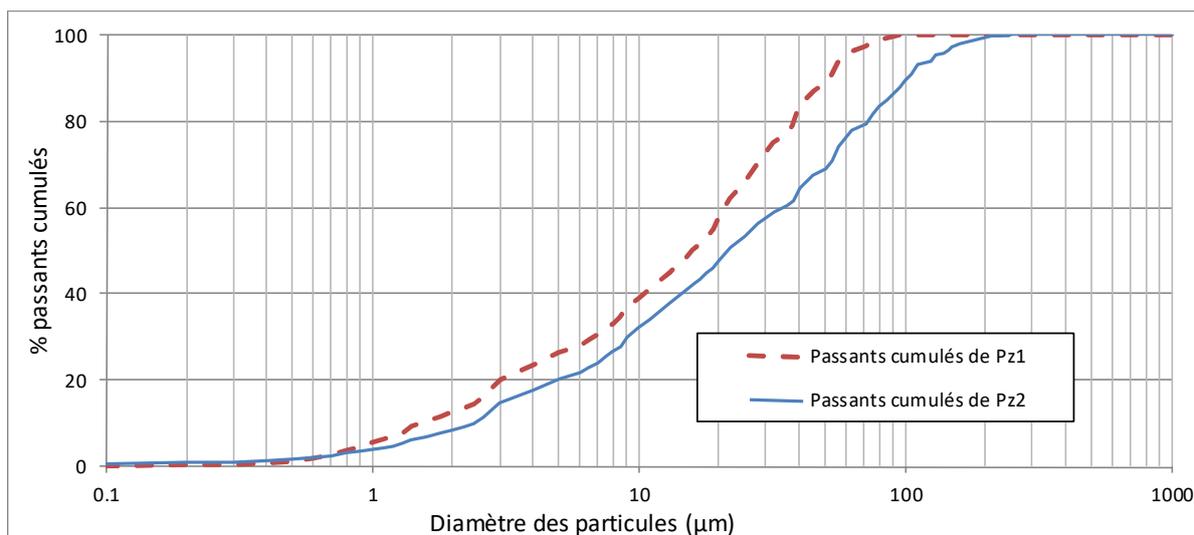
**Figure 2-3 :** Pouzzolanes naturelles Pz1 : (a) à l'état brut (Roche) et (b) après broyage et tamisage Pz2, (c) à l'état brut (Roche) et (d) après broyage et tamisage

La distribution granulométrique des pouzzolanes a été caractérisée à l'aide d'un granulomètre laser de type « CILAS 1180L » en voie sèche. La technique de la granulométrie laser est adaptée aux poudres pour des dimensions comprises entre 2  $\mu\text{m}$  et 500  $\mu\text{m}$ . Elle est basée sur le principe de diffraction et de diffusion d'un faisceau laser sur des particules assimilées à des sphères de diamètre équivalent. Le mode opératoire choisi ici est basé sur la théorie de Fraunhofer où les paramètres optiques du matériau ne sont pas pris en compte [Cyr, 1999 ; Jillavenkatesa, 2001]. Les courbes granulométriques mesurées sont reportées dans la Figure 2-4.

Les différentes classes granulaires sont résumées dans le Tableau 2-5. Les résultats granulométriques montrent que la pouzzolane Pz1 a une finesse légèrement plus importante que la pouzzolane Pz2.

**Tableau 2-5 :** Classes granulaires des pouzzolanes (Pz1 et Pz2)

Quantité des passants cumulés	Diamètre de particule ( $\mu\text{m}$ )	
	Pz1	Pz2
90%	54,96	108,92
50%	16,9	24,16
10%	1,7	2,59



**Figure 2-4** : Courbes de distribution granulométrique et des passants cumulés des pouzzolanes (Pz1 et Pz2)

### 2.1.3.2 Métakaolins

Dans le même esprit que l'étude réalisée sur les Pouzzolanes, on caractérise dans ce qui suit deux métakaolins qui sont commercialisées par la société « ARGECO » de la carrière du Brétou à Fumel dans le Lot et Garonne ont été étudiées dans ce travail de recherche. L'usine, en service depuis 2006, possède une capacité de production de 10 tonnes/heure.

- Le premier métakaolin (noté Mk1) utilisé est de l'Argicem® blanc. Ce produit se présente sous la forme d'une poudre blanche (Figure 2-5a) ;
- Le deuxième métakaolin (noté Mk2) utilisé est de l'Argicem®. Ce produit se présente sous la forme d'une poudre rose (Figure 2-5b) ;

Le métakaolin est produit par la méthode dite de « calcination flash ». Ce procédé consiste en une calcination très rapide d'un solide (des particules fines injectées dans un flux de gaz), de quelques dixièmes de secondes. Le broyage se fait avant la calcination, au niveau du cru, ce qui demande beaucoup moins d'énergie. En effet, lors de la calcination flash, l'élévation de température très rapide génère la formation de vapeur d'eau dans les particules. Cette vapeur n'a pas le temps d'être évacuée par diffusion à travers les parois des particules ce qui entraîne l'éclatement de la structure chimique et la libération des molécules d'eau sous pression (effet « pop corn »). Les particules sont alors rapidement refroidies et conservent donc leur aspect bulleux. Le cru est broyé finement ( $D_{\text{max}} = 80 \mu\text{m}$ ) puis la poudre est propulsée près de la flamme du calcinateur.

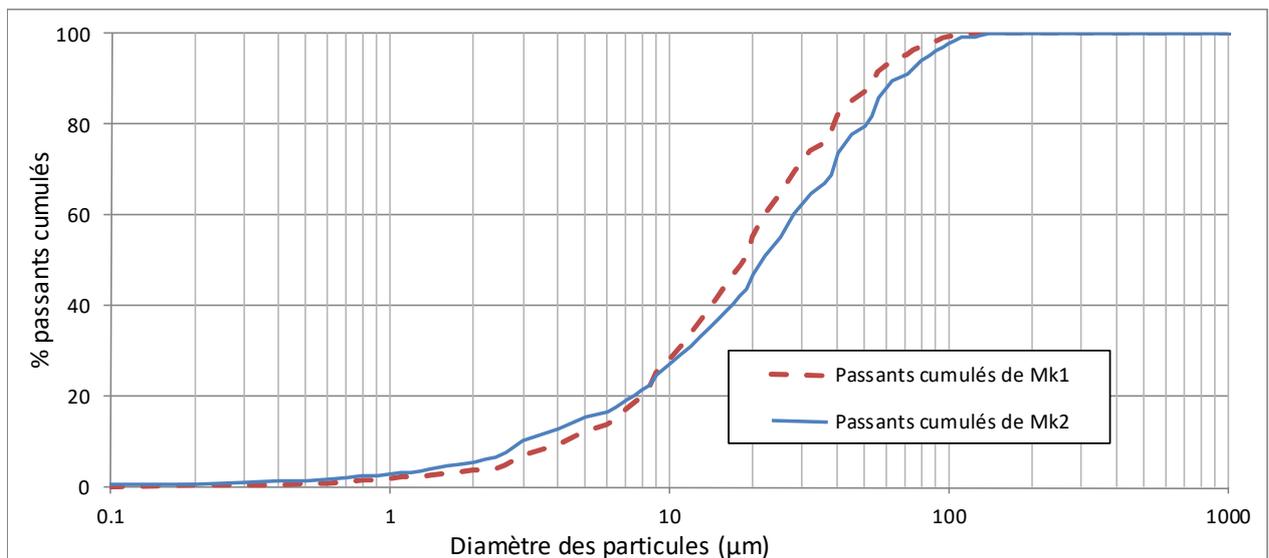


(a) Mk1 (Argicem® blanc)

(b) Mk2 (Argicem®)

**Figure 2-5** : Photo des Métakaolins

Les courbes granulométriques des métakaolins mesurées au granulomètre-laser sont reportées Figure 2-6.

**Figure 2-6** : Courbes de distribution granulométrique et des passants cumulés des métakaolins

Les différentes classes granulaires sont résumées dans le Tableau 2-6.

**Tableau 2-6** : Classes granulaires des métakaolins (Mk1 et Mk2)

Quantité des passants cumulés	Diamètre de particule ( $\mu\text{m}$ )	
	Mk1	Mk2
90%	59,26	72,16
50%	19,44	24,21
10%	5,23	3,91

Les détails de la composition élémentaire, des propriétés physiques et de l'indice pouzzolanique des métakaolins sont donnés dans les Tableaux 2-7 et 2-8.

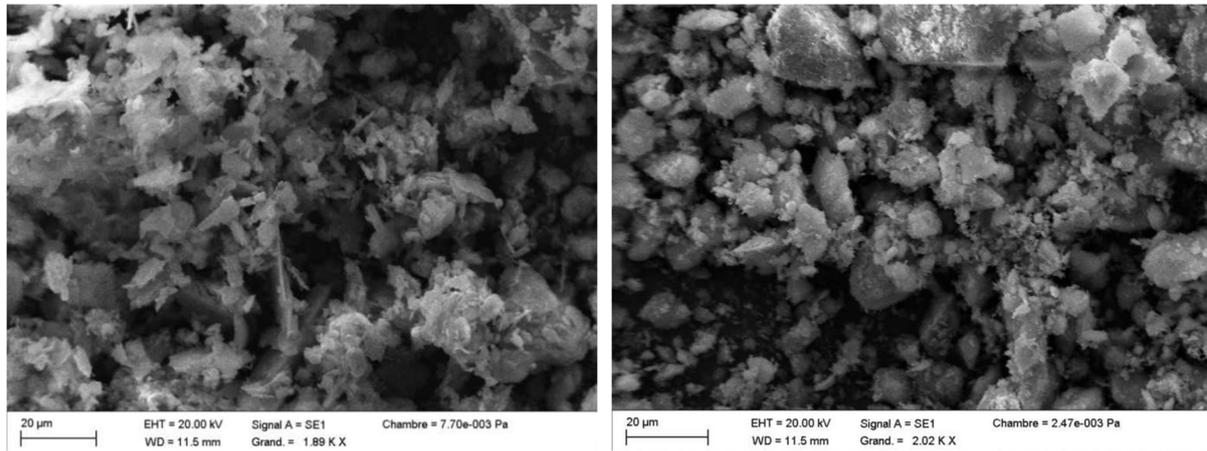
**Tableau 2-7** : Analyse chimique élémentaire des métakaolins (% massique)

Eléments	Mk1	Mk2
SiO <sub>2</sub>	63,27	66,21
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	32,29	26,80
TiO <sub>2</sub>	1,55	1,37
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,77	2,56
Na <sub>2</sub> O <sub>eq</sub>	0,89	0,251
CaO	0,16	1,12
MgO	0,18	0,19
Sulfates	0,12	0,36
Perte au feu	0,72	1,3

**Tableau 2-8** : Caractéristiques physiques et indice pouzzolanique des métakaolins.

Caractéristiques physiques	Mk1	Mk2
Masse volumique (g/cm <sup>3</sup> )	2,298	2,5
Surface spécifique BET (cm <sup>2</sup> /g)	6,27	15,65
Indice d'activité avec CEM I [196-1]	0,97	1,02

L'analyse au microscope électronique à balayage des poudres de métakaolin (Figure 2-7) révèle des matériaux dont les particules se présentent sous une forme lamellaire. La Figure 2-8 présente le diagramme aux rayons X des métakaolins. Les minéraux présents avec certitude dans le métakaolin sont le quartz (SiO<sub>2</sub>) et l'anatase (TiO<sub>2</sub>). Les minéraux identifiés par DRX ne renferment que ces deux oxydes.



(a) Mk1 (Argicem® blanc)

(b) Mk2 (Argicem®)

Figure 2-7 : Analyse au microscope électronique à balayage des métakaolins : (a) Mk1 ; (b) Mk2

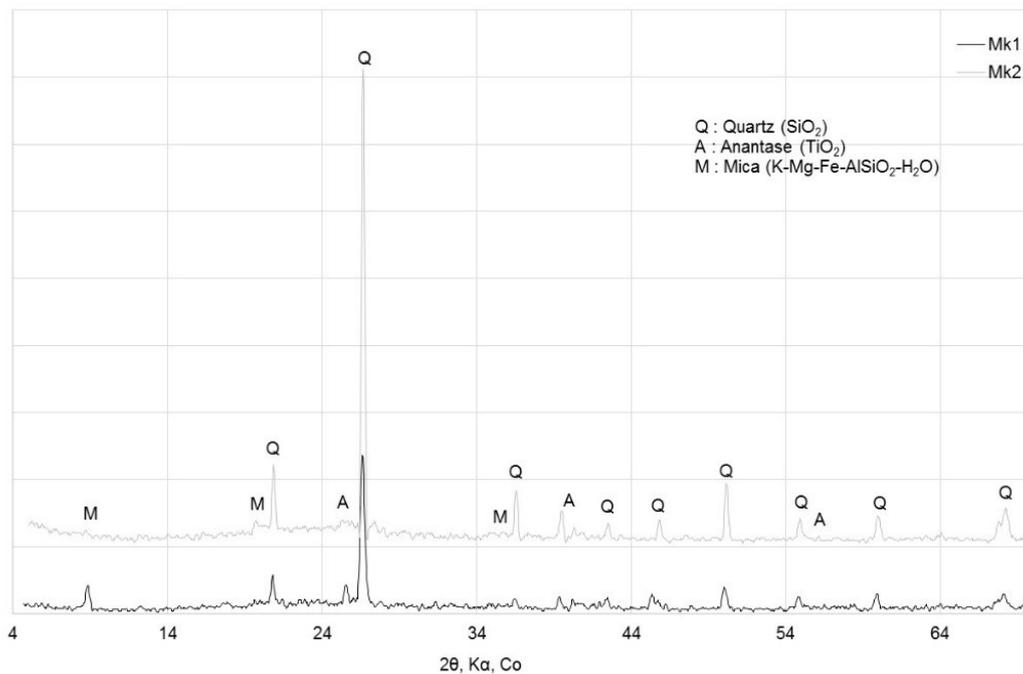


Figure 2-8 : Spectre de diffraction aux rayons X des Métakaolins (Mk1 et Mk2)

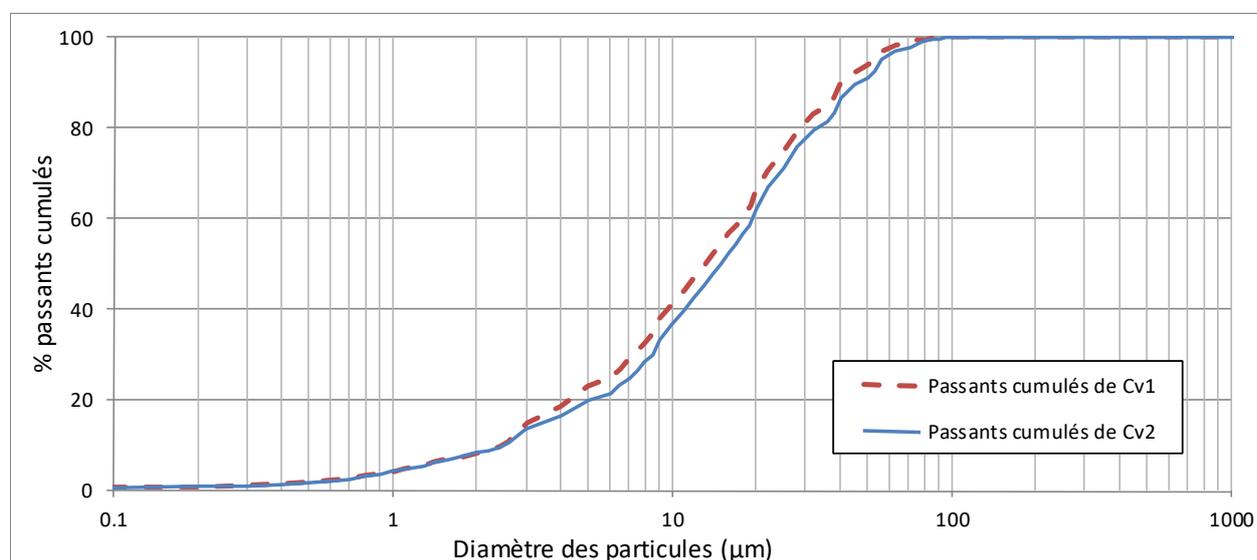
### 2.1.3.3 Cendres volantes

Les dernières additions à caractériser sont les cendres volantes. Celles utilisées pour notre étude sont des cendres volantes silico-alumineuse de type 2, issues de la combustion du charbon de houille des chaudières de la centrale thermique d'Hornaing (Cv1) et de Gardanne (Cv2) (Figure 2-9).



**Figure 2-9 :** Poudres de Cendres volantes : (a) Cv1 et (b) Cv2

Les courbes granulométriques des cendres volantes mesurées au granulomètre-laser sont reportées Figure 2-10.



**Figure 2-10 :** Courbes de distribution granulométrique et des passants cumulés des cendres volantes

Les différentes classes granulaires sont résumées dans le Tableau 2-9.

Le détail de la composition élémentaire, des propriétés physiques et de l'indice pouzzolanique de la cendre volante est donné dans les Tableaux 2-10 et 2-11.

L'analyse au microscope électronique à balayage des poudres des cendres volantes (Figure 2-11) révèle des matériaux dont les particules se présentent sous une forme sphérique pleine ou creuse, de nature vitreuse.

**Tableau 2-9** : Classes granulaires de cendres volantes

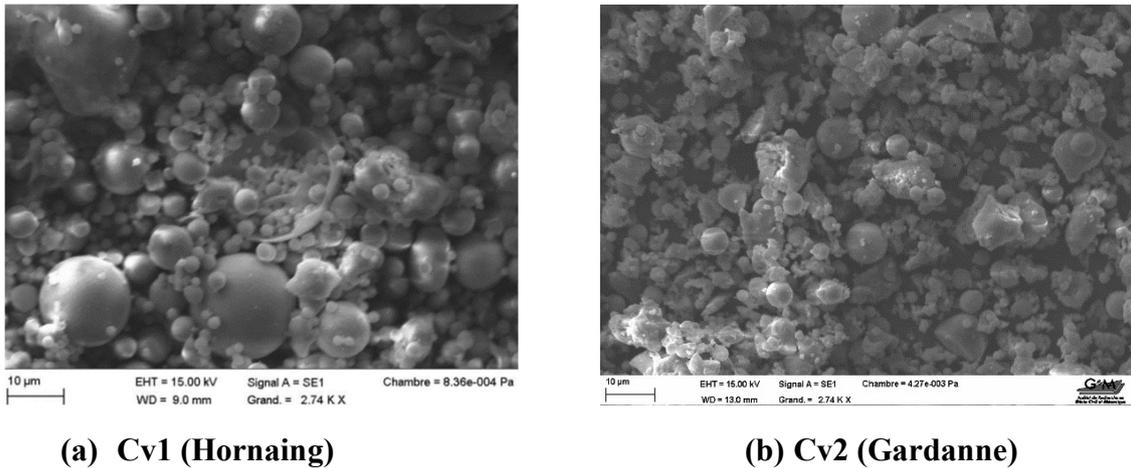
Quantité des passants cumulés	Diamètre de particule ( $\mu\text{m}$ )	
	Cv1	Cv2
90%	45,47	50,71
50%	14,15	16,01
10%	2,75	2,81

**Tableau 2-10**: Analyse chimique élémentaire des cendres volantes (% massique)

Éléments	Cv1	Cv2
$\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$	82,88	85,35
CaO	2,05	4,24
$\text{SO}_3$	0,24	0,51
Cl	0,006	0,006
$\text{Na}_2\text{O}_{\text{eq}}$	3,21	2,08
PF	4,5	<5

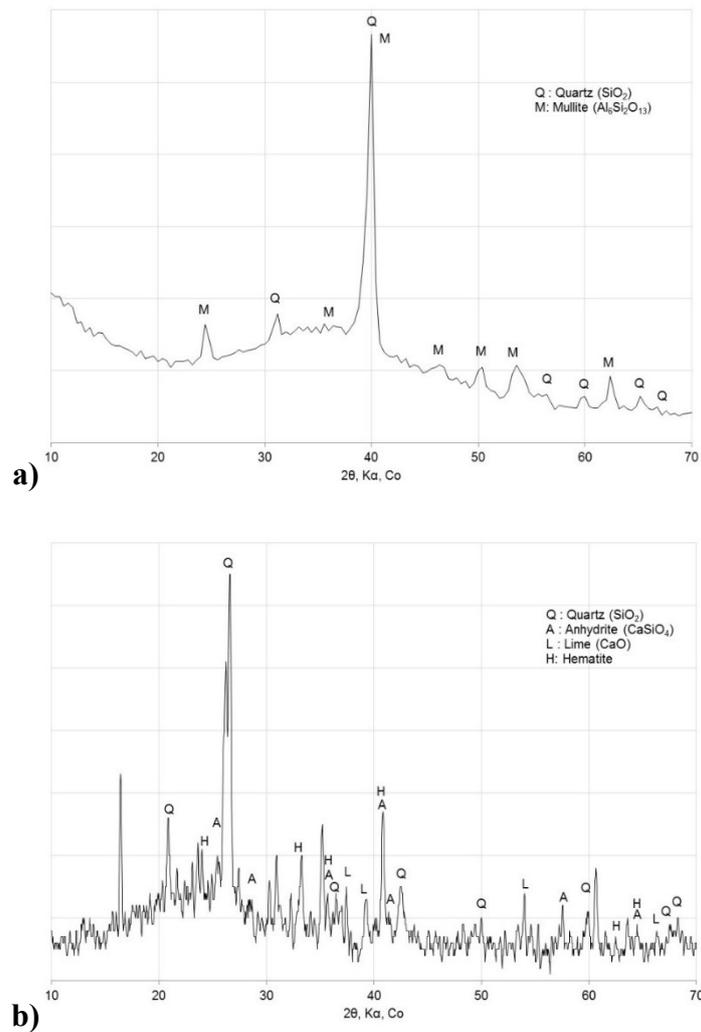
**Tableau 2-11** : Caractéristiques physiques et indice pouzzolanique des cendres volantes.

Caractéristiques physiques	Cv1	Cv2
Masse volumique ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )	2,43	2,38
Surface spécifique Blaine ( $\text{cm}^2/\text{g}$ )	4680	4630
Indice pouzzolanique (EN – 196-1)		
28 jours	>75%	>75%
90 jours	>85%	>85%



**Figure 2- 11** : Analyse au microscope électronique à balayage des cendres volantes : (a) Cv1 (Hornaing) ; (b) Cv2 (Gardanne)

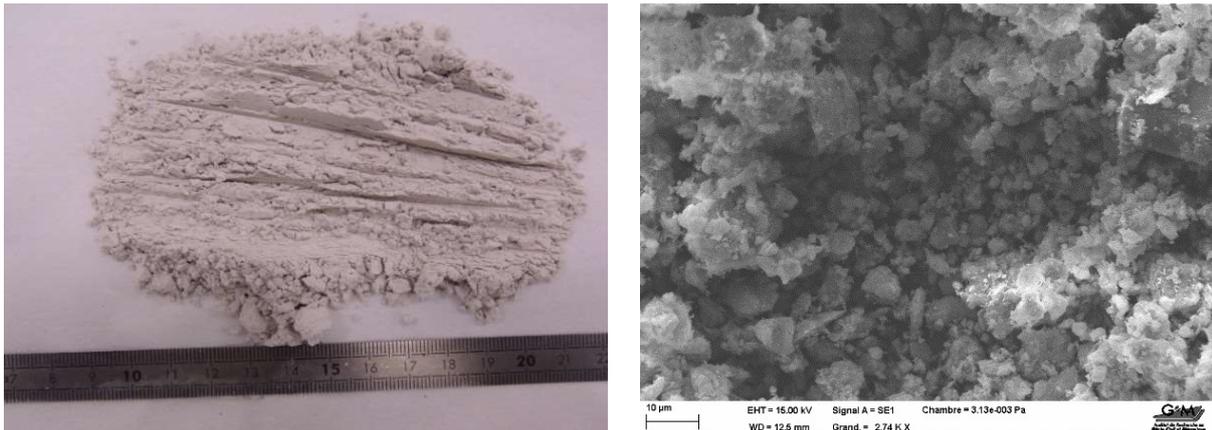
La Figure 2-12 présente le diagramme aux rayons X des cendres volantes. Les minéraux identifiés avec certitude dans les cendres volantes Cv1 sont le quartz ( $\text{SiO}_2$ ) et la mullite ( $\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$ ) et de l'hématite et de l'anhydrite pour la Cv2.



**Figure 2-12** : Spectre de diffraction des rayons X des Cendres volantes : a) Cv1 ; b) Cv2

### 2.1.3.4 Le filler calcaire

Pour constituer des mélanges ternaires, un filler calcaire a été ajouté. Le filler calcaire utilisé dans le cadre de cette étude est du « FILCARB 0/100  $\mu\text{m}$  R », extrait de l'usine des Aucrais (France), il se présente sous une forme de poudre de couleur ocre clair, caractérisé par une structure rhomboédrique (Figure 2-13). Ce filler calcaire d'une teneur en  $\text{CaCO}_3$  de 97,7%, est caractérisé par une finesse de  $4560 \text{ cm}^2/\text{g}$ , d'une masse volumique absolue  $2,70 \text{ g/cm}^3$  et d'une teneur en eau de 0,1%.



**Figure 2-13 :** Poudre de Filler calcaire (Fc) et analyse au microscope électronique à balayage

Le détail de la composition élémentaire et les propriétés physiques du filler calcaire sont donnés dans les Tableaux 2-12 et 2-13.

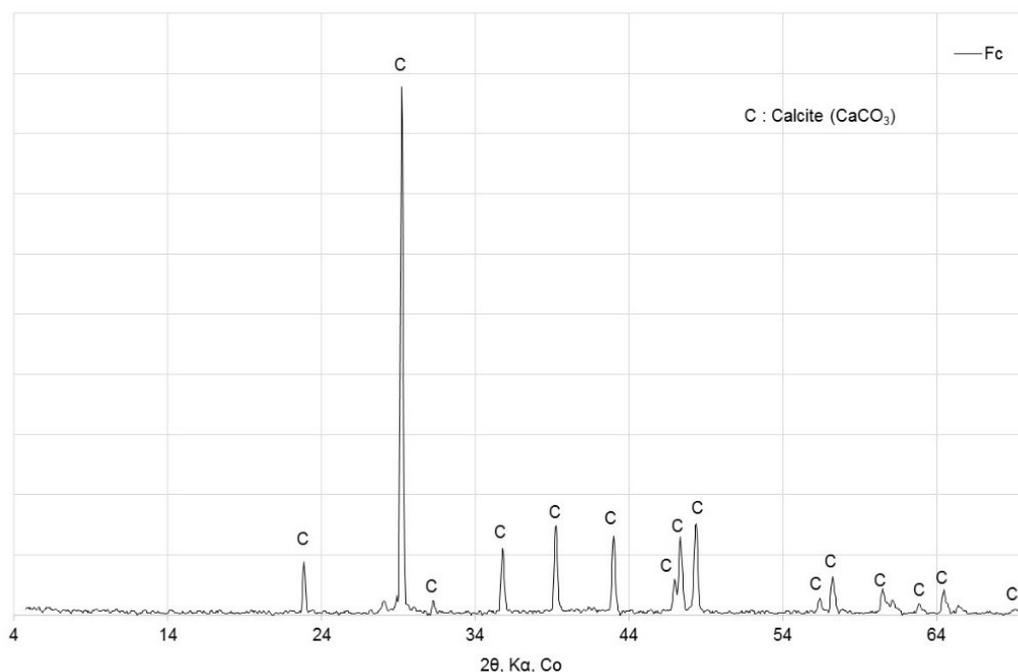
**Tableau 2-12:** Analyse chimique élémentaire du filler calcaire (% massique)

Eléments	Fc
$\text{CaCO}_3 + \text{MgCO}_3$	98,6
$\text{CaCO}_3$	97,7
$\text{SO}_3$	0,05
Chlorures	0,009
$\text{Na}_2\text{O}_{\text{eq}}$	0,03
TOC	0,01

**Tableau 2-13 :** Caractéristiques physiques et indice pouzzolanique du filler calcaire.

Caractéristiques physiques	Fc
Masse volumique ( $\text{g/cm}^3$ )	2,70
Surface spécifique Blaine ( $\text{cm}^2/\text{g}$ )	4560
Indice pouzzolanique (EN – 196-1)	0,77

La Figure 2-14 présente le diagramme aux rayons X du filler calcaire. Les résultats montrent que le constituant principal est la calcite.



**Figure 2-14** : Spectre de diffraction de rayon X du filler calcaire (Fc)

## ***2.2 Compositions des mélanges étudiés***

Après avoir caractérisé les additions retenues pour cette étude, nous allons maintenant présenter les compositions des matériaux (mortiers et bétons) qui seront soumis à la réaction sulfatique interne.

### ***2.2.1 Éprouvettes de mortier***

11 formulations de mortiers ont été étudiées durant cette thèse :

- 1 formulation de référence avec le ciment **a** dopé avec le  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  : noté ciment **as**
- 6 formulations binaires avec 85% de ciment **as** et 15% d'addition (Pz1, Pz2, Mk1, Cv1 et Cv2)
- 1 formulation binaire avec 90% de ciment **as** et 10% d'addition filler calcaire (Fc)
- 3 formulations ternaires avec 75% de ciment **as** ; 10% d'addition filler calcaire (Fc) et 15% d'addition (Pz1, Mk1, Cv1)

Les 11 formulations sont présentées figure 2-15. Les compositions des mortiers utilisés sont présentées dans le tableau 2-14. Nous avons fabriqué des mortiers ayant un rapport Eau/Liant de 0,56, en conservant un rapport Sable/Ciment de 3.

Ces mélanges ont été fabriqués avec les différentes additions minérales (pouzzolanes naturelles, métakaolins, cendres volantes et filler calcaire) afin d'étudier leur impact sur la DEF.

Par ailleurs, afin d'obtenir des expansions significatives dans un laps de temps raisonnable, les teneurs en alcalins et en sulfates pour les éprouvettes confectionnées avec le ciment a ont été rehaussées en ajoutant 3,1% de poudre de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  à l'eau de gâchage (mélange **as**). Cet ajout de 3,1% a été calculé de manière à ce que la teneur totale des sulfates dans le ciment a soit égale à 5% [Escadeillas et al., 2007].

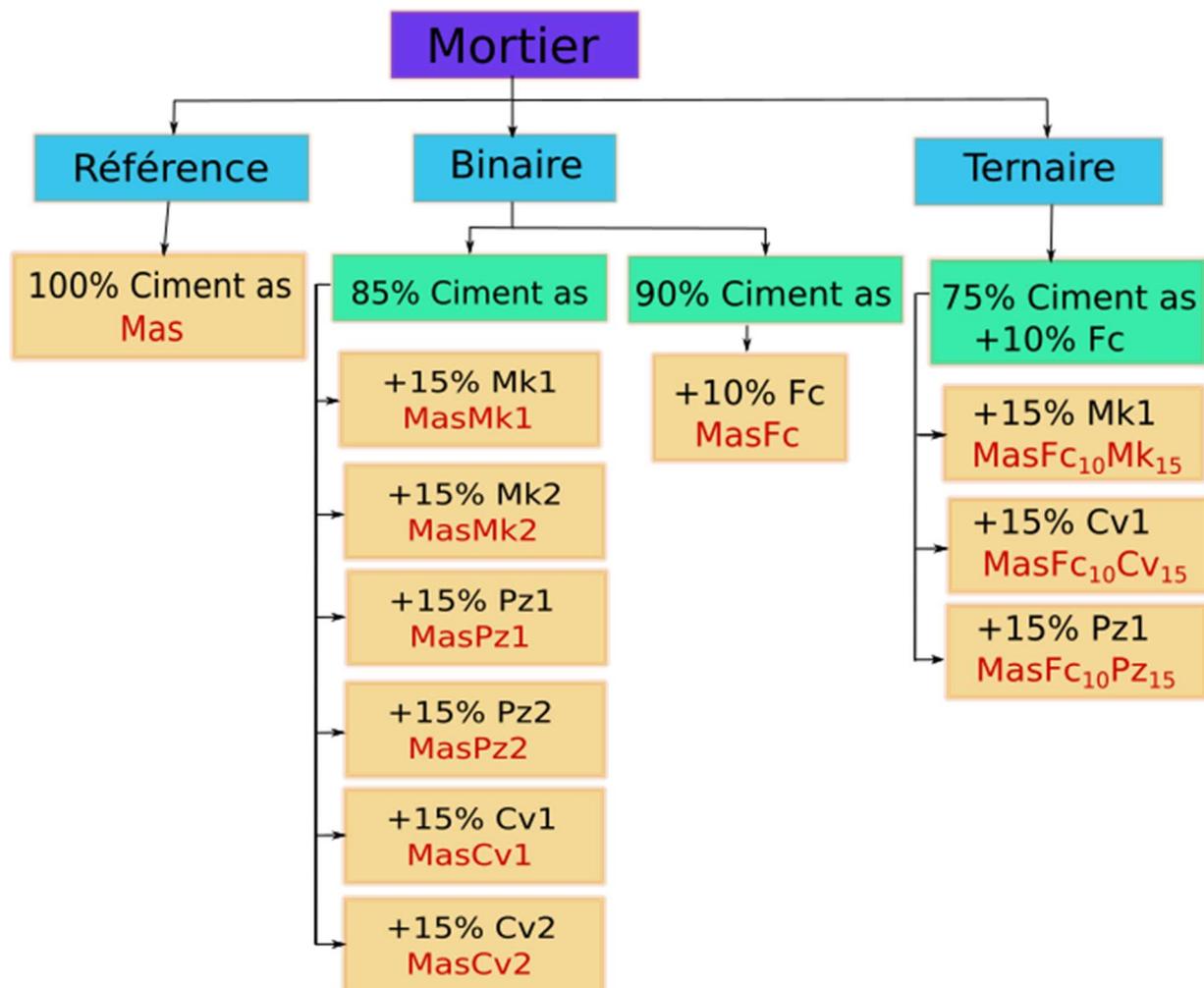


Figure 2-15 : Représentation schématique des formulations de mortier

**Tableau 2-14** : Composition et références des mortiers utilisées dans cette étude

<i>Formules Constituants</i>	<i>Mas</i>	<i>MasMk1</i>	<i>MasMk2</i>	<i>MasPz1</i>	<i>MasPz2</i>	<i>MasCv1</i>	<i>MasCv2</i>	<i>MasFc</i>	<i>MasFc<sub>10</sub>Mk<sub>15</sub></i>	<i>MasFc<sub>10</sub>Cv<sub>15</sub></i>	<i>MasFc<sub>10</sub>Pz<sub>15</sub></i>
<i>Ciment a (g)</i>	450	383	383	383	383	383	383	405	338	338	338
<i>Sable (g)</i>	1350	1350	1350	1350	1350	1350	1350	1350	1350	1350	1350
<i>E/L</i>	0,56	0,56	0,56	0,56	0,56	0,56	0,56	0,56	0,56	0,56	0,56
<i>Eau (g)</i>	252	252	252	252	252	252	252	252	252	252	252
<i>Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (g)</i>	13,95	13,95	13,95	13,95	13,95	13,95	13,95	13,95	13,95	13,95	13,95
<i>Pz1</i>	0	0	0	67,5	0	0	0	0	0	0	67,5
<i>Pz2</i>	0	0	0	0	67,5	0	0	0	0	0	0
<i>Mk1</i>	0	67,5	0	0	0	0	0	0	67,5	0	0
<i>Mk2</i>	0	0	67,5	0	0	0	0	0	0	0	0
<i>Cv1</i>	0	0	0	0	0	67,5	0	0	0	67,5	0
<i>Cv2</i>	0	0	0	0	0	0	67,5	0	0	0	0
<i>Fc</i>	0	0	0	0	0	0	0	45	45	45	45

*Pz* : Pouzzolane ; *Mk* : Métakaolin ; *Cv* : Cendre volante ; *Fc* : Filler calcaire ; *L*=ciment + addition minérale

### 2.2.2 Éprouvettes de béton

Douze formulations de bétons ont été réalisées.

- 2 formulations de référence avec le ciment **a** et le ciment **b**.
- 6 formulations binaires avec 85% de ciment **a** et 15% d'addition (Pz1, Pz2, Mk1, Cv1 et Cv2)
- 1 formulation binaire avec 90% de ciment **a** et 10% d'addition filler calcaire (Fc)
- 3 formulations ternaires avec 75% de ciment **a** ; 10% d'addition filler calcaire (Fc) et 15% d'addition (Pz1, Mk1, Cv1)

Les 12 formulations sont présentées dans la figure 2-16. Les compositions des bétons utilisés sont présentées dans le tableau 2.16. La formule de référence du béton utilisée est inspirée des études réalisées dans le cadre du projet GranDuBé [GranDuBé, 2007]. Elle comprend un dosage en ciment de 424 kg/m<sup>3</sup> et un rapport E/C de 0,48. Ces valeurs sont représentatives de celles utilisées pour un béton d'ouvrage d'art. Les proportions massiques des différents constituants sont données dans le tableau 2-15.

**Tableau 2-15** : Composition de référence du béton utilisé dans cette étude

Constituants	Proportions massiques (kg/m <sup>3</sup> )
Granulats 4/12,5 mm	1102
Sable 0/4 mm	669
Ciment	424
Eau de gâchage	201

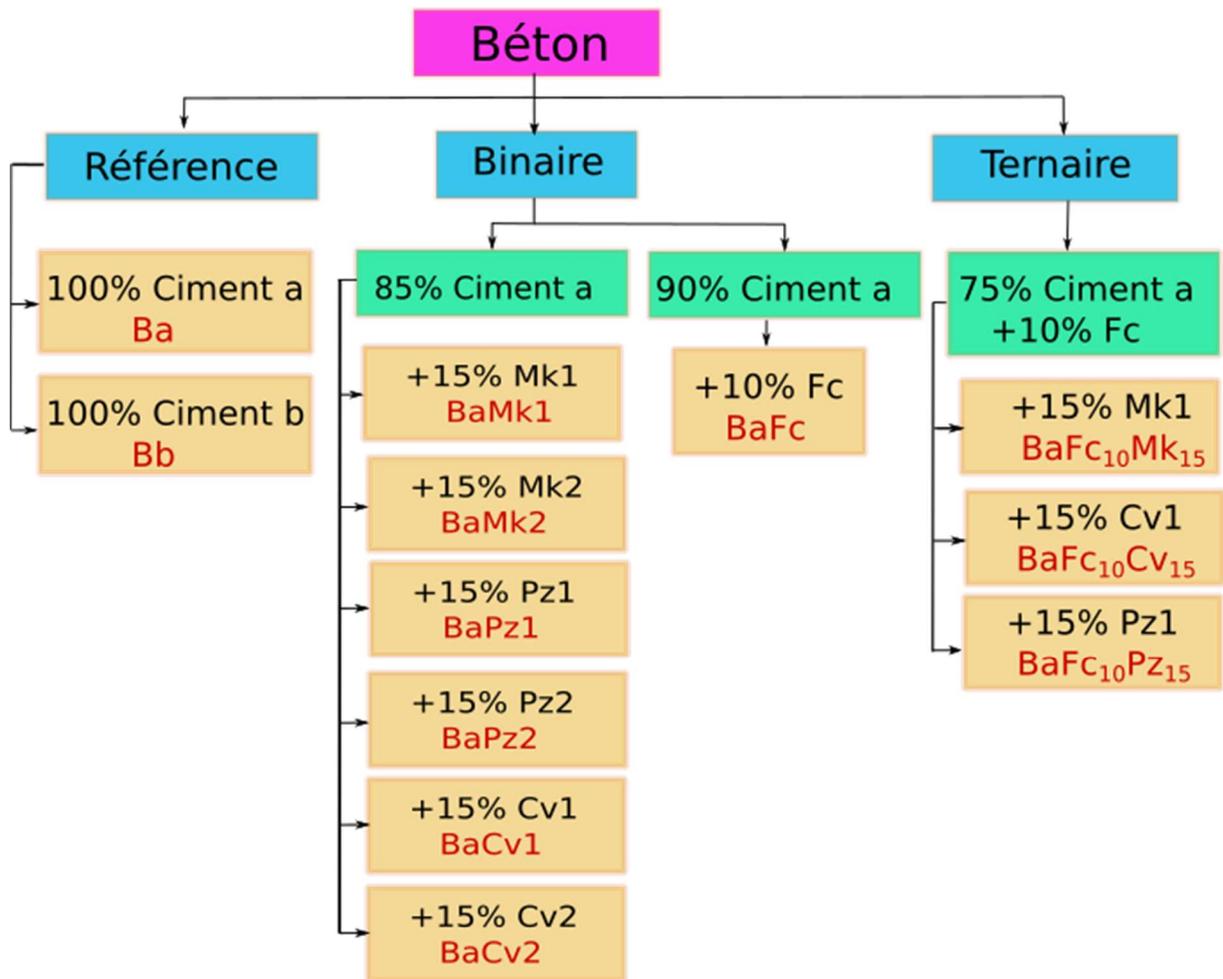


Figure 2-16 : Représentation schématique des formulations de béton

**Tableau 2-16 :** Composition et référence des éprouvettes en béton utilisées dans cette étude

<i>Formules Constituants Kg/ m<sup>3</sup></i>	Ba	Bb	BaPz1	BaPz2	BaMk1	BaMk2	BaCv1	BaCv2	BaFc	BaFc <sub>10</sub> Mk <sub>15</sub>	BaFc <sub>10</sub> Cv <sub>15</sub>	BaFc <sub>10</sub> Pz <sub>15</sub>
Gravillon 8/12,5	907	907	907	907	907	907	907	907	907	907	907	907
Gravillon 4/8	195	195	195	195	195	195	195	195	195	195	195	195
Sable 2/4 mm	202	202	202	202	202	202	202	202	202	202	202	202
Sable 1/4 mm	189	189	189	189	189	189	189	189	189	189	189	189
Sable 0,315/1 mm	180	180	180	180	180	180	180	180	180	180	180	180
Sable 0/0,315 mm	98	98	98	98	98	98	98	98	98	98	98	98
Eau de gâchage	201	201	201	201	201	201	201	201	201	201	201	201
Ciment a	424	0	360,4	360,4	360,4	360,4	360,4	360,4	381,6	318	318	318
Ciment b	0	424	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Pz1	0	0	63,6	0	0	0	0	0	0	0	0	63,6
Pz2	0	0	0	63,6	0	0	0	0	0	0	0	0
Mk1	0	0	0	0	63,6	0	0	0	0	63,6	0	0
Mk2	0	0	0	0	0	63,6	0	0	0	0	0	0
Cv1	0	0	0	0	0	0	63,6	0	0	0	63,6	0
Cv2	0	0	0	0	0	0	0	63,6	0	0	0	0
Fc	0	0	0	0	0	0	0	0	42,4	42,4	42,4	42,4

*Pz : Pouzzolane ; Mk : Métakaolin ; Cv : Cendre volante ; Fc : Filler calcaire ; L=ciment + addition minérale*

## **2.3 Préparation des éprouvettes de mortier et béton**

### **2.3.1 Fabrication**

#### **2.3.1.1 Éprouvettes de mortier**

Les mortiers ont été coulés dans des moules métalliques de dimensions  $40 \times 40 \times 160$  mm. Des plots métalliques inoxydables ont été fixés à chaque extrémité des éprouvettes afin de mesurer l'expansion engendrée par la DEF. La procédure de fabrication des mortiers (temps de malaxage et ordre d'introduction des matériaux) est celle des mortiers normalisés [EN 196-1].

#### **2.3.1.2 Éprouvettes de béton**

Des éprouvettes de béton cylindriques (hauteur : 220 mm ; diamètre : 110 mm) ont été confectionnées. Le protocole de mélange des différents constituants du béton et de mise en place des bétons dans les moules est conforme aux normes NF EN 1008, NF EN 12350-1, NF EN 12390-1, NF EN 12390-2, NF EN 12620 et au guide d'application FD P18-457.

### **2.3.2 Traitement thermique utilisé :**

Comme il a été montré dans la synthèse bibliographique (voir chapitre 1, section 1.5.1), la température de cure des mortiers et des bétons joue un rôle essentiel dans le développement de la réaction sulfatique interne. Par conséquent, nous avons appliqué à l'ensemble de nos éprouvettes, un traitement thermique. Le traitement thermique imposé a été choisi de manière à ce que la réactivité des bétons et mortiers vis-à-vis de la DEF ne dépende que de leur formulation. Ce traitement thermique est composé de quatre phases pendant lesquelles l'humidité relative est maintenue proche de la saturation. Pour cela, après fabrication des éprouvettes, les moules sont couverts puis placés dans une étuve programmable permettant d'imposer le cycle thermique.

Le cycle thermique choisi est à la fois proche de ceux retenus dans diverses études en laboratoire [Brunetaud, 2005 ; Martin 2010 ; Nguyen, 2013] et représentatif d'un traitement thermique de longue durée correspondant à un dégagement de chaleur d'un béton massif. Les quatre phases retenues sont les suivantes (Figure 2-18) :

- **Phase I** : un prétraitement pendant 2 heures à 20°C ;
- **Phase II** : une montée en température de 20°C à 80°C pendant 22 heures ;
- **Phase III** : un palier de 72 heures à  $80 \pm 2^\circ\text{C}$  ;
- **Phase IV** : un retour à la température ambiante des éprouvettes pendant 55 heures environ, jusqu'à  $20 \pm 2^\circ\text{C}$ .

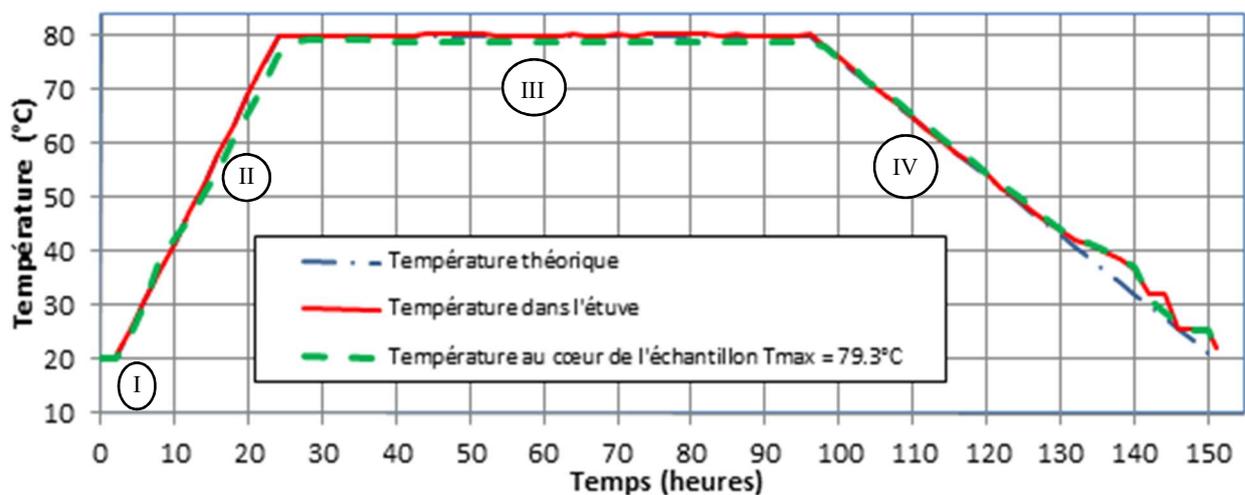
La durée totale du cycle thermique est de **151 heures** (soit 6 jours et demi). Afin d'enregistrer l'historique de température subi lors du cycle thermique imposé par l'étuve programmable et de suivre l'évolution de la température au cœur des échantillons, l'étuve programmable et les échantillons sont équipés de thermocouples (Figure 2-17).



**Figure 2-17** : a. Étuve programmable

b. Système d'acquisition de la température

La Figure 2-18 montre que l'historique thermique mesuré au cœur des éprouvettes et de l'étuve est relativement proche du cycle théorique imposé.



**Figure 2-18** : Cycle de température dans l'étuve et dans les échantillons de mortiers ou de bétons au cours du traitement thermique

### 2.3.3 Conservation des éprouvettes de mortiers et de bétons

L'étude bibliographique a montré les différents types de conservation sont utilisés. Nous avons vu, lors de la synthèse bibliographique (chapitre 1, section 1.5.2), qu'il était possible que la lixiviation des alcalins soit liée aux conditions de conservation. Pour cette raison, dans notre travail expérimental, l'eau de conservation est fréquemment renouvelée (à chaque mesure d'expansion) ce qui aura pour conséquence d'accélérer la diffusion des ions contenus dans la solution interstitielle des échantillons vers l'eau de conservation et ainsi d'accélérer la formation d'ettringite différée.

Toutes les éprouvettes de mortiers sont conservées dans des boîtes hermétiques stockées dans une salle régulée en température à  $20\pm 2^\circ\text{C}$  (Figure 2-19).



**Figure 2-19** : Conditions de conservation des éprouvettes de mortiers en salle régulée en température à  $20\pm 2^\circ\text{C}$

Les éprouvettes de bétons sont conservées dans des bacs remplis d'eau qui est fréquemment renouvelée (tous les 10 jours). Tous les bacs sont stockés dans une salle régulée en température à  $20 \pm 2^\circ\text{C}$  et humidité à 90% (Figure 2-20).



**Figure 2-20** : Illustration de la conservation des éprouvettes de bétons une salle régulée en température à  $20\pm 2^\circ\text{C}$  et humidité à 90%

## 2.4 Procédure expérimentale

De manière à suivre l'évolution des éprouvettes de mortier et de béton au cours du temps, chaque éprouvette a fait l'objet d'un suivi régulier. Le suivi doit permettre d'étudier les grandeurs pertinentes vis-à-vis de la formation d'ettringite différée à différentes échéances du gonflement (période latente, période d'accélération et période de stabilisation). Les grandeurs suivies sont l'évolution de la masse, le module de rigidité dynamique et l'expansion (gonflement). La Figure 2-21 montre le plan complet du suivi expérimental.

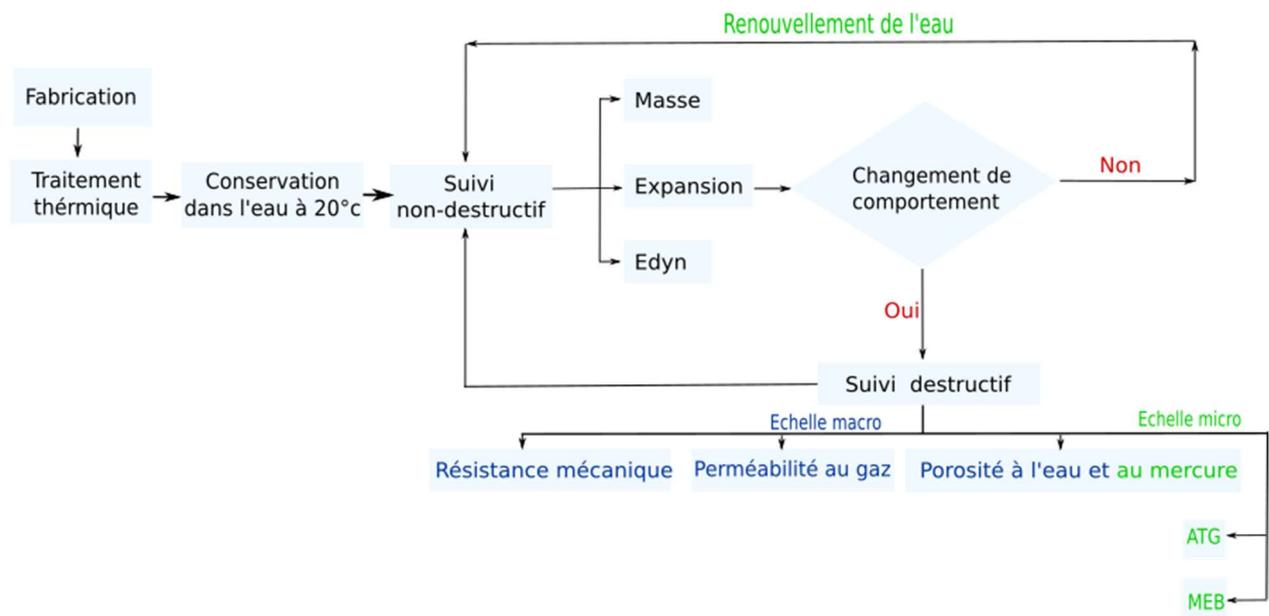


Figure 2-21 : Suivi des éprouvettes en mortier et en béton

### 2.4.1 Caractérisation macroscopique

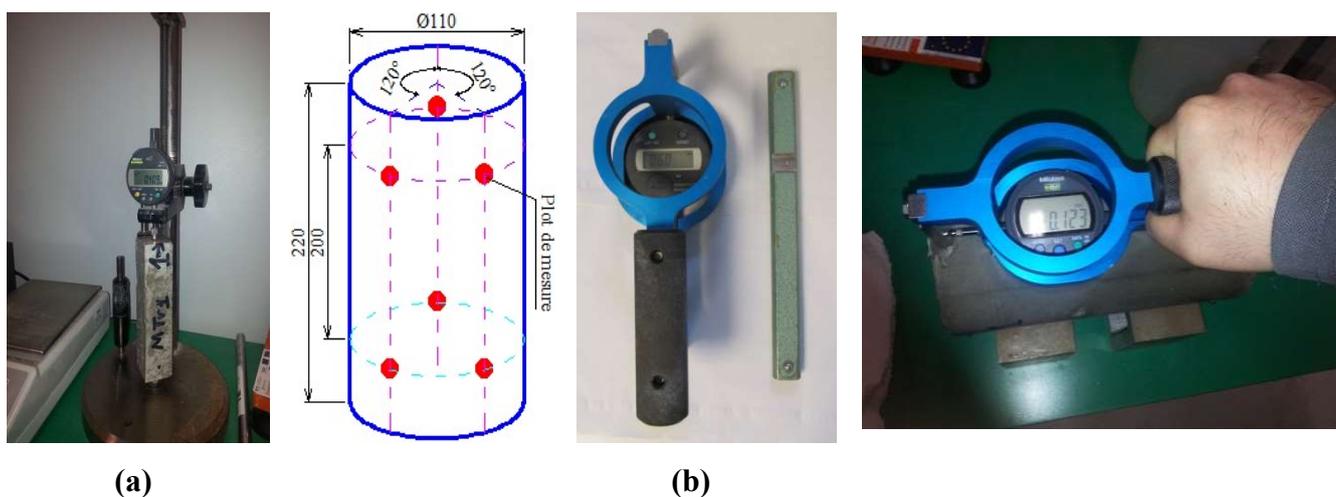
#### 2.4.1.1 Suivi de masse

Le suivi de masse permet de déterminer la quantité d'eau apportée à l'éprouvette au cours du temps pendant son immersion. Lors d'un gonflement d'une éprouvette, des fissures se créent et la porosité augmente. Ainsi, l'eau pénètre dans le matériau et sa masse augmente, traduisant une dégradation. Les éprouvettes sont pesées à l'aide d'une balance de résolution inférieure au dixième de gramme. Elles sont conservées dans l'eau et sortent donc ruisselantes d'eau de leur conditionnement. Afin de réduire l'incertitude liée à la masse d'eau présente sur la surface de l'éprouvette, cette dernière est brièvement époncée à l'aide d'un papier absorbant avant de procéder à la pesée. La première pesée est réalisée juste après le démoulage et juste avant l'immersion des éprouvettes.

### 2.4.1.2 Suivi de l'expansion

Dans le but de caractériser les dommages causés par la formation différée de l'ettringite, l'expansion est la grandeur la plus utile à suivre. Ce suivi se base sur des mesures de déformation longitudinale des éprouvettes de béton au cours du temps.

L'allongement des éprouvettes prismatiques de mortiers 40 mm × 40 mm × 160 mm est mesuré axialement avec un extensomètre d'une précision de 1  $\mu\text{m}$  (Figure 2-22a). Les mesures de déformation des éprouvettes cylindriques de béton ( $\varnothing = 110 \text{ mm}$  x  $H = 220 \text{ mm}$ ) sont effectuées latéralement à l'aide d'un extensomètre à bille (Figure 2-22b) dont la résolution est de 1  $\mu\text{m}$ . Dans un premier temps, six plots sont collés sur l'éprouvette cylindrique. Ces plots sont orientés par paire sur la hauteur de l'éprouvette en suivant une génératrice comme l'indique le schéma de la Figure 2-22b. Trois paires sont ainsi collées sur la périphérie de l'éprouvette de manière à représenter trois génératrices à 120°. La distance initiale séparant les deux plots d'une même génératrice est fixée lors du collage à environ 200 mm. La variation de cette longueur au cours du temps permet d'évaluer l'expansion de l'éprouvette.

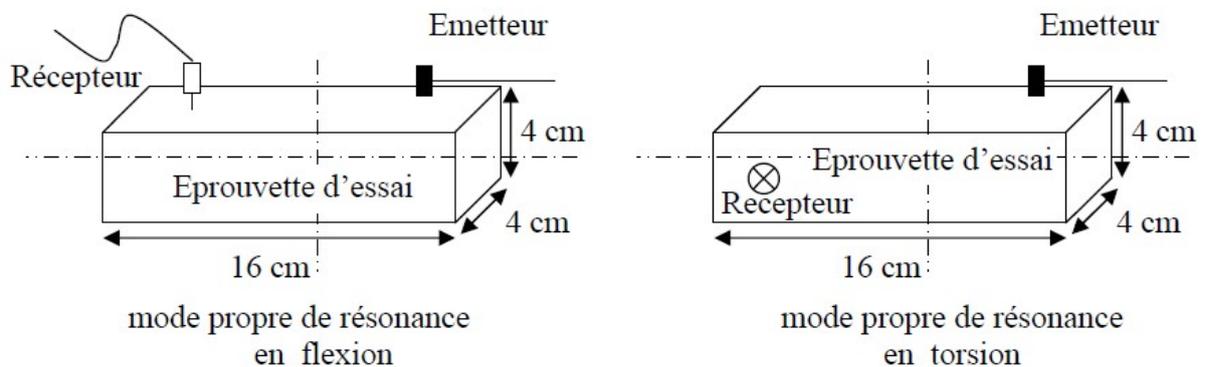


**Figure 2-22** : Illustration des génératrices sur béton, de l'extensomètre de déformation pour mortier (a) et de l'extensomètre et de son étalon en invar pour le béton (b)

### 2.4.1.3 Suivi du module de déformation dynamique Edyn :

Pour évaluer l'endommagement résultant de l'expansion des éprouvettes de mortier et de béton au cours du temps, une méthode de caractérisation mécanique non destructive, basée sur la mesure de la fréquence de résonance d'une onde se propageant longitudinalement dans l'éprouvette, fournit une détermination du module d'élasticité dynamique [NF P 18-414]. Il s'agit d'une grandeur proche du module d'Young, qui traduit la raideur du matériau. Le module d'Young dynamique des matériaux étudiés est mesuré en exploitant une technique d'excitation

par impulsion. L'appareil utilisé est un Grindosonic®. Il mesure selon deux modes propres de résonance (flexion et torsion) les fréquences de vibrations dans l'éprouvette. L'opération consiste à exciter l'éprouvette par une légère impulsion mécanique et à analyser le phénomène de vibration transitoire qui s'en suit. L'énergie acquise lors du choc se dissipe sous forme d'oscillations libres qui rapidement tendent vers le mode de vibration propre de l'éprouvette. Dans la pratique, cette vibration est générée par la percussion d'une masselotte sur l'éprouvette (émetteur) posée horizontalement sur une mousse souple, afin d'éliminer toutes fréquences parasites (Figure 2-23). La fréquence de résonance propre de l'échantillon est fonction de sa géométrie et de ses propriétés physiques. Celles-ci sont connues puisque les éprouvettes sont pesées et mesurées avec une précision respective de 1 g et 0,1 mm.



**Figure 2-23 :** Illustration de la mesure du module d'Young par le Grindosonic®

Un détecteur piézo-électrique (20 Hz – 100 kHz), appelé récepteur, en contact avec l'éprouvette, est utilisé pour capter la vibration mécanique et la transformer en signal électrique (Figure 2-23). Ce signal est amplifié et analysé par un microprocesseur qui enregistre les signaux, sélectionne la composante fondamentale du spectre et affiche le résultat de la mesure. Selon deux positions du détecteur par rapport à l'impact, les deux fréquences relatives au mode de résonance en torsion et en flexion de l'éprouvette sont mesurées. Ces fréquences sont de l'ordre de quelques kHz pour une éprouvette de mortier  $4 \times 4 \times 16 \text{ cm}^3$ . À partir de ces données,

un programme de calcul par éléments finis baptisé «  $E_{mod}$  » associé au Grindosonic® permet le calcul de la célérité des ondes longitudinales et transversales et par conséquent, du module dynamique élastique  $E_{dyn}$ , du coefficient de Poisson et du module dynamique de cisaillement  $G_{dyn}$ . La détermination du module d'Young a été réalisée sur trois éprouvettes de mortier et de béton pour chaque formulation.

#### **2.4.1.4 Résistances mécaniques**

La résistance à la compression est une donnée importante pour un matériau cimentaire puisque c'est elle, entre autres, qui définit les capacités mécaniques d'une structure. Plusieurs études, dont celles de Pavoine [Pavoine, 2003] et de Brunetaud [Brunetaud, 2005], ont montré que plus les gonflements d'un matériau sont importants, plus sa résistance à la compression chute. La résistance en traction et la résistance en compression sont mesurées sur les éprouvettes 4x4x16 cm<sup>3</sup> à l'aide d'une presse à mortier. Pour limiter l'effet de l'incertitude sur la mesure de ces résistances, les essais sont menés sur trois éprouvettes pour chaque formulation.

##### **2.4.1.4.1 Mesure de la résistance en traction par la flexion 3 points (indirect) :**

L'essai est réalisé selon la norme NF P 18-407 sur la machine présentée sur la Figure 2-24a, la force est appliquée à une vitesse de 0,5kN par seconde jusqu'à rupture de l'éprouvette. Les valeurs présentées sont les moyennes obtenues sur 3 essais.

##### **2.4.1.4.2 Mesure de la résistance en compression :**

Cet essai se déroule après un essai de flexion de l'éprouvette 4x4x16 cm<sup>3</sup> (Figure 2-24b), conformément à la norme européenne NF EN 196-1. La force est appliquée à une vitesse de 2kN par seconde jusqu'à rupture de l'éprouvette. Les valeurs présentées sont les moyennes obtenues sur six éprouvettes pour chaque formulation d'essai. Les essais de compression sont en effet réalisés sur les deux parties de l'éprouvette récupérées à l'issue de l'essai en flexion trois points.



a. Essai de résistance en flexion

b. Essai de résistance en compression

**Figure 2-24** : Dispositifs de mesure des caractéristiques mécaniques sur éprouvettes de mortiers  $4 \times 4 \times 16 \text{ cm}^3$ .

Pour les éprouvettes de bétons, les mesures de résistance à la compression ont été réalisées sur une presse hydraulique de capacité de 2400 kN (Figure 2-25).



**Figure 2-25** : Presse pour les essais de compression sur éprouvettes de béton ( $\varnothing=110 \text{ mm}$  x  $H=220 \text{ mm}$ )

## **2.4.2 Indicateurs de durabilité**

Les résistances mécaniques sont des valeurs essentielles, mais elles ne constituent pas le seul critère de performance que l'on peut exiger d'un matériau cimentaire. Cette partie retrace la mise en place des essais caractérisant les indicateurs de durabilité. Le suivi de ces indicateurs sur les matériaux atteints de la RSI permettra de comprendre d'avantage l'impact des additions sur cette pathologie (voir prochains chapitres).

### **2.4.2.1 Porosité accessible à l'eau**

La porosité ouverte est un paramètre de premier ordre qui caractérise les propriétés mécaniques comme la durabilité du béton. Elle représente la part de vide contenu dans le matériau à l'état durci. Dans nos campagnes expérimentales, la mesure de la porosité accessible à l'eau est faite en se basant sur la norme NF P 18-459. L'essai nécessite de réaliser les pesées suivantes : pesées, dans l'air et dans l'eau, du matériau après avoir subi une imbibition dans l'eau sous vide sous une pression inférieure à 25 mbar pendant 48 heures, et une pesée de ce même matériau séché à 105°C jusqu'à stabilisation de la masse, c'est-à-dire lorsque deux pesées consécutives espacées de 24 heures ne diffèrent pas de plus de 0,05%.

### **2.4.2.2 Porosimétrie au mercure (MIP)**

Afin d'identifier les modifications de la structure poreuse du béton soumis au gonflement dû à la RSI, une analyse de l'évolution de la distribution de la taille des pores dans le béton est entreprise. La porosité au mercure est une méthode qui permet de connaître la structure porale du matériau cimentaire. Elle permet d'évaluer la porosité d'un matériau à l'aide d'un appareil appelé porosimètre. C'est une méthode rapide qui permet de caractériser la taille et la distribution des pores. Le porosimètre utilisé est un Micromeritics Autopore 9500 series IV (voir Figure 2-26). Dans le cas de cet appareil, la caractérisation des pores est effectuée pour des diamètres de pores compris entre 6 nm et 360  $\mu\text{m}$ , avec une gamme de pression allant de 0 à 200 MPa.



**Figure 2-26** : Porosimètre Micromeritics Autopore 9500 series IV et pénétromètre

Les échantillons sont sciés selon les dimensions du pénétromètre à utiliser. Dans le cas d'un béton, nous utilisons le pénétromètre ayant la plus grande capacité : 15 cm<sup>3</sup>. Les dimensions des échantillons sciés sont de 1,5 cm x 2 cm x 2,5 cm. Ils sont ensuite placés dans une étuve ventilée à 40°C. Cette étape de séchage (jusqu'à stabilisation de la masse) est longue, mais elle n'endommage pas la structure interne du matériau. On vient ensuite placer l'échantillon sec dans le pénétromètre. On place ce dernier dans le porosimètre et le vide d'air s'effectue dans l'échantillon. Le porosimètre remplit ensuite le pénétromètre de mercure à basse pression ce qui permet d'obtenir le volume de mercure introduit à basse pression qui traduit généralement la macroporosité. On passe ensuite à la phase de haute pression (détection de la microporosité), cette étape permet au mercure de rentrer dans l'échantillon et de combler les pores plus fins. Durant cette étape, on applique une pression  $P$  que l'on augmente progressivement selon une table de pression prédéfinie. Durant cette augmentation, le volume cumulé de pores est calculé. Cela nous permet également d'obtenir le diamètre des pores du matériau testé, en effet la classe des pores envahis par le mercure est égale à l'inverse de la pression  $P$ , équation de Washburn (Équation 2-1) :

$$p = - \frac{4 \cdot \gamma \cdot \cos \theta}{D} \quad \text{(Equation 2-1)}$$

Où :

$p$  : la pression d'injection du mercure (MPa).

$\gamma$  : est la tension superficielle du mercure (N/m ; à 20 °C,  $\gamma = 0,480$  N/m).

$\theta$  : l'angle de contact du mercure avec la surface du matériau (140° pour les matrices cimentaires et se situant entre 125° et 152° pour l'ensemble des matériaux).

$D$  : le diamètre des pores (m).

### 2.4.2.3 Perméabilité au gaz

Lors de la synthèse bibliographique, nous avons vu que la perméabilité du béton est fortement affectée par son état de (micro)fissuration, lui-même influencé par les différents types de sollicitations appliquées sur le béton. Les fissures engendrées par la formation différée d'ettringite dans un béton, surtout dans le cas de potentiels de gonflement non négligeables, pourraient augmenter et interconnecter les chemins de percolation, et ainsi diminuer la résistance du matériau au flux du fluide traversant. Cela provoque vraisemblablement une augmentation de la perméabilité.

Par conséquent, un suivi de l'évolution de la perméabilité au gaz des bétons au cours de temps a été effectué dans cette étude. Ces essais sont réalisés à l'aide d'un perméamètre à charge constante de type CEMBUREAU (Figure 2-27) recommandé par l'AFPC-AFREM [AFPC-AFREM, 1997], avec de l'azote comme gaz percolant. Ils comprennent des mesures de la perméabilité intrinsèque du matériau en faisant plusieurs mesures de perméabilité apparente à différentes pressions d'injection.

Les échantillons sont séchés à 80°C jusqu'à masse constante avant d'effectuer les mesures. Le principe consiste à appliquer une pression relative constante du gaz (différence entre la pression injectée absolue et la pression de sortie égale à la pression atmosphérique) jusqu'à stabilisation de l'écoulement du gaz à travers le matériau. L'échantillon de béton à tester est un cylindre de 11 cm de diamètre et de 5 cm de hauteur, et est emprisonné dans une cellule où une chambre à air permet d'assurer l'étanchéité latérale. Le gaz traverse le béton sous la différence de pression et son débit volumique est mesuré à la sortie (pression atmosphérique) en régime permanent au moyen de débitmètre.



**Figure 2-27** : Perméamètre au gaz « CEMBUREAU »

La perméabilité aux gaz  $k$  (en  $m^2$ ) est obtenue à partir de la mesure du débit  $Q$  d'air entrant, en régime permanent avec l'hypothèse d'un flux laminaire, à une pression donnée (Équation 2-2).

$$k = \eta \cdot \frac{2 \cdot Q \cdot p_0 \cdot l}{A \cdot (p^2 - p_a^2)} \cdot \frac{T_a}{T_0} \quad \text{(Equation 2-2)}$$

Avec :

$k$  : Perméabilité apparente en  $m^2$ .

$H$  : Viscosité dynamique du gaz en Pa.s.

$Q$  : Débit de gaz en  $m^3 \cdot s^{-1}$ .

$p_0$  : Pression à laquelle le débit est mesuré en Pa.

$l$  : Epaisseur de l'éprouvette.

$A$  : Section de l'éprouvette en  $m^2$ .

$p$  : Pression absolue d'entrée appliquée en Pa.

$p_a$  : Pression absolue à la sortie en Pa.

$T_a$  : Température ambiante en °K.

$T_0$  : Température normalisée : 273 °K.

Pour chaque échantillon la perméabilité apparente est mesurée sous gradient de pression compris entre 0,5 et 3 bars, en régime permanent d'écoulement du gaz.

### 2.4.3 Essai de caractérisation microscopique

En parallèle des suivis de l'expansion, de la masse et des propriétés mécaniques des mortiers et des bétons, plusieurs essais de caractérisation microscopique incluant l'analyse thermique et l'observation microscopique, ont été réalisés afin d'approfondir notre compréhension des mécanismes de DEF mis en jeu et avoir des informations complémentaires sur la microstructure. Les différentes méthodes d'essais utilisées par la suite sont détaillées ci-dessous.

#### 2.4.3.1 Observation au microscope électrique à balayage

Les observations au microscope électrique à balayage (MEB ou SEM pour Scanning Electron Microscopy en anglais) permettent d'identifier les phases formées dans les échantillons suite aux attaques sulfatiques internes et de suivre les modifications microstructurales et texturales par l'expansion due à la formation de l'ettringite différée. Nous avons donc régulièrement utilisé le MEB, sur échantillons polis, afin de confirmer la présence d'ettringite et aussi

d'infirmier la présence d'autres pathologies comme la Réaction Alkali-Granulat (RAG) par exemple. Nous avons aussi le plus souvent possible couplé l'observation au MEB à l'analyse chimique par EDX (Energy Dispersive X-Ray) pour confirmer l'analyse élémentaire des composés observés. Le microscope électronique utilisé au sein de notre laboratoire est un ZEISS CVO®40 (Figure 2-28), équipé de détecteurs SEI (Secondary Electron Images) et BSE (Back-Scattered Electron). Il peut fonctionner en vide poussé (HV) et en vide partiel (LV). Il est associé à un analyseur EDX de marque BRUKER (accélération 20 keV).

- Observation au MEB en électrons secondaires (Secondary electron ou SE)

Les électrons secondaires (d'environ quelques dizaines d'eV) émis en chaque point sous l'impact du faisceau (d'un diamètre de l'ordre de quelques nm) sont collectés, grâce à un champ électrique positif de l'ordre de 500 V, sur un scintillateur. Les photons produits sont transmis à l'aide d'une fibre optique jusqu'à la couche sensible d'un photomultiplicateur situé à l'extérieur du système et le signal, ainsi amplifié, module la brillance de l'oscilloscope cathodique. Le rendement d'émission des électrons secondaires (produits sur une profondeur inférieure à 5 nm) est fonction du numéro atomique des atomes constitutifs du spécimen, mais surtout de l'angle entre le faisceau incident et la surface analysée.

- Microanalyse électronique (EDS)

Au cours de cette analyse, l'échantillon est bombardé par un faisceau d'électrons d'énergie de l'ordre de 10 à 40 keV. L'impact provoque l'émission de rayons X caractéristiques des éléments constituant l'échantillon. L'émission se produit dans une "poire" de dimensions de l'ordre du micromètre, avec deux conséquences principales :

- la résolution spatiale de l'analyse est de l'ordre du micron,
- la profondeur analysée est également de l'ordre du micron, ce qui peut poser des problèmes particuliers pour l'analyse de petites particules.

- Préparation des échantillons

Les échantillons sont prélevés par sciage sous eau dans les éprouvettes de mortier ou de béton étudiées. Dès la fin du prélèvement, les échantillons prélevés sont directement polis. Le polissage est effectué avec des papiers abrasifs (de 600 à 4000) pour enlever une couche inférieure à 1 mm d'épaisseur en utilisant de l'eau comme lubrifiant. Les surfaces polies sont ensuite nettoyées à l'eau et métallisées à l'or avant d'être observées au MEB, sous vide.



Figure 2-28 : Microscope électronique à balayage ZEISS EVO®40

### 2.4.3.2 Analyse thermogravimétrique ATG

L'analyse thermo gravimétrique (ATG) consiste à placer un échantillon de pâte cimentaire à l'intérieur d'une enceinte isolée et contrôlée en température. L'échantillon est cuit à différentes températures allant de 25°C à 1050°C, avec une vitesse de montée de 10°C/min. L'évolution de la masse de l'échantillon est mesurée et reliée à la température. Des pertes en masse rapides peuvent avoir lieu pour certaines températures caractéristiques et sont la signature de la décomposition de certains composés chimiques. La perte en masse permet d'identifier la présence de ces composés ainsi que leur quantité. Par exemple, entre 460 et 510°C, il se produit une déshydroxylation sur  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  [Baroghel et al., 2002].

Cette perte de masse de l'échantillon devient plus facile d'identification sur les courbes présentant la dérivée de la perte de masse. Cette perte de masse apparaît alors sous la forme de pics centrés autour de la température caractéristiques (DTG). La méthode de détermination de la quantité de CH est décrite dans [Lam et al., 2000 ; Baroghel et al., 2002 ; Mounanga, 2004 ; Zeng et al., 2012].

Nos essais ont été effectués par la méthode dynamique [Mounanga, 2003 ; Nguyen, 2013]. Les paramètres d'utilisation de l'appareil sont choisis suivant, la masse de l'échantillon qui est d'environ de 20 mg, cet échantillon est ensuite inséré dans un creuset en platine de 70 $\mu\text{l}$ . L'essai se déroule sous atmosphère et le débit d'air de balayage est de 30ml/minute. La plage de température d'expérimentation est de 25°C à 1050°C avec une vitesse de montée en température de 5°C/minute. Les essais sont réalisés sur un appareil METTLER TOLEDO TGA/DSC (Figure 2-29)



**Figure 2-29** : Appareil d'analyse thermo gravimétrique (ATG).

La Figure 2-30 montre une courbe type obtenue avec un échantillon de béton.

La thermogravimétrie permet de déterminer [LCPC, 2005] :

- la teneur en eau liée aux hydrates (C-S-H, ettringite, etc.) ;
- la teneur en eau de la portlandite. Le départ de cette eau se produit entre 450 et 540°C;
- la teneur en eau correspondant aux groupements hydroxyle contenus dans certains minéraux des granulats (départ à partir de 800°C) ;
- la teneur en gaz carbonique CO<sub>2</sub> provenant de la décomposition de la dolomite et/ou de calcite des granulats et/ou de la calcite provenant de la carbonatation du liant ;
- la perte au feu totale de l'échantillon de béton.

La courbe d'ATD (Figure 2-30) permet d'identifier les phases ayant provoqué des pertes ou des gains de masse par la température maximale des pics comme, par exemple :

- 110 - 130°C : C-S-H et ettringite ;
- 175 - 190°C : monocarboaluminate de calcium hydraté ;
- 230 - 240°C : aluminat de calcium hydraté ;
- 250 - 270°C : géhlénite hydratée ;
- 390 - 400°C : brucite ;
- 460 - 510°C : portlandite ;
- 575 - 579°C : quartz (ici, il ne s'agit pas d'un gain ou d'une perte de masse, mais de la transformation quartz  $\alpha$  en quartz  $\beta$ ) ;
- 650 - 750°C : calcite de carbonatation.

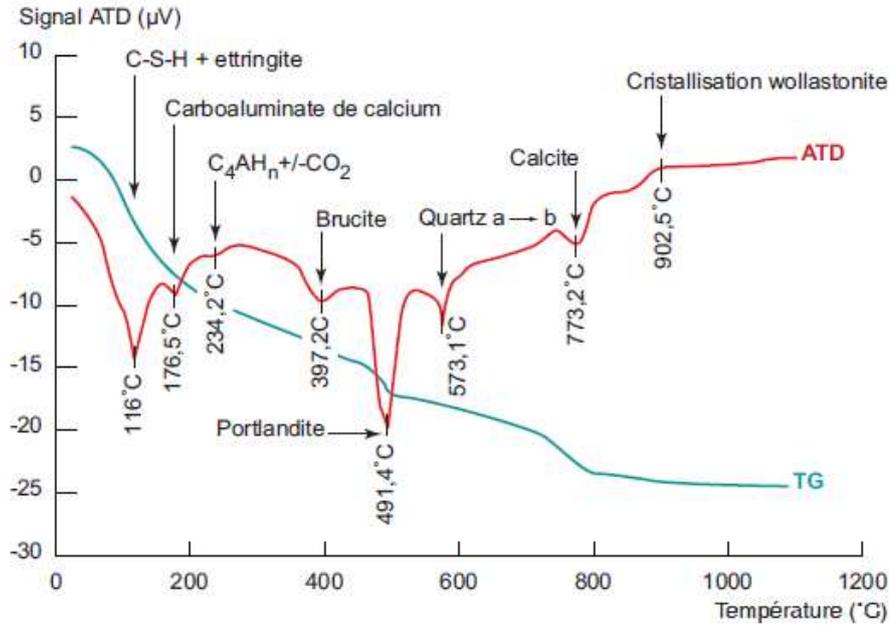


Figure 2-30 : Courbes ATG et ATD types obtenues avec un échantillon de béton.

#### 2.4.4 Mesure par le microcalorimétrie isotherme

L'hydratation du ciment est un processus exothermique. La mesure de la chaleur dégagée pendant ce processus réactionnel est un moyen pratique de suivre et de quantifier la cinétique d'hydratation. Il existe actuellement quatre principaux types de calorimétries : la calorimétrie adiabatique, la calorimétrie semi-adiabatique, la calorimétrie isothermique et la calorimétrie de solution. Dans cette étude, le flux de chaleur d'hydratation des mortiers a été mesuré à 20°C à l'aide d'un microcalorimètre isotherme multi-canal de type TAM Air (Figure 2-31).



Double configuration

Microcalorimètre isotherme multi-canal

Figure 2-31 : Illustration du microcalorimètre isotherme multi-canal de type TAM Air

Immédiatement après le malaxage, deux échantillons de 4 à 6g sont prélevés du mélange, placés dans des flacons plastiques (HDPE) de 20 ml et pesés, avant d'être introduits dans le

microcalorimètre. Le dégagement de chaleur des échantillons, caractéristique de la vitesse de réaction du liant se transmet rapidement aux alentours et le flux de chaleur est enregistré par des capteurs. Les résultats obtenus permettent de quantifier l'influence des additions minérales et du ciment sur la réactivité du liant au jeune âge, ce qui peut avoir un lien avec la RSI qui se produit principalement à cet âge. Les courbes de flux de chaleur, rapportées à la masse de liant (ciment, additions minérales) présent dans les mortiers, sont des courbes moyennes obtenues à partir de deux essais menés en parallèle.

### 2.5 Référencement des éprouvettes

Compte tenu du grand nombre de paramètres étudiés, nous avons utilisé des notations permettant d'identifier aisément les paramètres de formulation et de chargement de chaque mélange. Les notations choisies pour l'identification des compositions sont présentées ci-après :

*Exemple : Mas.Pz1*

*BaFc*

M	a	s	Pz1	
<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>	<b>4</b>	<b>5</b>

*Ba 40%*

B	a		Fc	
<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>	<b>4</b>	<b>5</b>

B	a			40%
<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>	<b>4</b>	<b>5</b>

<b>1</b>	<b>Type de matériau</b>	M : Mortier B : Béton
<b>2</b>	<b>Type de ciment utilisé</b>	a ou b
<b>3</b>	<b>Si dopage</b>	s : Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
<b>4</b>	<b>Type d'addition utilisée</b>	Pz1 ou Pz2 : Pouzzolane Cv1 ou Cv2 : Cendre Volante Mk1 ou Mk2 : Métakaolin Fc : Filler calcaire Fc <sub>10</sub> Mk <sub>15</sub> , Fc <sub>10</sub> Cv <sub>15</sub> , Fc <sub>10</sub> Pz <sub>15</sub> : Ternaire
<b>5</b>	<b>Type de chargement mécanique</b>	Si appliqué : 40%, 60%, 80%

## ***2.6 Conclusions***

Dans ce chapitre, nous avons présenté les matériaux et les méthodes utilisés pendant cette thèse. Nous avons particulièrement analysé et caractérisé les 3 additions CV, MK et Pz en fonction de leur origine et leur provenance. Cette étude a révélé notamment la présence un peu plus de sulfates dans la pouzzolane (Pz2) et le metakaolin (Mk2). Ceci pourrait être déterminant pour le déclenchement de la RSI. Dans les chapitres suivants, nous allons présenter les résultats des différents essais ainsi que les analyses associées. Nous commencerons tout d'abord dans le chapitre 3, par caractériser les bétons de référence vis-à-vis de la RSI avant d'étudier ensuite l'influence des additions (voir chapitre 4).



# Chapitre 3

## Comportement des bétons de référence vis-à-vis de la RSI

<b>3.1. INTRODUCTION .....</b>	<b>83</b>
<b>3.2. ANALYSE DU COMPORTEMENT DES BETONS VIS-A-VIS DE LA RSI PAR FORMATION D'ETTRINGITE</b>	
<b>DIFFEREE (DEF) .....</b>	<b>83</b>
3.2.1 <i>Évolution des expansions des bétons de référence (Ba et Bb).....</i>	83
3.2.2 <i>Variations massiques des bétons de référence (Ba et Bb).....</i>	86
3.2.3 <i>Couplage expansion-gain de masse .....</i>	87
3.2.4 <i>Évolution des modules dynamiques élastiques (<math>E_{dyn}</math>) .....</i>	88
3.2.5 <i>Évolution des résistances mécaniques (<math>R_c</math>) .....</i>	89
3.2.6 <i>Influence de l'état d'expansion sur la porosité et la distribution de la taille des pores.....</i>	90
3.2.7 <i>Perméabilité aux gaz.....</i>	93
3.2.8 <i>Observations au microscope électronique à balayage.....</i>	95
3.2.9 <i>Exploitation des résultats d'analyse thermogravimétrique.....</i>	98
<b>3.3 CONCLUSION .....</b>	<b>102</b>



## ***Chapitre 3 : Comportement des bétons de référence vis-à-vis de la RSI***

### ***3.1. Introduction***

Ce chapitre expose les résultats expérimentaux obtenus pendant cette étude sur les compositions de référence. Cette étude servira à obtenir un état de référence (avant l'ajout des additions) pour le déclenchement de la RSI et permettra de distinguer le rôle du ciment dans cette pathologie. Notons aussi que très peu de travaux existent sur le béton soumis à la RSI naturelle (non accélérée) contrairement aux mortiers. Nous présentons notamment l'influence de cette dégradation sur les propriétés mécaniques ainsi que quelques indicateurs de la durabilité comme : la porosité, la perméabilité au gaz et la distribution porale. Enfin nous décrivons l'état de surface (par la MEB) et analysons les différentes phases des hydrates par l'ATG.

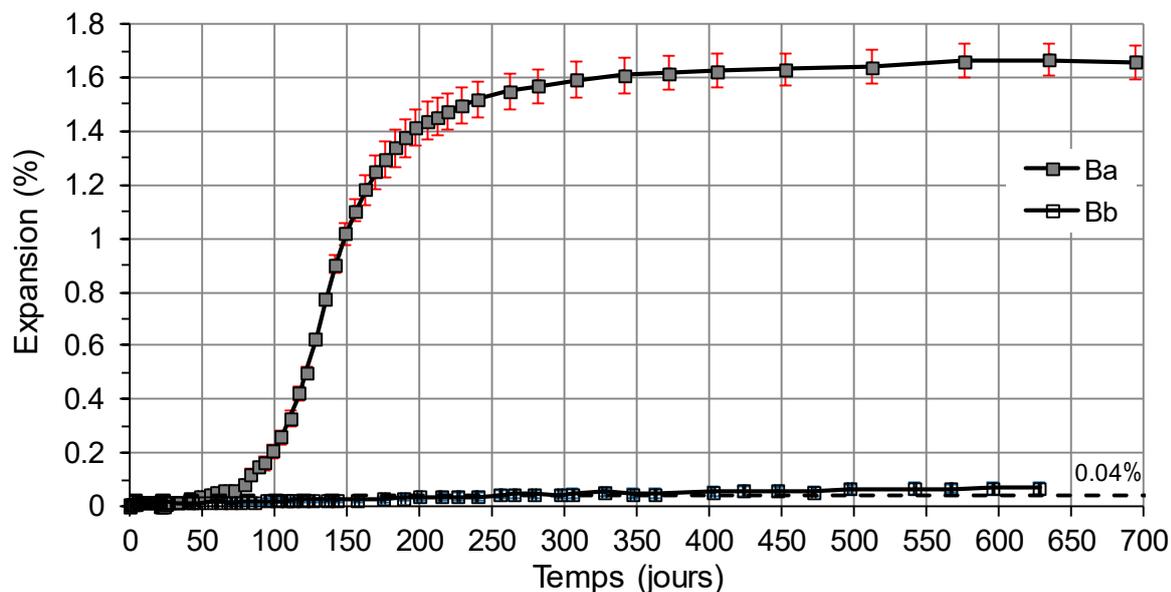
### ***3.2. Analyse du comportement des bétons vis-à-vis de la RSI par formation d'ettringite différée (DEF)***

#### ***3.2.1 Évolution des expansions des bétons de référence (Ba et Bb)***

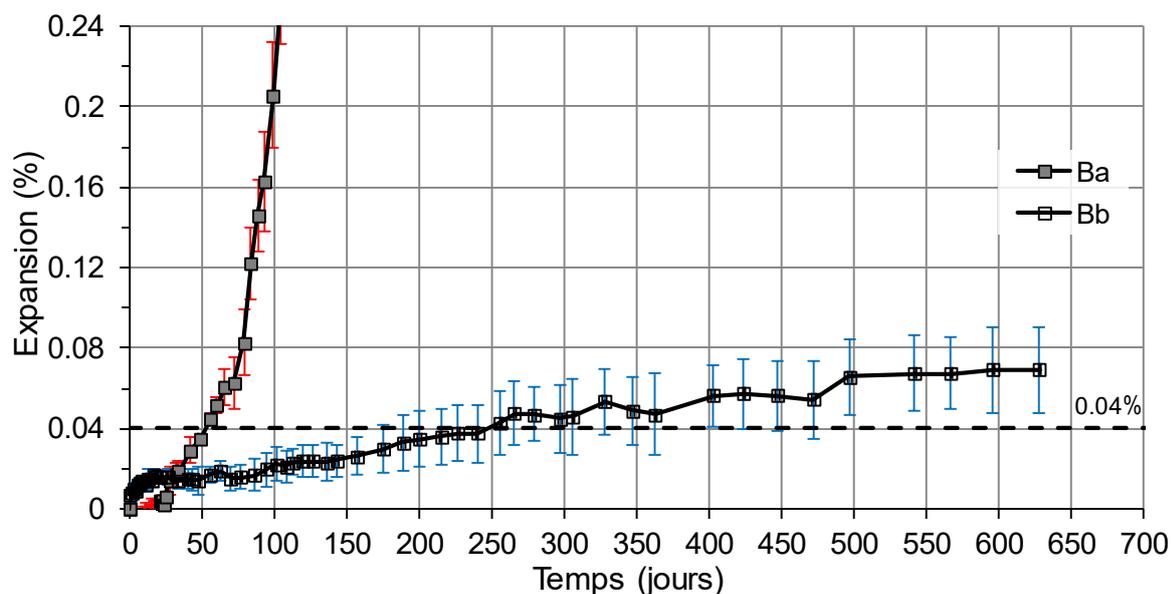
Une expansion de 0,04% du matériau est généralement utilisée comme seuil arbitraire d'une expansion significative. Cette même valeur critique se retrouve dans de nombreuses études, comme celles de Petrov [Petrov, 2003], Brunetaud [Brunetaud, 2005], Leklou [Leklou, 2008] et de Nguyen [Nguyen, 2013]. Un essai de performance sur des éprouvettes de béton, développé en partenariat entre l'ATILH (Association Technique de l'Industrie du Béton), le LCPC et le CERIB (Centre d'Études et de Recherches de l'Industrie du Béton), a permis de mettre en évidence ce seuil de 0,04% comme étant une valeur critique en dessous de laquelle le béton est considéré comme apte à l'emploi [Méthode d'essai des LPC n°66, 2007]. Ce seuil est aussi donné dans le guide technique du LCPC pour se prémunir des réactions sulfatiques internes [LCPC, 2007].

Les courbes d'expansions représentent les résultats des mesures d'expansions réalisées pendant le suivi des éprouvettes. La fréquence de ces mesures est grande durant la période de vitesse maximale d'expansion (tous les 2 à 6 jours) et diminue lorsque la vitesse d'expansion se stabilise à une valeur faible (chaque mois). Chaque point d'une courbe est issu de la moyenne des expansions calculées sur trois éprouvettes, chacune faisant l'objet d'une mesure d'expansion indépendante sur ses trois génératrices.

Les Figures 3-1 et 3-2 représentent le suivi dimensionnel au cours du temps des bétons confectionnés avec les ciments **a** et **b**.



**Figure 3-1** : Expansion des bétons de référence avec le ciment **a** et le ciment **b**

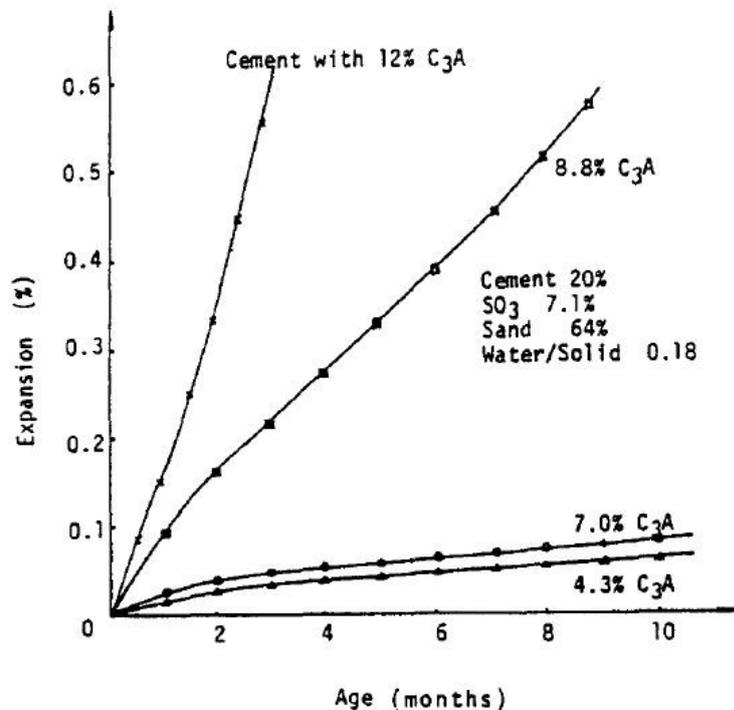


**Figure 3-2** : Agrandissement en expansion de la Figure 3-1

Les résultats montrent que seules les éprouvettes de bétons qui ont été confectionnées avec le ciment **a** (Ba) développent un gonflement en forme de sigmoïde. Leur gonflement présente une nette accélération aux alentours de 60 jours. Cette accélération atteint un maximum puis s'atténue, et la courbe se stabilise à un palier. L'expansion atteint, après 580 jours d'essai, environ 1,66%. Ceci semble cohérent avec des études antérieures réalisées sur des mortiers et des bétons [Petrov, 2003 ; Pavoine, 2003 ; Brunetaud, 2005 ; Leklou, 2008 ; Ngyen ; 2013].

Les éprouvettes de bétons qui ont été confectionnées avec le ciment **b** (Bb) montrent des gonflements négligeables et stabilisés donnant des expansions aux alentours de 0,066% au bout de 500 jours.

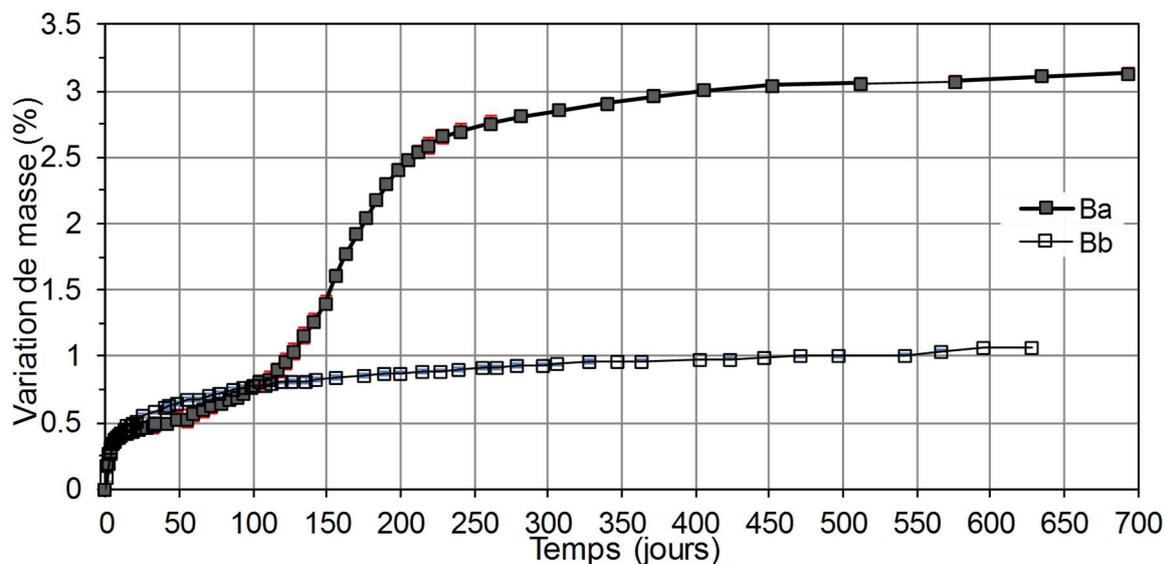
Pour expliquer la différence de comportement entre les bétons fabriqués avec les ciments **a** et **b** (Ba et Bb), une première approche est de considérer que la teneur en aluminates tricalciques ( $C_3A$ ) du ciment est un facteur déterminant de l'attaque sulfatique interne. En effet, l'ettringite se forme par réaction entre les sulfates et les  $C_3A$ . Par conséquent, une diminution de la teneur en  $C_3A$  du ciment revient à diminuer la quantité du produit expansif formé ce qui limite la dégradation ce qui est le cas dans notre étude, car le ciment **a** contient deux fois plus de  $C_3A$  que le ciment **b**. Une étude menée par Ouyang [Ouyang, 1988] sur des échantillons mis en contact avec une solution contenant des sulfates, dont les résultats sont rassemblés dans la Figure 3-3, reflète cette relation, comme celle de [Samarai, 1976]. Cependant, l'étude bibliographique a révélé que la teneur en alcalins et en sulfates dans le ciment influencent également le gonflement. Selon Leklou [Leklou, 2008] et Nguyen [Nguyen, 2013], la teneur en  $C_3A$  intervient sur l'amplitude du gonflement mais n'est en aucun cas un facteur limitant dans l'apparition de cette pathologie.



**Figure 3-3** : Expansion d'éprouvettes de mortier en fonction de la teneur en  $C_3A$  du ciment [Ouyang, 1988]

### 3.2.2 Variations massiques des bétons de référence (Ba et Bb)

La Figure 3-4 présente les variations de masse des mélanges étudiés.



**Figure 3-4 :** Variations massiques des bétons de référence avec le ciment **a** et le ciment **b**

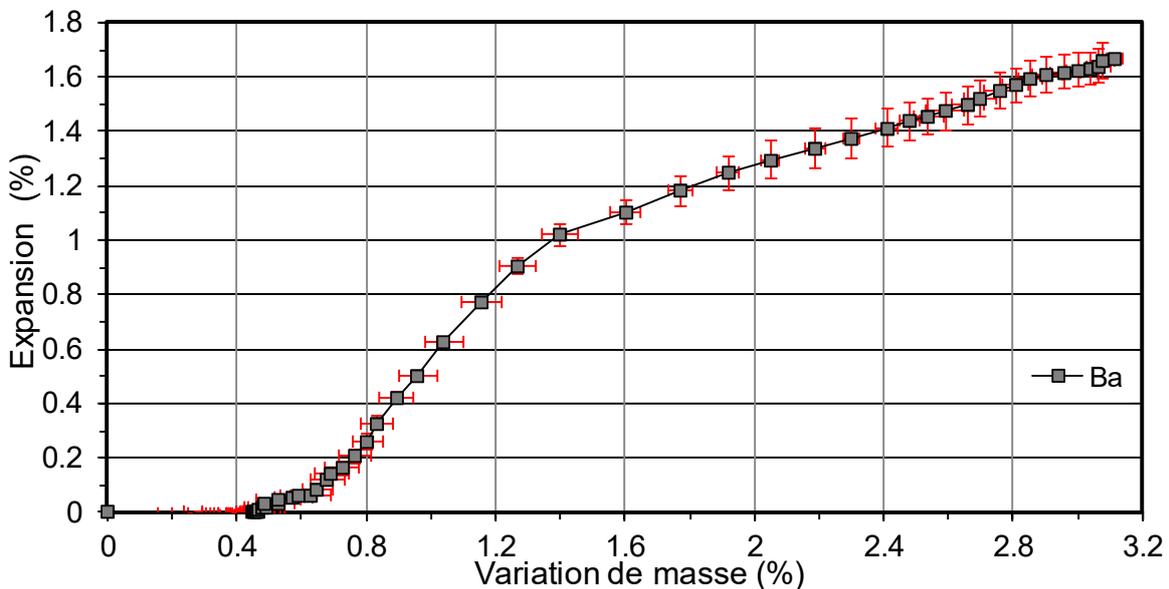
Le suivi massique des bétons immergés dans l'eau montre une augmentation de la masse des éprouvettes au cours du temps, attribuée à l'absorption d'eau par le béton. Une prise de masse trop élevée pendant les premiers jours d'immersion est attribuée à l'imbibition des éprouvettes. Ensuite, l'évolution de la prise de poids des échantillons dépend de l'apparition ou non de l'expansion. En effet, le béton (Bb) ne développant aucun gonflement jusqu'à aujourd'hui, présente un gain de masse qui se stabilise à environ 400 jours. Cet apport en eau est attribué dans un premier temps au remplissage de la porosité, et dans un second temps à la progression de l'hydratation des grains de ciment anhydres [Al Shamaa, 2012 ; Nguyen, 2013]. Par contre, le béton formulé avec le ciment **a** soumis une dégradation importante (Ba) voit sa masse croître avec une cinétique plus rapide. La masse du Ba atteint à l'âge de 400 jours une amplitude nettement plus importante que celle du Bb. En effet, la fissuration du corps d'épreuve (voir figure 3-5) facilite la pénétration d'eau. En plus du remplissage des pores, cette prise de masse est également attribuée à des modifications dans la microstructure (fissuration du béton, création d'une nouvelle porosité) et à la formation de l'ettringite qui comprend de l'eau dans sa composition (une molécule d'ettringite contient 32 molécules d'eau).



**Figure 3-5:** Fissuration du béton Ba avec déclenchement de la RSI.

### 3.2.3 Couplage expansion-gain de masse

Les expansions observées dans le béton de référence avec le ciment **a** sont corrélées avec la prise de masse. Il semble donc intéressant de relier ces deux grandeurs. La Figure 3-6 présente les variations de masse de béton de référence avec le ciment **a** en fonction de l'expansion.



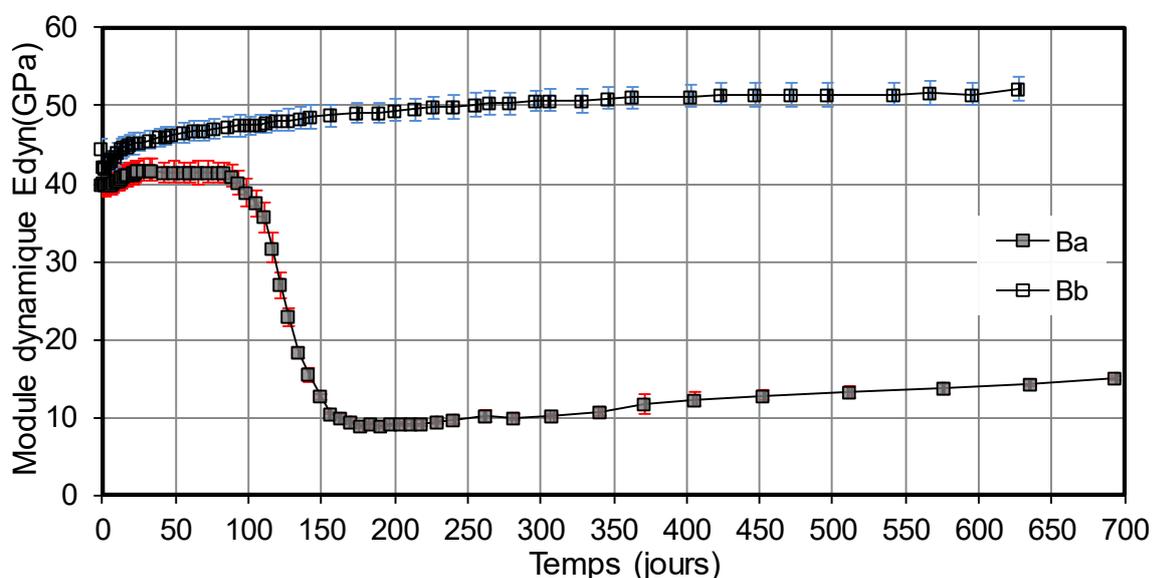
**Figure 3-6 :** Les variations de masse de béton de référence avec le ciment **a** en fonction de l'expansion

On constate qu'après la prise de masse non liée à une expansion, la courbe se révèle quasi-linéaire. Ce comportement est observé à partir d'un gonflement d'environ 0,08% jusqu'à environ 0,9% et correspond à la zone 0,73% - 1,27% de prise de masse. La pente de la courbe est ainsi constante pendant la plus grande part de l'expansion, et sa valeur est déterminée par

régression linéaire. Ensuite, sa valeur diminue lorsque le gonflement subit un ralentissement. On distingue deux pentes différentes, la première est entre 0,3% et 0,9% de l'expansion ce qui est dans la période d'accélération de l'expansion. La deuxième est entre 1,02% et 1,55% de l'expansion, la période de stabilisation. Ce ralentissement est dû au remplissage des pores par l'ettringite.

### 3.2.4 Évolution des modules dynamiques élastiques ( $E_{dyn}$ )

Les suivis des modules dynamiques réalisés dans le but d'évaluer l'endommagement au cours du temps des éprouvettes sont reportés dans la Figure 3-7.



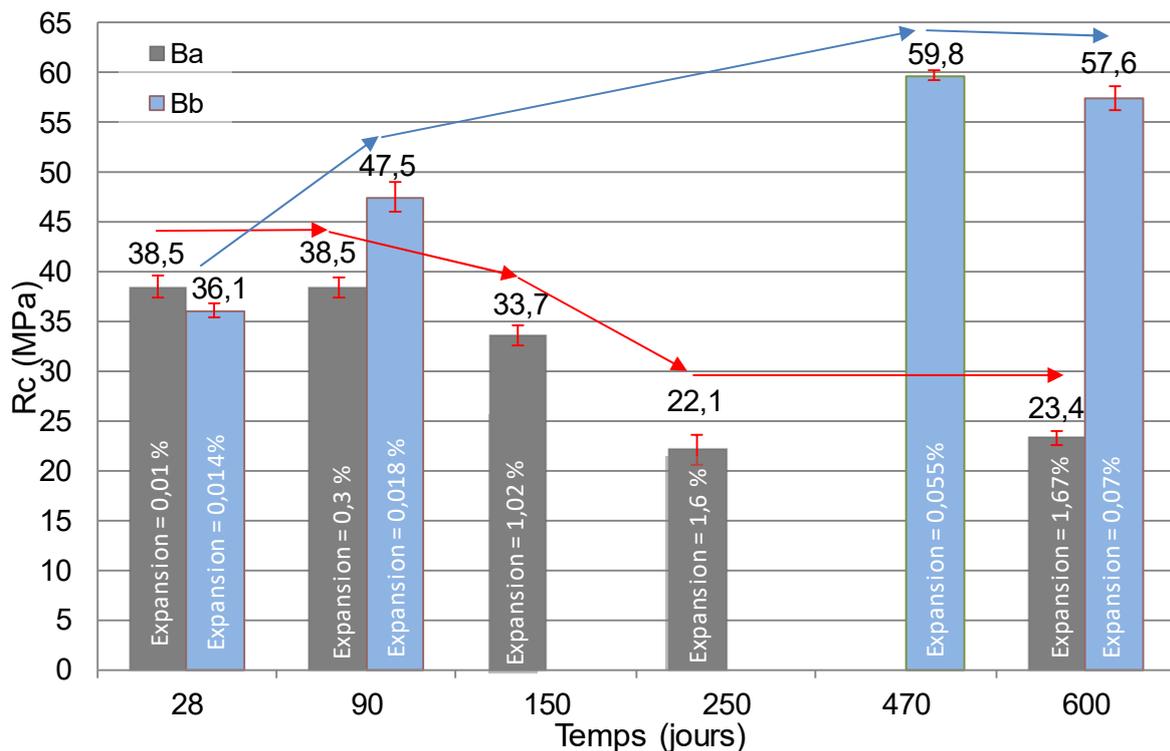
**Figure 3-7 :** Modules dynamiques d'Young des bétons de référence avec le ciment **a** et le ciment **b**

Le module dynamique initial du béton Bb est légèrement supérieur à celui du béton Ba. Ensuite, l'absence du gonflement dans ce béton se traduit par une hausse lente et progressive du module au cours du temps. Cela est dû à une légère amélioration des propriétés mécaniques associée au processus d'hydratation des grains de ciment anhydres. Aucune chute de module n'est observée jusqu'à présent pour ce béton. Par contre, dans le cas du béton Ba atteint de DEF, le module s'améliore lentement dans un premier temps, puis diminue légèrement. Cette diminution est observée lorsque le point d'inflexion de l'accélération de la courbe d'expansion est atteint, et traduit ainsi une légère diminution des caractéristiques mécaniques de raideur de ce béton suite à son endommagement. La fin de la diminution du module est observée lorsque le point d'inflexion du ralentissement de la courbe de gonflement est atteint. Ensuite, on note une nouvelle augmentation progressive du module dynamique. Ceci peut être expliqué par le colmatage des fissures par la formation des cristaux d'ettringite (effet de mûrissement d'Ostwald). Ces cristaux remplissent les fissures existantes, mais la pression exercée par ces

derniers n'est pas suffisante pour causer des dommages supplémentaires (donc de nouvelles fissures). Les résultats que nous avons obtenus sont globalement en accord avec ceux de nombreux chercheurs [Zhang et al., 2002 ; Brunetaud, 2005 ; Brunetaud et al., 2008 ; Pavoine et al., 2012 ; Al Shamaa, 2012 ; Nguyen, 2013]. Ainsi, le module dynamique du Ba affecté par la DEF n'est pas proportionnel à l'expansion atteinte. De plus, la vitesse du gonflement est directement corrélée à l'évolution du module dynamique. En effet, l'expansion s'accélère lorsque le module commence à chuter et ralentit lorsque le module subit une nouvelle augmentation.

### 3.2.5 Évolution des résistances mécaniques ( $R_c$ )

Les essais de caractérisation mécanique par essais destructifs ( $R_c$  : Résistance caractéristique à la compression). L'ensemble des résultats présentés dans cette partie se rapporte à cinq échéances de mesure réalisées sur le Ba (aux âges 28, 90, 150, 250 et 600 jours), et quatre échéances de mesures sur le Bb (aux âges 28, 90, 450 et 600 jours). La Figure 3-8 présente l'évolution des résistances mécaniques des deux bétons de référence.



**Figure 3-8** : Évolution des résistances mécaniques des bétons de référence (Ba, Bb)

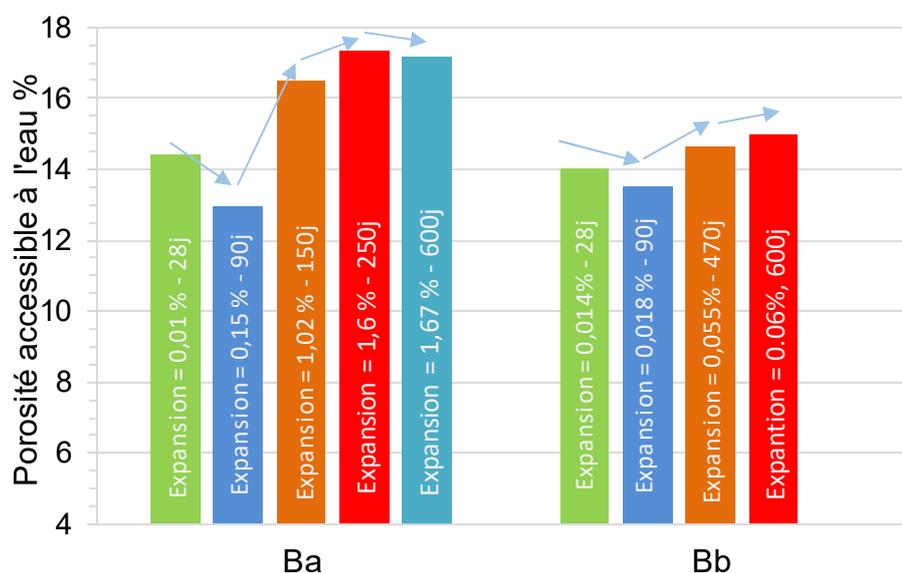
On constate que la résistance mécanique du béton Bb augmente au cours du temps vu qu'il n'a subi aucune dégradation. Au l'inverse, le béton Ba, qui a subi une dégradation a perdu 43% de sa résistance à la compression.

Les résultats des essais de caractérisation mécanique, réalisés à différents niveaux d'expansion sur le Ba, sont donnés dans la Figure 3-7. On peut constater que ce béton, atteint de RSI, fait état d'une dégradation de l'ensemble des propriétés mécaniques. On note une diminution d'environ 0,17% de la résistance en compression lorsque l'expansion évolue de 0,15% à l'âge de 90 jours à 1,02% à l'âge de 150 jours. Cette perte est également observée pour le module d'Young et pourrait être un indicateur de l'endommagement du matériau.

### 3.2.6 Influence de l'état d'expansion sur la porosité et la distribution de la taille des pores

#### 3.2.6.1 Évolution de la porosité accessible à l'eau

La Figure 3-9 montre l'évolution de la porosité accessible à l'eau en fonction de temps.



**Figure 3-9** : L'évolution de la porosité accessible à l'eau en fonction de temps

Les résultats de l'évolution de la porosité accessible à l'eau nous permettent d'observer que :

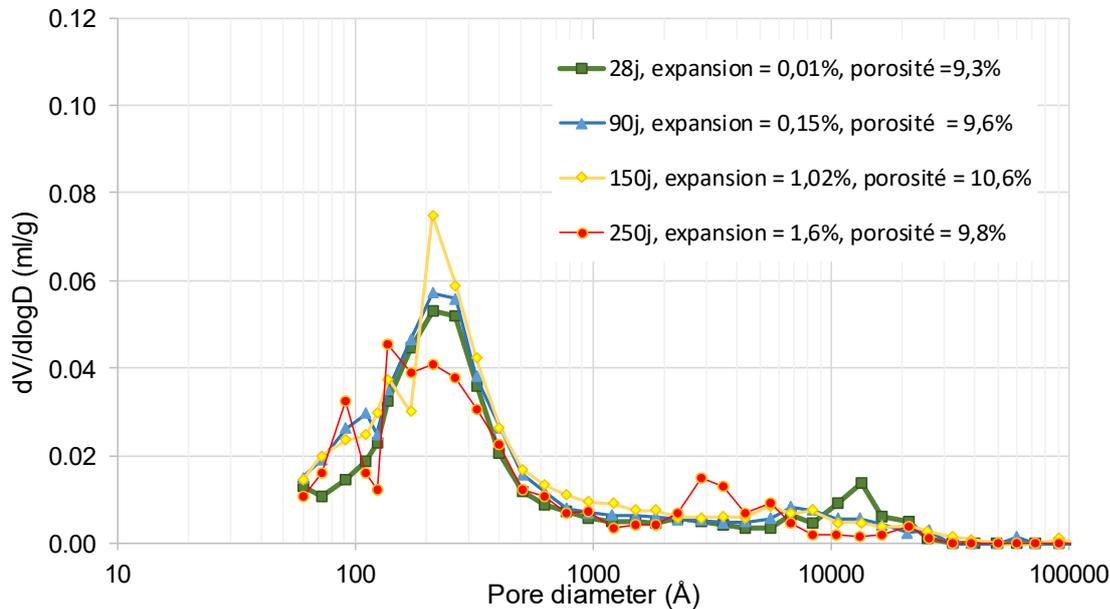
- Pour les bétons de référence (Ba) qui montrent des expansions importantes, on constate dans un premier temps (pour 90 jours) une diminution de la porosité ce qui correspondrait au processus classique d'hydratation d'un béton et au remplissage des pores et des fissures préexistantes par l'ettringite formée. Dans une deuxième phase, on observe une augmentation de la porosité dès l'accélération des expansions ce qui pourrait être attribuée à une microfissuration de la matrice cimentaire due aux contraintes exercées par les produits expansifs [Nguyen, 2013].

- Pour les bétons (Bb) ne développant pas de gonflement (négligeable), présente au cours du temps, une réduction de la porosité. Ces résultats correspondent à l'amélioration des propriétés mécaniques associées au processus classique d'hydratation d'un béton.

### 3.2.6.2 Distribution de la taille des pores avant et après gonflement

Comme nous l'avons pu observer dans les paragraphes précédents, la structure poreuse à travers la porosité de l'eau du béton Ba change considérablement entre 90 jours et 180 jours. Afin d'approfondir nos recherches, nous avons réalisé une analyse de l'évolution de la porosité et de la distribution de la taille des pores de ce béton à l'aide d'un porosimètre au mercure. Cette méthode nous permet d'étudier les pores allant de 60 Å à environ 100000 Å. Les essais ont été réalisés aux échéances 28, 90, 150 et 250 jours. La porosité totale obtenue reste inchangée Figure 3-8. Ces résultats sont en accord avec ceux rapportés par les suivis de la porosité accessible à l'eau (Figure 3-10).

La Figure 3-10 nous montre les courbes de distribution de la taille des pores obtenue par intrusion de mercure pour le béton de référence avec le ciment a.

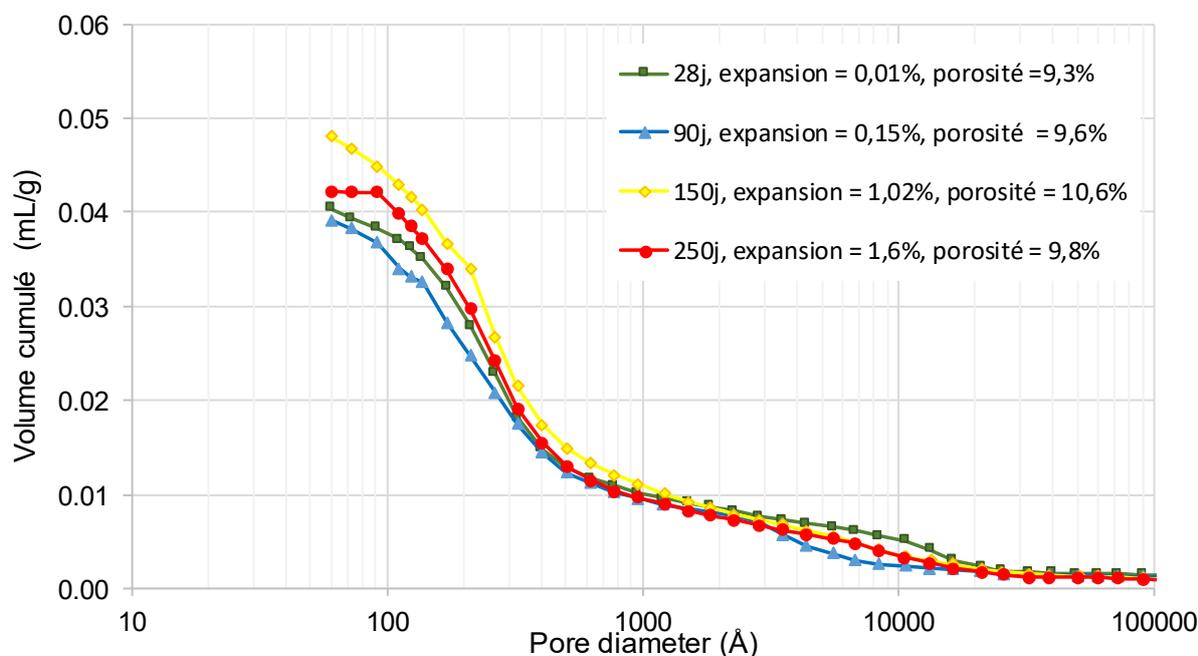


**Figure 3-10** : Distribution de la taille des pores obtenue par intrusion de mercure pour le béton de référence avec le ciment a

- Ces courbes nous permettent de déduire un mode poreux principal qui se situe aux alentours de 170 Å et qui se resserre au cours du temps. Le diamètre moyen de ce mode reste quasi-constant avec l'expansion, bien que son volume augmente d'une manière significative. Cette augmentation pourrait être attribuée à une microfissuration de la matrice cimentaire due aux

contraintes exercées par les produits expansifs. Durant la phase d'accélération de l'expansion, on note l'apparition d'un second pique aux alentours de 3000 Å qui peut être attribué aux microfissurations causées par les contraintes exercées par les produits expansifs.

- D'une manière générale, le gonflement ne semble pas contribuer à une modification de la distribution de la taille des pores, mais juste à une croissance du volume du mode poreux principal [Al shamaa, 2012]. Sauf que dans notre étude, le béton qui atteint la phase de stabilisation a une porosité moins élevée que dans la phase d'accélération due au remplissage des pores. En effet, aucune modification significative de la taille des pores n'est mise en valeur tout au long du gonflement (mono modale). De plus, presque aucun décalage vers les plus grands pores n'a été observé. Ainsi, le gonflement ne semble probablement pas contribuer à une formation de pores ayant des tailles plus importantes que celles des pores initiaux.



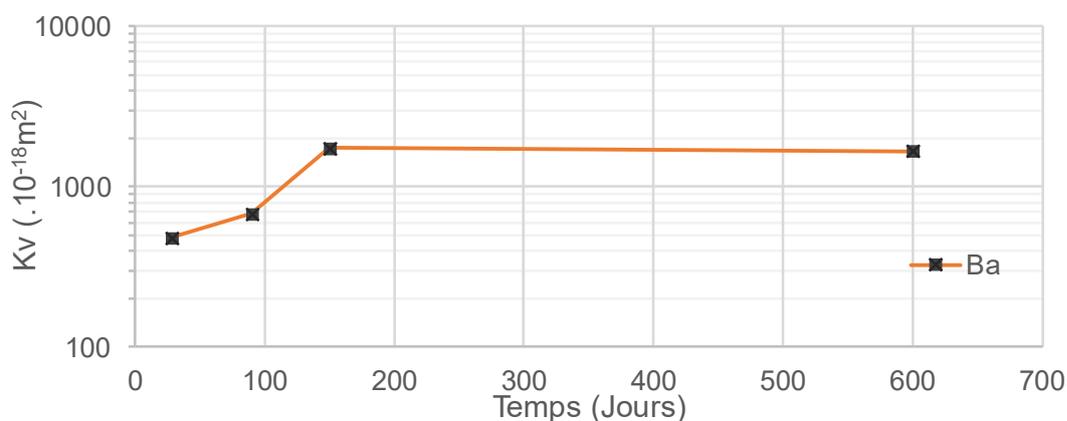
**Figure 3-11** : Distribution du volume cumulé de mercure entrant dans les pores pour le béton Ba

D'après la Figure 3-11, on observe une augmentation du volume poreux cumulé pénétré par le mercure dans les pores de taille inférieure à 300 Å. On observe également que le béton à 250 jours a un volume cumulé plus élevé pour les gros pores due aux microfissurations. Mais concernant les pores inférieurs à 100 Å, il a un volume cumulé inférieur à celui de 150 jours (phase d'accélération).

### 3.2.7 Perméabilité aux gaz

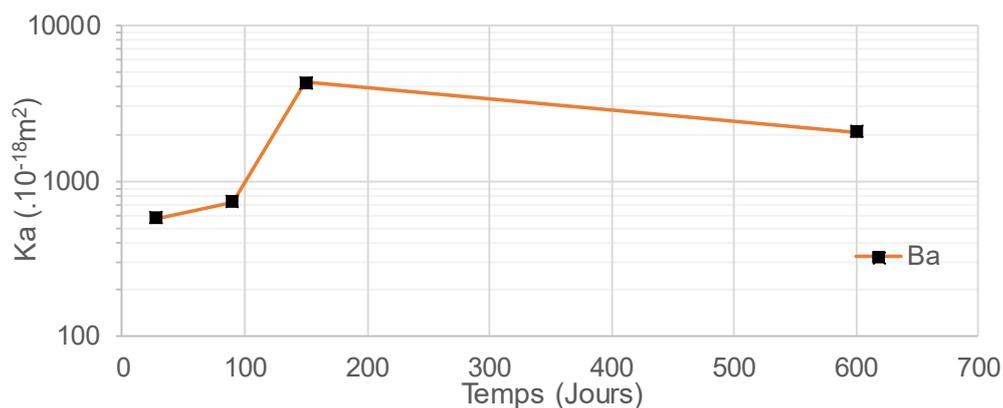
Afin de mettre en évidence l'influence du gonflement généré par la formation différée d'ettringite sur les propriétés de transfert du béton et sur sa structure poreuse, nous avons réalisé, comme indiqué précédemment, des mesures de perméabilité au gaz à différentes étapes de l'évolution de l'attaque afin d'obtenir une évolution continue de ces grandeurs sous expansion. Ces essais sont réalisés sur le béton Ba aux mêmes échéances que pour les essais mécaniques destructifs.

La Figure 3-12 montre l'évolution de la perméabilité intrinsèque du béton  $K_v$  avec le temps.



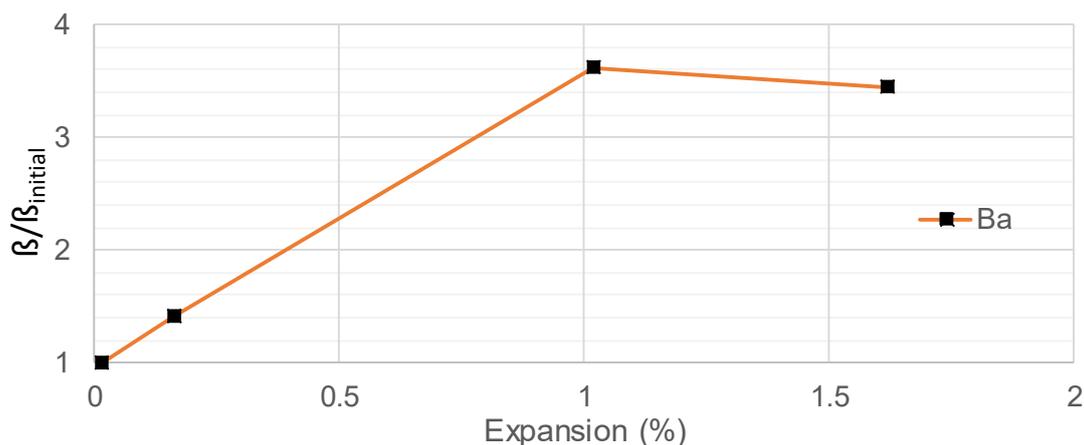
**Figure 3-12 :** Évolution de la perméabilité intrinsèque au cours du temps

Les résultats obtenus mettent en évidence une augmentation significative de la perméabilité du béton de référence Ba par rapport à sa perméabilité initiale. Le rapport atteint à la fin du suivi de la perméabilité sur le béton (Ba) est trois fois et demi plus important que la valeur initiale, ce qui correspond à une valeur d'expansion de 1,66%. Cette augmentation révèle une formation de microfissures qui sont susceptibles de former un réseau connecté et de créer des chemins d'écoulement dans le béton (connexion des microfissures aux interfaces pâte-granulat avec celles de la pâte). Cette augmentation est observée aussi bien sur la perméabilité intrinsèque que sur la perméabilité apparente présentée dans la figure 3-13.



**Figure 3-13:** Évolution de la perméabilité apparente  $K_a$  au cours du temps ( $P=0,2$  MPa)

L'évolution du coefficient  $\beta$  de Klinkenberg est une indication utile pour décrire l'évolution de la structure poreuse du béton. Ce coefficient, qui est inversement proportionnel au diamètre moyen des pores, peut être considéré comme un indicateur de la finesse du réseau poreux [Picandet, 2001]. La figure 3-14 montre l'évolution du coefficient de Klinkenberg du béton  $\beta$  en fonction de l'expansion.



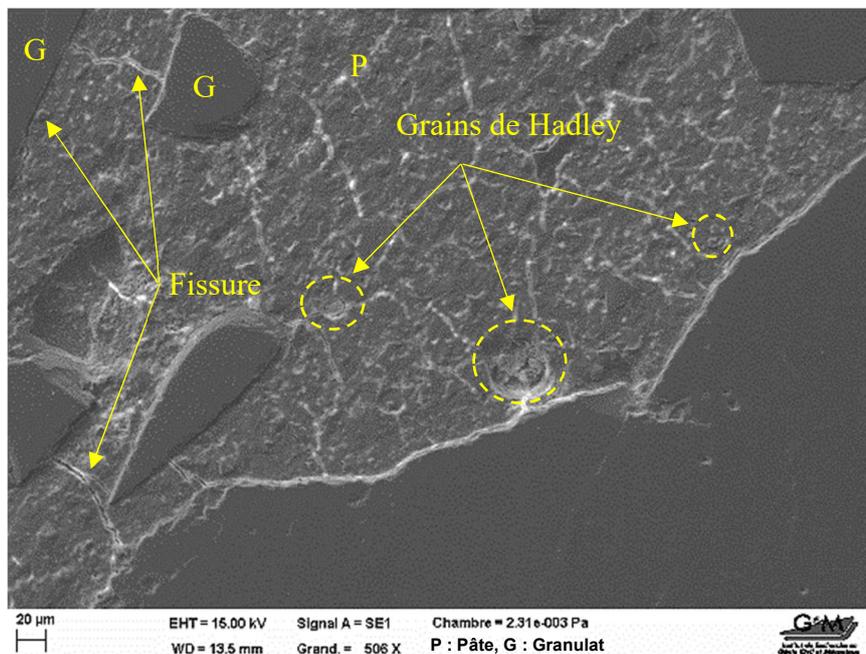
**Figure 3-14 :** Effet de l'expansion sur le coefficient de Klinkenberg du béton  $\beta$

Selon ces résultats, on constate que le rapport  $\beta/\beta_{\text{initial}}$  ou le  $\beta_{\text{initial}}$  est le coefficient mesuré à l'âge de 28 jours, augmente avec le temps. Cette augmentation, qui dépasse 3.5 fois à l'âge de 150 jours implique une diminution du diamètre moyen des pores. Ceci peut s'expliquer, soit par le fait que les pores créés suite au gonflement sont en majorité de taille plus faible que celle des pores initiaux, soit par le fait que l'ettringite ne remplit que partiellement les pores existants ce qui implique une diminution de leurs tailles moyennes. Ce qui corrèle bien avec les résultats obtenus par le porosimètre au mercure (voir §3.2.6.2).

### 3.2.8 Observations au microscope électronique à balayage

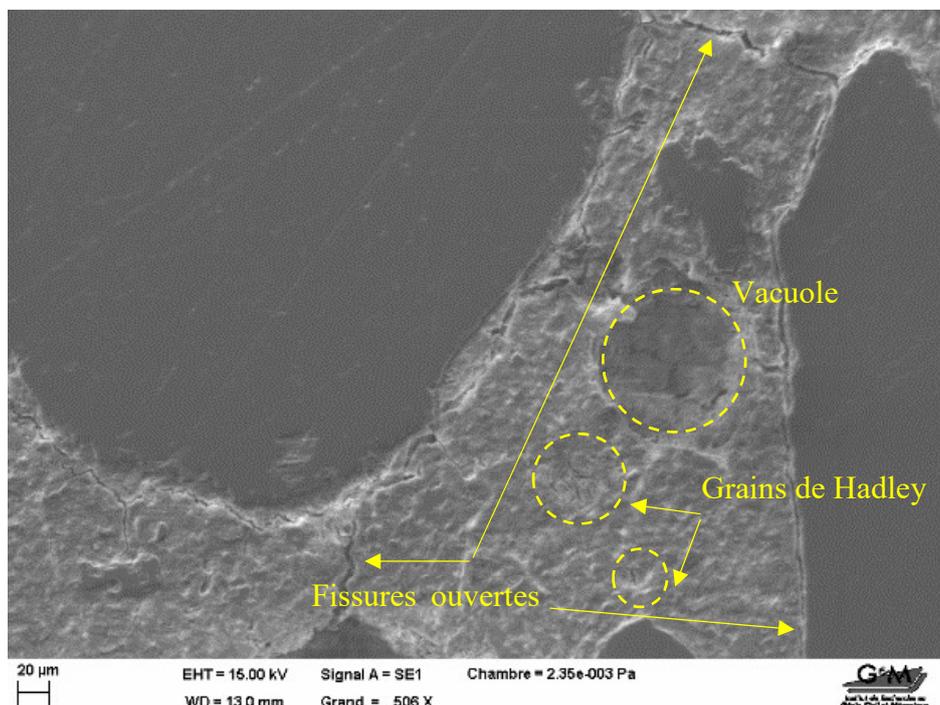
Afin d'identifier l'origine des gonflements et de confirmer que les expansions observées sont bien dues à la formation d'ettringite différée et non pas à une autre pathologie telle que la Réaction Alcalis-Granulats (RAG), et également pour étudier la chronologie et la répartition de l'ettringite différée, des observations au microscope électronique à balayage (MEB) ont été effectuées à différentes échéances de l'évolution de l'expansion sur des surfaces polies de béton confectionné avec le ciment **a** (Ba).

La Figure 3-15 montre l'aspect du béton Ba à 28 jours pour une expansion nulle. Il est possible de constater un très grand nombre de grains de Hadley. Comme l'explique Brunetaud [Brunetaud, 2005], les grains de Hadley sont constitués d'AFm qui sont certainement intimement liés avec les C-S-H. La répartition des grains de Hadley est relativement homogène dans la pâte de ciment hydraté. Le gonflement de ces grains peut donc générer un gonflement tout aussi homogène et a priori parfaitement isotrope. Nous observons également quelques microfissures qui traversent la pâte et les interfaces pâte-granulat, cependant leur origine n'est pas déterminée. Elle peut s'expliquer par le traitement subi lors de la préparation des échantillons ou le traitement thermique [Pavoine 2003 – Nguyen 2013], bien que des travaux ont montré que la phase de préparation des échantillons ne générerait pas nécessairement de microfissures [Leklou, 2008 ; Leklou et al., 2009]. De manière générale, nous observons peu de fissures et le cas échéant, la présence de fissure n'est pas associée à une concentration localisée d'ettringite.



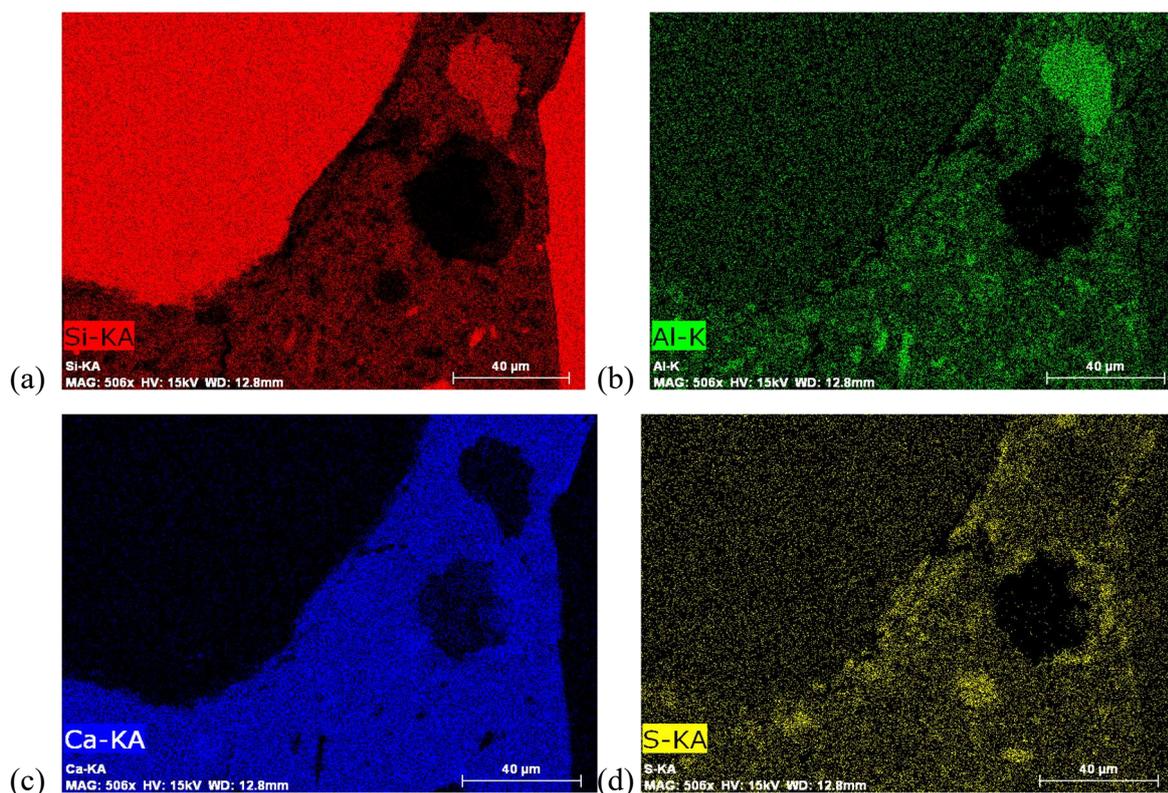
**Figure 3-15 :** Image BSE d'une surface polie du béton Ba à 28 jours (expansion nulle)

La Figure 3-16 montre l'aspect du béton Ba à 90 jours pour une expansion de 0,15%. Les examens montrent clairement que de l'ettringite sous forme de large bande à l'aspect comprimé est présente de manière quasi systématique dans la pâte. Cette ettringite ne remplit pas toujours toute l'interface. On constate également l'apparition des fissures dans la pâte et aux interfaces pâte-granulats.



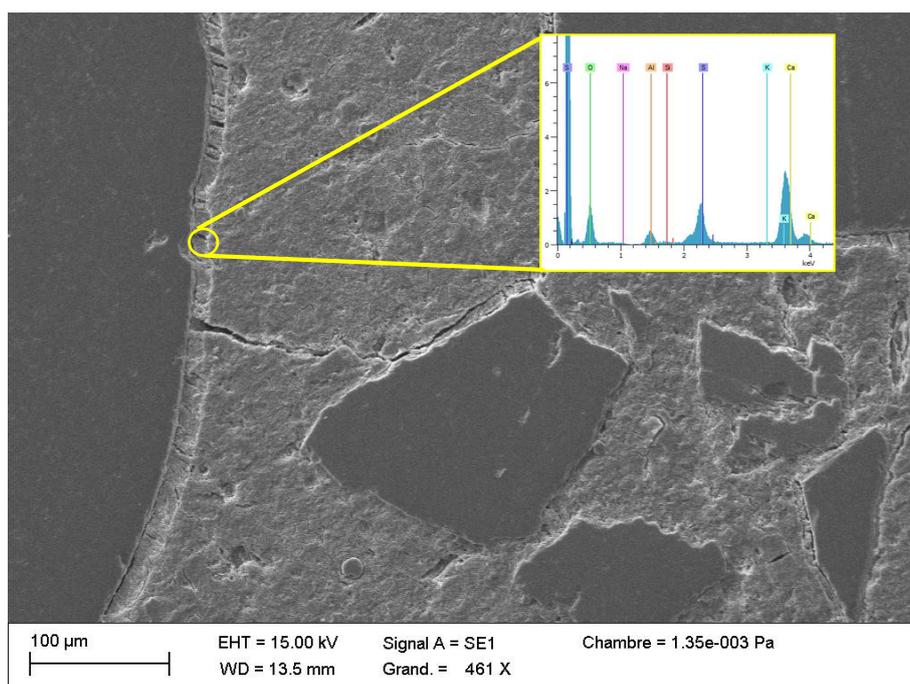
**Figure 3-16 :** Image BSE d'une surface polie du béton Ba à 90 jours (expansion=0,15%)

Une analyse EDX a été réalisée sur la bande d'ettringite localisée à l'interface pâte-granulat autour d'un granulat pour un échantillon Ba dont les expansions moyennes sont de l'ordre de 0,15% (90 jours). Les résultats sont présentés dans Les figures 3-17 (a-b-c et d). Les images EDX réalisés révèlent la présence des pics intenses de calcium (Ca), d'alumine (Al) et de sulfate (S), ce qui confirme que cet élément est bien de l'ettringite. Les sulfates sont concentrés dans l'interface pâte-granulat et dans les grains de Hadley.



**Figure 3-17 :** Cartographie d'une surface polie du béton Ba à 90 jours (0,15% d'expansion)

La Figure 3-18 montre l'aspect du béton Ba à 150 jours pour une expansion de 1,02 %. On observe l'apparition d'un grand nombre de fissures supplémentaires dans la pâte et aux interfaces pâte-granulats ce qui se traduit par une réduction considérable de la cohésion du liant. Plusieurs travaux rapportent les mêmes résultats [Brunetaud, 2005 ; Pavoine et al., 2006a]. Ils expliquent que l'ettringite initialement contenue dans une porosité limitée (porosité de la pâte de ciment) se dissout et migre pour précipiter dans la nouvelle porosité libre créée par l'expansion uniforme de la pâte (et notamment dans les fissures aux interfaces pâte-granulats). Ce phénomène est connu sous le nom de mûrissement d'Ostwald [Johansen et al., 1993 ; Scherer, 2004]. Dans sa thèse, Brunetaud [Brunetaud, 2005] conclut que l'ettringite qui se développe aux interfaces pâte-granulats est la source de l'accélération des dégradations et donc de l'endommagement du béton.



**Figure 3-18** : Image BSE d'une surface polie du béton Ba à 150 jours (expansion de 1,02 %)

### 3.2.9 Exploitation des résultats d'analyse thermogravimétrique

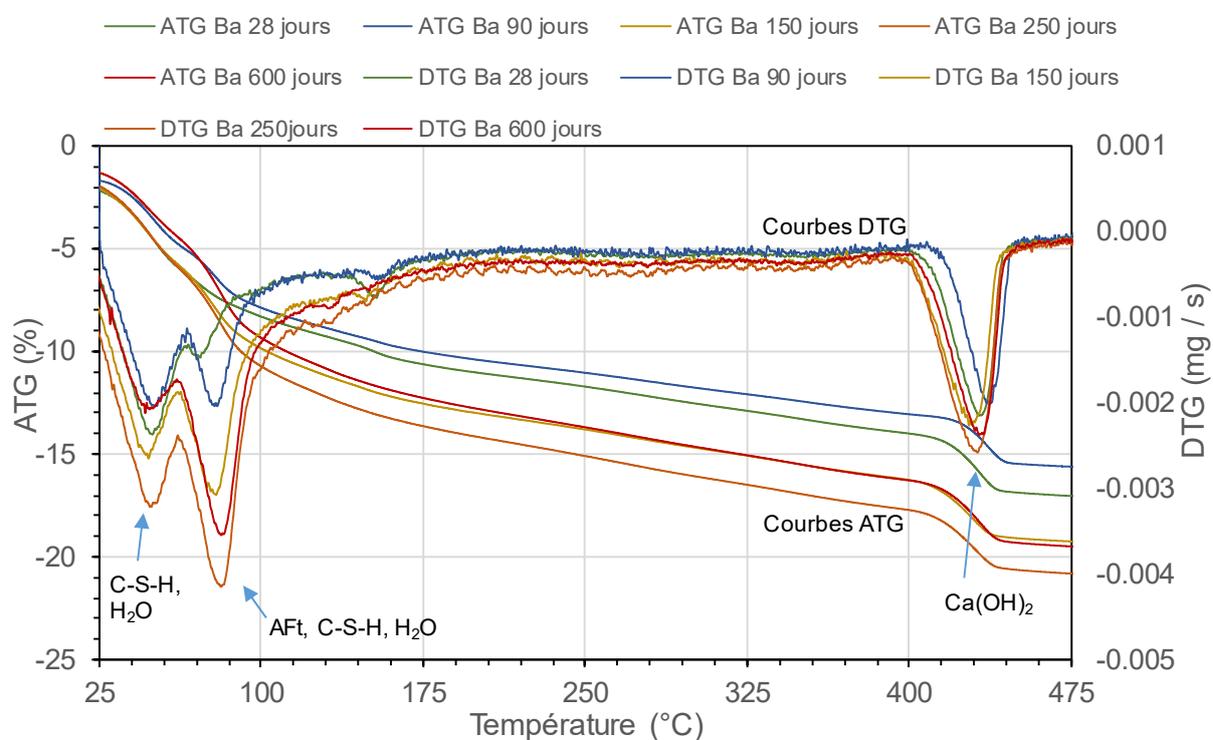
Afin d'analyser, les modifications chimiques et minéralogiques consécutives aux gonflements générés par la formation différée d'ettringite, une analyse thermogravimétrique (ATG) a été réalisée sur les éprouvettes de béton de référence (Ba).

L'emploi des analyses thermiques va permettre d'approfondir la qualification et la quantification des phases hydratées, qu'elles soient cristallisées ou bien amorphes au travers de leur décomposition avec l'élévation de la température. On pense en particulier aux silicates de calcium hydratés (C-S-H) qui confèrent au matériau ses performances à l'état durci. Ces analyses sont dissociées en deux manipulations :

- L'analyse thermogravimétrique (ou thermopondérale) qui permet d'approcher les quantités globales d'hydrates du matériau. De plus, il est possible, moyennant certaines hypothèses, d'estimer une quantité de C-S-H et d'aluminates de calcium hydratés à partir de la courbe de perte de masse dérivée par le temps.
- L'analyse thermogravimétrique sous la forme de sa dérivée par rapport au temps « DTG » qui permet d'identifier les phases hydratées ayant provoqué des pics de réactions de décomposition.

La Figure 3-19 présente les courbes ATG et DTG pour les échantillons de béton de référence Ba à 28 jours (expansion non détectable – courbe de référence), 90 jours (expansion de 0,15%),

150 jours (expansion de 1,02%), à 250 jours (expansion de 1,6%) et à 600j (expansion de 1,67%).



**Figure 3-19 :** Évolution du profil des courbes ATG et DTG pour le béton de référence **Ba**

### 3.2.9.1 Analyses des courbes DTG

Les courbes DTG sont obtenues en dérivant les courbes d'analyse thermo-pondérale en fonction du temps et en les reportant dans un graphe en fonction de la température. Les résultats des analyses DTG permettent plusieurs commentaires.

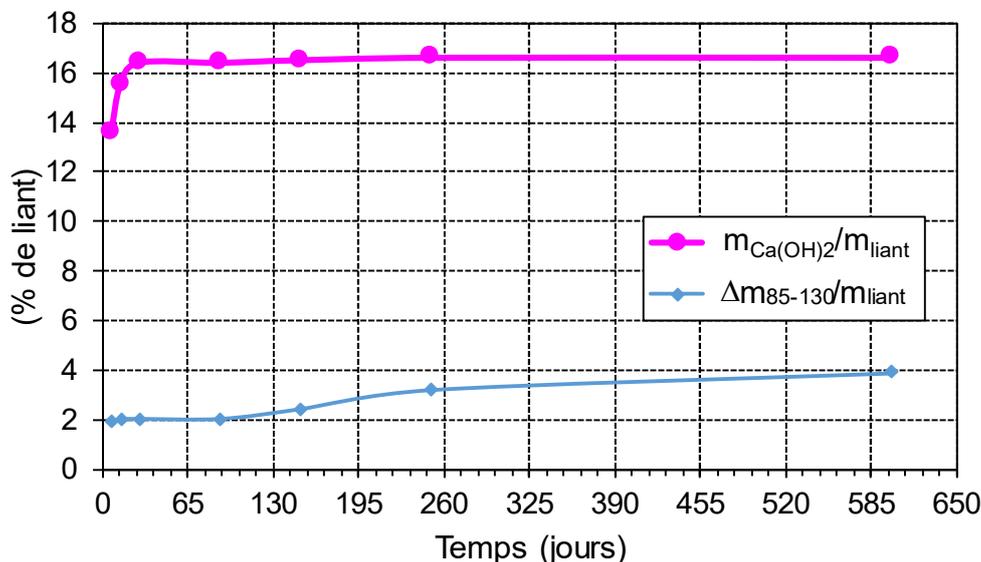
- Pour les échantillons de béton Ba âgés de 28 jours et dont les expansions sont « nulles », on distingue clairement trois pics dans l'intervalle de température de 25 à 600°C :
  - **1<sup>er</sup> pic** : à 80°C, dû à l'évaporation, à la fois, de l'eau libre et de l'eau liée aux silicates de calcium hydratés (C-S-H) [Divet et al., 2005 ; El Hachem, 2010 ; Nguyen, 2013] ;
  - **2<sup>ème</sup> pic** : aux alentours de 175°C, qui correspond à la déshydratation du monosulfoaluminate de calcium hydraté (AFm) [Berger et al., 2011 ; Lothenbach et al., 2007 ; Nguyen, 2013], qui a été initialement formé et noyé dans les C-S-H lors du traitement thermique du mortier [Taylor et al., 2001 ; Tosun et Baradan, 2010] ;
  - **3<sup>ème</sup> pic** : aux alentours de 425°C, qui correspond à la déshydroxylation de la Portlandite [Mounanga, 2003 ; Divet et al., 2005 ; LCPC, 2005 ; Nguyen, 2013].

- Pour les échantillons de bétons dont les expansions sont importantes, âgés de 150 jours et de 250 jours, on détecte :
  - La disparition du 2<sup>ème</sup> pic, à 175°C qui peut être attribué à la conversion du monosulfoaluminate de calcium hydraté (AFm) en trisulfoaluminate de calcium appelé aussi ettringite (noté AFt) [Nguyen, 2013].
  - L'apparition d'un nouveau pic à 105°C, dû à l'évaporation, à la fois, de l'eau libre, de l'eau liée aux C-S-H et de l'eau liée au trisulfoaluminate de calcium (AFt) [Mounanga, 2003 ; LCPL, 2005 ; Nguyen, 2013 ; Nguyen et al., 2013].

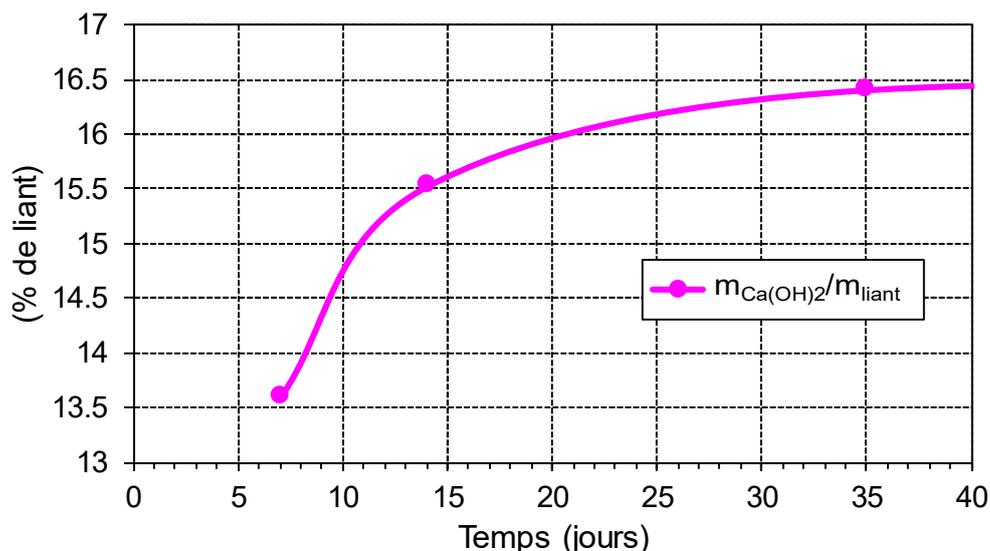
Par rapport aux courbes des bétons sans expansion, nous pouvons en conclure que le pic observé à 105°C sur les courbes DTG des bétons à forte expansion, est dicté principalement par l'évaporation de l'eau de l'AFt.

### 3.2.9.2 Analyses thermogravimétrique (ATG)

A partir de résultats d'analyse thermogravimétrique (Figure 3-19), l'évolution de la teneur en portlandite  $\text{Ca(OH)}_2$  à différentes échéances de l'évolution de l'expansion (de 28 à 600 jours) des bétons Ba a été estimée. Nous présentons également la perte de masse des composés entre 85°C à 130°C, dictée principalement par la décomposition de l'AFt (Figure 3-20).



**Figure 3-20 :** Évolution de la teneur en portlandite et de la perte de masse des composés se situant dans un intervalle de température de 85°C à 130°C à différentes échéances de l'évolution de l'expansion (de 7 jours à 600 jours) du béton Ba.



**Figure 3-21 :** Évolution de la teneur en portlandite dans le béton Ba à jeune âge.

Les Figures 3-20 et 3-21 permettent de constater que :

- La teneur en portlandite ( $\text{Ca(OH)}_2$ ) débute avec une évolution progressive plus rapide à jeune âge (jusqu'à 35 jours). Du fait que ce béton avait subi un traitement thermique pendant 7 jours. Puis, à plus long terme, on peut signaler que la teneur en portlandite semble s'être relativement ralenti. Ce résultat reflète l'hydratation classique d'un ciment. Ces résultats sont similaires aux résultats de Nguyen [Nguyen, 2013] qui a réalisé ces essais sur mortier.
- La quantité d'ettringite est considérée être dictée par la perte de masse des composés entre  $85^\circ\text{C}$  à  $130^\circ\text{C}$ . On observe un développement rapide de la quantité d'ettringite entre 90 et 250 jours (à la vitesse de  $0,38\%/ \text{jour}$ ), fortement ralenti à partir de 250 jours (vitesse de  $0,06\%/ \text{jour}$ ). Les résultats obtenus sur les échantillons de bétons Ba viennent conforter les résultats de Nguyen [Nguyen, 2013] qui lui avait travaillé sur des échantillons de mortiers. Cependant, on observe une différence en termes de quantité d'ettringite car pour les mortiers, Nguyen a montré une quantité d'ettringite entre 4% et 13% à 28 jours et plus de 250 jours or nous observons pour nous une quantité d'ettringite entre 1% et 3% à 28 jours et à plus de 250 jours. Nous pourrions expliquer cette différence de quantité d'ettringite par le fait que la proportion de ciment contenu dans les mortiers est de 22% contre 18% dans le cas des bétons. Ainsi, les mortiers qui contiennent globalement plus de liant que les bétons devraient former plus d'ettringite.

### ***3.3 Conclusion***

Comme il a été mentionné au début de ce chapitre, l'objectif de cette étude préliminaire est de caractériser les bétons de références (Ba et Bb). Nous avons confirmé que la teneur en Aluminate tricalcique  $C_3A$  est très déterminante au déclenchement de la RSI, puisque le béton Bb n'a subi aucune expansion à cause de la faible teneur en  $C_3A$  du Ciment. Le suivi d'autres indicateurs, la porosité, la distribution porale, le module dynamique et les observations MEB ont confirmé l'évolution de la RSI dans le béton Ba contrairement au béton Bb où cette pathologie était absente.

Enfin, l'analyse ATG/ATD a montré que la quantité d'ettringite est moins importante dans le béton Ba qu'un mortier fabriqué avec le même ciment [Nguyen, 2013].

Maintenant que le comportement des bétons de références est étudié vis-à-vis de la RSI, il est tout à fait envisageable d'étudier l'influence des additions sur l'évolution de cette pathologie dans les bétons. C'est l'objectif du prochain chapitre. Pour cette étude, nous ne considérerons que le béton Ba puisque le béton Bb n'a pas été sensible à la RSI.

# Chapitre 4

## Effets des additions minérales binaires et ternaires sur la RSI dans les bétons et les mortiers

<b>4.1 INTRODUCTION .....</b>	<b>105</b>
<b>4.2 INFLUENCE DES ADDITIONS MINÉRALES BINAIRES SUR LA RSI .....</b>	<b>105</b>
4.2.1 <i>Mesure du flux de chaleur d'hydratation des mélanges binaires.....</i>	<i>105</i>
4.2.2 <i>Bilan de l'effet des additions minérales sur l'exothermicité de l'hydratation du ciment.....</i>	<i>108</i>
4.2.3 <i>Comportement des bétons avec la pouzzolane naturelle (B<sub>a</sub>Pz) .....</i>	<i>108</i>
4.2.4 <i>Comportement des bétons avec le métakaolin (B<sub>a</sub>Mk) .....</i>	<i>112</i>
4.2.5 <i>Comportement des bétons avec la cendre volante (B<sub>a</sub>Cv).....</i>	<i>116</i>
4.2.6 <i>Étude sur les mortiers avec des additions minérales binaires .....</i>	<i>119</i>
<b>4.3 INFLUENCE DES ADDITIONS MINÉRALES TERNAIRES SUR LA RSI.....</b>	<b>122</b>
4.3.1 <i>Mesure du flux de la chaleur d'hydratation des mélanges ternaires .....</i>	<i>122</i>
4.3.2 <i>Comportement des bétons avec les additions ternaires.....</i>	<i>123</i>
4.3.3 <i>Comportement des mortiers avec les additions ternaires .....</i>	<i>128</i>
<b>4.4 DISCUSSION SUR L'EFFET DES ADDITIONS MINÉRALES.....</b>	<b>129</b>
<b>4.5 CONCLUSIONS .....</b>	<b>132</b>



## ***Chapitre 4 : Effets des additions minérales binaires et ternaires sur la RSI dans les bétons et les mortiers***

### ***4.1 Introduction***

L'étude bibliographique a montré l'existence de quelques travaux sur l'influence des additions minérales binaires (CV, Mk ou Pz) dans le cas de mortiers et très peu dans le cas des bétons notamment soumis à la réaction sulfatique naturelle. Il a été aussi montré qu'il n'y a aucune étude dans le cas d'additions ternaires. L'objectif de ce chapitre est alors de répondre à ce double objectif.

On se basera sur la même démarche que le chapitre précédent avec une attention particulière sur la chaleur hydratation des mélanges binaires et ternaires.

### ***4.2 Influence des additions minérales binaires sur la RSI***

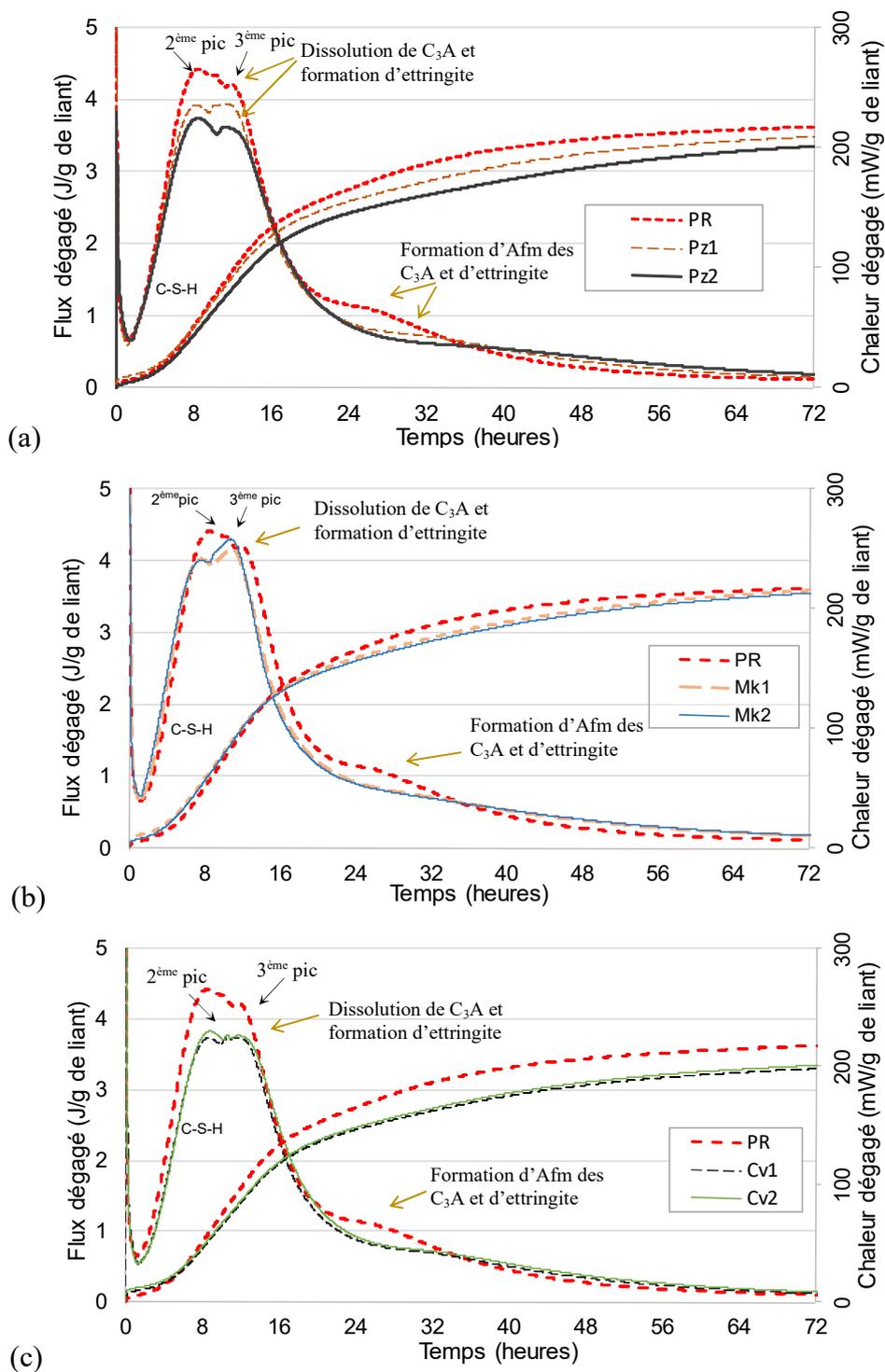
L'hydratation des matériaux cimentaires peut être influencée par différents facteurs. Ces facteurs comprennent la nature du ciment, sa teneur en sulfate, sa finesse, le rapport E/C, la température du milieu environnant, les additions minérales et les adjuvants chimiques. Cette partie de notre travail, présente l'effet de trois additions minérales, de deux natures différentes (cendre volante, métakaolin et pouzzolane naturelle) sur l'exothermicité de l'hydratation du ciment et par conséquent sur l'apparition de la DEF.

Nous allons distinguer deux types d'addition binaire (ciment combiné avec soit Mk, Cv ou Pz) et ternaire avec l'introduction du filler calcaire. Pour rappel, l'ensemble des propriétés de ces additions sont présentées dans le chapitre 2.

#### ***4.2.1 Mesure du flux de chaleur d'hydratation des mélanges binaires***

Pour cette étude, pour mieux caractériser l'hydratation, nous avons décidé de travailler avec une pâte de ciment de référence (PR) confectionné avec un rapport E/C de 0,35. Les autres pâtes de ciment ont été confectionnées avec les trois additions (cendre volante, métakaolin et pouzzolane naturelle) incorporées à 15% en remplacement du ciment. Pour déterminer le flux de chaleur et la chaleur cumulée dégagée, résultant des réactions d'hydratation à 20°C, nous avons utilisé comme appareillage le microcalorimètre isotherme de type TAM Aire. Les essais ont été menés sur les 72 premières heures d'hydratation. La figure 4-1 présente l'effet de la

pouzzolane naturelle, de la cendre volante et du métakaolin sur l'exothermicité de l'hydratation du ciment.



**Figure 4-1** : Évolution du flux de chaleur d'hydratation du liant pour les pouzzolanes naturelles (a), les métakaolins (b) et les cendres volantes (c)

A la vue de ces courbes, on constate que :

- Premièrement, la substitution du ciment par des pouzzolanes naturelles (Figure 4-1 a) conduit à une légère accélération du flux de chaleur dégagé (décalage du 2<sup>ème</sup> et 3<sup>ème</sup> pic vers la gauche) et à une réduction du flux de chaleur et de la chaleur d'hydratation cumulée à 72 heures. Comme il a été montré dans la littérature, le 2<sup>ème</sup> pic correspond à la création de C-S-H et le 3<sup>ème</sup> pic correspond à la formation d'ettringite (alentour de 15h). [Bullard, 2011 ; Quennoz, 2013 ; Scrivener, 2015]. La remontée du flux de chaleur correspond à la création d'AFm des C<sub>3</sub>A et d'ettringite.
- Cette diminution est liée à la combinaison de l'effet de la réaction pouzzolanique de la pouzzolane naturelle et à l'effet de dilution du ciment par la pouzzolane. De plus, la pouzzolane naturelle Pz1 dégage plus de chaleur que Pz2. Ceci est sans doute dû à sa finesse légèrement plus élevée.
- Deuxièmement, la cinétique d'hydratation des pâtes confectionnées avec les métakaolins en substitution d'une partie du ciment (Figure 4-1 b) est significativement différente de celle des mélanges confectionnés avec de la pouzzolane naturelle. En effet, on observe que pendant la période d'accélération de l'hydratation, la cinétique du flux de chaleur dégagée est plus rapide en présence de métakaolin. De plus, la chaleur dégagée cumulée des pâtes formulées avec les métakaolins au bout des premières 16 heures est plus élevée que celle de la pâte de référence (PR). D'après Frías [Frías et al., 2000], cette accélération du flux de chaleur est principalement due à la combinaison de l'effet de la réaction pouzzolanique du métakaolin et de l'accélération de l'hydratation du ciment.
- Troisièmement, la substitution du ciment par les cendres volantes (Figure 4-1 c) diminue la valeur maximale du flux de chaleur dégagé et prolonge la durée de la période dormante d'environ une heure par rapport à l'échantillon de référence PR. Ceci conduit donc à une diminution de la chaleur dégagée des mélanges incorporants de la cendre volante, c'est probablement lié à l'effet de la réaction pouzzolanique de la cendre volante. Ces résultats sont en accord avec ceux de Frías et Snelson [Frías et al., 2000 ; Snelson et al., 2008] qui ont montré que la baisse de chaleur d'hydratation des mortiers à base de cendre volante pouvait être attribuée à la réduction du dosage en ciment (effet de dilution) et à la faible activité pouzzolanique de la cendre volante. Langan [Langan et al., 2002] considère que la cendre volante est inerte pendant les premières 24 heures de l'hydratation, et induit donc une augmentation de l'eau disponible pour l'hydratation. Cette augmentation d'eau réduit la

concentration en  $\text{Ca}^{2+}$  de la solution interstitielle et prolonge donc la période dormante de l'hydratation.

- Notons enfin, qu'il y a très peu de différences d'un côté entre les deux Pz1 et Pz2, Cv1 et Cv2

#### **4.2.2 Bilan de l'effet des additions minérales sur l'exothermicité de l'hydratation du ciment**

Les résultats obtenus permettent de proposer les explications suivantes :

- Les additions minérales (cendre volante, pouzzolane naturelle et métakaolin) modifient d'une manière significative, la cinétique d'hydratation du liant. Leur degré d'impact est principalement dû à l'activité pouzzolanique, la teneur en aluminates actifs et la finesse ;
- L'allure des cinétiques du ciment de référence et des liants incorporant la cendre volante ou la pouzzolane naturelle sont quasiment similaires, contrairement au liant incorporant le métakaolin ;
- Les additions minérales réduisent la quantité de chaleur dégagée, et entraînent donc une diminution de la température d'hydratation du matériau cimentaire au jeune âge, ce qui permettrait de limiter les risques de formation d'ettringite dans le cas de structures massives.
- Selon la nature des pouzzolanes naturelles, on peut distinguer de différents comportements concernant la chaleur d'hydratation. Leurs activités pouzzolaniques, leurs finesses et leurs compositions chimiques influencent la cinétique d'hydratation.

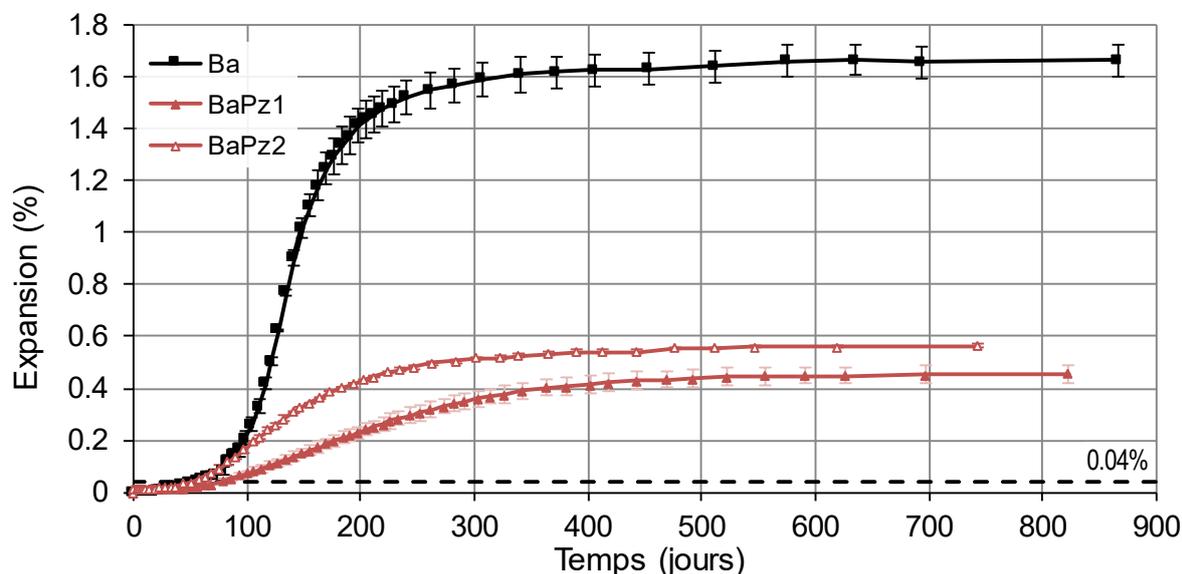
#### **4.2.3 Comportement des bétons avec la pouzzolane naturelle ( $B_aP_z$ )**

Dans ce qui suit, l'influence des deux pouzzolanes sur le RSI du béton est étudiée. Pour rappel, seul le béton Ba est retenu car dans le béton Bb aucune manifestation de cette pathologie n'a été observée (voir chapitre 3)

##### **4.2.3.1 Évolution des expansions des bétons $B_aP_z1$ et $B_aP_z2$**

La Figure 4-2 présente le suivi dimensionnel au cours du temps du béton de référence Ba fabriqués avec le ciment a et des bétons confectionnés avec les deux pouzzolanes naturelles

broyée et tamisée (Pz1 et Pz2), incorporées à 15% en remplacement du ciment. Tous ces échantillons ont été soumis à un traitement thermique et ont été conservés dans de l'eau à 20°C renouvelée. Chaque point d'une courbe est issu de la moyenne des expansions calculées sur trois éprouvettes.



**Figure 4-2** : Expansion du béton de référence avec le ciment a et les bétons fabriqués avec les pouzzolanes naturelles Pz1 et Pz2

Cette figure amène les commentaires suivants :

- un taux de substitution du ciment par la pouzzolane naturelle de 15%, permet de réduire de manière significative, l'amplitude des expansions. On constate que les expansions sont d'environ 60% moins importants que pour le béton de référence Ba.
- on observe également que le béton confectionné avec la pouzzolane (Pz2) montre des gonflements plus importants que le béton (BaPz1). Ces expansions atteignent au bout de 500 jours environ 0,56% pour les bétons BaPz2 et environ 0,45% pour les bétons BPz1. Cette expansion pourrait être attribuée à la nature de la pouzzolane (Pz2), car la pouzzolane Pz2 à un taux de sulfate plus important que Pz1.

#### 4.2.3.2 Évolution des propriétés mécaniques ( $E_{dyn}$ - Rc) et de la porosité accessible à l'eau des bétons BaPz1 et BaPz2

L'évolution au cours du temps des résistances mécaniques, du module dynamique élastique (module d'Young) et de la porosité accessible à l'eau des bétons BaPz1 et BaPz2 sont présentées sur les Figures 4-3, 4-4 et 3-45.

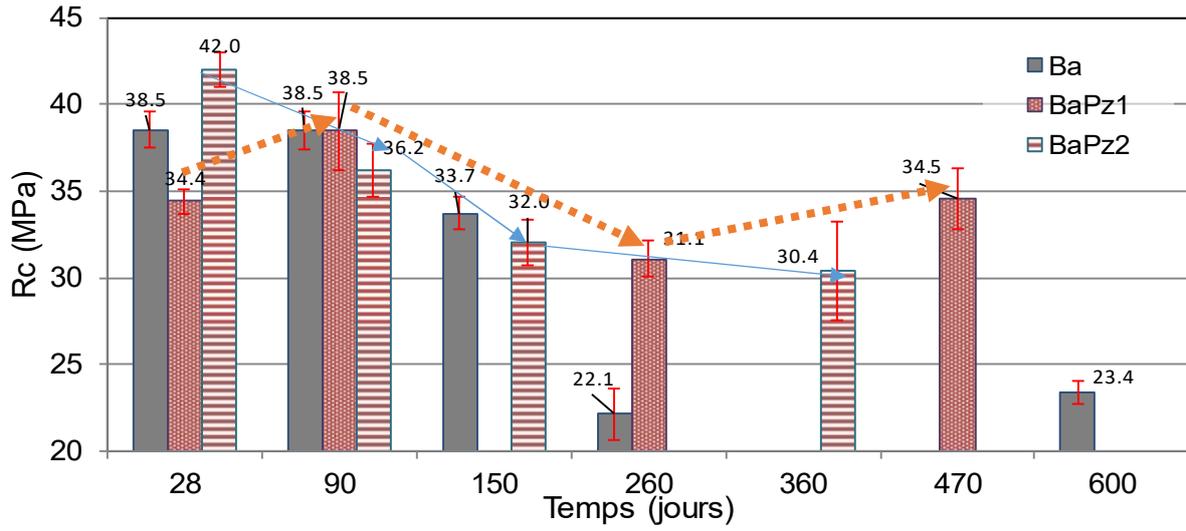


Figure 4-3 : Évolution des résistances mécaniques des bétons BaPz1 et BaPz2

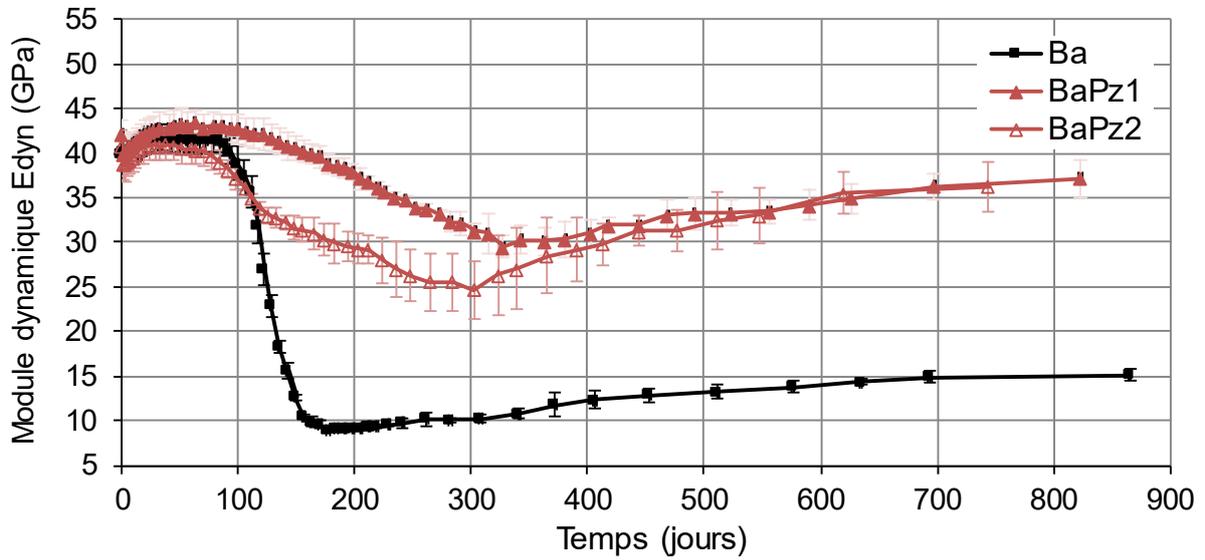
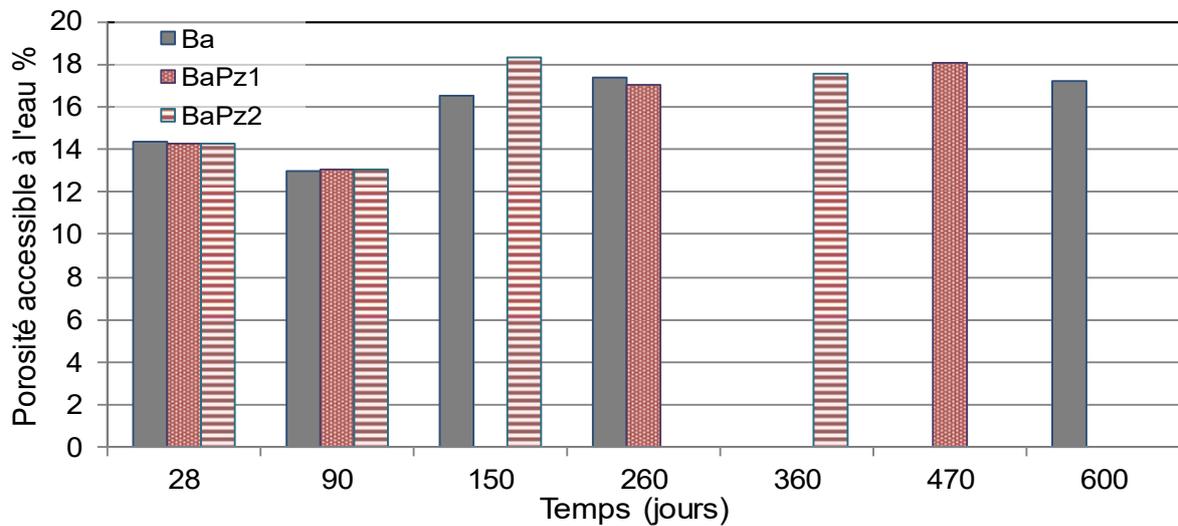


Figure 4-4 : Modules dynamiques d'Young des bétons BaPz1 et BaPz2



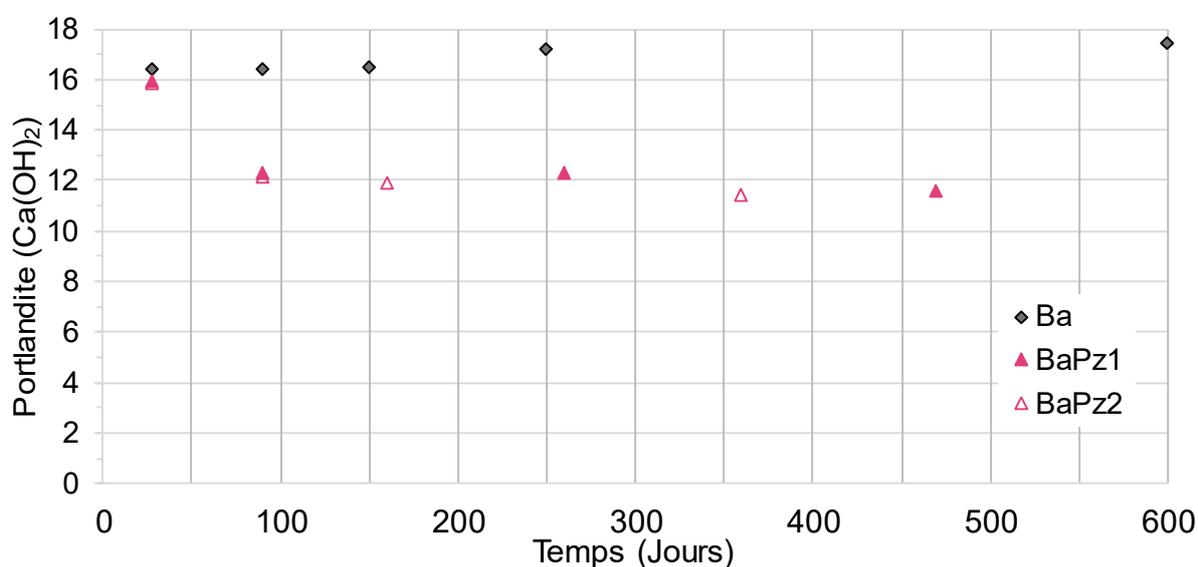
**Figure 4- 5** : Évolution de la porosité totale des bétons BaPz1 et BaPz2

A la vue de ces courbes, on constate que :

- Les bétons de référence (Ba), comparativement aux bétons incorporant de la pouzzolane (Pz1 et Pz2), montrent des expansions importantes. On observe aussi une chute brutale du module dynamique, une réduction des résistances mécaniques ( $R_c$ ) et une augmentation de la porosité dès l'accélération des expansions. Les chutes du module dynamique de BaPz1 (expansion de 0,45%) et de BaPz2 (expansion de 0,56%) sont de 33 GPa et de 32 GPa respectivement ;
- Enfin, on constate également qu'un taux de remplacement de 15% de ciment par de la pouzzolane naturelle quelque soit la nature de la pouzzolane, se traduit par une réduction mineure des résistances mécaniques et une augmentation non significative de la porosité par rapport au béton de référence (100% ciment).

#### 4.2.3.3 Résultats d'analyse thermogravimétrique

La figure 4-6 présente l'évolution de la teneur en portlandite à différentes échéances de l'évolution de l'expansion (de 28 à 600 jours) des bétons de référence et des bétons fabriqués avec les deux pouzzolanes (Pz1 et Pz2).

**Figure 4- 6** : Évolution de la teneur en portlandite des bétons Ba, BaPz1 et BaPz2

De cette figure nous dégagons les remarques suivantes :

- les bétons contenant des pouzzolanes naturelles ont une teneur en Portlandite plus faible que celle du béton témoin. Ce phénomène est dû à la réaction pouzzolanique des pouzzolanes naturelles (Pz1 et Pz2),

- de plus, on constate que quelque soit la nature de la pouzzolane (Pz1, Pz2), la quantité de portlandite consommée est quasiment similaire.

#### 4.2.4 Comportement des bétons avec le métakaolin (BaMk)

##### 4.2.4.1 Évolution des expansions des bétons BaMk1 et BaMk2

La Figure 4-7 présente le suivi dimensionnel au cours du temps du béton de référence Ba fabriqué avec le ciment a et des bétons confectionnés avec les deux métakaolins (Mk1 et Mk2), incorporées à 15% en remplacement du ciment.

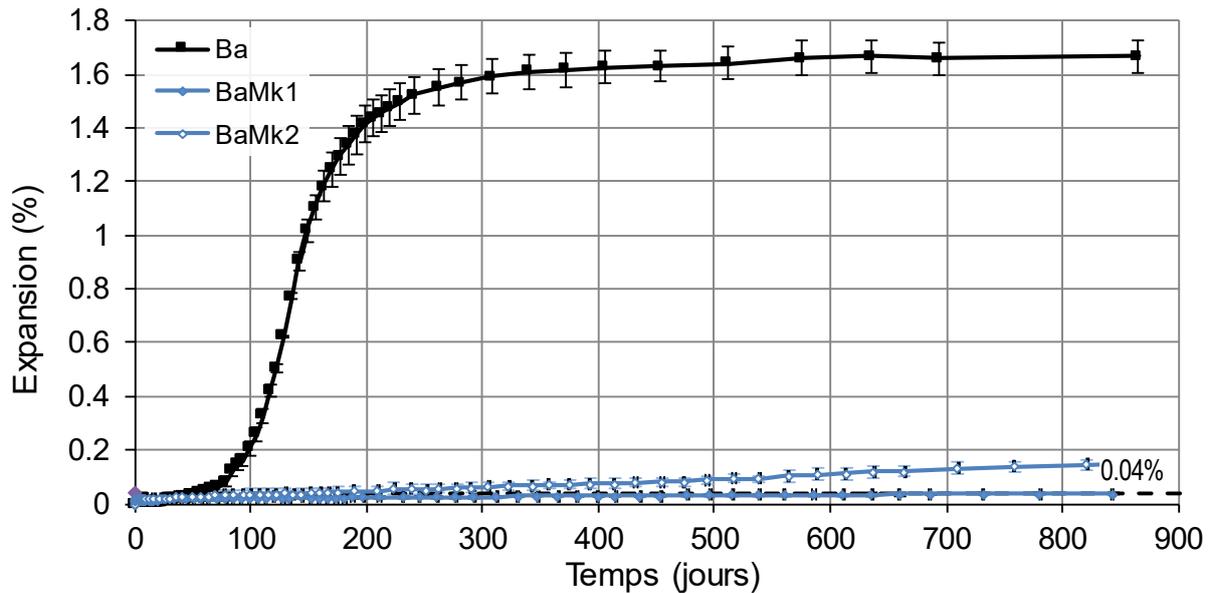


Figure 4-7 : Expansion du béton de référence avec le ciment a et les bétons fabriqués avec les metakaolins Mk1 et Mk2.

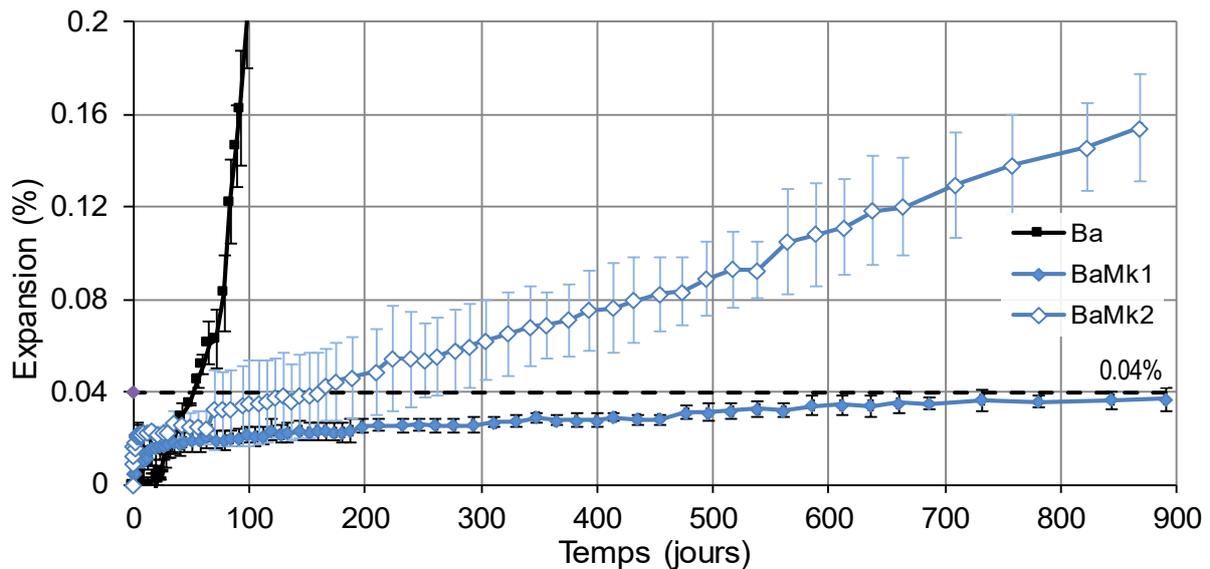


Figure 4-8 : Agrandissement en expansion de la Figure 4-7

Les Figures 4-7 et 4-8 permettent de constater que les échantillons de béton confectionnés avec 15% de Mk2 (BaMk2), montrent un début d'expansion à partir de 150 jours. Cela implique donc qu'un taux de remplacement de 15% de métakaolin (Mk2), n'est pas suffisant pour supprimer les expansions. Par contre, on note que le métakaolin (Mk2) permet de retarder l'apparition des gonflements par rapport au béton de référence ; à l'inverse, le béton confectionné avec 15% de métakaolin (Mk1) en substitution du ciment (BaMk1) ne montre aucune expansion jusqu'à ce jour (plus de 850 jours). Ce résultat indique donc que la nature du métakaolin et un facteur déterminant sur la capacité d'inhiber, voire d'éliminer l'expansion à long terme (jusqu'à 850 jours). Car un métakaolin (Mk2) riche en sulfates ( $SO_3$ ) et pauvre en alcalins ( $Na_2O$ ,  $K_2O$ ) et  $Al_2O_3$  contrairement à Mk1 a montré pour un même taux de substitution de 15% de ciment des expansions plus importantes.

#### 4.2.4.2 Évolution des propriétés mécaniques ( $E_{dyn}$ - $R_c$ ) et de la porosité accessible à l'eau des bétons BaMk1 et BaMk2

L'évolution au cours du temps des résistances mécaniques, du module dynamique élastique (module d'Young) et de la porosité accessible à l'eau des bétons BaMk1 et BaMk2 sont présentées sur les Figures 4-9, 4-10 et 4-11.

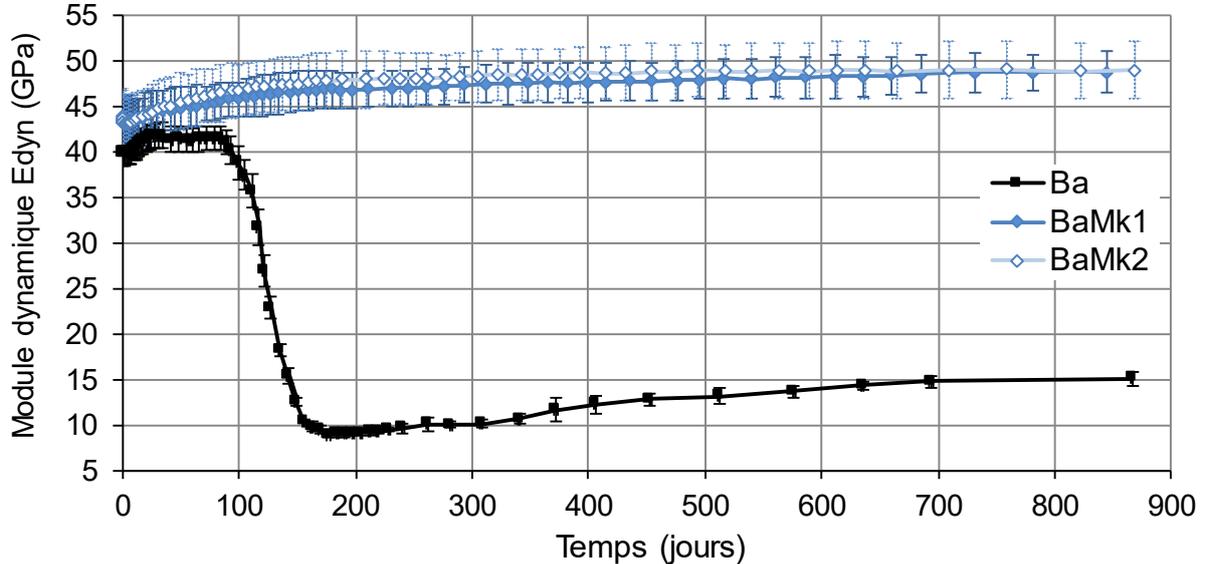


Figure 4-9 : Modules dynamiques d'Young des bétons BaMk1 et BaMk2

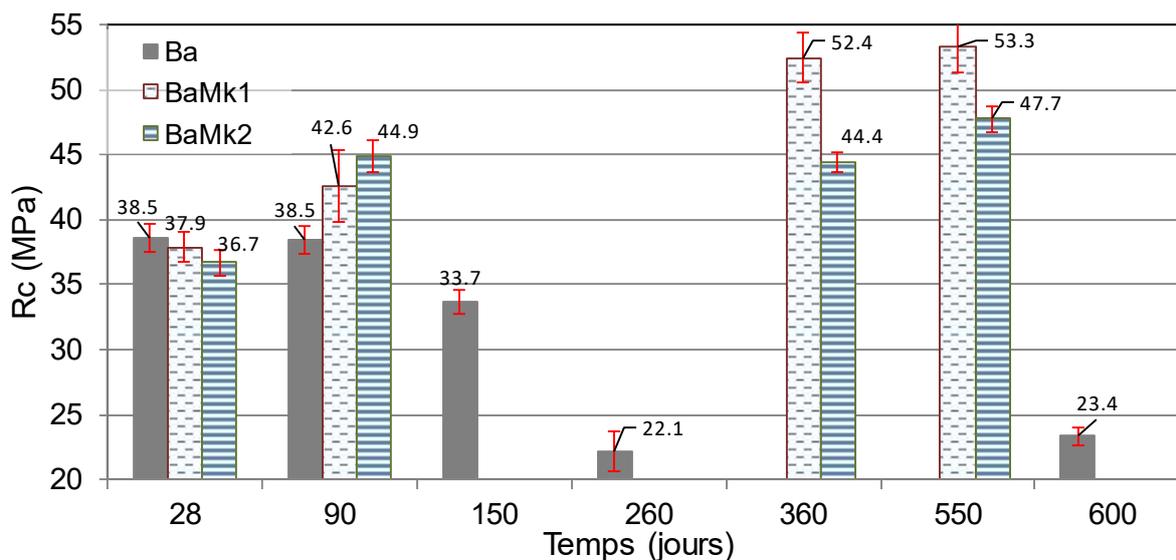


Figure 4-10 : Évolution des résistances mécaniques des bétons BaMk1 et BaMk2

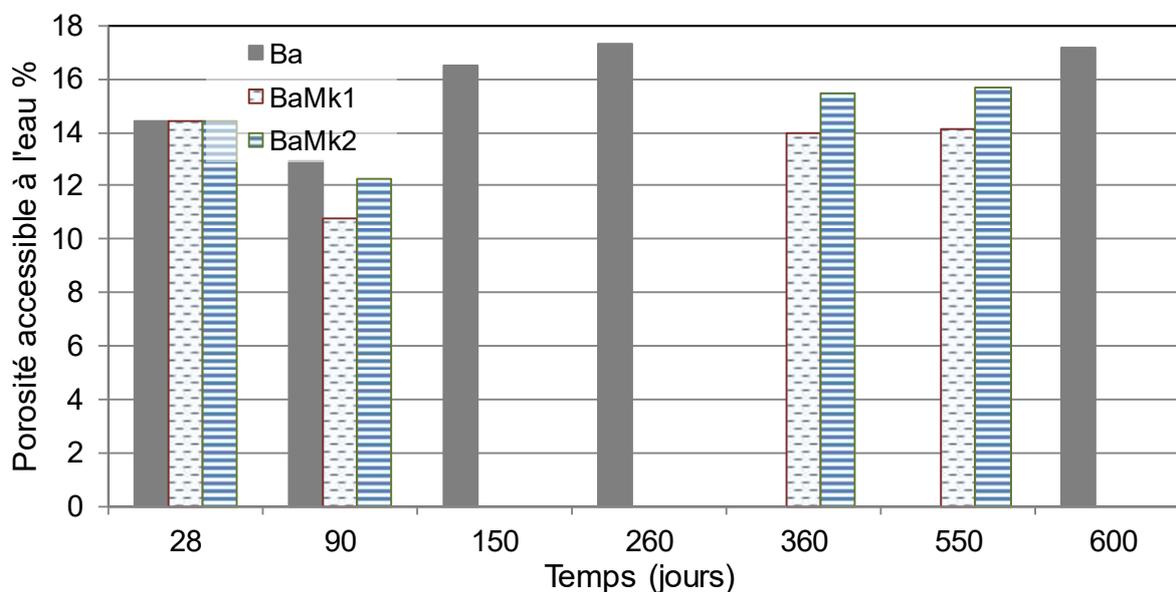


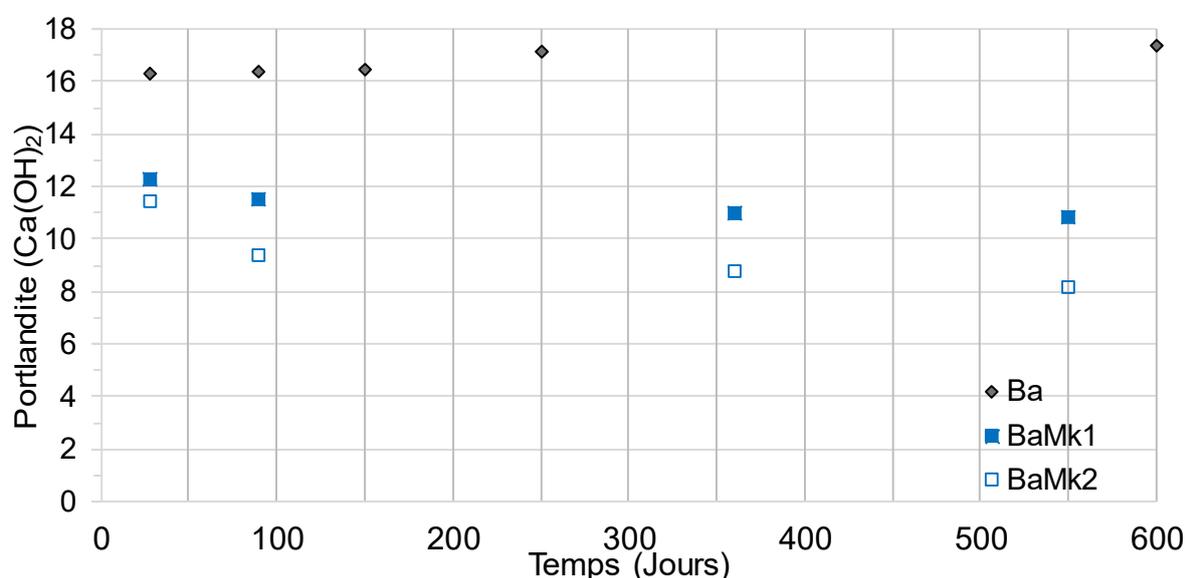
Figure 4-11 : Évolution de la porosité totale des bétons BaMk1 et BaMk2

Les Figures 4-9, 4-10 et 4-11 permettent de constater que :

- le démarrage des expansions pour le béton (BaMk2) se traduit par une légère perte de résistance mécanique, une augmentation de la porosité et une chute progressive du module d'Young;
- le béton (BaMk1) qui ne montre toujours pas à ce jour de gonflement (après plus de 850 jours d'observation), a une résistance mécanique, une porosité et un module d'Young qui se sont progressivement stabilisés.

#### 4.2.4.3 Résultats d'analyse thermogravimétrique

La figure 4-12 présente l'évolution de la teneur en portlandite à différentes échéances de l'évolution de l'expansion (de 28 à 600 jours) du béton de référence et des bétons fabriqués avec les deux métakaolins (Mk1 et Mk2).



**Figure 4-12** : Évolution de la teneur en portlandite des bétons Ba, BaMk1 et BaMk2

A la vue de ces résultats, on constate contrairement au béton de référence, une forte activité pouzzolanique des bétons incorporant le métakaolin, car la teneur en portlandite diminue avec l'augmentation de la quantité de métakaolin. Ceci est dû à la combinaison de l'effet de la diminution du dosage en ciment (substitution du ciment par le métakaolin) et de la consommation de la portlandite par la réaction pouzzolanique. On remarque également que les bétons confectionnés avec le métakaolin (Mk2) montre une consommation plus importante de portlandite que Mk1 ceci est sans doute dû au fait que le Mk2 (plus riche en  $\text{SiO}_2$ ) a aussi une finesse légèrement plus élevée par rapport à Mk1.

#### 4.2.5 Comportement des bétons avec la cendre volante ( $B_aC_v$ )

##### 4.2.5.1 Évolution des expansions des bétons $B_aC_v1$ et $B_aC_v2$

Les Figures 4-13 et 4-14 présentent le suivi dimensionnel au cours du temps du béton de référence  $B_a$  fabriqué avec le ciment a et des bétons confectionnés avec les deux cendres volantes ( $C_v1$  et  $C_v2$ ), incorporées à 15% en remplacement du ciment.

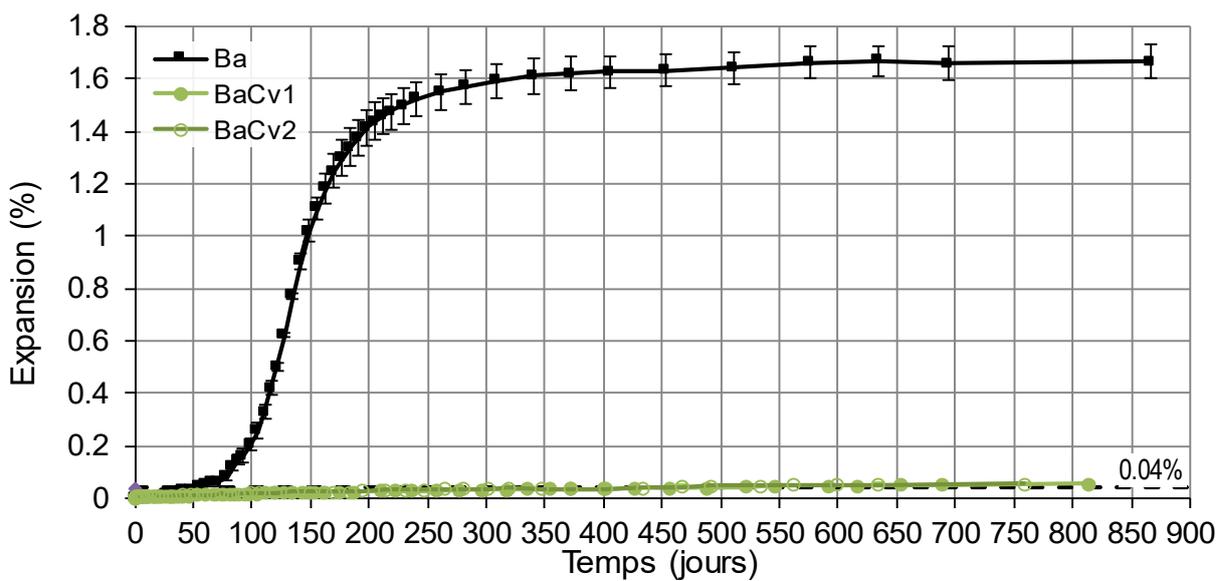


Figure 4-13 : Expansion du béton de référence avec le ciment a et les bétons fabriqués avec les cendres volantes  $C_v1$  et  $C_v2$

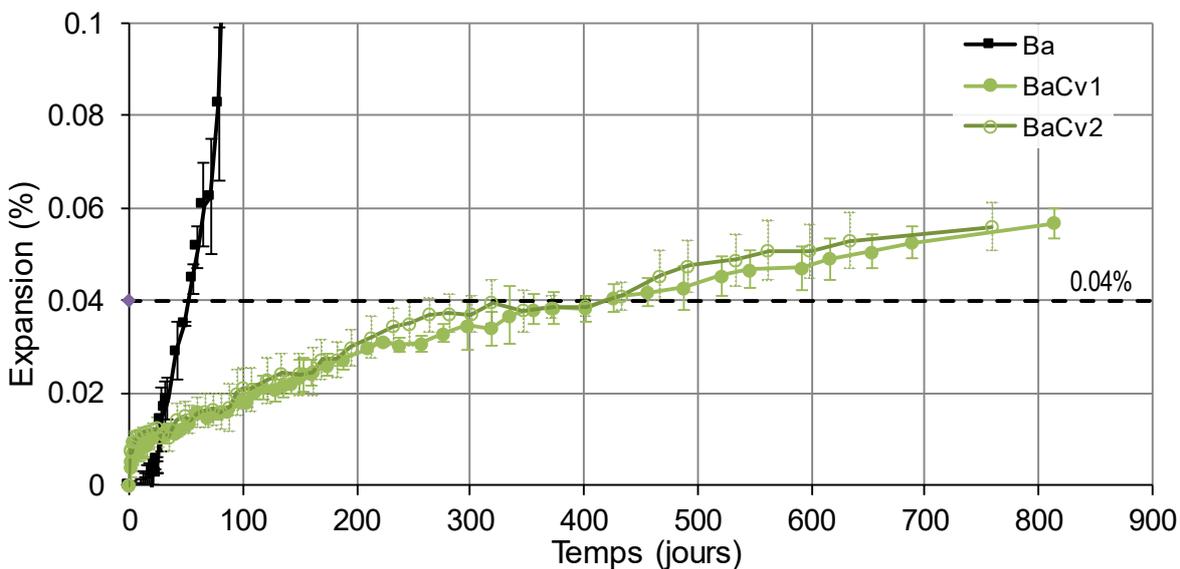


Figure 4-14 : Agrandissement en expansion de la Figure 4-13

À partir des Figures 4-13 et 4-14, on constate que les bétons confectionnés avec les deux cendres volantes ( $C_v1$  et  $C_v2$ ) à un taux de 15% en substitution du ciment ( $B_aC_v1$  et  $B_aC_v2$ )

ne montrent aucune expansion important jusqu'à ce jour (plus de 700 jours). Ces résultats indiquent donc qu'un taux de remplacement du ciment par 15% de cendre volante quel que soit la provenance (nature) de la cendre volante, a la capacité d'inhiber, voire d'éliminer l'expansion à long terme.

#### 4.2.5.2 Évolution des propriétés mécaniques ( $E_{dyn}$ - $R_c$ ) et de la porosité accessible à l'eau des bétons BaCv1 et BaCv2

L'évolution au cours du temps des résistances mécaniques, du module dynamique élastique (module d'Young) et de la porosité accessible à l'eau des bétons BaCv1 et BaCv2 sont présentées sur les Figures 4-15, 4-16 et 4-17.

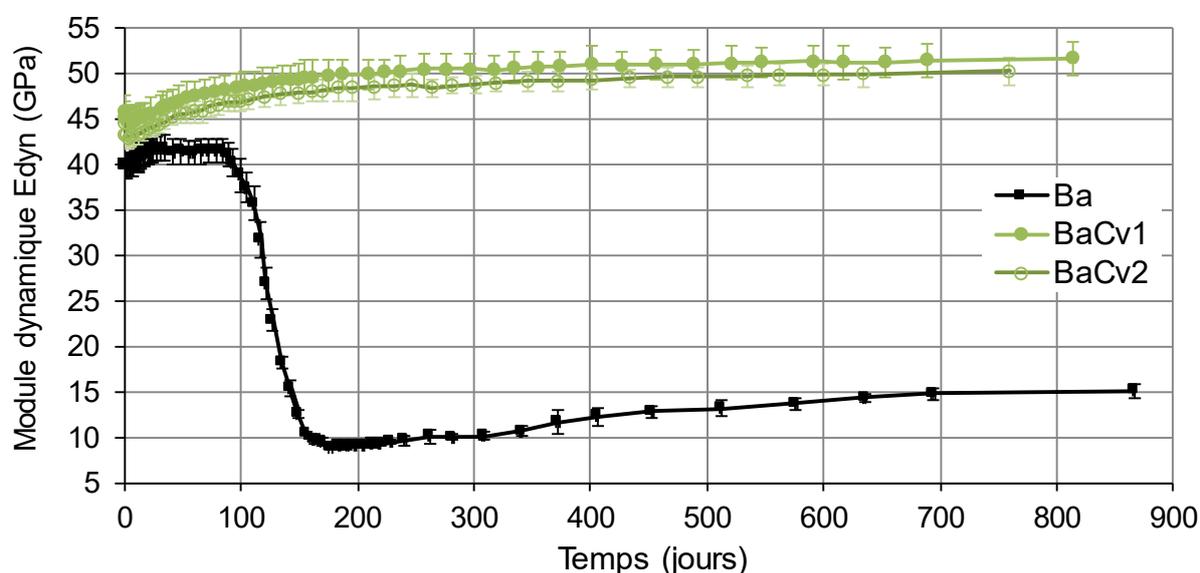


Figure 4-15 : Modules dynamiques d'Young des bétons BaCv1 et BaCv2

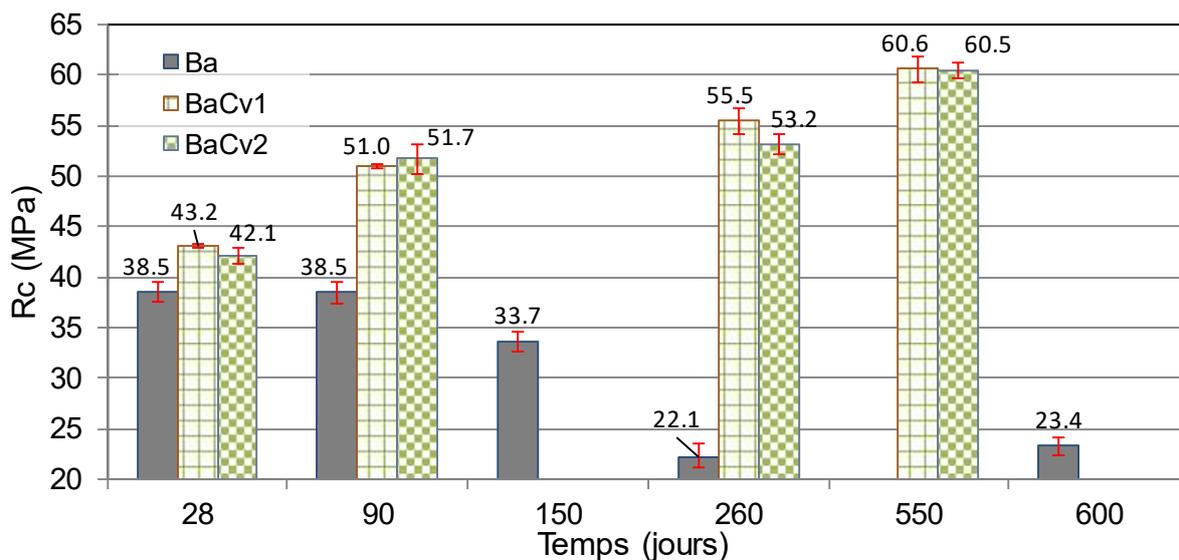


Figure 4-16 : Évolution des résistances mécaniques des bétons BaCv1 et BaCv2

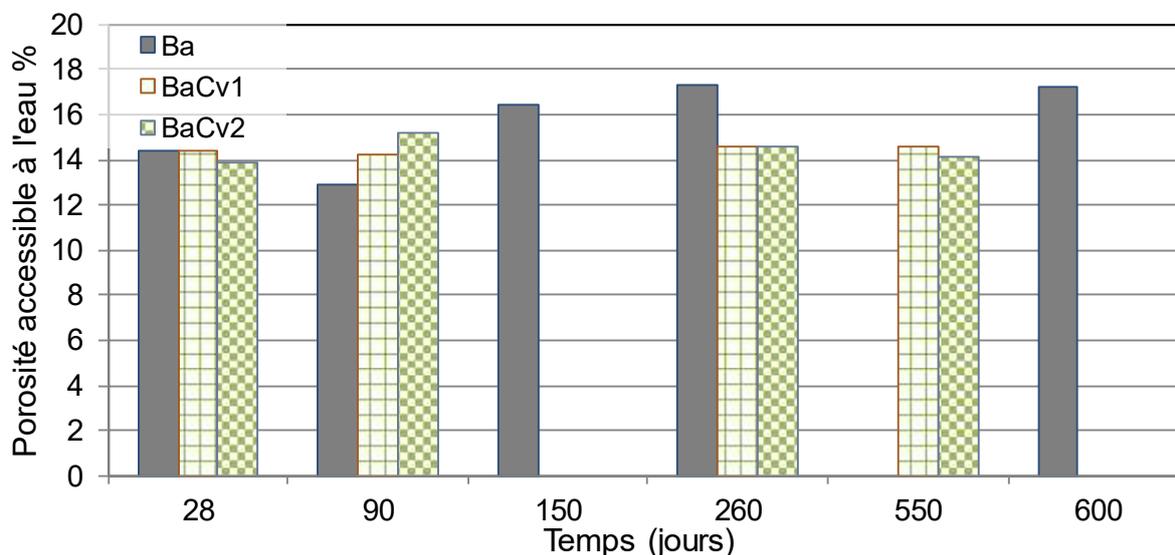
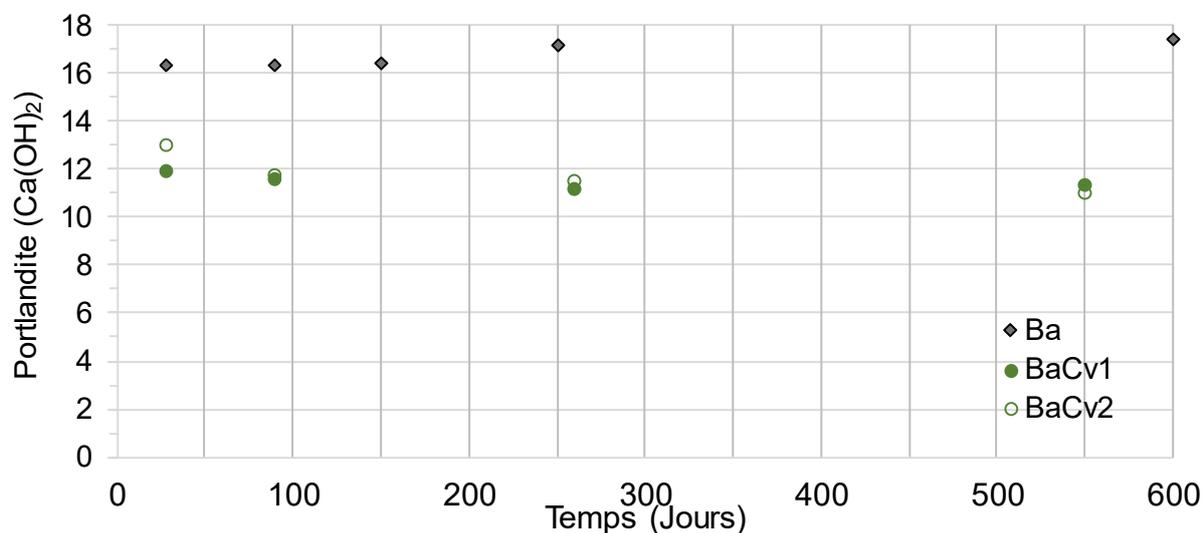


Figure 4-17 : Évolution de la porosité totale des bétons BaCv1 et BaCv2

Les Figures 4-15, 4-16 et 4-17 permettent de constater que la substitution du ciment par les cendres volantes (Cv1 et Cv2) a permis d'améliorer la résistance à la compression (Figure 4-16) et le module d'Young des bétons (BaCv1 et BaCv2) par rapport au béton de référence (Ba) (Figure 4-15). On note également que les bétons (BaCv1 et BaCv2) qui ne présentent à l'heure actuelle aucune expansion significative (à plus de 700 jours) ont une porosité qui se stabilise, contrairement au béton de référence pour lequel la porosité a augmenté avec les expansions.

### 4.2.5.3 Résultats d'analyse thermogravimétrique

La figure 4-18 présente l'évolution de la teneur en portlandite à différentes échéances de l'évolution de l'expansion (de 28 à 600 jours) des bétons de référence et des bétons fabriqués avec les deux cendres volantes (Cv1 et Cv2).



**Figure 4-18** : Évolution de la teneur en portlandite des bétons Ba, BaCv1 et BaCv2

Les résultats montrent que :

- tout comme pour le métakaolin et la pouzzolane, la teneur en portlandite diminue avec l'augmentation de la quantité de cendre volante, contrairement au béton de référence. Ceci est dû à la combinaison de l'effet de la diminution du ciment (substitution du ciment par la cendre volante) et de la consommation de la portlandite par la réaction pouzzolanique ;
- quel que soit la nature de la cendre volante (Cv1, Cv2), la quantité de portlandite consommée est quasiment similaire.

### 4.2.6 Étude sur les mortiers avec des additions minérales binaires

Dans un travail antérieur réalisé au laboratoire [Nguyen, 2013], l'étude de l'influence des additions sur la RSI des mortiers a été réalisée sans tenir compte de l'origine des additions. C'est l'originalité de cette partie qui consiste à savoir si la nature des additions peut avoir de l'impact sur la DEF des mortiers.

Les figures 4-19, 4-20 et 4-21, présentent le suivi dimensionnel au cours du temps des mortiers de référence (Mas) et les mortiers confectionnés avec les différentes additions (Pouzzolanes, Métakaolins et Cendres volantes), incorporées à 15% en remplacement du ciment.

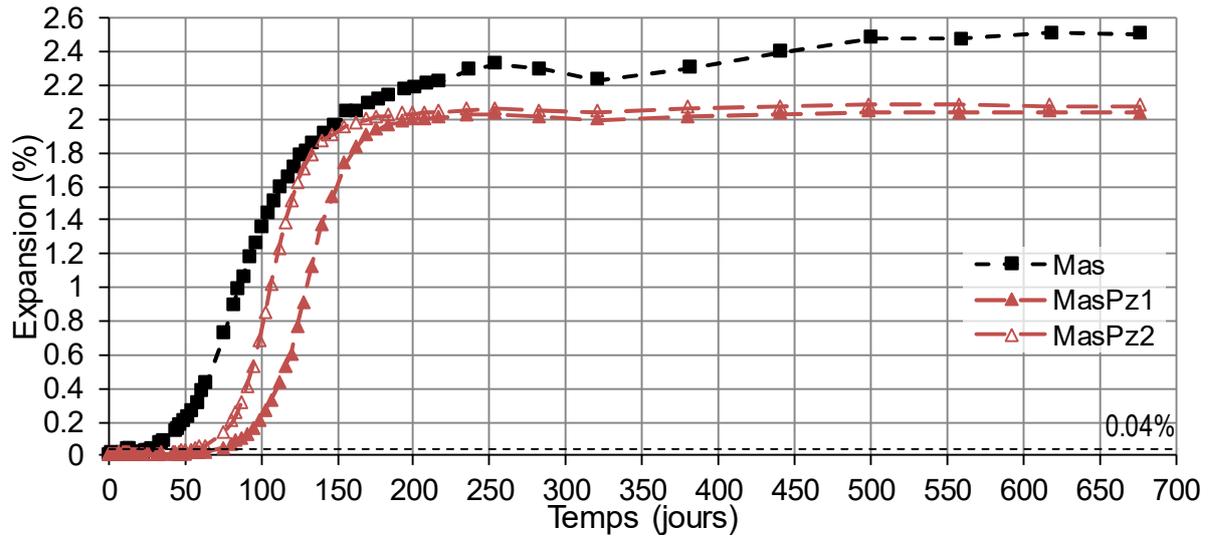


Figure 4- 19 : Expansion des mortiers de référence (Mas) et des mortiers fabriqués avec les pouzzolanes (Pz1, Pz2).

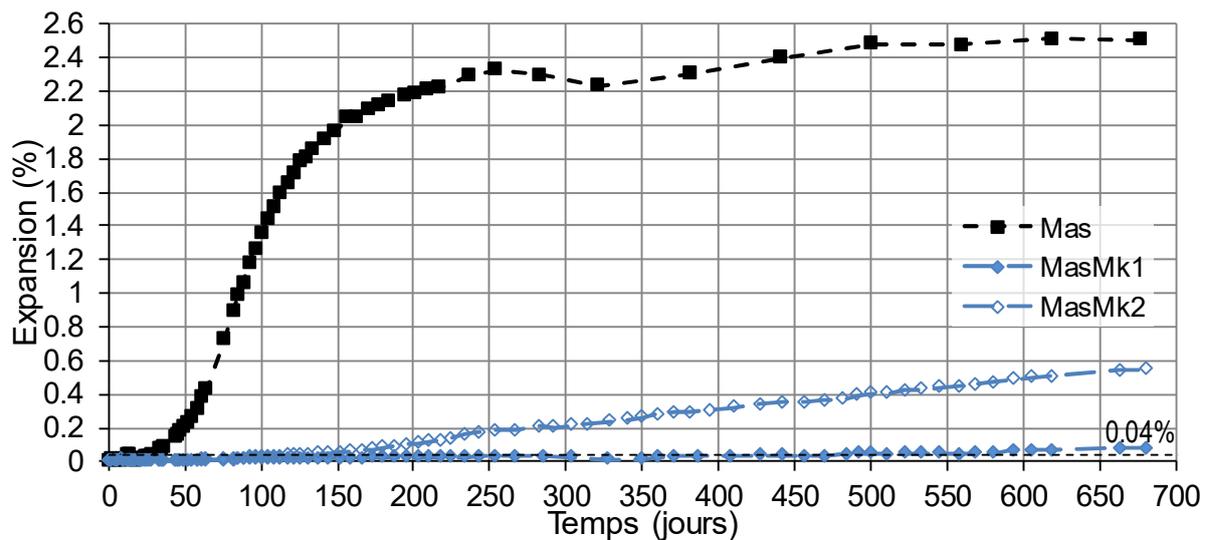
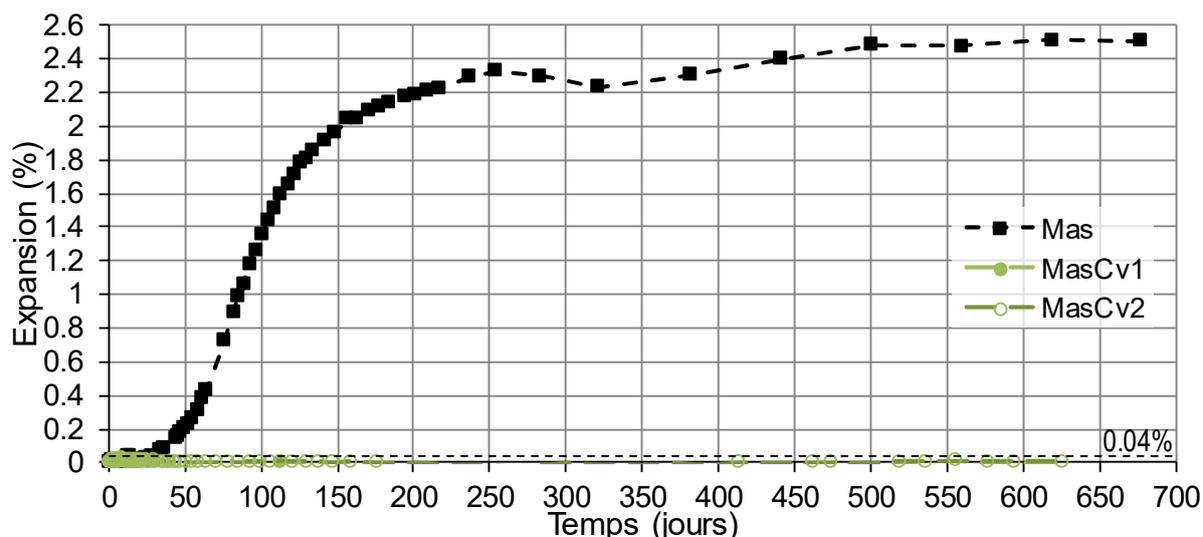


Figure 4- 20 : Expansion des mortiers de référence (Mas) et des mortiers fabriqués avec les Métakaolins (Mk1, Mk2)



**Figure 4-21** : Expansion des mortiers de référence (Mas) et des mortiers fabriqués avec les Cendres volantes (Cv1, Cv2)

En se basant sur les figures précédentes (4-19, 4-20 et 4-21), nous pouvons constater que les résultats obtenus sur les éprouvettes de bétons sont similaires aux résultats sur mortiers bien que les éprouvettes de mortiers ont été dopées avec du  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . On note tout comme pour le béton que :

- les mortiers incorporant la pouzzolane 2 (MasPz2) montrent une cinétique et une amplitude des expansions légèrement plus importante que les mortiers avec la pouzzolane Pz1 (MasPz1) ceci est dû sans doute au fait que la Pz2 est plus riche en  $\text{SO}_3$  que Pz1.
- les mortiers MasMk2 montrent des expansions plus importantes que MasMk1.
- les mortiers confectionnés avec les deux cendres volantes (MasCv1 et MasCv2) ne montrent pas pour le moment d'expansion.
- enfin, nous confirmons les résultats déjà obtenus avec additions Cv1, Mk1 et Pz1 [Nguyen, 2013] et nous mettons en exergue la différence apportée notamment par le Mk2 à cause d'un surplus de sulfates contenus dans cette addition.

### 4.3 Influence des additions minérales ternaires sur la RSI

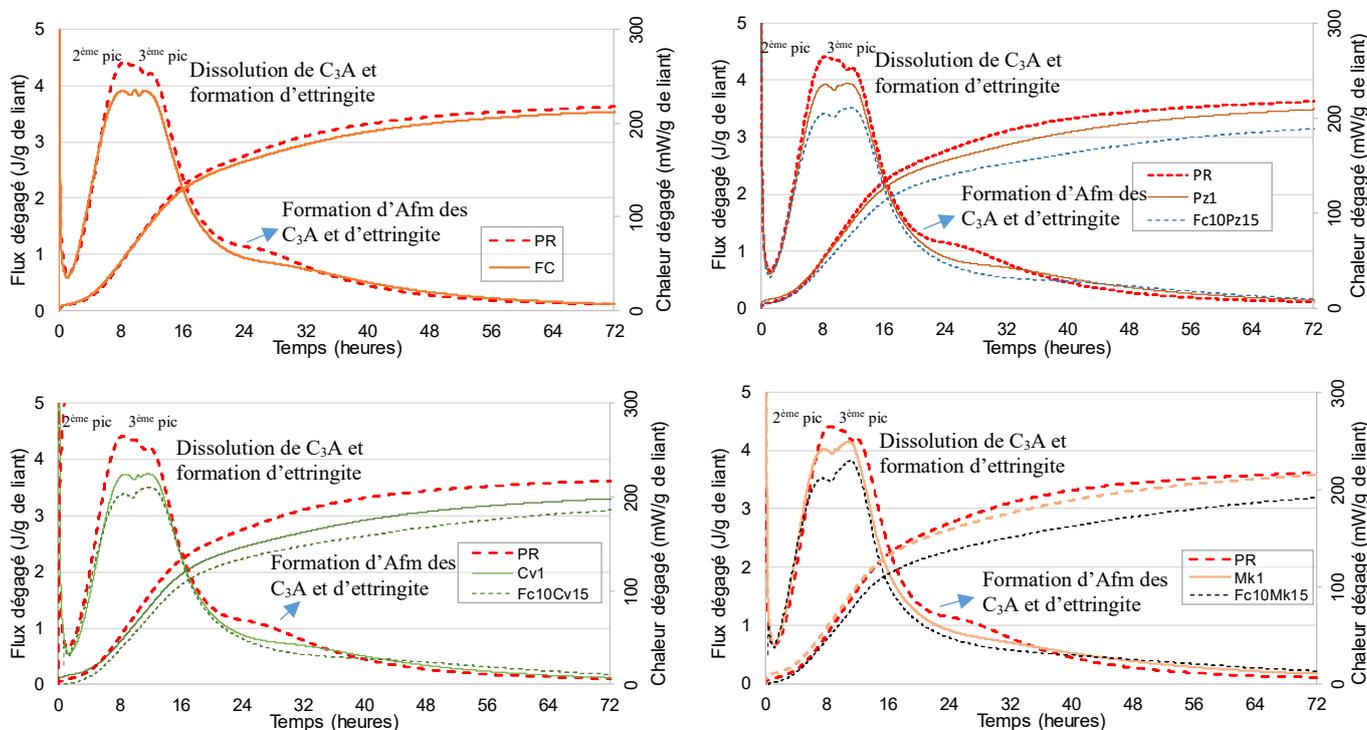
Dans cette partie de notre travail, notre objectif été d'étudier l'impact du filler calcaire sur la formation d'ettringite sachant qu'il a été montré dans la littérature que l'incorporation de filler calcaire peut modifier la cinétique hydratation et les produits formés. Mais sa combinaison avec les additions minérales n'est pas étudiée, c'est l'une des originalités de notre travail.

Dans ce qui suivra, nous allons présenter les résultats obtenus sur des formulations qui contiennent le filler calcaire (BaFC) et les formulations ternaires (Filler calcaire + Additions utilisées dans les paragraphes précédents (la pouzzolane naturelle, la cendre volante et le métakaolin)).

#### 4.3.1 Mesure du flux de la chaleur d'hydratation des mélanges ternaires

On présente ci-dessous l'effet du filler calcaire, et trois formulations ternaires (10% de filler calcaire avec 15% de chaque addition minérale (cendre volante, métakaolin et pouzzolane naturelle)) sur l'exothermicité de l'hydratation du ciment et par conséquent sur l'apparition de la DEF.

La figure 4-22 présente l'effet du filler calcaire, la pouzzolane naturelle, de la cendre volante et du métakaolin sur l'exothermicité de l'hydratation du ciment.



**Figure 4-22 :** Évolution du flux de chaleur d'hydratation du liant ternaires pour le filler calcaire, la pouzzolane naturelle, la cendre volante et le métakaolin.

En se basant sur la figure 4-22, on constate que :

- Premièrement, la substitution du ciment par 10% du filler calcaire a un effet de dilution, il diminue la chaleur dégagée au cours des premières 16 heures. La chaleur de réaction est diminuée d'environ 12%. Elle conduit à une légère accélération du flux de chaleur dégagée (décalage du 2<sup>ème</sup> et 3<sup>ème</sup> pic vers la gauche) [Lothenbach et al., 2008]. On observe une augmentation du 3<sup>ème</sup> pic qui est dû à la formation de monocarboaluminate par la présence de filler calcaire [Lothenbach et al., 2008 ; Zajac et al., 2014] et que la formation d'Afm des C<sub>3</sub>A et d'ettringite (4<sup>ème</sup> pique) est bien réduite. La taille des grains du filler, 50% de 6 microns peut expliquer ce comportement [Vance et al. 2013]. Après 32 heures, le filler calcaire commence à réagir par l'ajout de sites de nucléations ce qui a pour conséquence, une augmentation du flux de chaleur des pâtes contenant le filler. [Bouasker et al., 2014].
- Deuxièmement, si l'on compare les résultats des mélanges binaires avec ceux des mélanges ternaires, on observe une diminution importante de flux de chaleur dégagée par les mélanges ternaires. Cette diminution peut être attribuée à l'effet de dilution par la substitution importante de ciment (25%). On note que la réaction reprend effet après 42 heures de l'hydratation. La pique de la chaleur dégagée est inférieure par 14% pour le BaFc<sub>10</sub>Mk<sub>15</sub> et 21% pour les deux autres mélanges.

### **4.3.2 Comportement des bétons avec les additions ternaires**

#### **4.3.2.1 Évolution des expansions**

Les Figures 4-23 à 4-24 présentent le suivi dimensionnel au cours du temps des bétons de référence (Ba), confectionnés avec le filler calcaire incorporé à 10% (BaFc), avec le métakaolin (BaMk1), la pouzzolane naturelle (BaPz1), la cendre volante (BaCv1) incorporées à 15% en remplacement du ciment (binaire) et les bétons confectionnés avec 10% du filler calcaire et 15% de métakaolin Mk1 (BaFc<sub>10</sub>Mk<sub>15</sub>), de pouzzolane naturelle (BaFc<sub>10</sub>Pz<sub>15</sub>) et de cendre volante (BaFc<sub>10</sub>Cv<sub>15</sub>) en remplacement du ciment (ternaire).

Pour mener cette étude, nous avons choisi d'utiliser que la Cv1 et Pz1 car les résultats précédents (additions binaires) ont montré que ces additions produisent un comportement similaire vis-à-vis de la RSI que les Cv2 et Pz2, respectivement. Quant au métakaolin, nous avons retenu le Mk1 (plutôt que le Mk2) pour avoir un béton mécaniquement correct et durable lorsque cette addition sera associée avec le filler. Pour rappel, les résultats précédents, ont

montré un meilleur comportement des bétons contenant du Mk1 que ceux formulés avec du Mk2.

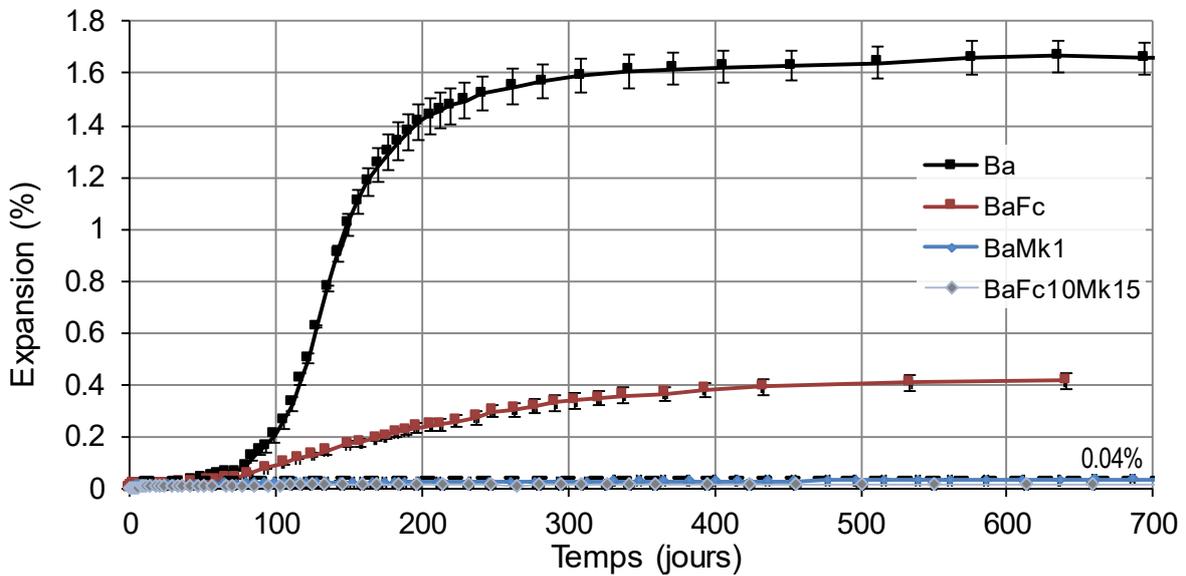


Figure 4-23 : Expansion du béton de référence avec le ciment a et des bétons fabriqués avec le métakaolin

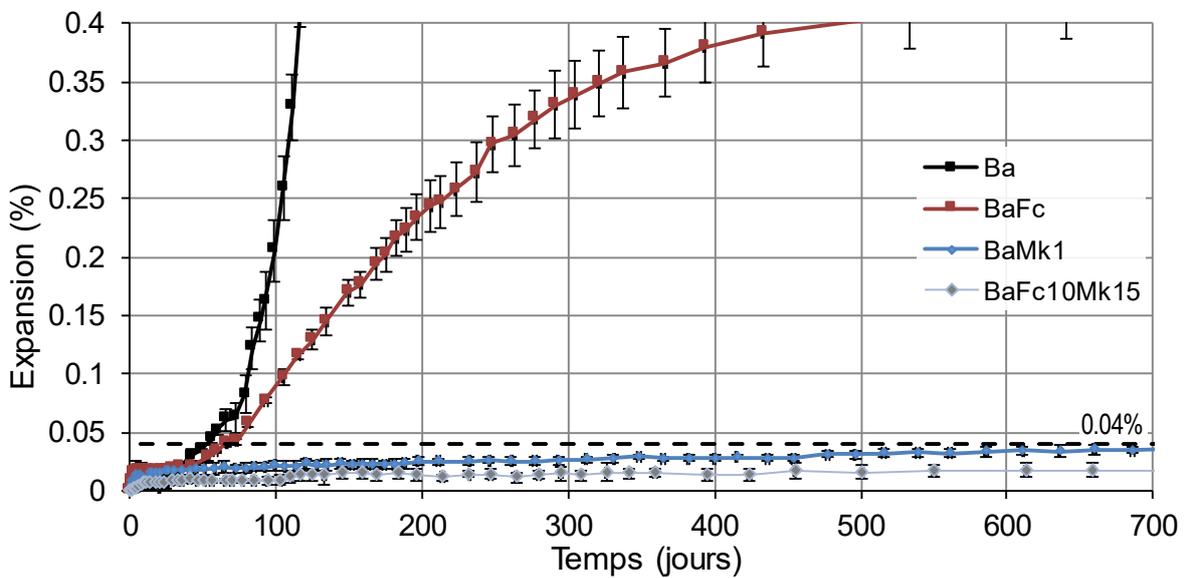


Figure 4-24 : Agrandissement en expansion de la Figure 4-23

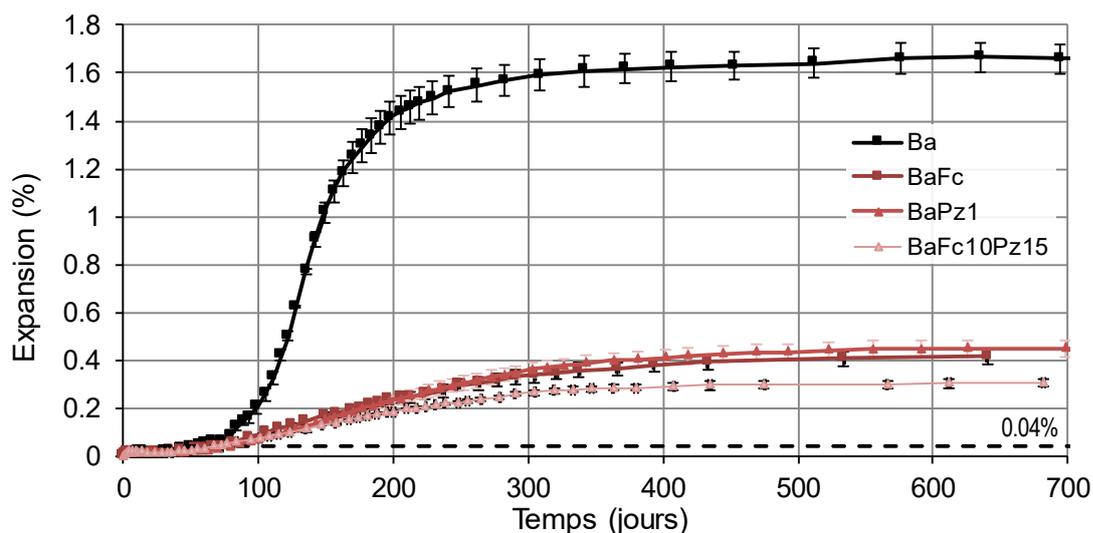


Figure 4-25 : Expansion du béton de référence avec le ciment a et des bétons fabriqués avec la pouzzolane naturelle

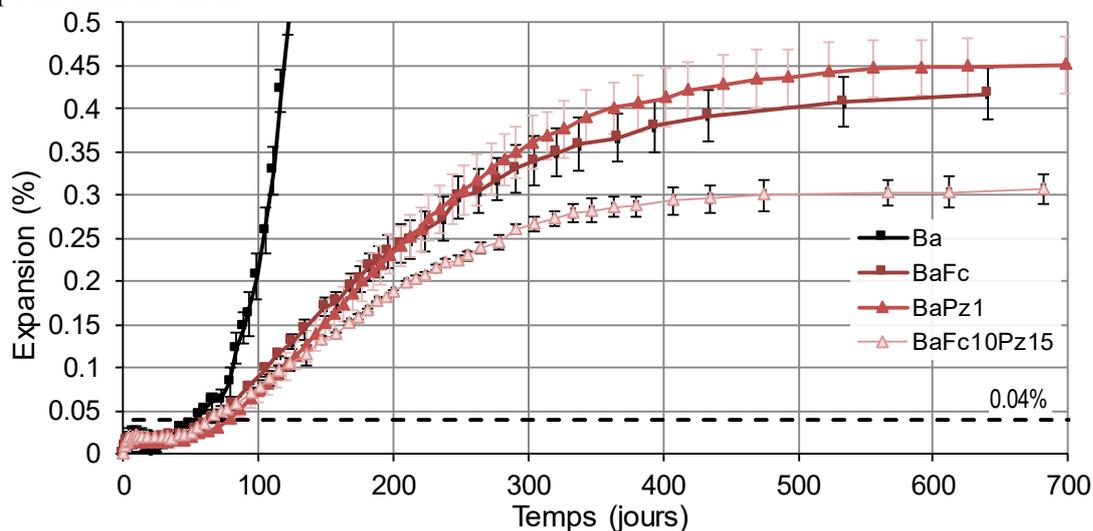


Figure 4-26 : Agrandissement en expansion de la Figure 4-25

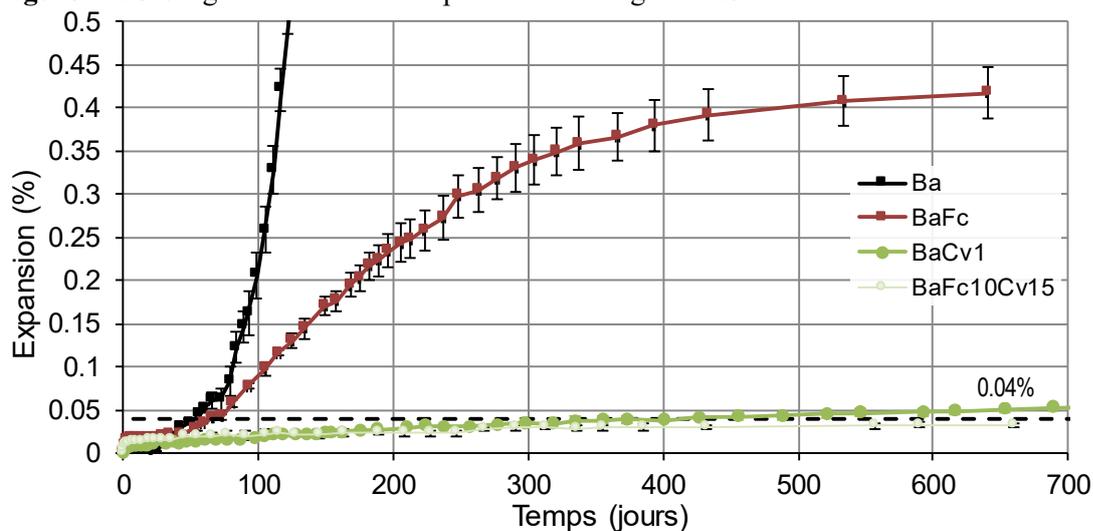


Figure 4-27 : Expansion du béton de référence avec le ciment a et des bétons fabriqués avec la cendre volante

D'après les résultats des figures 4-23 à 4-27, nous pouvons noter que :

- le filler calcaire a une forte influence sur la formation d'ettringite différée. Les figures 4-23 à 4-27 montrent que le début des expansions est quasiment similaire avec le béton de référence Ba par contre l'amplitude des gonflements pour le béton avec le filler calcaire est très inférieure par rapport à Ba (environ 75% moins importants).
- les bétons ternaires contenant le métakaolin et la cendre volante (BaFc<sub>10</sub>Mk<sub>15</sub>, BaFc<sub>10</sub>Cv<sub>15</sub>) (figures 4-25, 4-26 et 4-27), ne montrent aucun gonflement même après 600 jours d'immersion.
- le béton ternaire contenant la pouzzolane naturelle (BaFc<sub>10</sub>Pz<sub>15</sub>) montre une cinétique d'expansion qui démarre aux alentours de 70 jours. L'amplitude des expansions plus faible pour ce béton par rapport au béton de référence d'environ 85%.

#### 4.3.2.2 Évolution des propriétés mécaniques ( $E_{dyn}$ - $R_c$ ) et de la porosité accessible à l'eau

L'évolution au cours du temps des résistances mécaniques, du module dynamique élastique (module d'Young) et de la porosité accessible à l'eau des bétons ternaires sont présentées sur les Figures 4-28, 4-29 et 4-30.

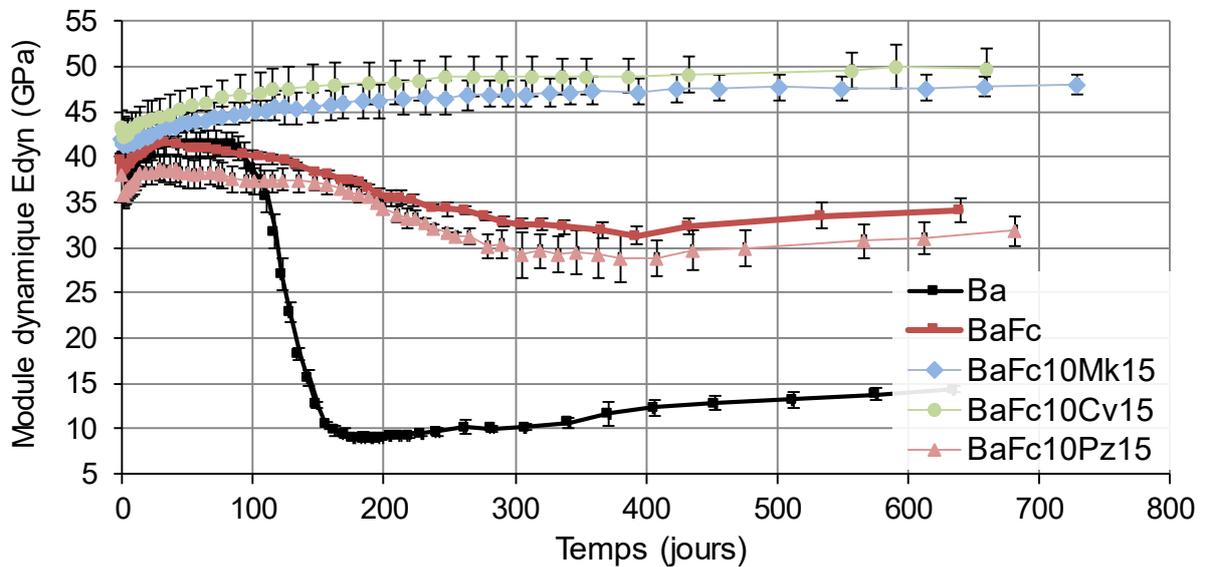


Figure 4-28 : Modules dynamiques d'Young des bétons ternaires

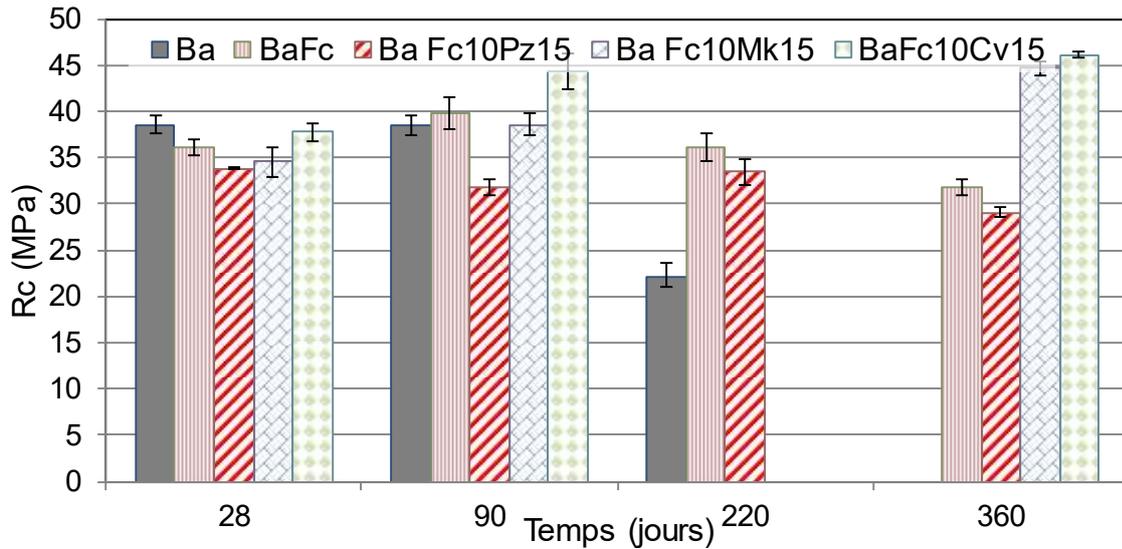


Figure 4-29 : Évolution des résistances mécaniques des Ba, BaFc et des bétons ternaires

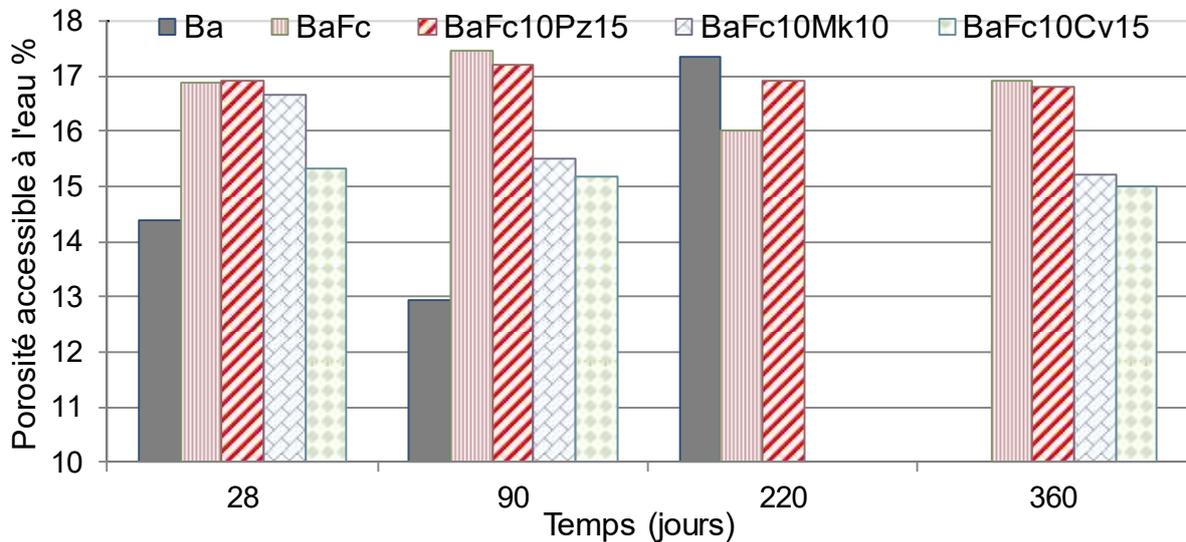


Figure 4-30 : Évolution de la porosité accessible à l'eau en fonction de temps

D'après les figures 4-28 à 4-30, on constate que :

- dans le cas des bétons de référence (Ba), on observe une chute brutale du module dynamique, une réduction des résistances mécaniques (Rc) et une augmentation de la porosité dès l'accélération des expansions.
- les bétons incorporants de la pouzzolane (BaFc<sub>10</sub>Pz<sub>15</sub>) et le filler calcaire (BaFc), qui montrent des expansions importantes (mais plus faibles que le béton de référence Ba), on observe que la chute du module dynamique est plus douce. Pour les résistances, on note également comme pour le béton Ba, une réduction des résistances mécaniques (Rc) et une augmentation de la porosité dès l'accélération des expansions.
- les formulations BaFc<sub>10</sub>MK<sub>15</sub> et BaFc<sub>10</sub>CV<sub>15</sub> qui n'ont subi aucune dégradation, montrent une évolution normale de résistance mécanique qui se traduit par une

résistance mécanique, une porosité et un module d'Young qui se sont progressivement stabilisés.

Ces constatations seront discutées dans le § 4.4.

#### 4.3.3 Comportement des mortiers avec les additions ternaires

Les figures 4-31 et 4-32, présentent le suivi dimensionnel au cours du temps des mortiers de référence (Mas) et les mortiers confectionnés avec les différentes additions (Pouzzolanes, Métakaolins et Cendres volantes), incorporées à 15% en remplacement du ciment.

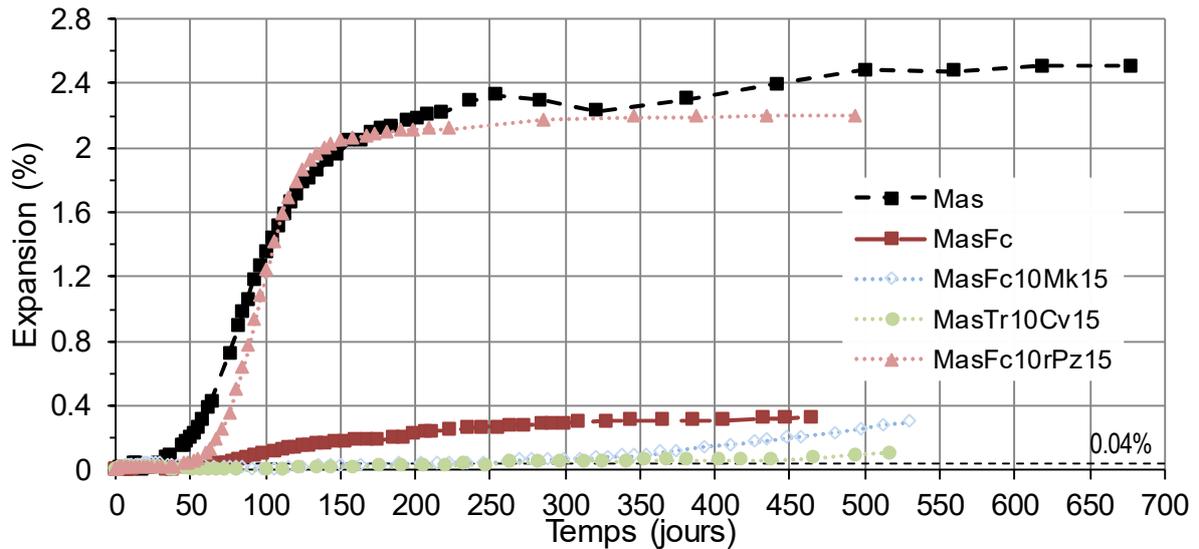


Figure 4-31 : Expansions des mortiers Mas, MasFc et des mortiers ternaires

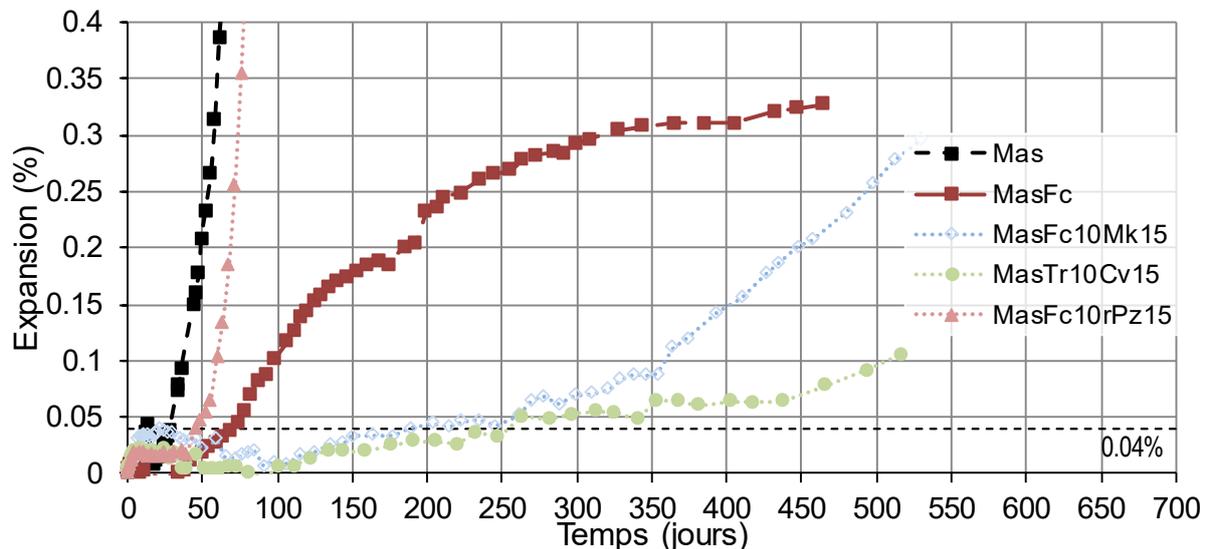


Figure 4-32 : Agrandissement en expansion de la Figure 4-31

A la vue de ces figures, nous pouvons observer que le comportement des mortiers est relativement différent des expansions sur les bétons ternaires. Car on peut remarquer que tous les mortiers montrent des expansions contrairement aux bétons. Pour expliquer la différence de

comportement entre les mortiers et les bétons, nous pouvons attribuer ce phénomène au dopage avec du  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  de nos éprouvettes, car comme il a été montré dans plusieurs études, la teneur en alcalins et en sulfates solubles influencent les valeurs finales d'expansion [Taylor et al., 2001 ; Leklou, 2008 ; Nguyen, 2013].

#### **4.4 Discussion sur l'effet des additions minérales**

Les résultats obtenus avec les additions minérales (métakaolin, cendre volante et pouzzolane naturelle) en substitution du ciment montrent que la nature de l'addition (sa provenance) joue un rôle important sur la formation ou non de la DEF. Plusieurs explications peuvent être apportées pour décrire ce phénomène :

- nous avons pu noter que toutes nos additions minérales utilisées ont une teneur plus importante en  $\text{Al}_2\text{O}_3$  que le ciment. Or la substitution d'une partie du ciment par les additions minérales aura pour conséquence une réduction du rapport  $\text{SO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$  et donc à une réduction du potentiel d'expansion de la DEF [Heinz et al, 1987 ; Taylor et al, 2001 ; Nguyen, 2013 ; Zajac, 2014]. Les résultats que nous avons obtenus confirment cette explication car quelle que soit l'addition et sa nature, les expansions des matériaux avec additions sont beaucoup plus faibles que celles des bétons et mortiers de référence. Ces résultats sont globalement en accord avec ceux de Ramlochan et al. [Ramlochan et al., 2003] qui montre que l'efficacité des pouzzolanes ou des laitiers dans le contrôle des expansions de la DEF est liée à leur teneur en  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Ramlochan et al. [Ramlochan et al., 2004] explique qu'une augmentation du taux d' $\text{Al}_2\text{O}_3$  conduit à une plus grande précipitation du monosulfate et entraîne donc une diminution de la concentration en sulfate de la solution interstitielle. Ceci entraîne moins d'adsorption des sulfates par les C-S-H et réduit ainsi le potentiel d'expansion de la DEF ;
- de plus, on constate que l'utilisation d'additions minérales (métakaolin, cendre volante et pouzzolane naturelle) en substitution du ciment, contribue à diminuer la quantité de sulfates dans les matériaux cimentaires (effet de dilution). Ceci contribue à réduire la quantité d'ettringite différée ;
- ensuite, nous avons également constaté, que le métakaolin et la cendre volante ne contiennent pas d'oxyde de magnésium ( $\text{MgO}$ ) contrairement à la pouzzolane naturelle qui contient 3,88% pour Pz2 et 9,47% pour Pz1. Or Kelham [Kelham, 1996] a montré que les ciments avec des teneurs en  $\text{MgO}$  élevés sont plus sensibles à la DEF, car selon lui, le

magnésium (MgO) peut se lier à l' $\text{Al}_2\text{O}_3$  dans une phase de type hydrotalcite (formule brute  $(\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{CO}_3)(\text{OH})_{16}\cdot 4\text{H}_2\text{O})$ ) et ainsi conduire à une augmentation du rapport  $\text{SO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ . Ceci tendrait à expliquer pourquoi la pouzzolane naturelle est moins efficace pour réduire les expansions liées à la DEF que le métakaolin ou la cendre volante. Les résultats que nous avons obtenus viennent conforter les résultats de Nguyen [Nguyen et al, 2013, Nguyen, 2013] qui a montré que les mortiers confectionnés à base de pouzzolane ont des expansions plus rapides et plus importantes que les mortiers à base de Métakaolin et Cendre volante.

- Les effets des deux cendres volantes (Cv1, Cv2) les deux pouzzolanes (Pz1, Pz2) sont globalement similaires comparées deux à deux. Mais le metakaolin Mk2 a présenté un effet plus sensible à la RSI que la Mk2 à cause d'une teneur plus élevée en sulfates dans ce dernier.

Nous avons pu constater également que l'ajout de filler calcaire pour nos mélanges ternaires, a une influence sur la cinétique et l'amplitude des gonflements par la DEF. Car comme il a été montré dans la littérature [Bonavetti, 2002 - Aqel et al., 2016], le filler calcaire a une influence sur la cinétique d'hydratation, il accélère celle-ci si la finesse est élevée. La substitution du ciment par le filler calcaire a une influence sur l'hydratation de la pâte qui peut être résumée en deux phénomènes :

- 1) Effet physique : qui tend à accélérer la vitesse d'hydratation du ciment. Cet effet est dû à la granulométrie des particules de filler calcaire plus petites que celles du ciment. Elles offrent une augmentation du nombre de sites de nucléation et donc ont un effet accélérateur sur l'hydratation des grains de  $\text{C}_3\text{S}$  (composé majoritaire du ciment) et  $\text{C}_2\text{S}$  [Wild et al., 1997 ; Baroghel-Bouny et al., 1994]. Cet effet peut être divisé en plusieurs effets secondaires :
  - Effet filler : pour un taux de substitution jusqu'à 5-10%, cet effet est principalement lié à l'augmentation de taux de l'eau efficace sur le ciment (e/c), et de fournir la surface supplémentaire pour la précipitation des produits d'hydratation [Soroka, 1977] favorisant ainsi l'accélération de l'hydratation. Le filler va remplir les vides entre les grains et diminuer la porosité du mélange ;
  - Effet de « nucléation hétérogène » : les germinations du silicate de calcium hydraté se produisent plus facilement au contact des cristaux de calcite [Nonat, 1994]. Certains auteurs parlent même de germination en épitaxie sur la calcite. Ce phénomène n'est pas clairement démontré, mais s'il s'était avéré, il engendrerait une liaison forte entre

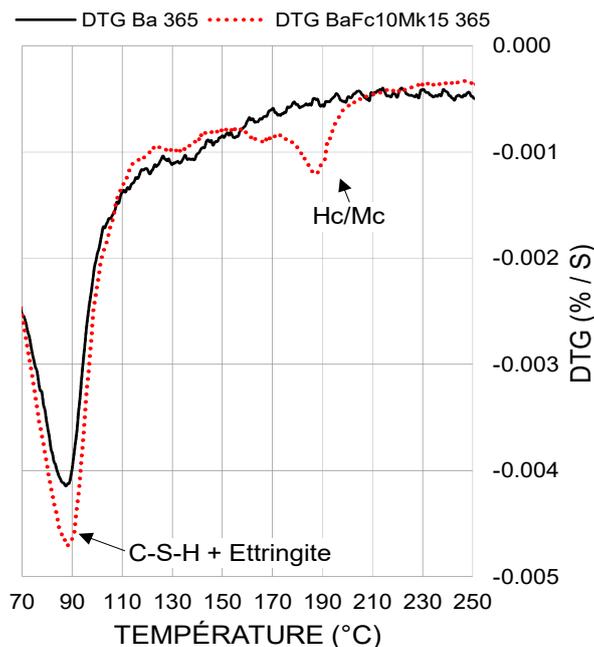
calcite et CSH au niveau du joint de grain, d'où des résistances mécaniques améliorées [Chaid et al., 2010] ;

- Effet de dilution : Il s'agit de la réduction de la quantité du clinker (réactif). Dans ce cas, la quantité de portlandite est inférieure à celle du béton ordinaire. Cet effet est lié à : la finesse du ciment, finesse du filler et au taux de substitution [Aqel et al, 2016].

2) Effet chimique : L'effet chimique concerne la capacité des additions, caractérisées par des propriétés pouzzolaniques et/ou hydrauliques, à réagir avec l'eau et les constituants anhydres ou hydratés du ciment pour former de nouvelles phases minérales qui contribuent à la résistance mécanique au même titre que les produits hydratés du ciment. Pour les additions calcaires, la calcite ( $\text{CaCO}_3$ ) réagit avec les aluminates du ciment ( $\text{C}_3\text{A}$ ,  $\text{C}_4\text{AH}_{13}$ ) en présence d'eau pour former un monocarboaluminate de calcium hydraté du type  $\text{C}_3\text{A} \cdot \text{CaCO}_3 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$ , cristallisant en fines plaquettes hexagonales [Ollivier, 1997].

Selon plusieurs auteurs [Kuzel et al., 1991 ; Chloup-Bondant, 1996 ; Silva et al., 2010], la calcite ( $\text{CaCO}_3$ ) 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 sulfates lors des processus réactionnels qui interviennent dans l'hydratation de l'aluminate tricalcique.

Normalement lors de la prise du ciment Portland, l'ettringite formée se transforme au bout de quelques heures en monosulfoaluminate de calcium hydraté. Or en présence d'ions carbonate, le monosulfoaluminate se transformerait en ettringite et en hémicarboaluminate de calcium hydraté ( $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 1/2\text{CaCO}_3 \cdot 1/2\text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot 11,5\text{H}_2\text{O}$ ) [Kuzel et al., 1993]. De plus, si l'apport en ions  $\text{CO}_3^{2-}$  est suffisamment important, l'hémicarboaluminate est ensuite remplacé par le monocarboaluminate ( $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaCO}_3 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$ ) [Zajac et al, 2014]. C'est ce que l'on peut observer figure 4-23 où l'on détecte bien l'augmentation d'ettringite « dite stable » et de (hémi/mono) carboaluminate pour le béton incorporant du filler calcaire contrairement au béton de référence Ba.



**Figure 4-33** : Évolution du profil des courbes DTG pour les bétons Ba et BaFc10Mk15 à l'échéance de 365 jours

En résumé, la présence d'ions  $\text{CO}_3^{-2}$  va permettre de réduire la formation de monosulfoaluminate et ainsi l'ettringite formée est stable. Cette dernière ne constitue aucun danger pour la structure en béton, c'est ce qui a été observé dans nos formulations contenant le filler calcaire ou l'on observe une baisse voire une inhibition de formation d'ettringite différée.

## 4.5 Conclusions

Ce chapitre avait pour objectif d'apporter des éléments d'explication et de compréhension sur l'effet des additions minérales sur la formation d'ettringite différée. Pour cela, nous avons réalisé plusieurs essais sur bétons et mortiers avec 3 additions minérales de deux natures différentes (2 métakaolins, 2 cendres volantes et 2 pouzzolanes naturelles). Les résultats obtenus dans ce chapitre ont permis de tirer plusieurs conclusions :

### 1) Premièrement, sur la chaleur d'hydratation des mélanges binaires et ternaires :

- nous avons pu observer que les additions minérales (cendre volante, pouzzolane naturelle et métakaolin) modifient d'une manière significative, la cinétique d'hydratation du liant. Ils permettent de réduire la quantité de chaleur dégagée lors de l'hydratation ce qui conduit à une diminution de la température de l'hydratation des

matériaux cimentaires au jeune âge et ainsi permet de limiter les risques de DEF en particulier, dans le cas de structures de bétons massives ;

- selon la nature des pouzzolanes naturelles, on peut distinguer différents comportements concernant la chaleur d'hydratation. Leurs activités pouzzolaniques, leurs finesses et leurs compositions chimiques influencent la cinétique d'hydratation.
- la substitution du ciment par 10% du filler calcaire a un effet de dilution, il diminue la chaleur dégagée au cours de premières 16 heures. Nous avons pu constater également que la formation d'Afm des C<sub>3</sub>A et d'ettringite a été réduite.
- enfin, si l'on compare les résultats des mélanges binaires avec ceux des mélanges ternaires, nous avons pu observer une diminution importante de flux de chaleur dégagé par les mélanges ternaires. Cette diminution peut être attribuée à l'effet de dilution par la substitution importante de ciment (25%).

## 2) Deuxièmement, sur le comportement des mélanges binaires et ternaires :

Les résultats que nous avons obtenus nous ont permis de constater que quelle que soit l'addition et sa nature, les expansions sont beaucoup plus faibles que les bétons et mortiers de références et sont efficaces pour inhiber voire éliminer l'expansion liée à la DEF à long terme :

- pour les cendres volantes silico-alumineuse de type II, riche en silice et en alumine, utilisées au cours de notre étude, nous avons vu que pour une quantité de 15% en substitution du ciment, les deux cendres volantes ont permis de prévenir d'une expansion liée à la DEF à long terme (jusqu'à 600 jours) ;
- pour les métakaolins, pour un taux de substitution de 15%, le métakaolin (Mk2) permet de prévenir efficacement de la DEF (jusqu'à 600 jours) contrairement au Mk1. Comme nous l'avons dit ceci serait dû au fait que le Mk2 est plus riche en sulfates (SO<sub>3</sub>) et pauvre en alcalins (Na<sub>2</sub>O, K<sub>2</sub>O) et Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ;
- pour la pouzzolane naturelle, un dosage de 15% en substitution du ciment, ne permet pas d'inhiber la formation d'ettringite différée à long terme (jusqu'à 600 jours). Par contre, l'utilisation de pouzzolanes naturelles a contribué à réduire les gonflements. Nous avons également pu constater que selon la nature de la pouzzolane, les cinétiques et amplitudes des expansions ne sont pas les mêmes. Nous pourrions attribuer ces phénomènes aux propriétés chimiques des pouzzolanes car Pz2 est plus riche en sulfates (SO<sub>3</sub>) et Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> que Pz1 ;

Nous avons vu que l'utilisation du filler calcaire dans nos mélanges ternaires permet de réduire ou d'inhiber considérablement l'expansion liée à la DEF à long terme. Nous pouvons expliquer cette amélioration du fait que le filler calcaire va jouer un rôle important sur le dégagement de chaleur lors de l'hydratation mais également grâce à la réaction du filler calcaire avec l'aluminate de calcium qui va favoriser la formation du (hémi/mono) carbonate et ainsi réduire la formation de monosulfoaluminate, ce qui va stabiliser la formation de l'ettringite et ainsi réduire à plus long terme la DEF.

Cependant, nos bétons ternaires incorporant le filler calcaire ont des résistances mécaniques, qui sont sensiblement inférieures aux bétons binaires. Cet effet est défavorable pour des bétons préfabriqués. Pour répondre à ce problème, il serait judicieux d'utiliser des additions comme de la fumée de silice en remplacement du filler calcaire afin d'augmenter les résistances mécaniques tout en contrôlant les expansions.

Toute pathologie d'origine physique ou chimique est couplée avec l'endommagement mécanique les structures réelles subissaient des contraintes mécaniques statiques ou dynamiques. Il sera donc intéressant d'étudier la RSI des bétons sous contraintes mécaniques. Ceci constitue l'objet du prochain chapitre.

# Chapitre 5

## Influence de l'endommagement mécanique sur la formation d'ettringite différée

<b>5.1 INTRODUCTION .....</b>	<b>137</b>
<b>5.2 MATERIAUX ET PROCEDURES EXPERIMENTALES.....</b>	<b>137</b>
5.2.1 <i>Confection du béton (Fabrication, traitement thermique et conservation).....</i>	<i>137</i>
5.2.2 <i>Chargement mécanique.....</i>	<i>137</i>
5.2.3 <i>Observations macro et microscopiques .....</i>	<i>139</i>
5.2.4 <i>Suivi des éprouvettes .....</i>	<i>141</i>
<b>5.3 RESULTATS EXPERIMENTAUX .....</b>	<b>141</b>
5.3.1 <i>Évolution des expansions .....</i>	<i>141</i>
5.3.2 <i>Évolution des propriétés mécaniques (Edyn - Rc) et de la porosité accessible à l'eau des bétons de références (Ba 0%) et soumis à des sollicitations mécaniques (Ba 40, 60 et 80%).....</i>	<i>143</i>
5.3.3 <i>Étude de l'interaction gonflement-perméabilité.....</i>	<i>145</i>
5.3.4 <i>Porosité par intrusion de mercure .....</i>	<i>148</i>
5.3.5 <i>Observations Macro et Microscopiques des éprouvettes.....</i>	<i>151</i>
<b>5.4 CONCLUSIONS .....</b>	<b>154</b>



## ***Chapitre 5 : Influence de l'endommagement mécanique sur la formation d'ettringite différée***

### ***5.1 Introduction***

Un des objectifs de la thèse a été d'étudier l'influence de l'endommagement mécanique diffus sur l'évolution de la RSI dans le béton. Cet endommagement est obtenu par des essais mécaniques afin de modifier la structure microscopique du béton. Les sollicitations mécaniques doivent être suffisamment importantes et en mesure de modifier la microstructure de l'échantillon tout en évitant la fracture complète ou la désagrégation des éprouvettes. Le mode de sollicitations étudié est un endommagement diffus réalisé par essai de compression uniaxiale (fluage à court terme). Le but de cette expérimentation est d'observer l'évolution de la RSI en fonction du temps sur des éprouvettes 11x22 cm préalablement soumises à un effort de compression, selon un programme de sollicitation prédéfinie.

### ***5.2 Matériaux et procédures expérimentales***

#### ***5.2.1 Confection du béton (Fabrication, traitement thermique et conservation)***

La formule de référence du béton **utilisée** est identique avec celle développée dans le chapitre 2 (cf 2.3.1.2). Comme la RSI se manifeste essentiellement dans le béton Ba, c'est ce dernier qui est retenu pour cette étude. Pour rappel le dosage en ciment est de 424 kg/m<sup>3</sup> et le rapport E/C de 0,48. Ces valeurs sont représentatives de celles utilisées pour un béton d'ouvrage d'art. Après confection, les bétons ont subi une cure thermique (cf 2.3.2). Après la cure thermique, les éprouvettes ont nécessité une légère rectification. Cette rectification permet l'obtention d'un état de surface plan rendant l'application des sollicitations mécaniques uniforme. Les éprouvettes sont stockées dans des bacs d'eau à 20°C jusqu'à 28 jours avant d'être sollicité mécaniquement.

#### ***5.2.2 Chargement mécanique***

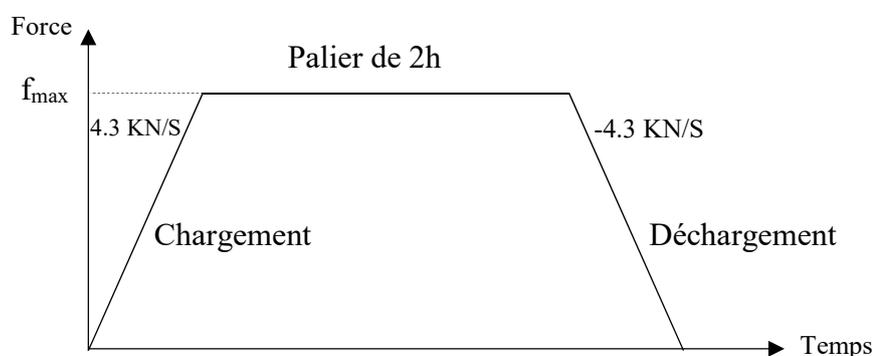
A l'échéance de 28 jours les résistances à la compression ont été réalisées sur une série d'éprouvettes afin de déterminer la contrainte maximale du béton ( $f_c = 38$  MPa). Une fois la contrainte maximale déterminée, nous avons appliqué les sollicitations en compression uniaxiale à l'aide d'une presse hydraulique MTS (Figure 5-1) programmable et asservie en force de 1000 kN de capacité.

Notons aussi que trois niveaux de contraintes ont été visés 40%, 60% et 80% de la contrainte maximale.



**Figure 5-1** : Presse MTS

Dans le cadre de ce travail, nous avons utilisé la procédure expérimentale, déjà expérimenté par d'autres chercheurs du laboratoire [Picandet, 2001 ; Djerbi, 2007 ; Ben Fraj, 2009]. Un programme de chargement a été créé afin de mieux contrôler les déplacements et les vitesses de chargement et de déchargement. Ces vitesses ont été gardées constantes : 4,3 kN/s soit une vitesse légèrement inférieure à celle préconisée par la norme AFREM [AFPC-AFREM, 1997] pour les essais de résistance en compression uniaxiale qui est de l'ordre de 5 kN/s. Le programme de chargement est décrit sur la Figure 5-2. Le cycle de chargement commence par un palier de contrainte minimum (pré-chargement) avec une force de 10 kN suivi par un palier de contrainte maximum ( $f_{\max}$ ) de 40%, 60% et 80% de la résistance moyenne respective ( $f_c$ ). Ce dernier est maintenu pendant deux heures, de manière à permettre d'une part le fluage à court terme, se traduisant par la propagation de microfissures dans le matériau.



**Figure 5-2** : Programme de chargement de l'éprouvette

La Figure 5-3 présente l'évolution de la déformation en fonction du temps de chargement pour le béton de référence (Ba). On constate que la déformation augmente avec le niveau de chargement. Chaque courbe présente une déformation maximale obtenue sous contrainte et une déformation résiduelle obtenue après déchargement complet de l'éprouvette.

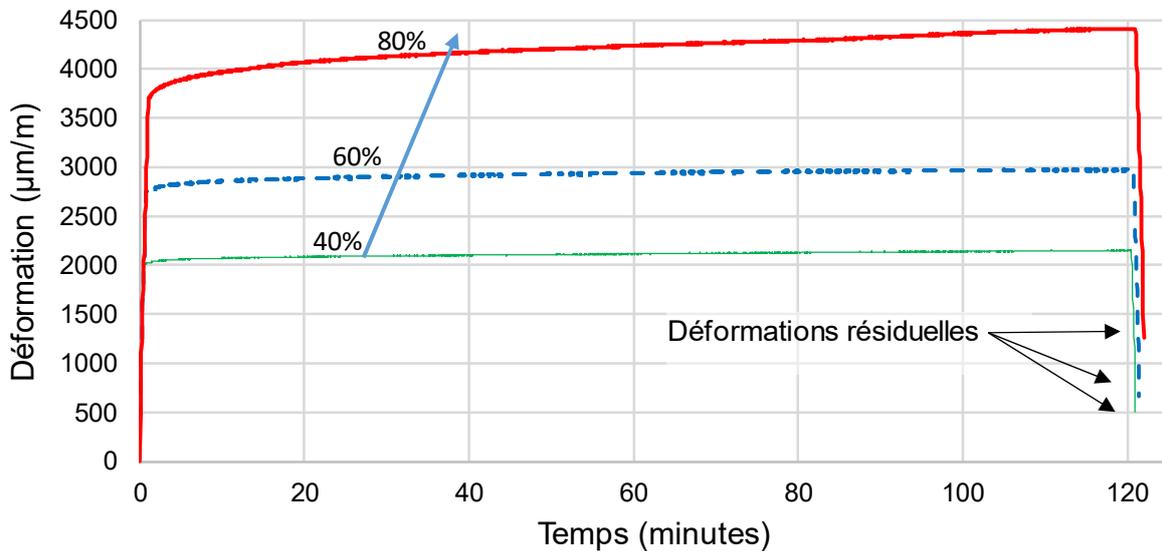


Figure 5-3 : Variation de la déformation en fonction du temps pour les trois taux de chargement.

### 5.2.3 Observations macro et microscopiques

Après chargement des éprouvettes nous avons effectué des observations macro et microscopiques pour constater l'état de fissuration avant le suivi des expansions par RSI. Comme nous avons pu l'observer (Figure 5-4), à l'échelle macroscopique, nous n'avons pas détecté la présence de fissures à la surface, mais également à l'interface pâte-granulats pour les éprouvettes de béton Ba soumis au plus fort taux de chargement de 80%.

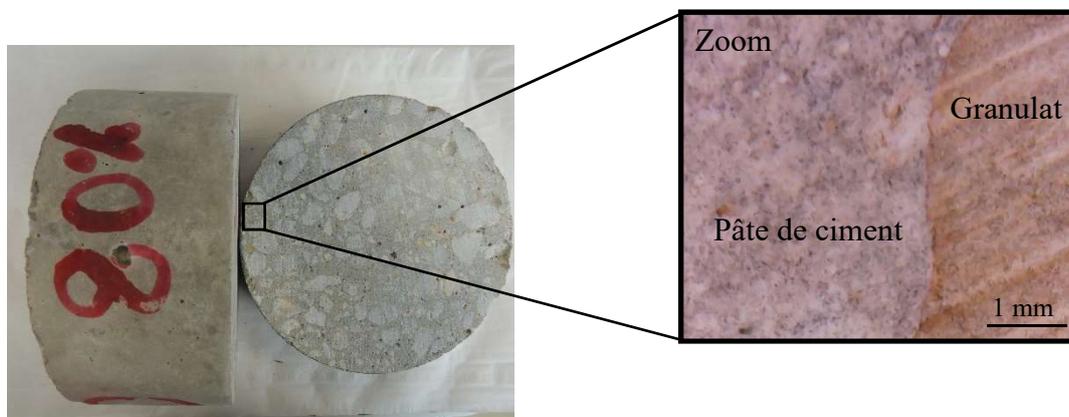
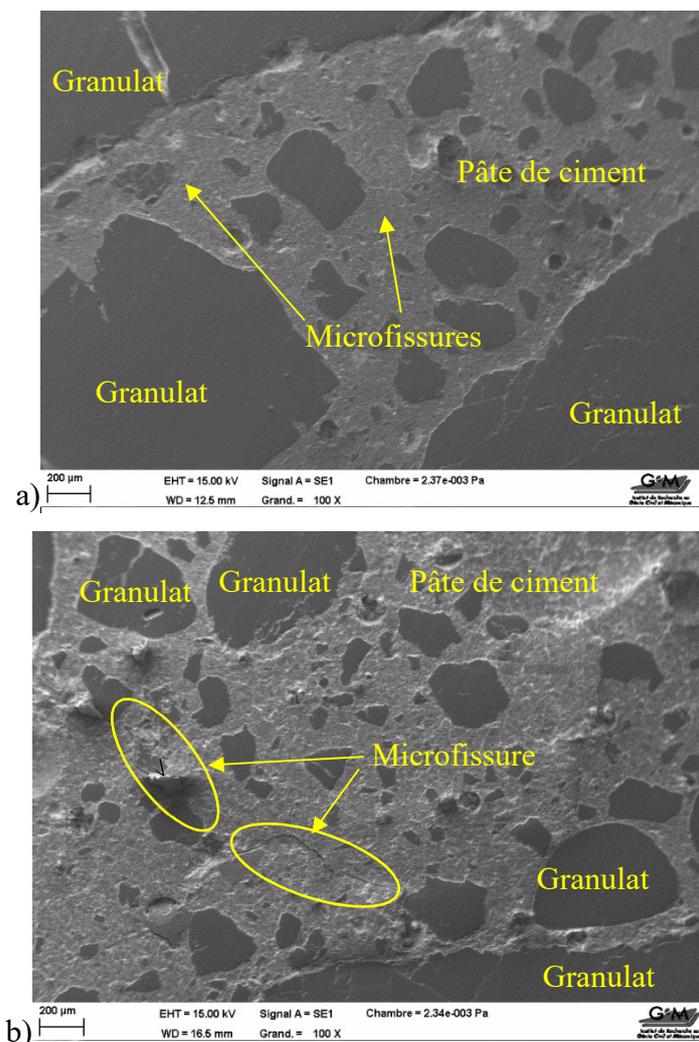


Figure 5-4 : Observation au microscope optique d'une éprouvette Ba 80% après chargement

Cependant, les observations (figure 5-5) au microscope électronique à balayage ont montré une légère microfissuration fermée pour les éprouvettes de références Ba 0%, nous pouvons attribuer ces petites microfissures par la préparation et l'observation des échantillons de béton [Leklou et al., 2009]. Par contre, pour les éprouvettes de béton Ba 80%, nous avons observé des microfissures plus importantes et plus ouvertes qui ne sont pas imputables à la préparation mais probablement à la mise en pré-chargement de nos bétons.

Notons aussi que les résultats obtenus pour les bétons chargés à 40% et 60% sont similaires à ceux obtenus sur le béton de référence, alors que nous attendions à un effet de confinement interne du matériau avec une augmentation de la de porosité comme c'était le cas de résultats antérieurs [Zhao et al, 2014]. Cette différence est sans doute due à l'application de la charge. En effet, dans notre cas la charge est maintenue constante pendant deux heures (voir figure 5-2) alors que pour les auteurs, la charge est instantanée.



**Figure 5-5** : Observation au microscope électronique à balayage d'une éprouvette a) Ba 0% ; b) Ba 80% après chargement ( $\times 100$  – Electrons secondaires, sous vide)

### 5.2.4 Suivi des éprouvettes

Une fois les chargements mécaniques réalisés, les éprouvettes de bétons sont conservées dans des bacs remplis d'eau qui sont fréquemment renouvelés (tous les 10 jours). Tous les bacs sont stockés dans une salle régulée en température à  $20 \pm 2^\circ\text{C}$  et humidité à 90%. La Figure 5-6 montre le plan de suivi expérimental.

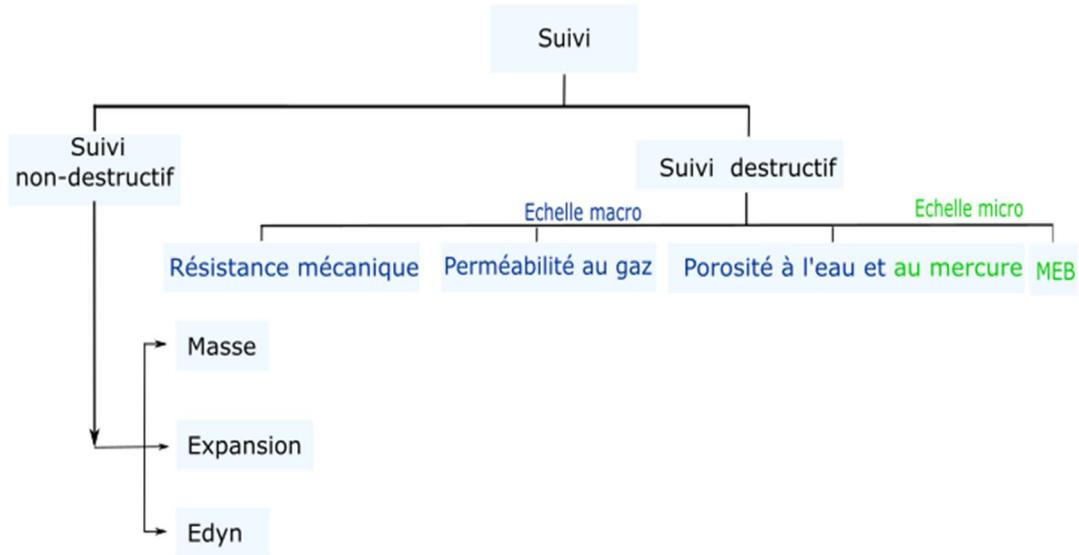


Figure 5-6 : Plan du suivi expérimental des éprouvettes de béton Ba après chargement mécanique (40%, 60% et 80%)

## 5.3 Résultats expérimentaux

### 5.3.1 Évolution des expansions

La Figure 5-7 présente le suivi dimensionnel au cours du temps du béton de référence Ba 0% et des bétons ayant subis des sollicitations mécaniques (40, 60 et 80%).

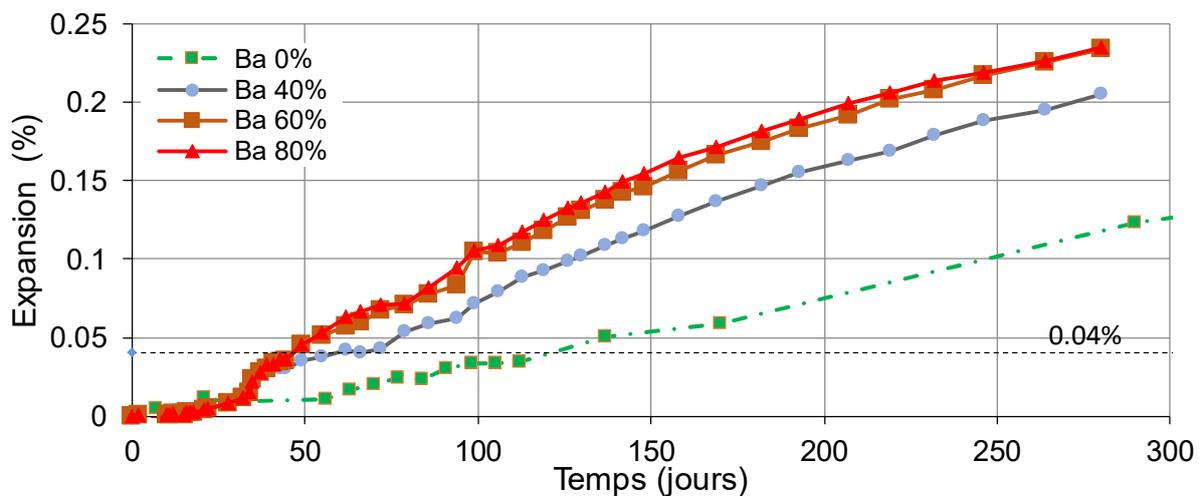


Figure 5-7 : Expansions des bétons de références (Ba 0%) et soumis à des sollicitations mécaniques (Ba 40%, 60% et 80%).

La Figure 5-7 montre l'effet de l'application des sollicitations mécaniques (40, 60 et 80%) sur la formation d'ettringite différée. Il apparaît que pour un même type de béton (Ba), l'initiation de l'expansion est plus rapide lorsque l'échantillon est soumis à des sollicitations mécaniques de 60 et 80% : en effet, 100 jours environ ont été nécessaires pour avoir un gonflement de 0,1% alors que 130 jours pour les éprouvettes soumis à une sollicitation mécanique de 40% et 250 jours pour les éprouvettes n'ayant pas subi de sollicitations mécaniques ont été nécessaires pour obtenir la même expansion. On remarque également que les amplitudes de gonflements augmentent avec les sollicitations mécaniques.

Ces résultats obtenus permettent de proposer certaines explications sur l'effet des sollicitations mécaniques sur l'apparition de la DEF :

- Tout d'abord les amplitudes et les cinétiques de gonflements sont plus importantes pour les bétons ayant subis les sollicitations mécaniques de 60 et 80% que les bétons ayant subi une sollicitation mécanique de 40% (Ba 40%) et sans sollicitations mécaniques (Ba 0%). Cette augmentation peut être due à une différence de porosité comme nous pouvons le constater figure 5-10 (voir ci-dessous). Plusieurs travaux [Ouyang & al., 1988, Leklou, 2009 ; Nguyen et al., 2013] ont montré que l'expansion augmente avec une porosité élevée. Il a été montré par les différents travaux que la porosité du matériau augmente et facilite ainsi les transferts, qu'ils soient liquides ou gazeux, nécessaires pour que la réaction se produise.
- de plus, comme nous avons pu le constater, l'application des sollicitations mécaniques va préendommager les échantillons (figure 5-4) ce qui permet d'accélérer de manière importante l'apparition des expansions. Ceci peut s'expliquer par le fait qu'une microfissuration induite par l'application des sollicitations mécaniques va avoir pour conséquences, d'une part de fragiliser la matrice cimentaire et d'autre part, d'accroître les échanges ioniques et hydriques au sein du matériau [Petrov et al., 2004 ; Escadeillas et al., 2007]. Plusieurs chercheurs [Fu et al., 1994-a ; Diamond, 1996 ; Collepardi, 1997 ; Pavoine, 2003 ; Petrov et al., 2004 ; Leklou, 2008 ; Leklou et al., 2012] estiment qu'une microfissuration préalable est déterminante. Cette microfissuration peut être induite soit par un traitement thermique inapproprié, soit par des cycles d'humidification-séchage, soit par des sollicitations mécaniques à répétition, soit par une autre réaction délétère combinée à la DEF. Les auteurs ont montré qu'une microfissuration préalable du matériau accentue la cinétique et l'amplitude des dégradations du matériau.

### 5.3.2 Évolution des propriétés mécaniques ( $E_{dyn} - R_c$ ) et de la porosité accessible à l'eau des bétons de références (Ba 0%) et soumis à des sollicitations mécaniques (Ba 40%, 60% et 80%)

L'évolution au cours du temps des résistances mécaniques, du module dynamique élastique (module d'Young) et de la porosité accessible à l'eau des bétons de références (Ba 0%) et soumis à des sollicitations mécaniques (Ba 40%, 60% et 80%) sont présentées sur les Figures 5-8, 5-9 et 5-10.

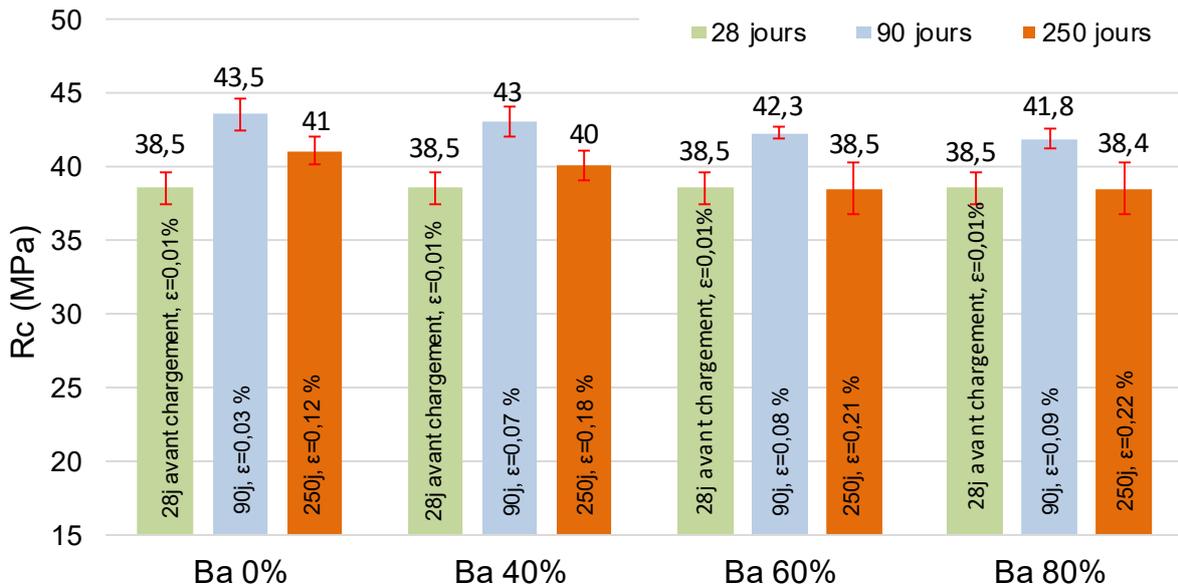


Figure 5-8 : Résistances mécaniques des bétons de références (Ba 0%) et soumis à des sollicitations mécaniques (Ba 40%, 60% et 80%).

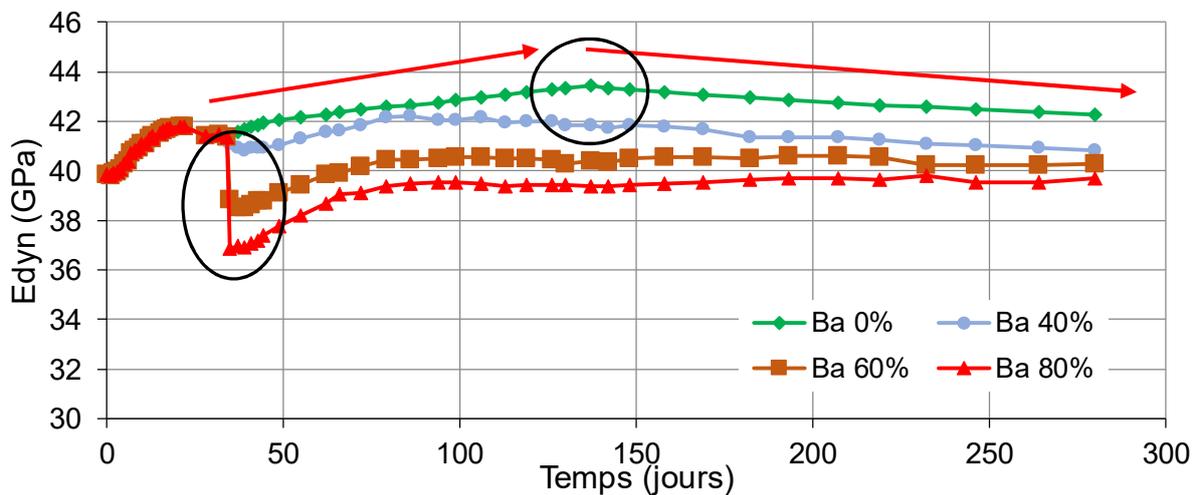
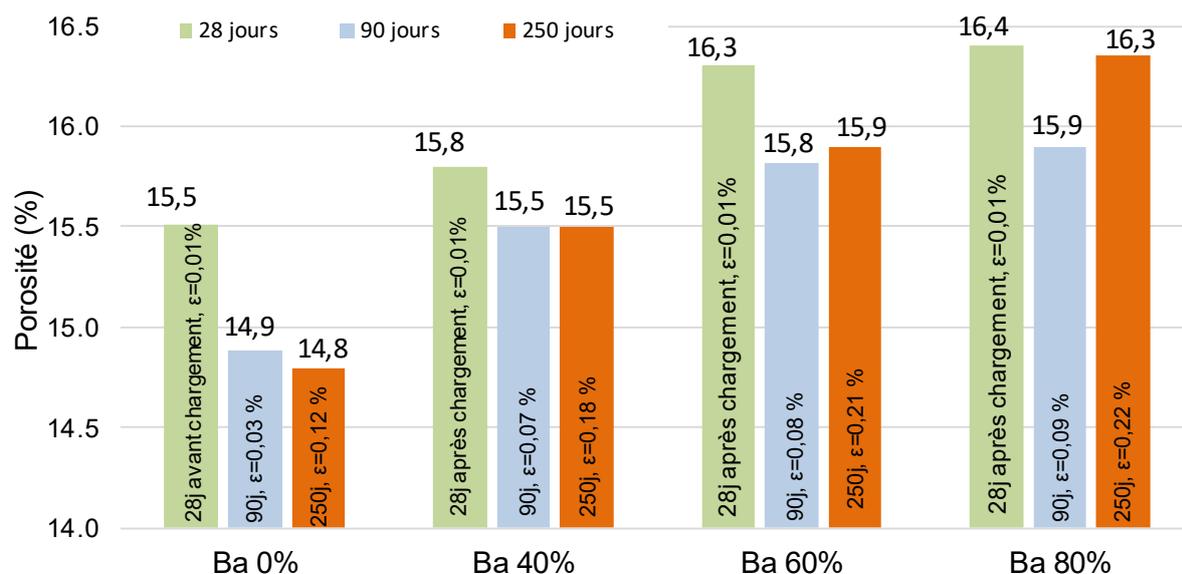


Figure 5-9 : Modules dynamiques des bétons de références (Ba 0%) et soumis à des sollicitations mécaniques (Ba 40%, 60% et 80%).



**Figure 5-10** : Évolution de la porosité totale des bétons de références (Ba 0%) et soumis à des sollicitations mécaniques (Ba 40%, 60% et 80%).

A la vue de ces courbes, on constate que :

- à 28 jours : les bétons ayant subi une sollicitation mécanique (40%, 60% et 80%) montrent logiquement ; une chute brutale du module dynamique contrairement au béton de référence (Ba 0%) (passant de 42 GPa à 36 GPa pour Ba 80%, 42 GPa à 39 GPa pour Ba 60% et 42 GPa à 41.4 GPa pour Ba 40%) et une augmentation de la porosité (Figure 5-9 et 5-10).
- après 28 jours et jusqu'à 90 jours de conservation : on note pour tous les bétons ayant subi une sollicitation mécanique (40%, 60% et 80%), une hausse lente et progressive du module dynamique au cours du temps. Cela correspondrait, à l'amélioration des propriétés mécaniques associée au processus d'hydratation des grains de ciment anhydres. Ce qui corrèle bien avec les résultats des résistances mécaniques qui montent une augmentation de résistances à la compression (passant de 38,5 GPa à 41,8 GPa pour Ba 80%, 38,5 GPa à 42,3 GPa pour Ba 60% et 38,5 GPa à 41,3 GPa pour Ba 40%) et une diminution de la porosité (Figures 5-9 et 5-10).
- après 90 jours et jusqu'à 250 jours de conservation : on note que bien que les expansions continuent de progresser lentement, le module d'Young pour les éprouvettes ayant subi les sollicitations mécaniques de 40, 60 et 80% tend à se stabiliser aux alentours de 40 GPa. Pour les éprouvettes de références (Ba 0%), la diminution du module dynamique démarre aux alentours de 150 jours ce qui correspond au moment où les expansions dépassent le seuil de 0,04%. Pour la porosité accessible à l'eau, on constate que pour

tous les bétons une porosité qui n'évolue pas et ces résultats se traduisent par une légère diminution des résistances des matériaux testés.

Pour expliquer cette stabilisation des propriétés mécaniques et de la porosité des bétons testés, il faut revenir sur les courbes d'expansions Figure 5-7. Car comme nous avons pu le constater, les gonflements que nous obtenons sont lents et linéaires en fonction du temps or Brunetaud [Brunetaud, 2005] a montré que lors d'une expansion linéaire, le matériau ne s'endommage pas ou très peu et la vitesse d'expansion est fonction du module dynamique, presque constant. Donc, un gonflement linéaire signifie que le matériau contient l'expansion et que la vitesse d'expansion est limitée par sa raideur. Donc si le potentiel de gonflement est faible devant la résistance qu'oppose le matériau, la vitesse d'expansion est en permanence imposée par la raideur du matériau. Cette vitesse est donc constante, ce qui donne un comportement linéaire.

### 5.3.3 Étude de l'interaction gonflement-perméabilité

#### 5.3.3.1 Influence de l'expansion sur la perméabilité

Afin de mettre en évidence dans quelle mesure l'état d'expansion influence la perméabilité du béton, des suivis de celle-ci ont été effectués à différents niveaux d'expansion. Nous avons réalisé, à l'aide d'un perméamètre CEMBUREAU, des mesures de la perméabilité au gaz (azote) à trois échéances sur les bétons de références (Ba 0%) et soumis à des sollicitations mécaniques (Ba 40%, 60% et 80%). (Aux âges 28, 90, et 250 jours).

La Figure 5-11 représente l'évolution de la perméabilité relative (rapport entre la perméabilité intrinsèque mesurée à un niveau d'expansion donné et la perméabilité intrinsèque initiale mesurée à 28 jours) des bétons en fonction du niveau d'expansion atteint.

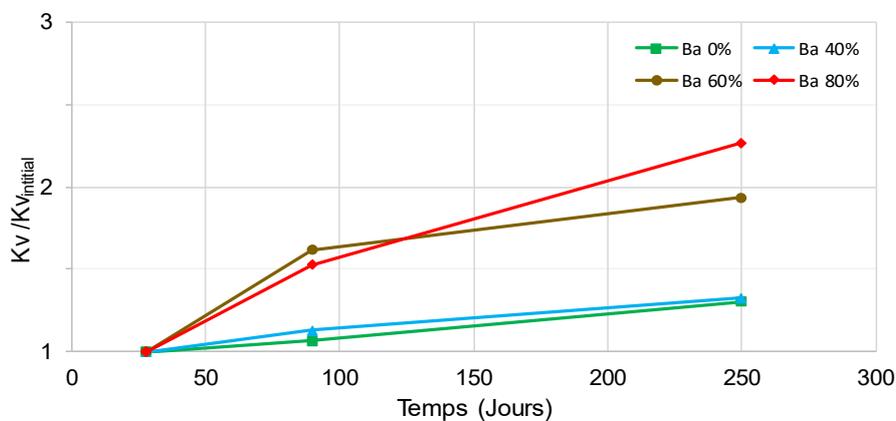


Figure 5-11 : Évolution du rapport d'accroissement de la perméabilité intrinsèque avec l'expansion.

À la vue de ces courbes, on peut constater une légère augmentation de la perméabilité intrinsèque de nos bétons par rapport à la perméabilité initiale. Ainsi, l'endommagement créé dans le béton semble avoir une forte influence sur la perméabilité. L'accroissement de celle-ci doit correspondre à la formation d'un réseau de microfissures connectées réparties dans la matrice cimentaire de ces matériaux. On peut distinguer deux comportements bien distincts :

- Pour les bétons Ba 0% et Ba 40% dont les échantillons ont subi un endommagement nul ou dans la phase quasi-élastique 40%, l'apparition de microfissures dans les auréoles de transition est quasi inexistante. On peut remarquer que ce rapport d'accroissement est linéaire.
- Pour les bétons Ba 60% et Ba 80% avec un endommagement plus important, le rapport d'accroissement est plus important. Comme l'ont montré plusieurs chercheurs [Choinska, 2006 ; Tran, 2009], ceci pourrait être dû à la création d'un réseau plus important de microfissures dans les auréoles de transition avec une propagation du réseau de microfissures sans orientation préférentielle combiné avec les fissures initiales.

La Figure 5-12 représente la perméabilité apparente des bétons. Cette figure montre une corrélation entre l'expansion et la perméabilité apparente du béton. Les pentes des lignes de tendances représentent le coefficient de Klinkenberg explicité dans le paragraphe suivant. On peut également observer l'effet de l'endommagement mécanique sur le béton avant l'expansion. Ainsi, les formulations Ba 60% et Ba 80% sont plus perméables contrairement aux formulations Ba 0% et Ba 40%.

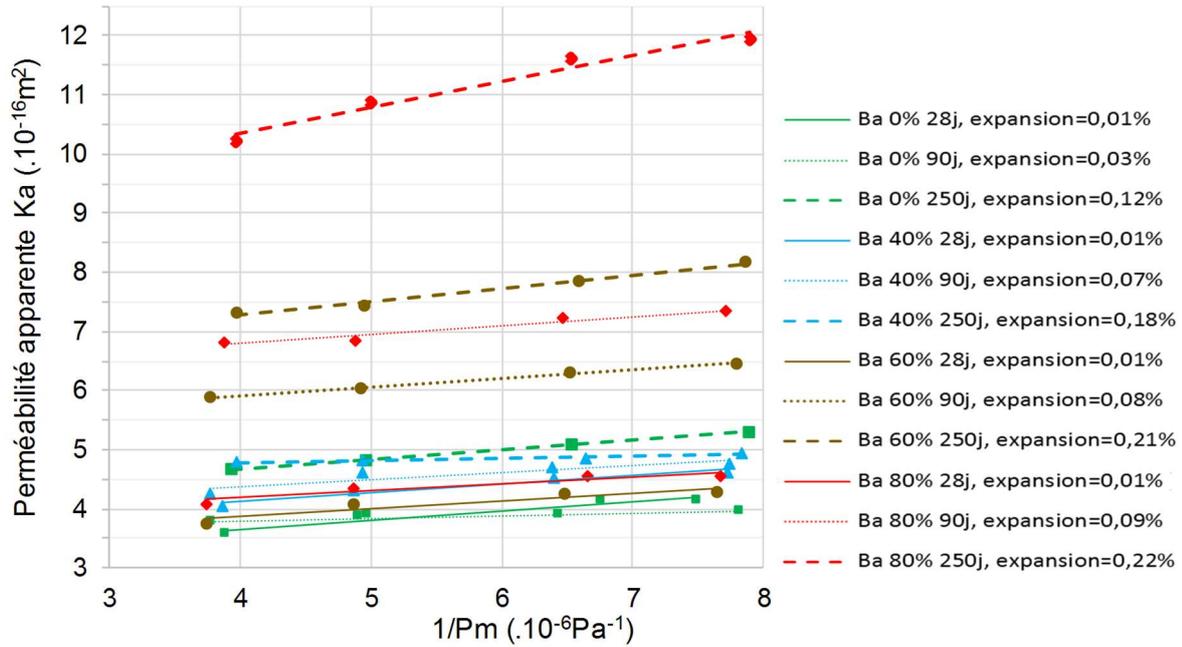


Figure 5-12 : Effet de la dégradation sur la perméabilité apparente

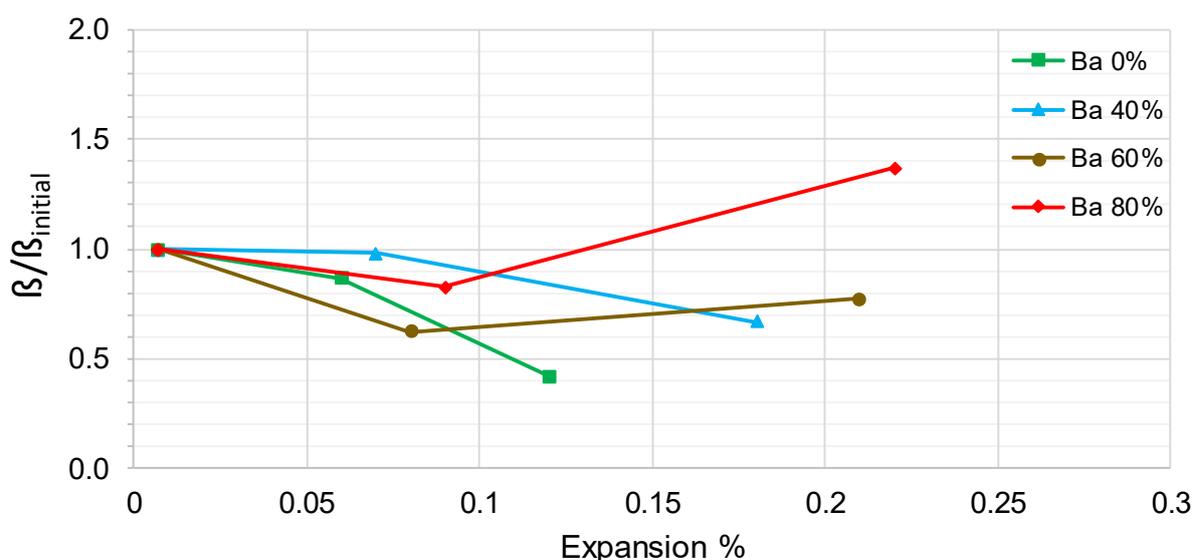
### 5.3.3.2 Effet de Klinkenberg sous expansion

La figure 5-13 montre l'évolution du rapport d'accroissement du coefficient  $\beta$  de Klinkenberg. Celui-ci est proportionnel à la finesse moyenne du réseau poreux et donc inversement proportionnel à la taille moyenne des pores [Picandet, 2001], en fonction de l'expansion atteinte pour les bétons. Ce rapport d'accroissement représente le rapport entre le coefficient de Klinkenberg mesuré à un niveau d'expansion donné et le coefficient de Klinkenberg initial mesuré à l'âge de 28 jours pour chaque béton  $\beta_i/\beta_{28i}$ . Les résultats montrent que  $\beta$  subit globalement une légère diminution au premier temps. Ceci est peut-être dû à l'hydratation du béton sain, les fissures sont bouchées par les produits de l'hydratation. Si on compare les coefficients  $\beta$  pour les différents taux de chargement à 28 jours, on observe une diminution de  $\beta$  avec les taux plus élevés de l'endommagement. [Khaddour et al., 2012].

La diminution suivante atteste une augmentation du rayon moyen des pores participant à l'écoulement global et de la section moyenne des fissures traversées par le gaz. Ceci pourrait s'expliquer par le fait que les dégradations au niveau de la microstructure du matériau, dues aux contraintes exercées par le gonflement, ont provoqué une formation de nouveaux pores de section moyenne plus importante que celle des pores préexistants (les diminutions relatives sont plus importantes pour les bétons plus endommagés que les bétons 0% et 40%).

On constate également que l'évolution du coefficient de Klinkenberg rejoint les résultats de l'évolution de la perméabilité présentés dans le paragraphe précédent. En effet, on constate une

bonne corrélation entre les évolutions de ces deux paramètres : une augmentation relative de  $\beta$  pour le béton 60% et 80% à l'âge de 250 jours accompagnée d'une augmentation de la perméabilité. Cela pourrait être expliqué par le fait que les réseaux de fissures sont plus fins que le cas initial (ce qui est en accord avec les résultats de MIP dans le paragraphe suivant). A l'inverse, aucune augmentation de la perméabilité n'a été observée pour les bétons Ba 0% et 40% vu que les expansions et les porosités sont bien moins importantes que les formulations précédentes.

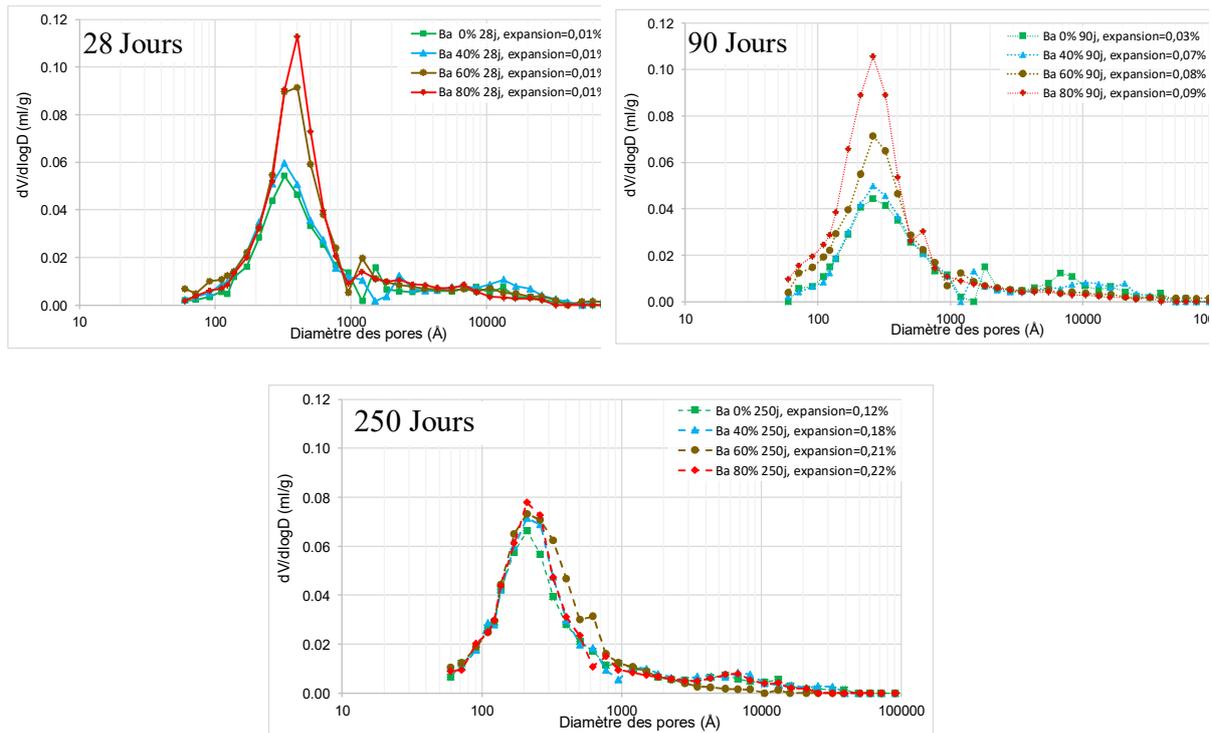


**Figure 5-13** : Évolution avec l'expansion du rapport entre le coefficient de Klinkenberg  $\beta$  déterminé à un niveau d'expansion donné et le coefficient de Klinkenberg  $\beta$  initial à 28 jours.

#### 5.3.4 Porosité par intrusion de mercure

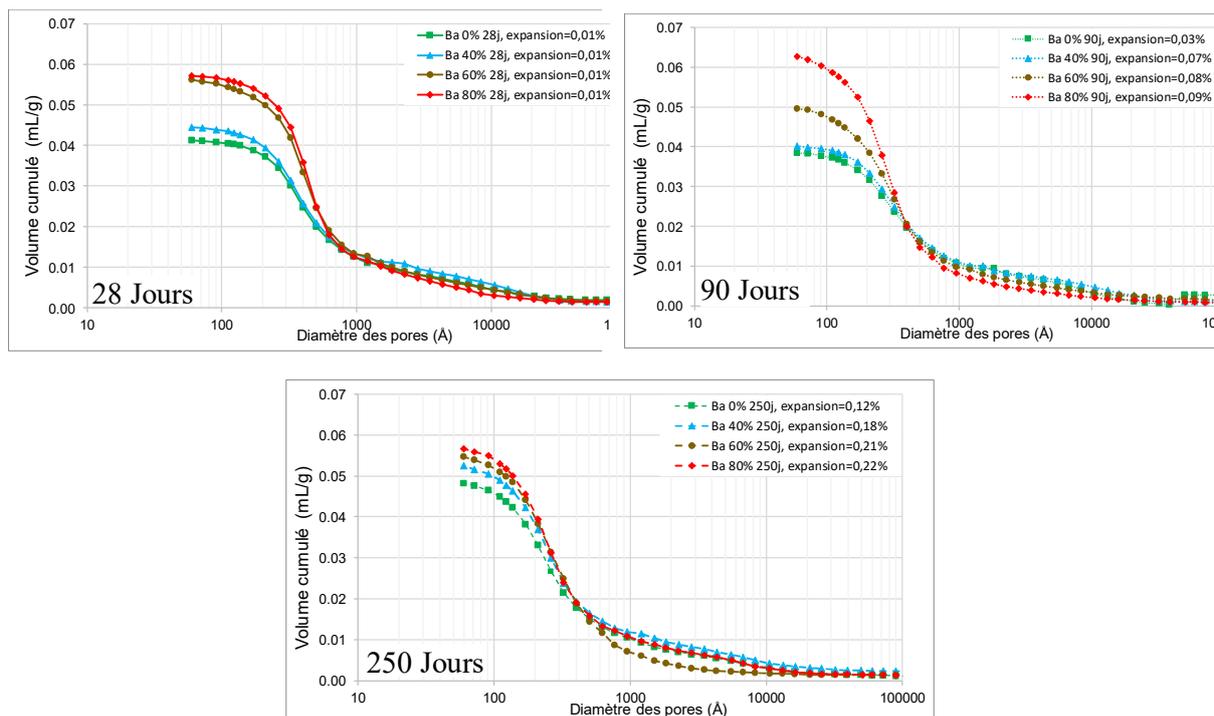
Les échantillons de dimension 2,5 x 2 x 1,5 cm sont testés en porosité au mercure suivant la méthode également décrite dans le chapitre II. Les échantillons sont séchés à 40°C ce qui n'engendre pas d'endommagement thermique de la structure du matériau. Nous avons effectué l'essai de porosité au mercure sur deux échantillons pour chaque matériau, une bonne répétabilité des résultats a été observée.

La Figure 5-14 montre les courbes de distribution différentielle des diamètres des bétons de références (Ba 0%) et soumis à des sollicitations mécaniques (Ba 40%, 60% et 80%).



**Figure 5-14** : Répartition des pores de l'échantillon

À l'échéance de 28 jours pour des expansions nulles, les courbes mettent en évidence un mode poreux principal qui se situe autour de 320 Å pour Ba 0% et Ba 40% et 400 Å pour Ba 60% et Ba 80%. On observe ensuite pour tous les bétons à l'échéance de 90 jours (légère augmentation des expansions), une dérive du mode poreux principal vers les plus faibles porosités (taille d'environ 260Å). Cette dérive du mode poreux vers les plus petits pores doit provenir de la poursuite de l'hydratation du béton. Au bout de 250 jours (phase d'accélération des expansions), on note pour toutes les courbes un pic principal aux alentours de 210 Å. D'une manière générale, les sollicitations mécaniques (40%, 60% et 80%) réalisées sur le béton, ne semblent pas contribuer à une modification importante de la distribution de la taille des pores, mais juste à une croissance du volume du mode poreux principal. En effet, aucune modification significative de la taille des pores n'est mise en valeur tout au long du gonflement pour les différents bétons. De plus, aucun décalage vers les plus grands pores n'a été observé. Ainsi, les sollicitations mécaniques (40%, 60% et 80%) ne semblent pas probablement contribuer à une formation de pores ayant des tailles plus importantes que celles des pores initiaux.

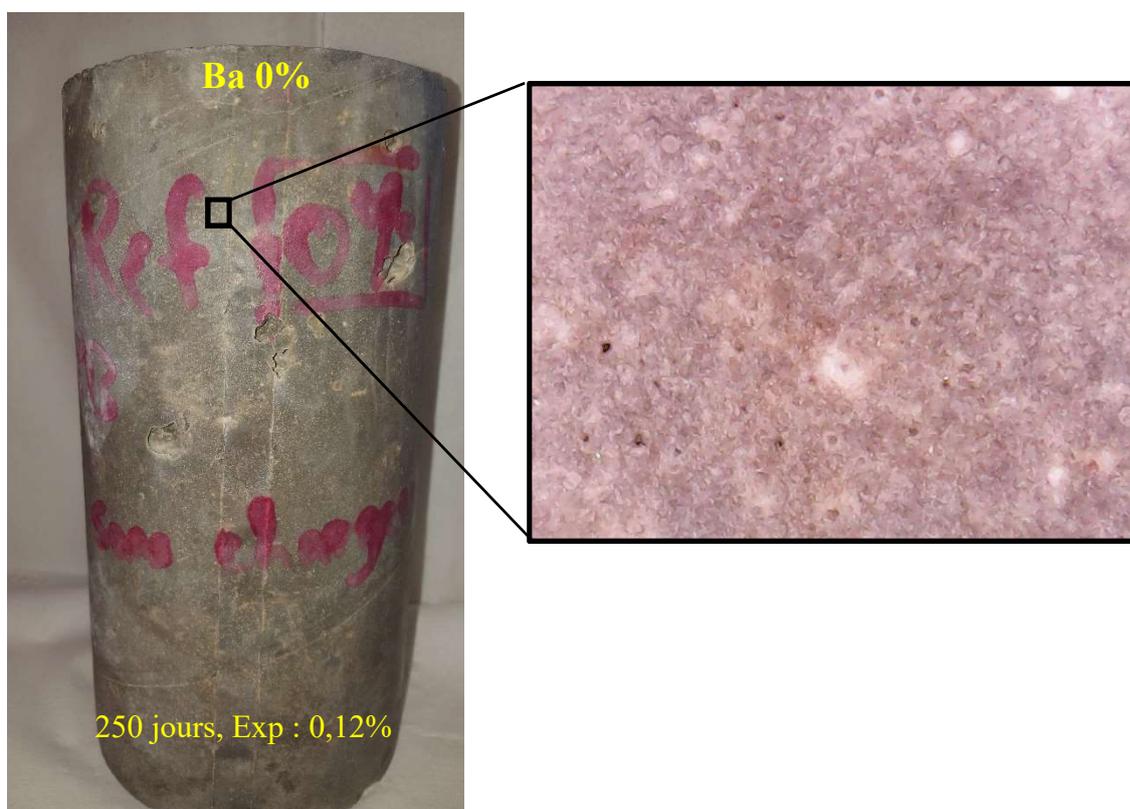


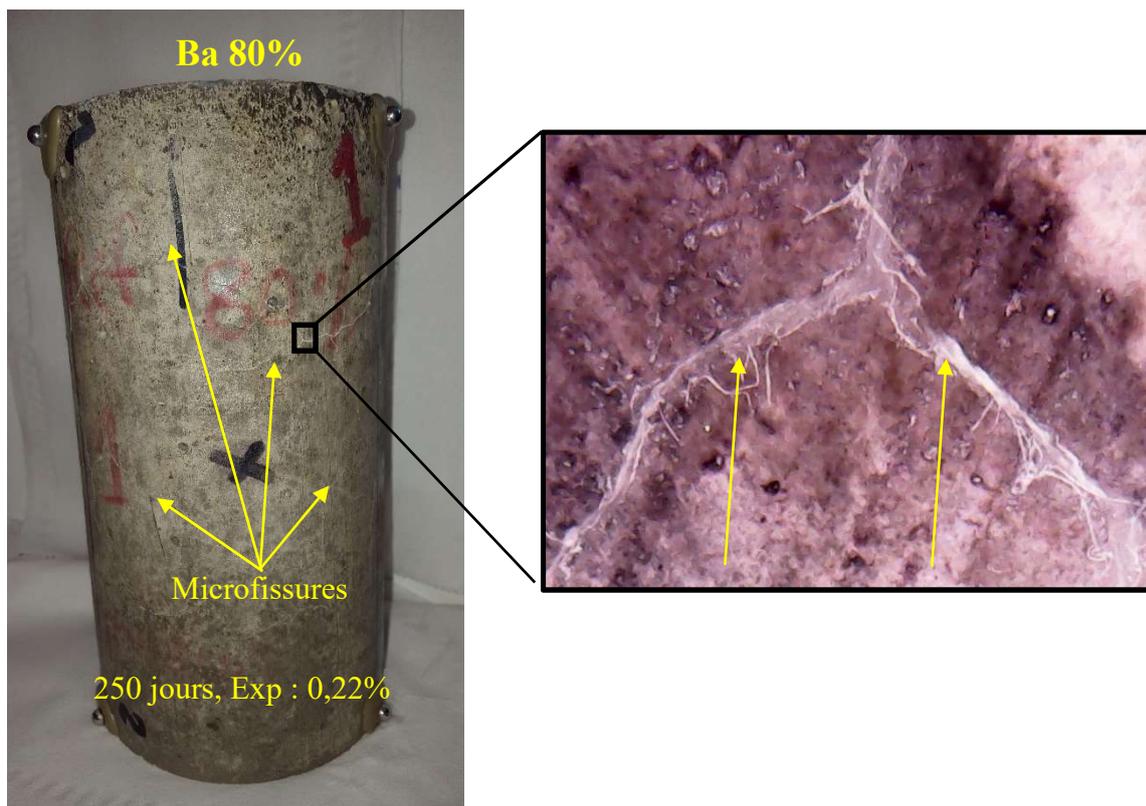
**Figure 5-15 :** Volume de pores cumulé en fonction du diamètre des pores

Sur la figure 5-15, nous pouvons observer le volume de pores cumulé en fonction du diamètre des pores de l'échantillon. Les bétons ayant subi une sollicitation mécanique (Ba 60% et Ba 80%), sont les matériaux qui ont le plus grand volume de pores cumulé. On ne constate pas sur ce graphique une influence très nette de la taille des granulats sur la porosité. D'autre part, il apparaît clairement que tout d'abord une diminution jusqu'à 90 jours, puis une augmentation, avec l'expansion, du volume poreux cumulé pénétré par le mercure dans les pores de taille inférieure à 100 Å. Ceci révèle un réseau poreux plus ouvert et connecté qu'à l'état initial. Ces résultats sont en accord avec ceux rapportés par l'évolution de la perméabilité intrinsèque, qui mettent en évidence une augmentation significative de celle-ci, montrant ainsi un développement d'un réseau de fissures connectées dans la matrice cimentaire du béton. Ce qui a pour effet d'augmenter l'expansion (voir figure 5-7).

### 5.3.5 Observations Macro et Microscopiques des éprouvettes

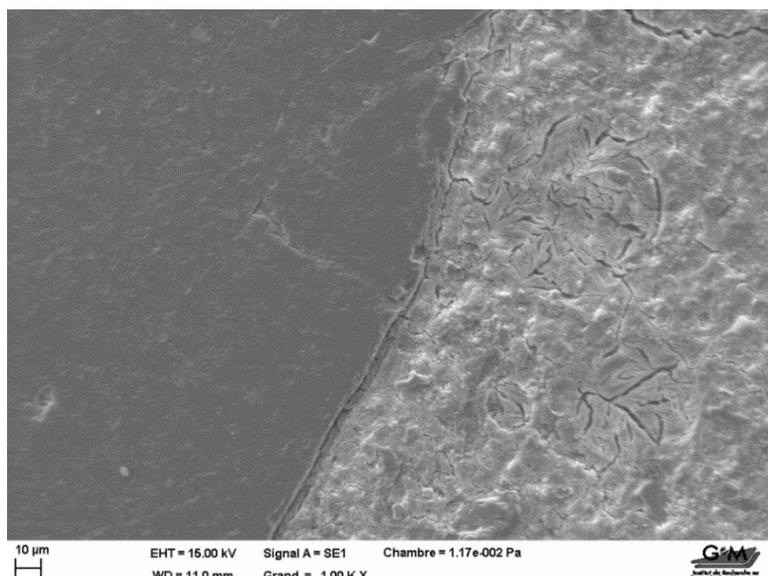
Les gonflements observés (Figure 5-7) ont des conséquences visibles sur les matériaux qui présentent un réseau de fissures sur l'ensemble des éprouvettes des bétons soumis à des sollicitations mécaniques (Ba 40%, 60% et 80%). Ces dégradations sont illustrées dans la Figure 4-16. Pour les bétons de références (Ba 0%), l'expansion atteint 0,12% à 250 jours sans créer pour l'instant de dommages visuels.





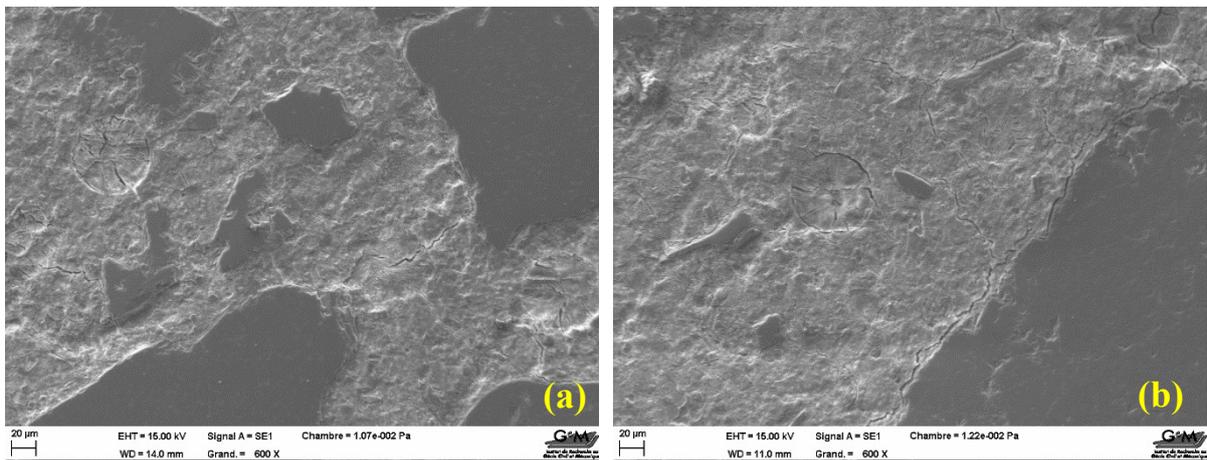
**Figure 5-16** : Visualisation des dégradations à 250 jours des bétons Ba 0% et Ba 80%.

Des observations au microscope électronique à balayage (MEB) ont été réalisées sur des surfaces polies à partir des éprouvettes de béton (Ba 0% et Ba 80%) afin de localiser les produits formés dans le matériau.



**Figure 5-17** : Images par microscopie électronique à balayage de surfaces polies des bétons soumis à une sollicitation mécanique de 80% (Ba 80%) à 250 jours

La figure 5-17 est caractéristique des observations réalisées à l'âge de 250 jours sur surfaces polies des bétons Ba 80% dont l'expansion était de 0,22%. Les symptômes caractéristiques de la formation différée d'ettringite ont été facilement identifiables dans ces matériaux. Nous avons pu constater une forte teneur en ettringite qui se précipite le plus souvent aux interfaces pâte-granulats, mais également dans les vacuoles.



**Figure 5-18** : Images par microscopie électronique à balayage de surfaces polies des bétons de référence Ba 0% à 250 jours

D'autre part, les images des examens réalisés à l'âge de 250 jours sur des surfaces polies d'échantillons Ba 0% dont l'expansion était de 0,12%, révèlent quelques traces d'ettringite sous forme de nodules détectées dans la matrice cimentaire (Figure 5-18.a). Toutefois, l'apparition de cette ettringite pourrait être à l'origine de la faible expansion observée dans ces bétons. D'une manière générale, ces matériaux sont compacts et les interfaces pâte-granulats sont cohésives. La pâte de ciment semble saine et microporeuse, cependant, nous avons pu observer parfois la présence de zones de décohésion au sein des interfaces pâte-granulats mais de manière ponctuelle et sans présence d'ettringite (Figure 5-18.b).

## **5.4 Conclusions**

En endommageant les échantillons, nous avons créé des microfissures qui se propagent dans le matériau. Ces (micro)fissures ont permis de fragiliser la matrice cimentaire et d'autre part, d'accroître les échanges ioniques et hydriques au sein du matériau facilitant ainsi la formation d'ettringite différée. Ainsi, nous avons observé que la formation d'ettringite différée a tendance à augmenter avec l'augmentation des sollicitations mécaniques. Par contre, il s'est avéré que les sollicitations appliquées aux échantillons n'ont pas permis de réduire (ou de retarder) la cinétique d'apparition pathologie, notamment pour les sollicitations égales à 40% de la contrainte maximale, comme ce fut le cas pour la diffusion des chlorures [Zhang et al., 2014]. Il serait donc intéressant d'amplifier l'endommagement en appliquant des sollicitations qui avoisinent la charge limite, voire même en phase post-pic. Pour s'approcher de la réalité, le cas des structures en service, il serait également intéressant d'évaluer la formation d'ettringite différée des bétons sous contrainte. La permanence des charges appliquées empêche la refermeture des microfissures et induit des déformations plus importantes, ceci pourrait accentuer la DEF.

Enfin, Il serait aussi intéressant de réaliser des essais de diffusion des alcalins par voir savoir si leur vitesse de déplacement est affectée par l'endommagement mécanique comme c'est le cas des chlorures [Zhao et al, 2014].

## Conclusions générales et perspectives



## ***Conclusions Générales***

La Réaction Sulfatique Interne (RSI) ou Delayed Ettringite Formation (DEF) est une pathologie qui se traduit par une fissuration et par un gonflement des bétons. Comme il a été mentionné dans l'introduction générale, cette pathologie est peu connue et étudiée contrairement à d'autres pathologies des bétons (corrosion des aciers, gel-dégel...). Pour apporter notre connaissance dans ce domaine, nous nous sommes alors fixés comme objectifs de comprendre tout à bord les mécanismes de la RSI dans les mortiers et les bétons et de confronter ces deux matériaux. Ensuite, dans un contexte de développement durable, le deuxième objectif a été d'étudier l'effet des additions minérales notamment les cendres volantes (Cv), le métakaolin (Mk), les pouzzolanes (Pz) et le filler calcaire sur le mécanisme de la RSI. Une distinction entre mélange binaire et ternaire a été effectuée. Enfin, le troisième objectif est d'étudier le couplage entre l'endommagement mécanique par compression et le déclenchement de la RSI.

Les principaux résultats obtenus sont synthétisés ci-dessous :

### **1. Influence du ciment sur le gonflement dans les bétons et les mortiers**

- A travers la mesure de trois grandeurs de caractérisation de la RSI à savoir, l'expansion, l'évolution de la masse et le module de rigidité dynamique, cette étude a montré que le béton Ba est plus sensible à la RSI que le béton Bb où la pathologie est quasiment absente. Nous expliquons cette différence de comportement entre les deux bétons par la différence de teneur en  $C_3A$  dans les ciments utilisés pour fabriquer les deux bétons. Pour rappel, la teneur en  $C_3A$  dans le premier béton (Ba) est presque le double par rapport au second (Bb). Comme la formation d'ettringite résulte de la réaction entre le  $C_3A$  et les sulfates ceci expliquerait le résultat obtenu. Notons aussi que la quantité de sulfate dans le ciment du béton Ba est également supérieure à celle du béton Bb.
- La différence de comportement s'est manifestée notamment dans l'évolution du module dynamique qui a enregistré une nette chute puis une constance dans le cas du béton Ba et une augmentation suivie d'une constance (fin d'hydratation) pour le béton Bb. Pour le béton Ba on a observé une légère augmentation du module de rigidité après la chute, ce qui peut expliquer par le remplissage des fissures par de l'ettringite.
- L'évolution des paramètres de caractérisation de la RSI pour le béton affecté par cette pathologie, est corrélée par celle des indicateurs de durabilité. Nous avons enregistré une

diminution de la résistance mécanique (compression) et une augmentation de la porosité. Quant à la distribution porale, nous avons observé que le gonflement a affecté plutôt le volume des pores que leur taille qui reste inchangée avant et après gonflement.

- Les observations réalisées au MEB ont montré clairement l'évolution dans l'apparition de l'ettringite qui a été observée à partir de 90j. Par contre à 28j les grains de Hadley (constitués d'AFm) ont été constatés. Une analyse EDX a montré des sulfates (ettringite) concentrés dans l'interface pâte-granulat et sur les grains de Hadley. Par le phénomène de murissement d'Oswald, l'ettringite progresse pour remplir de nouveaux espaces poreux et amplifier ainsi le gonflement à partir de 150j.
- Enfin, des analyses ATG/ATD ont montré que la quantité d'ettringite dans le cas du béton Ba est inférieure à celle du mortier considéré. Ce dernier serait donc plus susceptible à la RSI que le béton. On peut expliquer ce résultat par la quantité de ciment plus importante dans le mortier.

## **2. Influence des additions minérales sur l'expansion due à la RSI**

L'étude de l'effet des additions minérales (deux cendres volantes Cv, deux metakaolins Mk, deux pouzzolanes Pz et un filler calcaire) a été effectués sur des mélanges binaire et ternaire dans le cas du béton Ba (car le béton Bb n'est pas sensible à la RSI) et un mortier normalisé. L'étude a été faite sur une durée d'environ 700j. Les principaux résultats peuvent se résumer à :

- En mélange binaire, l'ensemble des résultats a montré un effet bénéfique de toutes les additions minérales sur la chaleur d'hydratation, qui a diminué par rapport au ciment de référence utilisé pour le béton Ba. Plus particulièrement, on peut énoncer que :
  - Les additions minérales (cendre volante, pouzzolane naturelle et métakaolin) modifient d'une manière significative, la cinétique d'hydratation du liant en diminuant la température d'hydratation à jeune âge. Ceci permettrait de limiter les risques de formation d'ettringite dans le cas de structures massives.
  - L'effet des additions est principalement dû à l'activité pouzzolanique, la teneur en aluminates actifs et la finesse et la composition chimique de ces matériaux. Cet effet est plus significatif dans le cas de cendres volantes et pouzzolanes par rapport au métakaolin.

- Concernant l'effet des additions sur l'expansion par RSI, on peut noter :
  - Le béton formulé avec Pz2 a présenté plus d'expansion que ce lui contenant Pz1. Ce résultat s'explique par la contenance en sulfate plus importante dans la Pz2. Notons tout de même que les deux additions ont produit une expansion moins importante que le béton de référence.
  - Pour l'effet du métakaolin, le béton formulé avec le Mk1 n'a présenté aucune expansion après 850j d'essai. Quant à l'influence du Mk2, on peut noter que le taux de substitution de 15% n'a pas permis d'éliminer l'expansion par contre il a retardé son apparition par rapport au béton de référence. La composition des deux métakaolins explique ce résultat : Mk1 (Pauvre en sulfate et riche en alcalins) Mk2 (riche en sulfate et pauvre en alcalins).
  - L'influence des deux cendres volantes Cv1 et Cv2 est similaire. Grâce à leur effet pouzzolanique plus important que les pouzzolanes (Pz1 et Pz2) et métakaolins (Mk1 et Mk2), les Cv1 et Cv2 n'ont produit aucune expansion après 600j d'essai.
  - L'effet bénéfique des additions notamment le métakaolin (Mk1) et les cendres volantes en comparaison avec la pouzzolane naturelle s'explique par la teneur élevée en MgO dans cette dernière. Dans cet ordre d'idées, Kelham [Kelham, 1996] a montré que l'expansion de l'ettringite est proportionnelle à la teneur en oxyde de Magnésium.
- En mélange ternaire, les principales conclusions qu'on peut citer sont :
  - Tout d'abord, l'ajout de 10% de filler calcaire avec les 3 additions minérales (Cv, Mk et Pz) a permis d'accentuer la diminution de la chaleur d'hydratation, ce qui devrait avoir un effet bénéfique sur la formation d'ettringite différée.
  - Le début des expansions est quasiment similaire avec le béton de référence Ba par contre l'amplitude des gonflements pour le béton avec le filler calcaire est très inférieure par rapport à Ba quel que soit l'addition.
  - Les bétons ternaires contenant le métakaolin et la cendre volante (BaFc<sub>10</sub>Mk<sub>15</sub>, BaFc<sub>10</sub>CV<sub>15</sub>), ne montrent aucun gonflement même après 600 jours d'immersion.
  - Le béton ternaire contenant la pouzzolane naturelle (BaFc<sub>10</sub>Pz<sub>15</sub>) montre une cinétique d'expansion qui démarre aux alentours de 70 jours. L'amplitude des expansions est plus faible pour ce béton par rapport au béton de référence d'environ 85%.

En résumé, la présence de filler a permis d'améliorer la résistance des bétons à la DEF. Cette performance est due à l'effet physique (diminution d'hydratation à jeune âge) et à l'effet

chimique par la présence d'ions  $\text{CO}_3^{2-}$  qui va permettre de réduire la formation de monosulfoaluminate et ainsi l'ettringite formée est stable.

### 3. Effet de l'endommagement mécanique sur la RSI

- Pour les 3 niveaux de taux de contraintes 40%, 60% et 80%, nous avons remarqué que l'expansion est plus importante dans le dernier cas par rapport au deux premiers cas et au béton de référence (sans contraintes). Ce qui s'explique par ; d'une part une augmentation de la porosité enregistrée pour les bétons ayant subi plus de contraintes de compression (80%), d'autre part une pré-fissuration du matériau qui va accélérer le transfert des alcalins et l'apparition de la RSI.
- Ensuite les mesures d'expansion ont été corrélées par des mesures d'indicateurs de durabilité notamment la perméabilité au gaz. En effet, nous avons montré que l'évolution du coefficient de Klinkenberg est en adéquation avec la mesure d'expansion RSI pour les bétons comprimés à 60% (à degrés moindres) et 80%. L'augmentation de la perméabilité s'explique par le couplage fissuration et la formation d'une nouvelle porosité notamment à partir de 150j. L'apparition de l'ettringite est clairement identifiée au MEB pour le béton endommagé à 80%.
- Par contre pour le béton sollicité à 40% de la résistance maximale, par effet de confinement nous attendions à une diminution de la porosité et d'expansion par rapport au béton de référence. Ce comportement ne s'est pas produit lors des mesures, ceci pourrait être dû à la méthode de sollicitation utilisée : application de la contrainte puis son maintien pendant deux heures. Alors que l'application de la contrainte de façon instantanée aurait provoqué une dureté interne du matériau et donc une diminution de la porosité.

## *Perspectives*

- L'étude réalisée dans cette thèse s'est limitée à deux types de matériaux pour chaque type d'addition, il serait intéressant d'élargir le champ d'investigation à un troisième type de produit pour voir s'il n'y aurait d'autres éléments que les sulfates qui pourraient être favorables à la RSI.
- Dans le même ordre d'idées, il serait aussi important d'étudier l'évolution de la composition chimique au cours de la dégradation par la RSI. Cette étude servira d'alimenter les modèles de transfert ionique engendré par la RSI.
- Pour les mélanges ternaires, on peut aussi imaginer de combiner les additions deux à deux Mk/Pz ; Mk/Cv et Pz/Cv sans présence de Filler calcaire. On peut aussi envisager d'augmenter le taux de substitution des additions pour atteindre celles préconisées par le projet ANR ECO-Béton. Le taux de substitutions peut atteindre jusqu'à 75% notamment pour le laitier.
- Au niveau couplage endommagement mécanique et apparition de la RSI, pour enrichir et compléter les premières observations obtenues, il serait intéressant d'envisager d'autres modes de sollicitation mécanique, par exemple, application instantanée de la contrainte de compression, sollicitation en post-pic et élargissement à des essais de flexion.



## Références bibliographiques



## Références Bibliographiques

**AFPC-AFREM** (1997) "Méthodes recommandées pour la mesure des grandeurs associées à la durabilité".

**Al Shamaa M.** (2012) "Étude du risque de développement d'une réaction sulfatique interne et de ses conséquences dans les bétons de structure des ouvrages nucléaires". *Thèse de doctorat, Université Paris-Est.*

**Al Shamaa M., Lavaud S., Divet L., Colliat J. B., Nahas G., Torrenti J. M.** (2016) "Influence of limestone filler and of the size of the aggregates on DEF". *Cement and Concrete Composites*, Vol. 71, p. 175-180.

**Amde A., Rogge S.** (2013) "Development of high quality pervious concrete specifications for Maryland conditions". *University of Maryland, Project Number SP009B4F.*

**Aqel M., Panesar D. K.** (2016) "Hydration kinetics and compressive strength of steam-cured cement pastes and mortars containing limestone filler". *Construction and Building Materials*, Vol. 113, p. 359-368.

**Atahan H. N., Dikme, D.** (2011) "Use of mineral admixtures for enhanced resistance against sulfate attack". *Construction and Building Materials*. Vol. 25, n° 8, p. 3450-3457.

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

**Baroghel-Bouny V.** (1994) "Caractérisation des pâtes de ciment et des bétons". *Méthodes d'analyses et interprétations, Journal du LCPC*, p. 92-93.

**Baroghel-Bouny V., Chaussadent T., Croquette G., Divet L., Gawsewitch J., Godin J., Henry D., Platret G., Villain G.** (2002). "Caractéristiques microstructurales et propriétés relatives à la durabilité des bétons (méthodes de mesure et d'essai de laboratoire)". *Techniques et méthodes des Laboratoires des ponts et chaussées.*

**Batic O., Milanesi CA., Maiza PJ., Marfil SA.** (2000) "Secondary ettringite formation in concrete subjected to different curing conditions". *Cement and Concrete Research*, Vol. 30, n° 9, p. 1407-1412.

**Berger S., Coumes CC., Le Bescop P., Damidot D.** (2011) "Influence of a thermal cycle at early age on the hydration of calcium sulphoaluminate cements with variable gypsum contents". *Cement and Concrete Research*, Vol. 41, n° 2, p.149–160.

**Ben fraj A.** (2009) "Transfert dans les bétons non saturés : influence des laitiers et de l'endommagement mécanique". *Thèse de doctorat, Université de Nantes.*

**Bentz DP., Sato T., De la Varga I., Weiss WJ.** (2012) "Fine limestone additions to regulate setting in high volume fly ash mixtures". *Cement and Concrete Composites*, Vol. 34, n° 1, p.11-17.

**Bich C.** (2005) "Évolution de la structure cristallographique et activité pouzzolanique". *Thèse de génie civil, Institut National des Sciences Appliquées de Lyon*, p. 263.

**Bonavetti VL., Rahhal VF., Irassar EF.** (2002) "Evolution of the hydration in cements with additions". *Materiales de construcción*. Vol. 52, n° 268, p. 57-64.

**Bouasker M., Khalifa NE., Mounanga P., Kahla NB.** (2014) "Early-age deformation and autogenous cracking risk of slag–limestone filler-cement blended binders". *Construction and Building Materials*, Vol. 55, p. 158-167.

**Brunetaud X.** (2005) "Étude de l'influence de différents paramètres et de leurs interactions sur la cinétique de l'amplitude de la réaction sulfatique interne au béton". *Thèse de doctorat, École Centrale de Paris*.

**Brunetaud X., Divet L., Damidot D.** (2008) "Impact of unrestrained Delayed Ettringite Formation-induced expansion on concrete mechanical properties". *Cement and Concrete Research*, Vol. 38, n° 11, p. 1343-1348.

**Bullard JW., Jennings HM., Livingston RA., Nonat A., Scherer GW., Schweitzer JS., Scrivener KL., Thomas JJ.** (2011) "Mechanisms of cement hydration». *Cement and Concrete Research*, Vol. 41, n° 12, p. 1208-1223.

**Cabrera J., Rojas MF.** (2001) "Mechanism of hydration of the metakaolin–lime–water system". *Cement and Concrete Research*, Vol. 31, n°2, p. 177-182.

**Carles-Gibergues A.** (1981) "Les ajouts dans les microbétons. Influence sur l'auréole de transition et sur les propriétés mécaniques". *Thèse de doctorat. Université Paul Sabatier, Toulouse*.

**Chaid R., Jauberthie R., Boukhaled A.** (2010) "Effet de l'ajout calcaire sur la durabilité des bétons". *Lebanese science journal*.

**Chen, J. K., Jiang, M. Q.** (2009) "Long-term evolution of delayed ettringite and gypsum in Portland cement mortars under sulfate erosion". *Construction and Building Materials*, Vol. 23, n° 2, p. 812-816.

**Chloup-Bondant, M.** (1996) "Étude des mécanismes réactionnels dans l'hydratation des silicates et aluminates tricalciques en présence d'un filler calcaire". *Thèse de doctorat. Nancy*.

**Choinska M.** (2006) "Effets de la température, du chargement mécanique et de leurs interactions sur la perméabilité du béton de structure". *Thèse de doctorat, Ecole Centrale de Nantes*

**Colleparidi M.** (1997) "A holistic approach to concrete damage induced by delayed ettringite formation". *Fifth CANMET/ACI international conference on superplasticizers and other chemical admixtures in concrete, Rome, Italy*.

**Colleparidi M.** (2003) "A state-of-the-art review on delayed ettringite attack on concrete". *Cement and Concrete Composites*. Vol. 25, n° 4, p. 401-407.

**Colleparidi M.** (2004) "Reply to Discussion by WG Hime on: A state-of-the-art review of delayed ettringite attack on concrete [Cement and Concrete Composites Vol. 25, (2003)]". *Cement and Concrete Composites*, Vol. 26, n° 6, p. 755.

**Costa A.** (2011) "Reabilitação e Reforço de Estruturas: Corrosão do aço e deterioração do betão". *IST. Lisboa*.

**Cyr M.** (1999) "Contribution à la caractérisation des fines minérales et à la compréhension de leur rôle joué dans le comportement rhéologique des matrices cimentaires". *Thèse de doctorat, INSA de Toulouse ; Université de Sherbrooke*.

**Day RL.** (1992) "The effect of secondary ettringite formation on durability of concrete: A literature analysis". *PCA Research and Development Bulletin DR108T*, p. 115.

**Diamond S.** (1996). "Delayed ettringite formation. Processes and problems". *Cement and Concrete Composites*, Vol. 18, n° 3, p. 205-215.

**Divet L.** (2001) "Les réactions sulfatiques internes au béton : contribution à l'étude des mécanismes de la formation différée de l'ettringite". *Laboratoire Central des Ponts et Chaussées, Ouvrage d'art*, Vol. 40, p.227.

**Divet L., Pavoine A., Clément JL., Le Mestre G.** (2003) "La réaction de gonflement interne des bétons due à la formation différée de l'ettringite". *Méthodes de diagnostic et bilan d'expertises, Annales du bâtiment et des travaux publics*, n° 4.

**Divet, L., Randriambololona R., Leger D.**(2005) "Contribution à l'étude des mécanismes de sorption des ions  $\text{Cl}^-$  et  $\text{SO}_4^{2-}$  sur les silicates de calcium hydratés (CSH)". *Silicates industriels*, n° 1-2, p. 25-31.

**Djebbi A.** (2007) "Influence de l'endommagement mécanique sur la perméabilité au gaz et sur la diffusion des ions chlorure des bétons". *Thèse de doctorat, Université de Nantes*.

**Ekolu SO., Thomas MD., Hooton RD.** (2007) "Implications of pre-formed microcracking in relation to the theories of DEF mechanism". *Cement and concrete research*, Vol. 37, n°2, p. 161-165.

**El Hachem R.** (2010) "Étude multi-critères de la dégradation des matériaux cimentaires par l'attaque sulfatique externe". *Thèse de doctorat, Ecole centrale de Nantes*.

**Escadeillas G., Aubert JE., Segerer M., Prince W.** (2007) "Some factors affecting delayed ettringite formation in heat-cured mortars". *Cement and Concrete Research*, Vol. 37, n° 10, p. 1445-1452.

**Fabien AJ.** (2012) "Étude du couplage comportement hydromécanique–durabilité dans le béton de la structure : application à la maquette MAREVA". *Thèse de doctorat, Université de Nantes*.

**Famy C.** (1999) "Expansion of heat-cured mortars". *Thesis Department of Materials, London Royal School of Mines, Imperial College of Sciences, Technology and Medicine*, p.256.

**Famy C., Scrivener KL., Atkinson A., Brough AR.** (2001) "Influence of the storage conditions on the dimensional changes of heat-cured mortars". *Cement & Concrete Research*, Vol. 31, n° 5, p. 795-803.

**Famy C., Scrivener KL., Atkinson A., Brough AR.** (2002) "Effects of an early or a late heat treatment on the microstructure and composition of inner C-S-H products of Portland cement mortars". *Cement and Concrete Research*, Vol. 32, n° 2, p. 269-278.

**FD P18-457**, *Béton : Guide d'application des méthodes d'essais*.

**Flatt RJ., Scherer GW.** (2008) "Thermodynamics of crystallization stresses in DEF". *Cement and Concrete Research*, Vol. 38, n° 3, p. 325-336.

**Frías M., Cabrera J.** (2000) "Pore size distribution and degree of hydration of metakaolin-cement pastes". *Cement and Concrete Research*, Vol. 30, n° 4, p. 561-569.

**Fu, Y., Gu P., Xie P., Beaudoin JJ.** (1994) "A kinetic study of delayed ettringite formation in hydrated portland cement paste". *Cement and Concrete Research*, Vol. 25, n° 1, p. 63-70.

**Fu Y., Beaudoin JJ.** (1996) "Microcracking as a precursor to delayed ettringite formation in cement systems". *Cement and Concrete Research*, Vol. 26, n° 10, p. 1493-1498.

**Fu Y., Ding J., Beaudoin JJ.** (1997) "Expansion of Portland cement mortar due to internal sulfate attack". *Cement and Concrete Research*, Vol. 27, n° 9, p. 1299-1306.

**Graf L.A.** (2007) "Effect of relative humidity on expansion and microstructure on heat-cured mortars". *Research and Development. Bullentin, Portland Cement Association*, RD139, p. 45.

**GrandDuBé** (2007) "Grandeurs associées à la durabilité des bétons". *Presses des Ponts*.

**Grattan-Bellew PE., Beaudoin JJ., Vallée VG.** (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, p. 1147-1156.

**Hartman MR., Brady SK., Berliner R., Conradi MS.** (2006) "The evolution of structural changes in ettringite during thermal decomposition". *Journal of Solid State Chemistry*. Vol. 179, n° 4, p. 1259-1272.

**Hanehara S., Oyamada T., Fujiwara T.** (2008) "Reproduction of delayed ettringite formation in concrete and its mechanism". *International Conference on Microstructure Related Durability of Cementitious Composites*. Eds. W. Sun, et al. RILEM Publications.

**Hearn N., Aiello J.** (1998) "Effect of mechanical restraint on the rate of corrosion in concrete". *Canadian Journal of Civil Engineering*, Vol. 25, n° 1, p. 81-86.

**Heinz D., Ludwig U.** (1987). "Mechanism of secondary ettringite formation in mortars and concretes subjected to heat treatment". *J.M. Scanlon (ed.), Concrete Durability: Katherine and Bryant Mather International Conference ACI*, SP-100, p. 2059-2071.

- Heinz D., Ludwig U., Rüdiger I.** (1989) "Delayed ettringite formation in heat treated mortars and concretes". *Concrete Precasting Plant and Technology*, Vol. 56, n° 11, p. 56-61.
- Heinz D., Kalde M., Ludwig U., Ruediger I.** (1999) "Present State of Investigation on Damaging Late Ettringite Formation (DLEF) in Mortars and Concretes". *ACI*, SP 177-01, p.1-14.
- Hime WG.** (1996). "Delayed ettringite formation – A concern for precast concrete?". *PCI Journal*, Vol. 41, n° 4, p. 26-30
- Hime W.-G., Marusin S.** (1999) "Delayed ettringite formation: many questions and some answers". *ACI SP-177*, p.199-206.
- ISO 679** (2009) *Ciments - Méthodes d'essai - Détermination de la résistance mécanique*.
- Jillavenkatesa A., Dapkunas SJ., Lum LS.** (2001) "Particle size characterization". *NIST Special publication*.
- Johansen V., Thaulow N., Skalny J.** (1993) "Simultaneous presence of alkali—silica gel and ettringite in concrete". *Advances in Cement Research*, Vol. 5, n° 17, p. 23-29.
- Kakali G., Tsivilis S., Aggeli E., Bati M.** (2000) "Hydration products of C<sub>3</sub>A, C<sub>3</sub>S and Portland cement in the presence of CaCO<sub>3</sub>". *Cement and Concrete Research*, Vol. 30, n° 7, p. 1073-1077.
- Kakali G., Perraki TH., Tsivilis S., Badogiannis E.** (2001) "Thermal treatment of kaolin: the effect of mineralogy on the pozzolanic activity". *Applied Clay Science*, Vol. 20, no. 1–2, p. 73–80.
- Kelham S.** (1996) "The Effect of Cement Composition and Fineness on Expansion Associated with Delayed Ettringite Formation". *Cement and Concrete Composite*, Vol. 18, n° 3, p.171-179.
- Kermani A.** (1991) "Permeability of stressed concrete: Steady-state method of measuring permeability of hardened concrete studies in relation to the change in structure of concrete under various short-term stress levels". *Building research and information*, Vol. 19, n° 6, p. 360-366.
- Khaddour F., Grégoire D., Pijaudier-Cabot G.** (2012) "Upscaling permeation properties in porous materials from pore size distributions". *Geomechanical issues in CO<sub>2</sub> storage facilities*, p. 44-56
- Kurdowski W., Duszak S.** (2002) "Can addition of limestone eliminate the expansion of the mortars due to DEF?". *Proceedings of the International RILEM Workshop on Internal Sulfate Attack and Delayed Ettringite Formation, Villars*.
- Kuzel, HJ., Pöllmann H.** (1991) "Hydration of C<sub>3</sub>A in the presence of Ca(OH)<sub>2</sub>, CaSO<sub>4</sub>.2H<sub>2</sub>O and CaCO<sub>3</sub>". *Cement Concrete Research*, Vol. 21, n° 5, p. 885-895.
- Kuzel HJ., Meyer H.** (1993) "Mechanisms of ettringite and monosulfate formation in cement and concrete in the presence of CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>". *Proceedings of the 15th international conference on cement microscopy, Dallas*.

**Lam L., Wong YL., Poon CS.** (2000) "Degree of hydration and gel/space ratio of high-volume fly ash/cement systems". *Cement and Concrete Research*, Vol. 30, n° 5, p. 747-756.

**Langan BW., Weng K., Ward MA.** (2002) "Effect of silica fume and fly ash on heat of hydration of Portland cement". *Cement and Concrete Research*, Vol. 32, n° 7, p. 1045-1051.

**Larive C.** (1997) "Apports combinés de l'expérimentation et de la modélisation à la compréhension de l'alcali-réaction et de ses effets mécaniques". *Thèse de doctorat, Ecole Nationale des Ponts et Chaussées.*

**Lawrence CD.** (1993) "Laboratory studies of concrete expansion arising from delayed ettringite formation". *Technical report C/16, British Cement Association.*

**Lawrence CD.** (1995-a) "Mortar expansions due to delayed ettringite formation: effects of curing period and temperature". *Cement and Concrete Research*, Vol. 25, n° 4, p. 903-914.

**Lawrence CD.** (1995-b) "Delayed ettringite formation: an issue?". *Material Science of Concrete IV, J. Skalny and S. Mindess, American Ceramic Society, Westerville, OH, USA*, p. 113-154.

**LCPC** (2005) "Méthodes d'essai des lpc n°62 : Présentation des techniques de diagnostic de l'état d'un béton soumis à un incendie". *Technique et méthodes des Laboratoire des Ponts et Chaussées, France.*

**LCPC** (2007) "Recommandations pour la prévention des désordres dus à la réaction sulfatique interne".

**Leklou N.** (2008) "Contribution à la connaissance de la réaction sulfatique interne". *Thèse de doctorat. Université Paul-Sabatier Toulouse III.*

**Leklou N., Aubert JE., Escadeillas G.** (2009) "Microscopic observations of samples affected by delayed ettringite formation (DEF)". *Materials and structures*, Vol. 42, n° 10, p. 1369-1378.

**Leklou, N., Aubert JE., Escadeillas G.** (2013) "Influence of various parameters on heat-induced internal sulphate attack". *European Journal of Environmental and Civil Engineering.*

**Lerch W.** (1946) "The Influence of Gypsum on the Hydration of Portland Cement Pastes". *Research Laboratories of the Portland Cement Association, Bulletin.*

**Lewis MC.** (1996). "Heat curing and delayed ettringite formation in concretes". *Doctoral dissertation, Imperial College London, University of London.*

**Lim C.** (2000) "Microcracking and chlorid permeability of concrete under uniaxial compression". *Cement and Concrete Research*, Vol. 22, n° 5, p. 353-360.

**Louarn N., Larive C.** (1993) "Alcali-réaction et réaction sulfatique : synthèse des études microscopiques d'expertises de ponts dégradés". *Bulletin de liaison des laboratoires des Ponts et Chaussées, n°184.*

- Lothenbach B., Winnefeld F., Alder C., Wieland E., Lunk P.** (2007) "Effect of temperature on the pore solution, microstructure and hydration products of Portland cement pastes". *Cement and Concrete Research*, Vol. 37, n° 4, p. 483–491.
- Lothenbach B., Le Saout G., Gallucci E., Scrivener K.** (2008) "Influence of limestone on the hydration of Portland cements". *Cement and Concrete Research*, Vol. 38, n° 6, p. 848-860.
- Lothenbach B., Scrivener K., Hooton RD.** (2011) "Supplementary cementitious materials". *Cement and Concrete Research*, Vol. 41, n° 12, p. 1244-1256.
- Martin RP.** (2010) "Analyse sur structures modèles des effets mécaniques de la réaction sulfatique interne du béton". *Thèse de doctorat, Université Paris–Est.*
- Mather B.** (1968) "Pozzolan". *Reviews in Engineering Geology.*
- Matschei T., Lothenbach B., Glasser FP.** (2007) "The AFm phase in Portland cement". *Cement and Concrete Research*, Vol. 37, n° 2, p. 118-130.
- Mavropoulou N., Katsiotis N., Giannakopoulos J., Koutsodontis K., Papageorgiou D., Chaniotakis E., Katsioti M., Tsakiridis PE.** (2016) "Durability evaluation of cement exposed to combined action of chloride and sulphate ions at elevated temperature: The role of limestone filler". *Construction and Building Materials*, Vol. 124, p. 558-565.
- Mehta PK.** (1973) "Mechanism of Expansion Associated with Ettringite Formation". *Cement and Concrete Research*, Vol. 3, p. 1-6.
- Meland I., Justnes H., Lindgård J., Smeplass S.** (1997) "Durability problems related to delayed ettringite formation and/or alkali aggregate reaction". *10th International Congress on the Chemistry of Cement, Gothenburg, Sweden*
- Méthode d'essai des LPC n°66, Pavoine, A., et L. Divet.** (2007) "Réactivité d'un béton vis-à-vis d'une réaction sulfatique interne". *Méthode d'essai des Laboratoires des Ponts et Chaussées, n°66.*
- Mounanga P.** (2003) "Étude expérimentale du comportement de pâtes de ciment au très jeune âge : hydratation, retraits, propriétés thermophysiques". *Thèse de doctorat, Université de Nantes, p.245.*
- Mounanga P., Khelidj A., Loukili A., Baroghel-Bouny V.** (2004) "Predicting Ca (OH)<sub>2</sub> content and chemical shrinkage of hydrating cement pastes using analytical approach". *Cement and Concrete Research*, Vol. 34, n° 2, p. 255-265.
- Neville AM.** (2006) "Properties of Concrete". *4th ed. Harlow, England: Pearson Education.*
- Nguyen VH.** (2013) "Effets d'additions minérales sur l'apparition de la Réaction Sulfatique Interne : étude paramétrique, développement et optimisation de méthodes accélérées". *Thèse de doctorat, Université de Nantes.*

**Nguyen V. H., Leklou N., Aubert JE., Mounanga P.** (2013) "The effect of natural pozzolan on delayed ettringite formation of the heat-cured mortars". *Construction and Building Materials*, Vol. 48, p. 479-484.

**Norme NF XP P 15-319.** Ciment pour travaux en eaux à haute teneur en sulfate.

**Norme NF EN 196-1.** Méthodes d'essais des ciments.

**Norme NF EN 196-6.** Méthodes d'essais des ciments.

**Norme NF EN 1008.** Eau de gâchage pour béton.

**Norme NF EN 12350-1.** Essai pour béton frais – partie 1 : Echantillonnage.

**Norme NF EN 12390-1.** Essai pour béton durci – partie 1 : Forme, dimensions et autres exigences relatives aux éprouvettes et aux moules.

**Norme NF EN 12390-2.** Essai pour béton durci – partie 2 : Confection et conservation des éprouvettes pour essais de résistance.

**Norme NF EN 12620.** Granulats pour béton.

**Norme NF-P 18-407.** Essai de traction par flexion

**Norme NF-P 18-414.** Essai des bétons - Essais non destructifs - Mesure de la fréquence de résonance fondamentale.

**Norme NF-P 18-459.** (2010) porosité accessible à l'eau.

**Norme NF-P 18-590.** Essai accéléré de stabilité dimensionnelle sur mortier.

**Norme NF-P 94-064.** Masse volumique sèche d'un échantillon de roche.

**Nonat, A.** (1994) "Interactions between chemical evolution (hydration) and physical evolution (setting) in the case of tricalcium silicate". *Materials and structures*, Vol. 27, n° 4, p. 187-195.

**Odler I.** (1980) "Interaction between gypsum and the CSH phase formed in C<sub>3</sub>S hydration". *7th International Congress on the Chemistry of Cement, Paris, France*. Vol. 4, p. 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, p. 853-862.

**Ollivier JP.** (1997) "Les bétons, bases et données pour leur formulation. " *Edition Eyrolles*.

**Orsetti S.** (1997) "Influence des sulfates sur l'apparition et le développement de pathologies dans les matériaux de génie civil traités ou non aux liants hydrauliques". *Thèse de doctorat, Université Paris VI*

- Ouyang C., Nanni A., Chang WF.** (1988) "Internal and external sources of sulfate ions in Portland cement mortar: two types of chemical attack". *Cement and Concrete Research*. Vol. 18, n° 5, p. 699-709.
- Pavoine A.** (2003) "Evaluation du potentiel de réactivité des bétons vis-à-vis de la formation différée de l'ettringite". *Thèse de doctorat, Université Pierre et Marie Curie – Paris VI*.
- Pavoine A., Divet L., Fenouillet S.** (2006) "A concrete performance test for delayed ettringite formation: Part I optimisation". *Cement and Concrete Research*. Vol. 36, n° 12, p. 2138-2143.
- Pavoine A., Brunetaud X., Divet L.** (2012) "The impact of cement parameters on Delayed Ettringite Formation". *Cement and Concrete Composites*. Vol. 34, n° 4, p. 521-528.
- Perkins RB., Palmer CD.** (1999) "Solubility of ettringite ( $\text{Ca}_6[\text{Al}(\text{OH})_6]_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 26\text{H}_2\text{O}$ ) at 5 - 75°C". *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Vol. 63, n° 13-14, p. 1969-1980.
- Petrov N.** (2003) "Effets combinés de différents facteurs sur l'expansion des bétons causée par la formation différée de l'ettringite". *Thèse de doctorat, Université de Sherbrooke*.
- Petrov N., Tagnit-Hamou A.** (2004) "Is microcracking really a precursor to delayed ettringite formation and consequent expansion?". *ACI Materials Journal*, Vol. 101, n° 6, p. 442-447.
- Picandet V.** (2001) "Influence d'un endommagement mécanique sur la perméabilité et sur la diffusivité hydrique des bétons". *Thèse de doctorat. Ecole Centrale de Nantes*.
- Poon CS., Lam L., Wong YL.** (1999) "Effects of fly ash and silica fume on interfacial porosity of concrete". *Journal of Materials in Civil Engineering*, Vol. 11, n° 3, p. 197-205.
- Pourkhorshidi AR, Najimi M., Parhizkar T., Jafarpour F., Hillemeier B.** (2010) "Applicability of the standard specifications of ASTM C618 for evaluation of natural pozzolans". *Cement and Concrete Composites*, Vol. 32, n° 10, p. 794-800.
- Quennoz A., Scrivener, KL.** (2013) "Interactions between alite and  $\text{C}_3\text{A}$ -gypsum hydrations in model cements". *Cement and Concrete Research*, Vol. 44, p. 46-54.
- Ramlochan T., Zacarias P., Thomas MD., Hooton RD.** (2003) "The effect of pozzolans and slag on the expansion of mortars cured at elevated temperature: Part I: Expansive behaviour". *Cement and Concrete Research*, Vol. 33, n° 6, p. 807-814.
- Ramlochan T., Thomas MD., Hooton RD.** (2004) "The effect of pozzolans and slag on the expansion of mortars cured at elevated temperature: Part II: Microstructural and microchemical investigations". *Cement and Concrete Research*, Vol. 34, n° 8, p. 1341-1356.
- Saito M., Ishimori H.** (1995) "Chloride permeability of concrete under static and repeated loading". *Cement and Concrete Research*, Vol. 25, p. 803-808.
- Samaha HR., Hover KC.** (1992) "Influence of Microcracking on the Mass Transport Properties of Concrete". *ACI Materials Journal*, Vol. 89, n°4, pp. 416-424, 1992.

**Samarai MA.** (1976). "The disintegration of concrete containing sulphate-contaminated aggregates". *Magazine of concrete research*.

**Scrivener KL., Bentur A., Pratt PL.** (1988) "Quantitative characterization of the transition zone in high-strength concrete". *Advances in Cement Research*, Vol. 1, p. 230-237.

**Scrivener KL., Taylor HFW.** (1993) "Delayed ettringite formation: a microstructural and microanalytical study". *Advances in Cement Research*, Vol. 5, n° 20, p. 139-146.

**Scrivener KL., Damidot D., Famy C.** (1999) "Possible Mechanisms of Expansion of Concrete Exposed to Elevated Temperatures During Curing (Also Known as DEF) and Implications for Avoidance of Field Problems". *Cement, Concrete, and Aggregates, CCAGDP*, Vol. 21, n° 1, p. 93-101.

**Scrivener KL., Lewis, MC.** (1999) "Effect of heat curing on expansion of mortars and composition of calcium silicate hydrate gel". *ACI SP-177 Ettringite – The sometimes host of destruction*, p. 93-104.

**Scrivener KL., Juilland P., Monteiro PJ.** (2015) "Advances in understanding hydration of Portland cement". *Cement and Concrete Research*, Vol. 78, p. 38-56.

**Scherer G.W.** (2004) "Factors affecting crystallization pressure, Internal Sulfate Attack and Delayed Ettringite Formation". *Proceedings of the International RILEM TC 186-ISA Workshop. PRO 35*.

**Schmidt T., Lothenbach B., Romer M., Neuenschwander J., Scrivener K.** (2009) "Physical and microstructural aspects of sulfate attack on ordinary and limestone blended Portland cements". *Cement and Concrete Research*, Vol. 39, n° 12, p. 1111-1121.

**Shayan A., Quick GW., Lancucki CJ.** (1993) "Morphological, mineralogical and chemical features of steam-cured concretes containing densified silica fume and various alkali levels". *Advances in Cement Research*, Vol. 5, n° 20, p. 151-162.

**Shimada Y.** (2005) "Chemical path of ettringite formation in heat-cured mortar and its relationship to expansion". *Ph.D Thesis, Northwestern University, Evanston, IL*, p. 457.

**Soroushian P., Elzafraney M.** (2004) "Damage effects on concrete performance and microstructure". *Cement and Concrete Composites*, Vol. 26, n° 7, p. 853-859.

**Silva AS., Soares D., Matos L., Salta MM., Divet L., Pavoine A., Candeias AE., Mirão J.** (2010) "Influence of Mineral Additions in the Inhibition of Delayed Ettringite Formation in Cement based Materials—A Microstructural Characterization". *Materials Science Forum. Vol. 636. Trans Tech Publications*.

**Snelson DG., Wild S., O'Farrell M.** (2008) "Heat of hydration of Portland cement–metakaolin–fly ash (PC–MK–PFA) blends". *Cement and Concrete Research*, Vol. 38, n° 6, p. 832-840.

**Soroka, I., Setter N.** (1977) "The effect of fillers on strength of cement mortars". *Cement and Concrete Research*, Vol. 7, n° 4, p. 449-456.

- Stark J., Bollmann KL.** (1992) "Investigation into Delayed Ettringite Formation in Concrete". *Proceedings of the 9th International Congress on the Chemistry of Cement, New Delhi, India*, Vol. V, p. 348-354.
- Sugiyama T.** (1996) "Effect of stress on gaz permeability in concrete". *ACI material journal*, Vol. 93, n° 5, p. 443-450.
- Taylor HFW.** (1994) "Delayed ettringite formation». *Advances in Cement and Concrete*". *ASCE*, p.122-131.
- Taylor HFW.** (1997) *Cement chemistry, 2<sup>nd</sup> edition Thomas Telford Publishing. Great Britain.*
- Taylor HFW., Famy C., Scrivener KL.** (2001) "Delayed ettringite formation". *Cement and Concrete Research*, Vol. 31, n° 5, p. 683–693.
- Tasong WA., Lynsdale CJ., Cripps JC.** (1999) "Aggregate-cement paste interface: Part I. Influence of aggregate geochemistry". *Cement and Concrete Research*. Vol. 29, n° 7, p. 1019–1025.
- Tepponen, P., Eriksson BE.** (1987) "Damages in concrete railway sleepers in Finland". *Nordic Concrete Research*, Vol. 6, p. 199-209.
- Thongsanitgarn, P., Wongkeo W., Chaipanich A., Poon CS.**(2014) "Heat of hydration of Portland high-calcium fly ash cement incorporating limestone powder: Effect of limestone particle size». *Construction and Building Materials*.
- Tognazzi C.** (1998) "Couplage fissuration-dégradation chimique dans les matériaux cimentaires : caractérisation et modélisation". *Thèse de Doctorat, INSA de Toulouse*.
- Tosun K.** (2006) "Effect of SO<sub>3</sub> content and fineness on the rate of delayed ettringite formation in heat cured Portland cement mortars". *Cement & Concrete Composites*, Vol. 28, n° 9, p. 761-772.
- Tosun K., Baradan B.** (2010) "Effect of ettringite morphology on DEF-related expansion". *Cement and Concrete Composites*, Vol. 32, n° 4, p. 271–280.
- Tran TT.** (2009) "Contribution à l'étude du comportement mécanique et hydromécanique du béton". *Thèse de doctorat, Université de Liège*.
- Uzal B., Turanlı L., Yücel H., Göncüoğlu MC., Çulfaz A.** (2010) "Pozzolanic activity of clinoptilolite: a comparative study with silica fume, fly ash and a non-zeolitic natural pozzolan". *Cement and Concrete Research*, Vol. 40, n° 3, p. 398-404.
- Vance K., Aguayo M., Oey T., Sant G., Neithalath N.** (2013) "Hydration and strength development in ternary Portland cement blends containing limestone and fly ash or metakaolin". *Cement and Concrete Composites*, Vol. 39, p. 39-103.
- Vernet C.** (1986) "Séquences cinétiques des réactions d'hydratation de raluminate tricalcique en présence de gypse de chaux et de fillers calcaires". *8th Congrès Int. de Chimie des Ciments, RIO DE JANEIRO*.

**Wild S., Khatib JM.**(1997) "Portlandite consumption in metakaolin cement paste and mortars". *Cement and concrete Research*, Vol. 27, 1, p 137-146.

**Yang R., Lawrence CD., Sharp JH.** (1999) "Effect of type of aggregate on delayed ettringite formation». *Advances in Cement Research*, Vol. 11, n° 3, p. 119-132.

**Zajac M., Rossberg A., Le Saout G., Lothenbach B.** (2014) "Influence of limestone and anhydrite on the hydration of Portland cements". *Cement and Concrete Composites*, Vol. 46, p. 99-108.

**Zelić J., Rušić D., Veza D., Krstulović R.**(2000) "The role of silica fume in the kinetics and mechanisms during the early stage of cement hydration". *Cement and Concrete Research*, Vol. 30, n° 10, p. 1655-1662.

**Zeng Q., Li K., Fen-Chong T., Dangla P.** (2012) "Pore structure characterization of cement pastes blended with high-volume fly-ash". *Cement and Concrete Research*, Vol. 42, n° 1, p. 194-204.

**Zhao Y., Wittmann FH., Zhang P., Wang PG., Zhao TJ.** (2014) "Penetration of Water and Chloride Dissolved in Water into Concrete". *Restoration of Buildings' and Monuments*, p.117-126.

**Zhang Z., Olek J., Diamond S.** (2002) "Studies on delayed ettringite formation in heat-cured mortars: II. Characteristics of cement that may be susceptible to DEF". *Cement and Concrete Research*, Vol. 32, n° 11, p. 1737-1742.

**Zhou Q., Glasser FP.** (2001) "Thermal stability and decomposition mechanisms of ettringite at <120°C". *Cement and Concrete Research*, Vol. 31, n° 9, p. 1333-1339.

**Zhou Q., Lachowski EE., Glasser FP.** (2004). "Metaettringite, a decomposition product of ettringite". *Cement and Concrete Research*, Vol. 34, n° 4, p. 703-710.



# Thèse de Doctorat

Yasser AMINE

## Etude expérimentale de la Réaction Sulfatique Interne dans les bétons : Mise en évidence des effets d'additions minérales et de l'endommagement mécanique

Experimental study of the Internal sulfate attack in concretes:  
Demonstration of the effects of mineral additives and mechanical damage

### Résumé

Comparativement à d'autres mécanismes de dégradation tels la carbonatation ou la diffusion d'ions chlorures, le gonflement par réaction sulfatique interne (RSI) reste encore un mécanisme très peu étudié. Le champ d'investigation reste donc très large et de nombreux verrous scientifiques restent encore ouverts notamment dans les bétons formulés avec additions minérales telles que les cendres volantes, le métakaolin et la pouzzolane.

L'objectif de ce travail de thèse est d'apporter de nouveaux éléments pour la compréhension des effets des additions sur la RSI en mélange binaire et ternaire. Tout d'abord, en mélange binaire, il a été montré que l'ettringite est plus présente dans les mortiers que dans les bétons. Pour les mélanges ternaires, nous avons montré que la présence de filler calcaire permet de se combiner à l'aluminate de calcium ce qui favorise la formation du (hemi/mono) carbonate. Le filler réduit ainsi la formation de monosulfoaluminate, ce qui va stabiliser la formation d'ettringite et ainsi diminuer à plus long terme la DEF (Delayed ettringite formation). Quant à l'influence du type d'addition sur la RSI, la présence de sulfate dans l'addition est un facteur déterminant vis-à-vis de cette pathologie notamment dans le cas des Pouzzolanes et Metakaolins contrairement aux Cendres volantes.

Cette étude a permis également de montrer que la quantité d'ettringite différée a tendance à augmenter avec l'augmentation des sollicitations mécaniques en compression par contre la période de déclenchement de RSI reste peu sensible à l'endommagement mécanique.

### Mots clés

Formation d'Ettringite différée (DEF), Addition minérale, Ternaire, Béton, Mortier, Expansion, Endommagement mécanique.

### Abstract

Compared to other degradation mechanisms such as carbonation or chloride ion diffusion, swelling by internal sulfate attack (ISA) is still a little-studied mechanism. The field of investigation and remains very large and many scientific obstacles are waiting answers especially in concretes with mineral admixtures such as fly ash, metakaolin and natural pozzolan.

The objective of this thesis is to bring new elements to understand the effects of the mineral admixtures on the ISA in binary and ternary mixtures. First, in binary mixtures it was shown that ettringite is more present in mortars than in concrete. For the ternary mixtures, we have shown that the presence of limestone filler makes it possible for it to be combined with the calcium aluminates which favors the formation of (hemi / mono) carbonates. The filler reduces monosulfoaluminate formation, which will stabilize the ettringite and thus reduce longer-term delayed ettringite formation (DEF). As for the influence of the type of addition to the ISR, the presence of sulfate in addition is a dominant factor in this pathology particularly in the case of natural pozzolan and metakaolin contrary to the fly ash.

This study also showed that the amount of deferred ettringite tends to increase with increasing compressive mechanical stress while the ISA trigger period remains insensitive to mechanical damage.

### Key Words

Delayed Ettringite Formation (DEF), Mineral admixture, Ternary, Concrete, Mortar, Expansion, Mechanical damage.