

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Université Mentouri Constantine
Faculté des Sciences de l'Ingénieur
Département de Génie Civil



N° d'ordre :
N° de série :

Thèse

Présentée pour l'obtention du diplôme de magistère
Filière : Génie Civil
Option : Le Béton Structurel, Armé et Précontraint

Thème

DURABILITÉ DES BÉTONS

Influence des paramètres de composition et de traitement

Présenté par : M^{elle} BOUKERROUCHE Nedjoua

Soutenue le 2009 Devant le jury composé de :

Président : Dr. CHABIL H. Professeur Université Mentouri, Constantine

Rapporteur : Dr. HOUARI H. Professeur Université Mentouri, Constantine

Examineurs : Dr. SAMAI M.L. Professeur Université Mentouri, Constantine

Dr. DEMAGH K. M.C. Université El hadj lakhder, Batna

Résumé

La durabilité du béton est très souvent liée à sa capacité d'empêchement des agents agressifs de pénétrer à travers sa porosité. Certains environnements sont agressifs pour le béton, ils peuvent occasionner des attaques acides importantes. Des gonflements et l'éclatement du béton,... c'est notamment le cas des zones soumises au gel, des environnements marins, industriels et agricoles.

Pour améliorer l'état de connaissance sur ce sujet, un programme expérimental a été établi dans le but d'obtenir des informations sur la lixiviation accélérée des mortiers sous solution de nitrate d'ammonium.

L'importance de cette recherche est conçue uniquement à l'étude de la lixiviation, ses effets sur les caractéristiques physiques et mécaniques des mortiers, ainsi que les paramètres influençant sa cinétique et l'amplitude de ce type de dégradation.

Cette étude a mis en évidence, l'effet du rapport E/C, la nature minéralogique du ciment et du mode de traitement. Les résultats expérimentaux ont montré une réduction des mortiers dégradés, avec une nette augmentation de la porosité du matériau.

Enfin certains des résultats obtenus sont utilisés dans le but de proposer une optimisation des formulations des mélanges en fonction de critères de choix justifiés.

Mots clés :

Durabilité – milieux agressifs – nitrate d'ammonium – porosité – masse volumique – profondeur dégradée – performances mécaniques – mortier.

Abstract:

The durability of the concrete is very often dependent its capacity of prevention of the aggressive agents to penetrate through its porosity. Certain environments are aggressive for the concrete; they can produce significant acid attacks. Swellings and the bursting of the concrete... it is in particular the case of the zones subjected to freezing, of the marine environments, industrial and agricultural.

To improve the state of knowledge on this subject, an experimental program was established with an aim of obtaining information on the accelerated lixiviation of the mortars under ammonium nitrate solution.

The importance of this research is conceived only being studied of lixiviation, its effects on the physical and mechanical characteristics of the mortars, as well as the parameters influencing its kinetics and the amplitude of this type of degradation.

This study has evidenced the effect of ratio E/C, the mineralogical nature of cement and the mode of treatment. The experimental results have shown a reduction of the damaged mortars, with a clear increase in the porosity of material.

Finally some of the obtained results were used in order to suggest an optimization of the mixtures formulations according to justified selection criteria.

Key words:

Durability – aggressive environment – ammonium nitrate – porosity – degraded depth – mechanical performance – mortar.

الملخص :

ديومة الخرسانة تتعلق بصفة عامة بقدرتها على منع العوامل العدوانية بالدخول عبر مساميتها. بعض الأوساط تعتبر ضارة بالنسبة للخرسانة، حيث أنها تتسبب في اعتداءات حمضية هامة، انتفاخ و تشقق الخرسانة... و هو حال المناطق الخاضعة للجليد، والبيئات البحرية والبيئات الصناعية والزراعية).

لتحسين المعرفة حول هذا الموضوع ، تجريبية وأنشئ برنامج للحصول على معلومات عن تسارع تحلل تحت تأثير محلول نترات الامونيوم .

أهمية هذا البحث تتبلور خصوصا حول دراسة تحلل الهيدراتات، وآثارها على الخصائص الفيزيائية والميكانيكية، و العوامل التي تؤثر على حركية ، وحجم هذا التدهور.

هذه الدراسة تلقي الضوء على تأثير النسبة E/C، والطبيعة المعدنية للاسمنت وطريقة المعالجة.

النتائج التجريبية اظهرت انخفاض في الكتلة الحجمية للمونة التدهورة ، مع زيادة ملحوظة في مسامية المادة.

وأخيرا بعض النتائج التي تم الحصول عليها وتستخدم في اقتراح تحسين الذي صيغ وفقا الأمزجة معايير الاختيار ما يبرره.

الكلمات : المفاتيح

ديومة - الأوساط العدوانية -- نترات الامونيوم -- المسامية -- الكثافة - العمق المجرد - أداء الميكانيكي - المونة.

Remerciements

J'ai l'honneur d'être dirigé par professeur HOUARI H. dans cette recherche. J'ai bénéficié, grâce à lui, d'un professeur vrai, non seulement sur le plan scientifique, mais aussi sur le plan humain. Je tiens à lui témoigner toute ma gratitude pour l'aide et le temps précieux qu'il m'a apportés.

J'adresse tout d'abord mes remerciements les plus respectueux à professeur CHABIL H. qui ma fait l'honneur de présider mon jury de soutenance.

Je remercie également Professeur SAMAI M.l. d'avoir accepté de faire partie du jury de ma soutenance. Leurs idées me seront sans nul doute très utiles pour la suite de cette recherche. et monsieur DEMMAGH K.

À ces remerciements, je souhaite associer monsieur TEKKOUK A. et monsieur BOULMERKA B. pour tous ses conseils et ses fortes volontés quant aux discussions scientifiques.

Mes plus vifs remerciements sont également adressés à monsieur BENSEBTI S. pour leur aide. Je tiens à exprimer tout au fond de mon cœur mes reconnaissances à ma famille qui m'offre toujours un appui sûr par son soutien et son encouragement. C'est grâce à son amour éternel que je peux franchir les obstacles les plus difficiles. Mes plus vifs remerciements vont également à toutes mes amies

J'exprime ensuite toute ma sympathie à tous mes collègues de post- graduation, pour leur soutien, leurs conseils et leur aide.

Un grand merci à tous qui m'aime car je suis moi, et qui sont toujours disponibles pour partager avec moi les moments difficiles et heureux. Et pour finir, je veux remercier celui que j'ai longtemps cherché et qui m'a finalement trouvé, mon futur mari.

Table des matières

Liste des figures	I
Liste des tableaux.....	III
Liste des notations.....	IV
Introduction générale.....	1

Partie 1 : Etude bibliographique

Chapitre 1 : Notion de durabilité

1. Notion de durabilité.....	4
1.1. Introduction.....	4
1.2. Considérations microstructurales	4
1.2.1 Rappel sur le ciment hydraté	4
1.2.2. État de l'eau dans la pâte de ciment hydraté	5
1.2.2.1 L'eau combinée chimiquement.....	6
1.2.2.2 L'eau zéolitique (interlayer)	6
1.2.2.3 L'eau adsorbée	6
1.2.2.4 L'eau des capillaires :.....	6
a) Eau libre	6
b) Non libre	6
1.2.3 Interface pâte - granulat :	6
1.2.4 Caractéristique d'un milieu poreux :	7
1.2.4.1. Paramètre d'état :	7
1.2.4.2 Morphologie de la porosité :	7
a) Définition :	7
b) Distribution des tailles de pores dans le béton :	9
b.1) pores relatifs aux capillaires :	9
b.2) pores relatifs aux hydrates :	9
b.3) autres :	9
1.2.4.3 Tortuosité et connectivité	10
1.2.4.4 Degré de saturation	11
1.3. Mécanismes de dégradation chimiques :	12
1.3.1. Carbonatation du béton :	12
1.3.1.1 Définition :	12
1.3.1.2 Vitesse de carbonatation :	12
1.3.1.3 Conséquence de la carbonatation :	13
1.3.1.4. Facteurs influençant la carbonatation :	14
1.3.2. Réaction alcali-granulat	15
1.3.2.1 Définitions :	15
1.3.2.2 Mécanismes d'attaque :	16
1.3.2.3 Conséquence de la RAS :	17
1.3.2.4 Facteurs influençant la RAS :	17
1.3.3. Attaques du béton par les sulfates :	18
1.3.3.1. Définition :	18
a) l'ettringite de formation primaire	19
b) L'ettringite de formation secondaire	19
c) L'ettringite de formation différée	20
1.3.3.2 Mécanisme d'attaque :	20
1.3.3.3. Conséquences du gonflement liée à l'ettringite:.....	21
1.3.3.4. Facteurs influençant l'ettringite :	22

1.3.4. Lixiviation	22
1.4. Essais effectués pour caractériser la durabilité :	22
1.4.1. Essais de perméabilité :	22
1.4.1.1. Coefficient de perméabilité :	22
1.4.1.2. Perméabilité aux gaz :	23
1.4.2. Essai d'absorption d'eau :	25
1.4.2.1. Essai d'absorption de surface :	25
1.4.2.2. Essai d'absorption d'eau par capillarité :	26
1.4.3. Essai de diffusion :	26
1.4.3.1. Essai de diffusion en régime stationnaire	26
1.4.3.2. Essai d'immersion ou diffusion en régime transitoire (Fig. 1.19)	28
1.4.3.3. Essai de migration	29
a) Essai de migration en régime permanent	29
b) Essai de migration en régime transitoire	29
1.4.4. Essai de carbonatation :	30
1.4.5. Essais de résistance aux sulfates :	32
1.5 Conclusion	32

Chapitre 2 : lixiviation des matrices cimentaires

2. Lixiviation des matrices cimentaires	33
2.1. Introduction	33
2.2. Milieux agressifs pour le béton :	34
2.2.1. Milieu industriel :	34
2.2.1.1. Généralité :	34
2.2.1.2. Déchets industriels :	35
a) Définition :	35
b) Classification :	35
c) Stockage en formation géologique profonde :	36
d) Construction des barrières ouvragées en béton :	37
2.2.2. Domaine agricole :	38
2.2.2.1. Généralité :	38
2.2.2.2. Effluents d'élevage :	39
a) généralité	39
b) différents types d'effluent d'élevage :	40
b.1) les effluents provenant des déjections animales	40
b.2) les jus d'ensilages	40
b.3) les effluents des installations des traites	41
2.2.3. Eaux agressives :	41
2.2.3.1. généralités	41
2.2.3.2. L'eau de pluie	41
2.2.3.3. L'eau de mer :	42
2.3. Lixiviation des matrices cimentaires	42
2.3.1. Définition	42
2.3.2. Mécanisme d'attaque :	43
2.3.3. Conséquence de la lixiviation :	44
2.4. Agression par le nitrate d'ammonium :	45
2.4.1. Généralités :	45
2.4.2. Dégradation par le nitrate d'ammonium :	45

2.3.3. Processus de dégradation accélérée :	46
2.3.4 Cinétique de dégradation :	48
2.3.5 Mode opératoire :	49
2.5 Travaux effectués sur le nitrate d'ammonium	49
2.6 Conclusion	52

Partie 2 : Etude expérimentale

Chapitre 3 : matériaux et procédures expérimentales

3. matériaux et procédures expérimentales.....	54
3.1 Introduction :	54
3.2. Identification et caractérisation des matériaux de base :	55
3.2.1 Ciment :	55
3.2.2 Sable :	56
3.2.2.1 Granulométrie	56
3.2.2.2 Equivalent de sable :	58
3.2.3 Eau	58
3.2.4 Adjuvant.....	59
3.3 Procédures expérimentales	59
3.3.1 Formulation :	59
3.3.2 Malaxage	60
3.3.3 Confection des éprouvettes :	60
3.4 Choix des facteurs :	61
3.5 Choix des réponses d'évaluation :	61
3.6 Traitement au nitrate d'ammonium :	61
3.7 Méthodologie expérimentale:	62
3.7.1. Détermination de la masse volumique apparente et de la porosité accessible à l'eau	62
3.7.1.1 Domaine d'application :	62
3.7.1.2 Définition :	62
3.7.1.3 Principe :	63
3.7.1.4 Appareillage :	63
3.7.1.5 Nombre de mesures :	63
3.7.1.6 Mode opératoire :	63
a) Imbibition du corps d'épreuve :	63
b) Détermination de la masse du corps d'épreuve immergé :	63
c) Détermination de la masse du corps d'épreuve imbibé pesé dans l'air :	64
d) Détermination de la masse du corps d'épreuve sec :	64
3.7.1.7 Expression des résultats :	64
3.7.2. Résistance mécanique :	65
3.7.3. Caractérisation de la microstructure :	66
3.7.3.1 Définition :	66
3.7.3.2 Profondeur de dégradation :	66
3.7.3.3 Microscopie électronique à balayage :	67
3.7.3.4 Diffraction des rayons X :	68
3.8 Conclusion :	71

Chapitre 4: résultats et discussions

4. Résultats et discussions	72
4.1 Introduction :.....	72
4.2 Rappel des différents mélanges retenus avec leurs caractéristiques :	72
4.2 Résultats et interprétations	73
4.2.1 Masse volumique :	73
4.2.2 Porosité en fonction du rapport E/C:	74
4.2.3 Profondeur dégradée en fonction du temps :.....	77
4.2.4 Profondeur dégradée en fonction du rapport E/C à 28 jours.....	79
4.2.5 Résistance mécanique en mode immergé	79
4.2.6 Porosité en fonction de Rc28 :.....	81
4.2.7 Porosité en fonction de la profondeur dégradée.....	82
4.2.8 Résistance mécanique en mode semi immergé:	82
4.2.9 Résistance mécanique en mode aspergé :	84
4.2.10 Résistance mécanique en fonction du mode de traitement.	88
4.3 Conclusion :	89
Conclusion générale.....	91

Listes des figures :

Figure 1.1 : Représentation schématique des feuillets de C-S-H.	5
Figure 1.2 : Représentation schématique d'un solide poreux.	9
Figure 1.3 : Illustration des différentes formes de porosité dans la pâte de ciment durcie donnée par [MEH, 86].	10
Figure 1.4 : Modèles idéalisés du mouvement de l'eau et des ions dans les pores du béton. ..	11
Figure 1.5 : Progression de la carbonatation de bétons en fonction du temps d'exposition sous différentes conditions.	13
Figure 1.6 : Coupe théorique d'un mur en béton.	14
Figure 1.7 : Relation entre la profondeur de carbonatation et la résistance à la compression de bétons après 2 ans d'exposition dans l'air à une humidité relative de 65% [BAS, 90]	15
Figure 1.8 : Gel d'alcali-réaction (agrandissement x 500).	16
Figure 1.9 : Pile de pont atteinte par l'alcali-réaction.	17
Figure 1.10 : Ettringite primaire non expansive dans la pâte de ciment, vue au microscope électronique à balayage.	19
Figure 1.11 : Ettringite secondaire non expansive dans un pore (1), vue au microscope électronique à balayage.	20
Figure 1.12 : Ettringite expansive (1 et 2) au contact d'un granulat (3), vue au microscope électronique à balayage.	20
Figure 1.13 : Pile de pont affectée par une réaction de gonflement interne due à la formation d'ettringite différée.	22
Figure 1.14 : Perméamètre CEMBUREAU	24
Figure 1.15 : Une éprouvette et une cellule.	24
Figure 1.16 : Perméabilité en fonction de l'inverse de la pression moyenne d'essai	25
Figure 1.17 : Dispositif expérimental de mesure d'absorption d'eau par capillarité.	26
Figure 1.18 : Appareil de diffusion de Graham [GRA, 50].	27
Figure 1.19 : Cellule d'immersion.	28
Figure 1.20 : Cellule de migration en régime permanent.	29
Figure 1.21 : Cellule de migration en régime transitoire (LMDC standard [TRU, 2000, a]). ..	30
Figure 1.22 : Schéma de l'enceinte de carbonatation accélérée.	31
Figure 1.23 : Schéma illustrant le principe des mesures.	32
Figure 2.1 : Aspect d'une surface en béton ayant été soumise au phénomène de lixiviation. .	45
Figure 2.2 : zone d'une éprouvette de béton soumise à une attaque radiale par une solution agressive.	47
Figure 2.3 : zonation d'une pâte de ciment portland (E/C=0.4) après dégradation à l'eau déionisée à pH7 [ADE, 92].	48
Figure 3.1 : courbe granulométrique du sable	57
Figure 3.2 : machine utilisée dans l'essai de compression.	65
Figure 3.3 : Schéma illustrant le principe des mesures de lessivage (au nitrate d'ammonium.)	67
Figure 3.4 : schéma de diffraction des rayons X par une famille de plans réticulaire.	69
Figure 3.5 : Schéma d'un diffractomètre à compteur.	70

Figure 4.1 : Masse volumique (Kg/m ³) en fonction du rapport E/C pour le CEMI.	73
Figure 4.2 : Masse volumique (Kg/m ³) en fonction du rapport E/C pour le CEMIII.	74
Figure 4.3 : Masse volumique (Kg/m ³) en fonction du rapport E/C pour le CEMV.	74
Figure 4.4 : Porosité (%) en fonction du rapport E/C pour le CEMI.	75
Figure 4.5 : Porosité (%) en fonction du rapport E/C pour le CEMIII.	76
Figure 4.6 : Porosité (%) en fonction du rapport E/C pour le CEMV.	76
Figure 4.7 : Profondeur dégradée (mm) en fonction du temps (jours) pour le CEMI.	77
Figure 4.8 : Profondeur dégradée (mm) en fonction du temps (jours) pour le CEMIII.	78
Figure 4.9 : Profondeur dégradée (mm) en fonction du temps (jours) pour le CEMV.	78
Figure 4.10 : Profondeur dégradée (mm) en fonction du rapport E/C à 28 jours.	79
Figure 4.11 : Résistance mécanique (MPa) en fonction du rapport E/C pour le CEMI.	80
Figure 4.12 : Résistance mécanique (MPa) en fonction du rapport E/C pour le CEMIII.	80
Figure 4.13 : Résistance mécanique (MPa) en fonction du rapport E/C pour le CEMV.	81
Figure 4.14 : Résistance mécanique (MPa) en fonction de la porosité (%).	81
Figure 4.15 : Porosité (%) en fonction de la profondeur dégradée (mm).	82
Figure 4.16 : Résistance mécanique (MPa) en fonction du rapport E/C pour le CEMI.	83
Figure 4.17 : Résistance mécanique (MPa) en fonction du rapport E/C pour le CEMIII.	83
Figure 4.18 : Résistance mécanique (MPa) en fonction du rapport E/C pour le CEMV.	84
Figure 4.19 : Résistance mécanique (MPa) en fonction du rapport E/C pour le CEMI.	85
Figure 4.20 : Résistance mécanique (MPa) en fonction du rapport E/C pour le CEMIII.	85
Figure 4.21 : Résistance mécanique (MPa) en fonction du rapport E/C pour le CEMV.	86
Figure 4.22 : Résistance mécanique (MPa) en fonction du rapport E/C pour l'éprouvette immergée.	86
Figure 4.23 : Résistance mécanique (MPa) en fonction du rapport E/C pour l'éprouvette semi immergée.	87
Figure 4.24 : Résistance mécanique (MPa) en fonction du rapport E/C pour l'éprouvette aspergée.	87
Figure 4.25 : Résistance mécanique (MPa) en fonction du mode de traitement pour le CEMI.	88
Figure 4.26 : Résistance mécanique (MPa) en fonction du mode de traitement pour le CEMIII.	88
Figure 4.27 : Résistance mécanique (MPa) en fonction du mode de traitement pour le CEMV.	89

Liste des tableaux :

Tableau 1 : paramètres d'état pour caractériser un milieu.	7
Tableau 2.1 : solubilité des sels de calcium formés par réaction des sels d'ammonium sur la pâte de ciment durcie.....	46
Tableau 2.2 : Propriétés des matériaux et leurs influences sur la durabilité.	53
Tableau 3.1 : Composition chimique des ciments (%).....	55
Tableau 3.2 : Composition minéralogique (%).....	56
Tableau 3.3 : Résultats de l'analyse granulométrique et le module de finesse du sable.....	57
Tableau 3.4 : Résultat d'équivalent de sable.	58
Tableau 3.5 : Composition chimique de l'eau (mg/l).	58
Tableau 3.6 : Composition de différents mélanges.	60
Tableau 3.7 : Caractéristique de la machine d'essai.	66
Tableau 4.1 : rappels des différents mélanges et leurs caractéristiques à l'état sain.	72
Tableau 4.2 : masse volumique en (Kg/m ³) mesurée à 28 jours.....	73
Tableau 4.3 : Porosité en (%) mesurée à 28 jours.....	75
Tableau 4.4 : Profondeur dégradée en (mm).	77
Tableau 4.5 : Résistance mécanique en (MPa) (éprouvettes témoins et immergées).	79
Tableau 4.6 : Résistance mécanique en (MPa) (éprouvettes témoins et semi immergées)....	82
Tableau 4.7 : Résistance mécanique en (MPa) (éprouvettes témoins et asprgées).	84

Liste des notations :

A :	section droite de l'éprouvette en m^2
b :	Nombre de branches (ou d'orifices d'une cavité)
C :	Concentration de l'espèce diffusante (mol/m ³)
C_1 :	La connectivité
D :	Coefficient de diffusion (m ² /s).
D_1 :	profondeur de carbonatation
$\frac{dq}{dt}$:	débit de l'écoulement en $\frac{m^3}{s}$
e :	indice des vides
g :	accélération gravitationnelle.
J :	Flux (mol/ m ² .s).
k' :	perméabilité intrinsèque du matériau m ²
k :	coefficient de perméabilité du béton m/s
L :	épaisseur d'échantillon (m),
L_1 :	Longueur moyenne du parcours
L_e :	Longueur de l'échantillon
m_g :	masse de la phase gazeuse
n :	Nombre de nœuds (ou de cavité)
n_1 :	porosité volumique totale
p_0 :	pression atmosphérique (pa)
P_1 :	pression appliquée à l'amont (pa)
Q :	Débit volumique mesuré à la pression atmosphérique (m ³ /s)
t :	temps d'exposition en année
v_g :	volume de la phase gazeuse
v_l :	volume de la phase liquide
v_p :	volume poreux
v_s :	volume de solide
v_t :	volume total
v_v :	volume des vides
$CaCO_3$:	carbonate de calcium

$\text{Ca}(\text{OH})_2$:	La chaux hydratée (la portlandite)
C_3A :	aluminat tricalcique
C_4AF :	alumino- ferrite tétracalcique
CEM I :	Un ciment portland artificiel (CPA).
CEM III :	Un ciment de haut fourneau (CHF).
CEM V :	Un ciment au laitier et aux cendres (CLC).
C_2S :	silicate bicalcique
C_3S :	silicate bicalcique
CSH :	Les silicates de calcium hydratés
NH_4Cl :	Chlorures d'ammonium
NH_4NO_3 :	Nitrates d'ammonium
$(\text{NH}_4)\text{SO}_4$:	sulfates d'ammonium
RAG :	réaction alcali- granulats
RAS :	réaction alcali- silice
η :	viscosité dynamique du fluide en N s/m^2 ,
μ :	viscosité de l'oxygène ($2,02 \cdot 10^5$ pa.s, à 20°C).
ρ :	densité du fluide en kg/m^3 ,
τ :	tortuosité
Δh :	charge hydraulique appliquée sur l'éprouvette mesurée en m

Introduction générale

Introduction générale :

Aujourd'hui, la durabilité des structures en béton, est un des facteurs importants dans le domaine du génie civil et du génie industriel. Elle est influencée non seulement par les chargements mécaniques mais aussi par l'environnement. Ces influences deviennent plus importantes quand on doit garantir une durée de service pendant une grande période. Par exemple, les ponts, les tunnels, les réseaux d'assainissement ou le patrimoine bâti doivent avoir une longue durée dans le temps. Dans le cas des milieux agressifs les ouvrages en béton accueillant ces produits doivent avoir une durée de vie très longue dépendant du niveau d'agressivité de ces produits.

La longue période d'exposition impose une durabilité des ouvrages sur des périodes très longues. Ces échelles de temps rendent nécessaire une connaissance des mécanismes physico-chimiques qui sont à l'origine de la dégradation des propriétés chimiques hydrodynamiques et mécaniques du béton.

Les altérations du béton sont variées. Elles atteignent soit la matrice cimentaire soit les armatures, par fois les deux. Leurs origines sont très nombreuses : chaque étape depuis la formulation, jusqu'à la mise en œuvre, mais aussi l'agressivité de l'environnement peuvent être source de dégradation.

La liste des sources possibles de dégradation liées à la formulation ou à la mise en œuvre est longue. D'autant plus qu'aujourd'hui, des adjuvants, agents de viscosité, fibres, additions et ajouts sont mélangés au béton. Cependant, un béton correctement formulé et mise en œuvre peut s'altérer après quelques années ou quelques dizaines d'années. Dans ce cas les altérations sont soit liées à des problèmes de structure, soit à un vieillissement du béton ou encore à une agression de l'environnement.

Dans ce contexte, il faut étudier les mécanismes de dégradation mis en jeu dans les systèmes ambiances chimiques sévères afin de relier la durabilité du matériau aux paramètres de composition imposés.

L'objectif de la recherche porte, donc, sur le comportement à long terme des bétons dans le contexte des milieux agressifs avec les points principaux suivants :

- Etude du processus de dégradation des matrices cimentaires.
- Etude du comportement des mortiers soumis au milieu agressif
- Caractérisation des changements de propriétés des matrices cimentaires.

Ce travail est réalisé dans le cadre d'un mémoire de magistère au sein du laboratoire Matériaux et Durabilité des Constructions, du département de génie civil, Université Mentouri Constantine. Il est décomposé en deux parties.

La première partie (chapitre 1 et 2) présente une revue bibliographique concernant la durabilité des bétons.

Le premier chapitre est consacré à une synthèse bibliographique qui permet de comprendre la notion de durabilité des matériaux cimentaires, les mécanismes de dégradation et les facteurs influents, ainsi que les différentes méthodes recommandées pour la mesure des grandeurs associées à la durabilité.

Le deuxième chapitre se concentre sur un état des connaissances des milieux agressifs. Il constitue une mise au point des concepts utilisés tout au long du mémoire. Il tente d'apporter des éclaircissements sur les notions utilisées.

La deuxième partie concerne particulièrement l'étude à l'échelle des mortiers. Son objectif est comprendre l'influence des paramètres de composition susceptibles d'entrer dans la formulation d'une matrice cimentaire soumise à un milieu fortement agressif. Elle est constituée de deux chapitres (chapitre 3 et 4).

Le troisième chapitre détaille les matériaux employés et les compositions des mortiers utilisés pour la réalisation de la base de données expérimentales. La méthodologie s'appuie sur les travaux antérieurs et sur les normes permettant d'évaluer la durabilité des mortiers en ambiances chimiques sévères (traitement sous le nitrate d'ammonium).

Le quatrième chapitre est consacré aux résultats et commentaires des études suivantes :

- La pénétration des agents agressifs dans les échantillons caractérisée par profondeur de dégradation, porosité et masse volumique apparente.
- La modification physico-chimique de la structure interne, caractérisée par l'étude minéralogique du mortier.

- La modification du comportement mécanique donné par la résistance à la compression.

Nous terminerons ce mémoire par une conclusion générale de nos travaux, ainsi que des perspectives qui en découlent sur les améliorations nécessaires à apporter, en proposant des études possibles à réaliser comme suite aux travaux présentés.

Chapitre 1

Notion de durabilité

1. Notion de durabilité

1.1. Introduction

La durée de vie d'un ouvrage en béton est très souvent liée à la capacité du béton à empêcher les agents agressifs de pénétrer dans sa porosité. L'aptitude des bétons à résister à l'intrusion de ces agents est caractérisée par trois grandeurs physiques : la perméabilité, la diffusivité et l'absorption. Ces trois paramètres sont considérés comme des « indicateurs de la durabilité ».

Ces indicateurs de la durabilité correspondent à trois mécanismes bien distincts de transport de matière : la perméabilité décrit un écoulement (d'eau ou de gaz par exemple) qui se produit sous gradient de pression, elle dépend de la taille des espaces poreux dans lesquels s'écoule le fluide ainsi que de leur interconnexion. La diffusivité est relative au déplacement d'une espèce chimique à l'échelle moléculaire sous l'effet d'un gradient de concentration. Elle ne dépend pas de la taille des pores mais de leur interconnexion [BUI, 92]. L'absorption est le résultat de différence de tension de surface dans les capillaires, elle dépend des pores du béton qui sont ouverts sur le milieu ambiant.

Le transport de matière par perméabilité ou diffusivité, caractérise l'aptitude à l'usage de béton. Plus la résistance du béton augmente contre les phénomènes de transport, plus la durabilité augmente. C'est la raison pour la quelle, la compréhension des mécanismes de transport dans un milieu poreux est très importante.

Les transferts dans une pièce de béton durci s'établissent par l'intermédiaire :

- D'un réseau poreux, qui apparaît normalement dans la structuration de la pâte au cours de son hydratation.
- D'un réseau des fissures qui résulte lui-même du fonctionnement normal de certaines structures en béton armé (dalles, poutres) et éventuellement de diverses causes accidentelles [BUI, 92]. Dans ce cas, l'augmentation de la capacité de pénétration de ces agents dans le béton facilite la détérioration de la structure.

Dans ce chapitre on s'intéresse aussi aux mécanismes de dégradations chimiques, ainsi que les différentes méthodes recommandées pour la mesure des grandeurs associées à la durabilité.

1.2. Considérations microstructurales

1.2.1 Rappel sur le ciment hydraté

Le béton, sous sa forme générale, est constitué d'une matrice (pâte de ciment) qui relie les granulats entre eux (sable gravillons et/ou graviers). Cette pâte résulte de l'hydratation du liant utilisé, le ciment portland anhydre étant le plus utilisé. Ce dernier est composé de

clinker, de gypse et d'ajouts éventuels (laitiers, cendres volantes, fillers....). Les constituants principaux du clinker, qui présente à lui seul plus de 90% du ciment portland, sont les suivants :

- ❖ silicate tricalcique (60 à 65%) : C_3S
- ❖ silicate bicalcique (20 à 25%) : C_2S
- ❖ aluminat tricalcique (8 à 12%) : C_3A
- ❖ aluminato-ferrite tétracalcique (8 à 10%) : C_4AF

Le ciment peut avoir aussi (sulfates, alcalis, fillers calcaires, impuretés...)

Lorsqu'on ajoute de l'eau au ciment portland anhydre, une réaction d'hydratation se déclenche entre eux, entraînant la formation et le développement autour des granulats de divers composés hydratés.

Les proportions de chacun des constituants varient avec celles des matières utilisées pour la fabrication du clinker. Les principaux composés obtenus sont :

- ❖ Les silicates de calcium hydratés (50 à 70%) : CSH
- ❖ La chaux hydratée (la portlandite) (25 à 27%) : $Ca(OH)_2$
- ❖ Les aluminates de calcium et sulfo-aluminat de calcium (étringite) (7 à 10%).

1.2.2. État de l'eau dans la pâte de ciment hydraté

Dans la pâte de ciment hydraté, on retrouve de l'eau sous différentes formes. Cette eau interviendra différemment dans les processus liés à la durabilité, en fonction de sa localisation et de son état (Fig. 1.1).

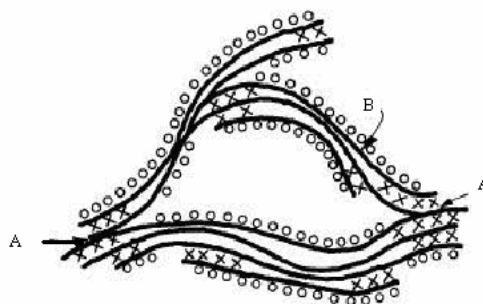


Figure 1.1 : Représentation schématique des feuillets de C-S-H.

[tiré de Mailvaganam N.P. 1991, *Repair and protection of concrete structures*, CRC Press].

A - Interparticle bonds, X - interlayer hydrate water, B - tobermorite sheets, O - physically adsorbed water

1.2.2.1 L'eau combinée chimiquement (densité ~ 1,2)

Cette eau fait partie intégrante des C-S-H. Elle représente environ 23% du poids de ciment qui a réagi. Elle est très stable et on ne peut l'évaporer qu'en décomposant le C-S-H à haute température.

1.2.2.2 L'eau zéolitique (interlayer) (densité ~ 1,0)

Cette eau n'est pas chimiquement combinée dans la structure des C-S-H mais elle est retenue entre les feuillets de C-S-H par des liens hydrogène. Pour l'évaporer il faut que le taux d'humidité s'abaisse au-dessous de 30%, ce qui provoque un très fort retrait de la pâte.

1.2.2.3 L'eau adsorbée (densité ~ 1,0)

Cette eau est physiquement liée sur la surface des solides (surtout sur les parois des capillaires ou des pores de gel). On croit qu'une couche d'environ 6 molécules d'eau (15 Å) peut être retenue par des liens hydrogène. Une grande partie de l'eau adsorbée peut être retirée si le taux d'humidité est inférieur à 50%. Cette perte d'eau est en grande partie responsable du retrait de la pâte ou du béton.

1.2.2.4 L'eau des capillaires :

Il s'agit du surplus d'eau qui n'a pas pu réagir avec le ciment. Selon la taille des capillaires, cette eau peut être plus ou moins libre en raison de l'importance des forces de surface.

a) Eau libre

L'eau libre est contenue dans les plus gros capillaires ($> 0,05 \mu\text{m}$). Son départ ne cause pas de changement de volume important (retrait).

b) Non libre

Cette eau est contenue dans les plus petits capillaires ($0,05 \mu\text{m}$ à $0,005 \mu\text{m}$). Elle y est retenue par des tensions capillaires. Il faut abaisser le taux d'humidité en dessous de 90% pour qu'elle commence à s'évaporer. Elle a beaucoup d'influence sur le retrait de la pâte.

1.2.3 Interface pâte - granulat :

La zone d'interface est aussi appelée (auréole de transition) ou (zone de transition interfaciale) représente un volume allant jusqu'au tiers, voire la moitié, du volume total de la pâte de ciment durci et cette région est connue pour avoir une microstructure différente de celle que l'on trouve au cœur de la pâte de ciment.

La zone d'interface pâte-granulat est généralement moins dense et plus poreuse que le reste de la matrice formée par la pâte de ciment hydraté. Elle présente souvent une plus grande densité de microfissures. Cette zone offre donc un chemin préférentiel pour le passage de l'eau, des gaz ou des ions. L'épaisseur de cette zone augmente avec la grosseur du granulat et avec le rapport E/C, mais reste, dans tout les cas inférieur à 50um, cette particularité des matériaux cimentaires est attribuée à un excès local d'eau : un film liquide se forme sur la surface du granulat au moment de gâchage, modifiant la liaison (nature et orientation des hydrates formés) qui s'établit un cours de l'hydratation entre la pâte de ciment et le granulat. Cette liaison dépend de la nature des granulats.

1.2.4. Caractéristique d'un milieu poreux :

1.2.4.1. Paramètre d'état :

Le tableau (1) décrit les paramètres d'état pour caractériser un milieu :

paramètres	Notation	Formulation
Paramètres extensifs		
Volume de la phase i	v_i	v_s, v_l, v_g
Masse de la phase i	m_i	m_s, m_l, m_g
Masse totale ou apparente	m_t	$m_t = m_s + m_l + m_g$
Paramètres intensifs		
Masse volumique de la phase i, à la température T	φ_i	$\varphi_i = m_i / v_i$
Masse volumique sèche apparente du solide	φ_0	$\varphi_0 = m_s / v_t$
Masse volumique apparente à saturation	φ_{sat}	$\varphi_{sat} = (m_s + m_l) / v_t$ avec $m_g = 0, v_g = 0$

Tableau 1 : paramètres d'état pour caractériser un milieu.

1.2.4.2 Morphologie de la porosité :

a) Définition :

Un milieu poreux peut être considéré comme étant la superposition d'une matrice solide et de vides. Ces vides, appelés plus communément (pores), peuvent être ou non connectés entre eux. Lorsque leur répartition dans l'espace forme un réseau complexe et connecté, à travers lequel un transfert de masse est possible depuis l'extérieur du volume poreux considéré, on parle de porosité (ouverte). Ces pores sont en principe, tous qui sont en communication avec l'atmosphère, soit directement, soit de proche en proche. Par contre, les pores qui sont isolés

ou les autres réseaux présents ne communiquant pas avec l'extérieur, constituent ce que l'on nomme (fermée).

Le remplissage par les hydrates des espaces situés entre les grains de ciment anhydre initiaux entraîne l'apparition de vides dont la forme finale est très complexe et tortueuse. De plus, pour des raisons de maniabilité et de facilité de mise en place lors de la fabrication des bétons courants, une quantité d'eau nettement supérieure (environ le double) à celle nécessaire pour assurer la réaction d'hydratation du ciment (20 à 25% du poids de ciment) est introduite. L'ensemble de cette eau entraîne une porosité d'autant plus importante qu'elle est en excès.

Schématiquement, le béton durci peut être considéré comme un matériau triphasique à quatre constituants :

- le squelette pour la phase solide (indice s), de masse m_s et de volume v_s ,
- l'eau pour la phase liquide (indice l), de masse m_l et de volume v_l ,
- l'air sec (indice as),
- la vapeur d'eau (indice vp),

L'air sec et la vapeur d'eau constituent la troisième phase (gazeuse) de masse m_g et de volume v_g .

le volume poreux v_p sera donc égale à : $v_p = v_l + v_g$

la porosité volumique totale (qui tient compte de la totalité des vides à l'intérieure du milieu poreux) est alors définie par :

$$n_t = v_p / v_t$$

l'indice des vides est définit comme le rapport du volume des vides (v_v) sur le volume de solide (v_s)

$$e = v_v / v_s$$

On constate trois groupes de pores (Fig. 1.2) :

- Les pores interconnectés qui forment un espace continu dans le milieu poreux et participent au transport de matière à travers le matériau.
- Les pores aveugles ou bras morts qui sont connectés uniquement par une voie. Ils peuvent donc être accessibles à un fluide extérieur mais ne participent pas au transport de matière à travers le matériau
- Les pores isolés qui ne communiquent pas avec le milieu extérieur.

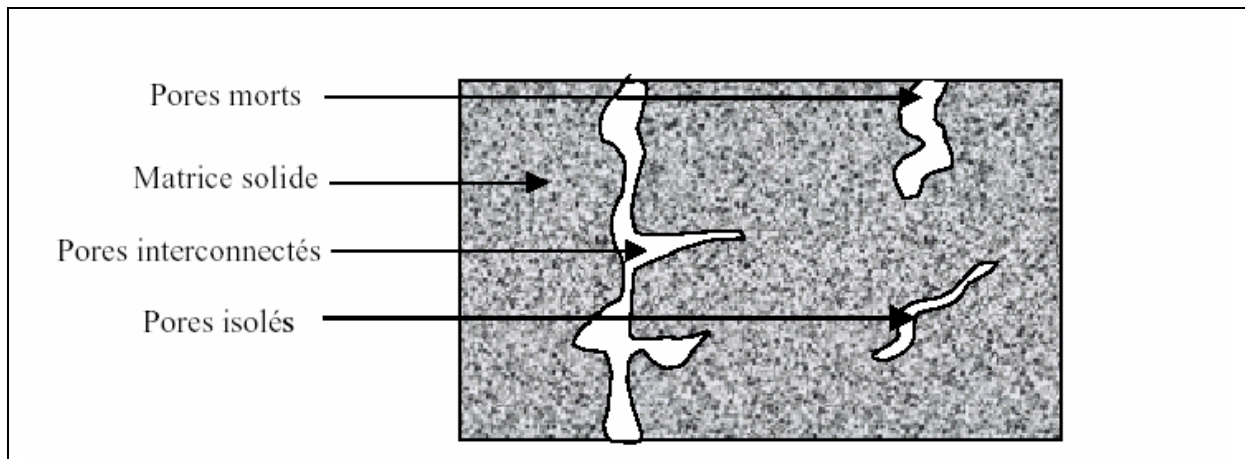


Figure 1.2 : Représentation schématique d'un solide poreux.

b) Distribution des tailles de pores dans le béton :

b.1) pores relatifs aux capillaires :

Les pores capillaires sont les vestiges des espaces intergranulaires de la pâte fraîche. Ils peuvent être ou non remplis d'eau et leur volume décroît au cours de l'hydratation pour un rapport eau/ciment donné. Leur volume et leur dimension, à un âge donné, diminuent avec le rapport E/C.

La représentation schématique, permet de visualiser le type de répartition porométrique susceptible d'exister au sein d'une pâte de ciment durcie.

b.2) pores relatifs aux hydrates :

Cette porosité concerne une échelle encore plus petite, celle du gel C-S-H. Les représentations qui en sont faites distinguent, en général, deux types de pores :

- les pores inter-lamellaires (ou inter-cristallites) qui sont situés entre les particules de gel,
- les pores inter-feuillets (ou intra-cristallites) qui sont situés à l'intérieur même des particules gel, il s'agit d'espaces extrêmement petits (quelques angströms).

b.3) autres :

Pour la description de la totalité de l'espace poral du béton, il convient d'ajouter les vides dus aux inclusions d'air (provenant de l'air occlus pendant le malaxage ou de l'air entraînée par un adjuvant). Cette classe de porosité est généralement considérée comme étant une porosité fermée n'ayant que peu d'importance au regard des transferts hydriques. Il sera fait abstraction, des fissures ($> 100 \mu\text{m}$) qui relèvent d'un champ d'investigation relatif le plus souvent à des chargements mécaniques et /ou thermiques.

La figure (1.3) illustre les différentes formes des pores.

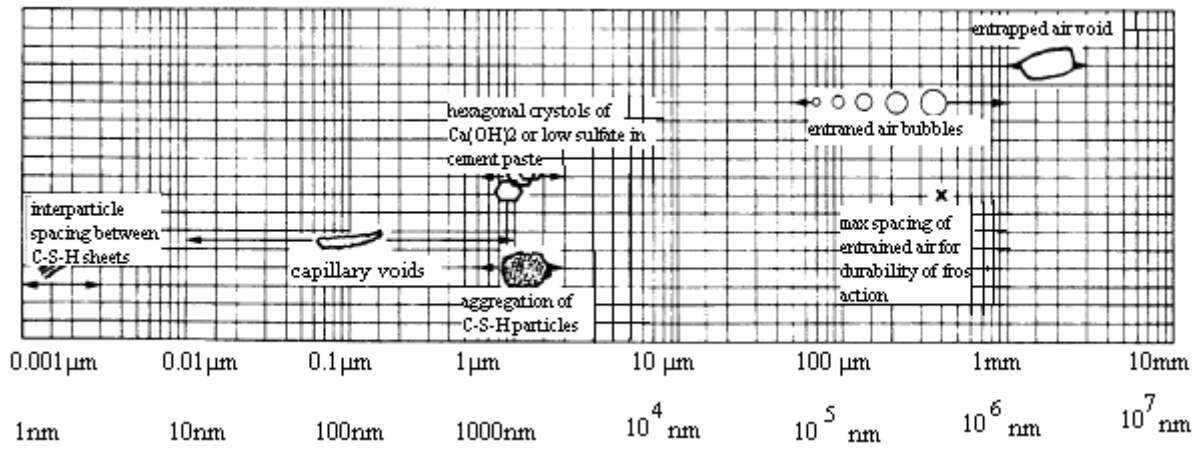


Figure 1.3 : Illustration des différentes formes de porosité dans la pâte de ciment durcie donnée par [MEH, 86].

1.2.4.3. Tortuosité et connectivité :

- La tortuosité τ , est définie par le rapport entre la distance parcourue par le fluide (L_e) et la distance effective du déplacement (L_1). Selon d'autres auteurs, elle est définie par le carré de ce rapport. Cette dernière définition est celle proposée par [QUE, 91].

$$\tau = \left(\frac{L_e}{L_1} \right)^2 \dots\dots\dots \text{équation 1.1}$$

Avec :

L_1 = Longueur moyenne du parcours

L_e = Longueur de l'échantillon

Un matériau poreux constitué d'un réseau de pores fortement tortueux et discontinu est généralement très imperméable aux agents agressifs.

- La connectivité C_1 est un paramètre topologique qui définit le degré avec lequel une structure poreuse est connectée. Elle est définie grâce à la relation suivante :

$$C_1 = b - n + 1 \dots\dots\dots \text{équation 1.2}$$

Avec :

b : Nombre de branches (ou d'orifices d'une cavité).

n : Nombre de nœuds (ou de cavité).

Le degré d'interconnexions des pores dépend du rapport E/C et du degré d'avancement de l'hydratation.

À mesure que progresse la réaction entre l'eau et le ciment, des hydrates se forment à la surface des grains de ciment ou précipitent dans les espaces intergranulaires. Après un certain temps, tous les espaces entre les grains seront segmentés par une paroi d'hydrates (la porosité capillaire devient discontinue), ce qui produit une chute brutale de la perméabilité.

1.2.4.4. Degré de saturation :

- Le degré de saturation du réseau de pores capillaire exerce une grande influence sur les perméabilités du béton (Fig. 1.4).
- Un réseau de pores capillaires faiblement saturé (stades a, b et c) facilite le passage des gaz par diffusion en phase gazeuse. (diffusion de vapeur, O_2 ou CO_2). L'écoulement de la phase liquide et la diffusion ionique sont très lents.
- Plus le degré de saturation du réseau de pores s'accroît, plus le passage des gaz est difficile car, en certains endroits, la diffusion doit se faire à travers la phase liquide. Un réseau de pores fortement saturé (stade e) devient pratiquement imperméable aux gaz.
- Dans les réseaux de pores fortement saturés (stades e, f et g) l'écoulement de la phase liquide (eau) devient beaucoup plus facile et la diffusion des ions en solution est beaucoup plus rapide en raison de la grande disponibilité de la phase liquide.

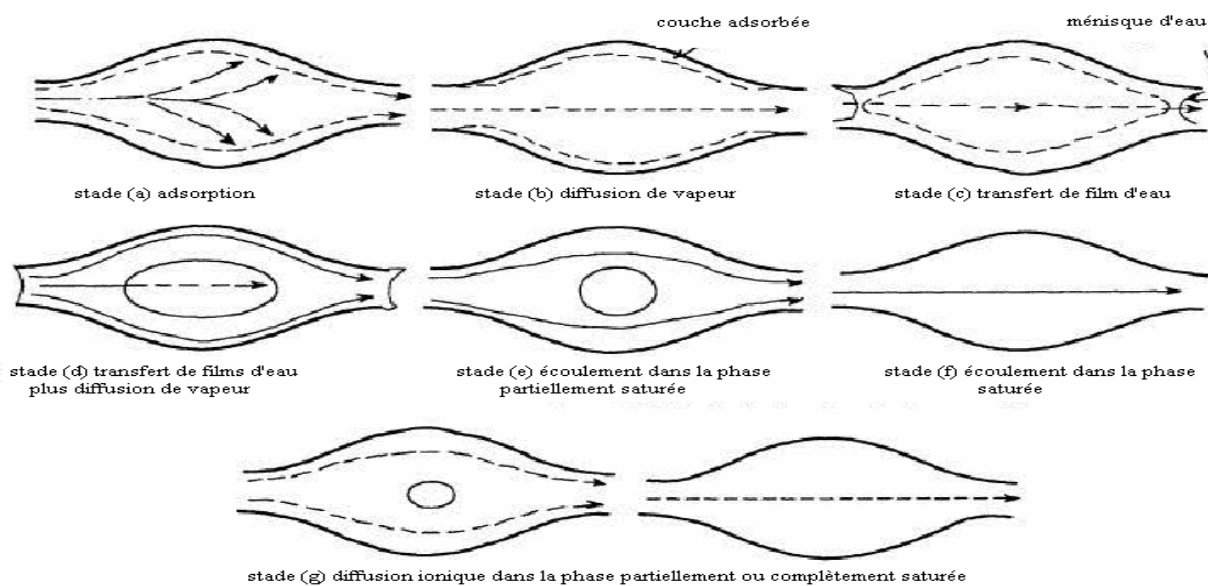


Fig. 1.4 : Modèles idéalisés du mouvement de l'eau et des ions dans les pores du béton.

[tiré de Report of a Concrete Society Working Party, 1988, Permeability testing of site concrete: a review of methods and experience, Concrete society technical report no 31, London, 131 p.]

1.3. Mécanismes de dégradation chimiques :

1.3.1. Carbonatation du béton :

1.3.1.1 Définition :

L'air constitue le milieu ambiant est toujours supposé inerte, c'est-à-dire ne réagit pas avec la pâte de ciment hydraté. Cependant, dans la réalité, l'air contient du dioxyde de carbone CO_2 à un taux moyen de 0.03 % en volume qui, en présence d'humidité réagit avec le ciment hydraté. Ce taux est plus important en milieu urbain qu'en milieu rural. La réaction chimique provoquée par la pénétration du CO_2 transforme les produits d'hydratation, notamment le dioxyde de calcium (portlandite) $\text{Ca}(\text{OH})_2$ et à un degré moindre les CSH, en carbonate de calcium CaCO_3 .

1.3.1.2 Vitesse de carbonatation :

Afin d'évaluer le stade de vieillissement d'un béton en vue de sa réparation, il peut être intéressant de connaître jusqu'où, à un moment donné, c'est-à-dire la limite de protection existant encore par rapport aux emplacements des armatures. Comme beaucoup de paramètres interfèrent sur la vitesse de carbonatation, seule une détermination expérimentale peut donner une information importante.

La vitesse de progression du front de carbonatation diminue avec le temps (Fig. 1.5), parce que le CO_2 doit diffuser à travers la zone de surface du béton déjà carbonatée. Cette vitesse dépend des caractéristiques du matériau (porosité, nature du ciment, etc.). L'humidité relative du milieu environnant, qui détermine la teneur en eau du béton conformément aux isothermes de désorption et d'adsorption de vapeur d'eau qui lui-même varie en fonction de la distance à partir de la surface, est un paramètre également fondamental.

Pour que la carbonatation soit maximale, l'humidité relative doit être :

- suffisamment faible pour que la phase gazeuse connectée permettant la diffusion du gaz carbonique soit présente angströms (en phase liquide, la diffusion est 10^4 fois plus lente),
- suffisamment importante pour que la réaction de carbonatation proprement dite, que ne peut être réalisée qu'en phase aqueuse, puisse avoir lieu.

La carbonatation est donc maximale lorsque l'humidité relative est comprise entre 40 et 70%. Ce domaine correspond en moyenne à quelques couches d'eau adsorbées sur la surface du solide. La carbonatation ne se produit donc pas dans un béton totalement sec et elle s'arrête à un niveau où le béton est complètement saturé en eau.

La profondeur de la carbonatation augmente proportionnellement à la racine carré du temps, ce qui est caractéristique des mécanismes d'absorption plutôt que diffusion, mais la

carbonatation suppose une interaction entre le CO₂ et le réseau poreux. Il est donc possible d'exprimer en millimètre la profondeur de carbonatation, D₁, de la façon suivante :

$$D_1 = K t^{0.5} \dots\dots\dots \text{équation 1.3}$$

Où :

- K : coefficient de carbonatation en mm/an^{0.5}.
- t : temps d'exposition en année.

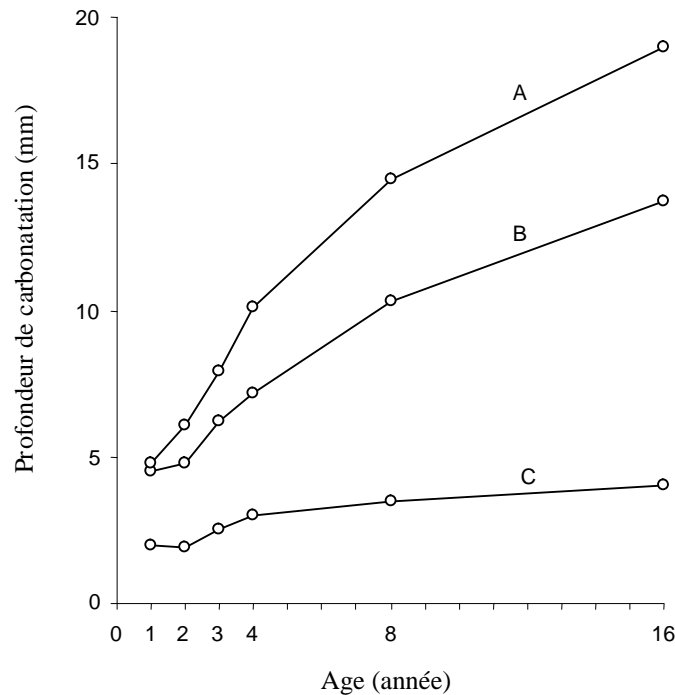


Figure 1.5 : Progression de la carbonatation de bétons en fonction du temps d'exposition sous différentes conditions : (A) °C et 65 H.R. ; (B) à l'extérieur, protégé des intempéries ; (C) surface horizontale à l'extérieur en Allemagne. Les valeurs représentent les moyennes obtenus sur des bétons de rapports eau/ciment de 0.45 ; 0.60 ; 0.80 mûris dans l'eau pendant 7 jours [WIR, 84].

1.3.1.3 Conséquence de la carbonatation :

En ce qui concerne la durabilité, le seul inconvénient de la carbonatation est la chute du pH de la solution interstitielle dans la pâte durcie de ciment portland qui passe d'une valeur de l'ordre de 12,6 à 13,5 à une valeur d'environ 9 (Fig.1.6). Lorsque tout le Ca(OH)₂ s'est carbonaté, la valeur du pH descend à 8,3. La conséquence de cette baisse de pH peut être décrit comme suit :

La couche d'oxyde passif protège l'acier à l'égard de toute réaction avec l'oxygène et l'eau c'est-à-dire à l'égard de la formation de rouille ou de la corrosion. Cet état de l'acier est connu sous le nom de passivation. Le maintien de cette passivation nécessite un pH élevé de la

solution interstitielle en contact avec la couche passivée. Donc si le front de carbonatation atteint la surface des armatures, la corrosion de ces dernières peut se produire. A condition que l'oxygène et l'humidité nécessaires soient présents. Pour cette raison, il est important de connaître la profondeur et le front de carbonatation, surtout parce que ce dernier n'avance pas de façon uniforme en raison de l'hétérogénéité du béton.

La carbonatation d'une pâte de ciment durci contenant des chlorures liés a le même effet que la libération des chlorures liés et augmente le risque de corrosion.

Par contre, physiquement, la carbonatation augmente l'imperméabilité en réduisant la porosité grâce au colmatage de certains pores par le carbonate CaCO_3 qui occupe un volume plus important que le Ca(OH)_2 qu'il remplace. De plus l'eau libérée par le Ca(OH)_2 lors de la carbonatation peut contribuer à l'hydratation du ciment anhydre. Ces changements conduisent à une augmentation de la dureté et de la résistance de surface [LEB, 56] et une résistance accrue aux formes d'attaque dépendantes de la perméabilité.

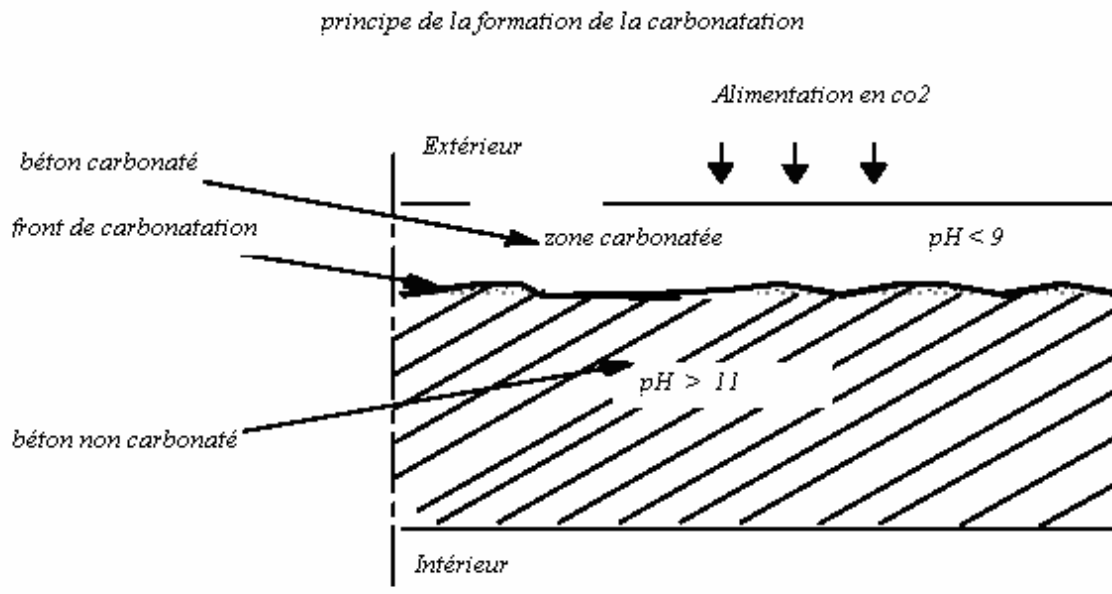


Figure 1.6 : Coupe théorique d'un mur en béton.

1.3.1.4. Facteurs influençant la carbonatation :

Les principaux paramètres qui déterminent l'avancement du front de carbonatation sont :

- au niveau des matériaux : la quantité de minéraux susceptibles de réagir avec le CO_2 , la diffusivité de la pâte de ciment durcie, qui est fonction du réseau poreux de la pâte de ciment durcie pendant la période où la diffusion du CO_2 se poursuit. Il en résulte que le type de ciment, le rapport e/c et le degré d'hydratation sont importants.

- au niveau des conditions aux limites : la concentration du CO_2 dans l'atmosphère, les conditions de mûrissement du béton dans le temps constituent aussi un facteur important qui exerce une grande influence sur les propriétés du béton de surface, là où se produit la diffusion du CO_2 , la température, l'alternance de cycles d'humidification- séchage.

La figure 1.7 montre la profondeur de carbonatation de béton dont les résistances à la compression à 28 jours (mesurées sur des cubes normalisés) sont comprise entre 30 et 60 MPa : (a) mûris dans l'eau pendant 28 jours, (b) mûris dans l'air à 65% d'humidité relative. L'effet néfaste de l'absence de mûrissement humide, qui donne une porosité élevée, est marqué. D'autres chercheurs ont observé que, en prolongeant la période de mûrissement humide de 1 à 3 jours, on diminue la profondeur de carbonatation d'environ 40%.

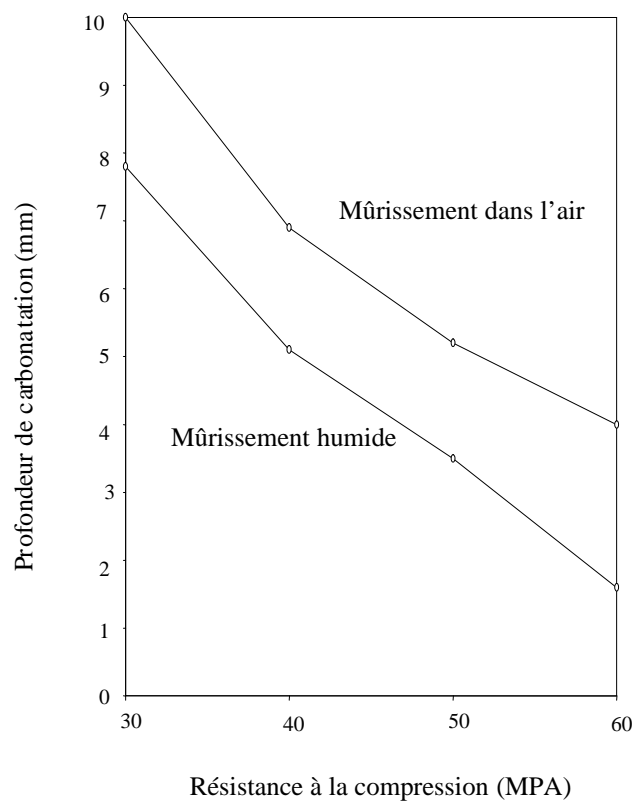


Figure 1.7 : Relation entre la profondeur de carbonatation et la résistance à la compression de bétons après 2 ans d'exposition dans l'air à une humidité relative de 65% [BAS, 84]

1.3.2. Réaction alcali-granulat

1.3.2.1 Définitions :

On distingue trois types de réactions alcali-granulats (RAG):

- les réactions alcali-silice
- les réactions alcali-silicate
- les réactions alcali-carbonate.

Les réactions alcali-silice et les réactions alcali-silicate sont assez semblables; elles diffèrent principalement par leurs vitesses: les réactions alcali-silice sont plus rapides. Les trois types de réactions ont en commun la réaction de la solution interstitielle (phase liquide) d'un béton avec certains granulats (phase solide), laquelle engendre des gonflements qui peuvent entraîner des fissures.

Dans ce qui suit, on entend par réactions alcali-granulats (RAG) aussi bien les réactions alcali-silice que les réactions alcali-silicate.

Les réactions alcali-carbonate, sont rarement observées, ils ont lieu entre quelques calcaires dolomitiques et les alcalis du ciment. Le volume des produits de cette réaction est plus faible que le volume des matériaux d'origine ; les mécanismes de cette réaction sont donc différents de ceux observés dans la réaction alcali- silice. [HOB, 78].

.La RAS est une réaction chimique entre les ions Na^+ , K^+ et OH^- de la solution interstitielle et des phases minérales siliceuses des granulats. Il en résulte la formation d'un gel silico-alcalin(Fig. 1.8) dans les plans de faiblesse ou dans les plans des granulats ou à la surface des granulats. Dans ce dernier cas, une zone altérée se forme en surface et peut détruire l'adhérence entre les granulats et la pâte de ciment.

Ce gel a la propriété d'absorber l'eau de façon presque illimitée. Il se présente sous formes variable : gel massif, isotrope en lumière polarisé, déposé à la surface des granulats, dans les microfissures et dans les pores de la pâte de ciment. Le gel étant confiné par la pâte de ciment environnante, il en résulte des pressions internes, éventuellement, une dilatation, une fissuration et la détérioration de la pâte de ciment hydraté. En ce qui concerne le mécanisme de l'expansion, il existe un certain désaccord :

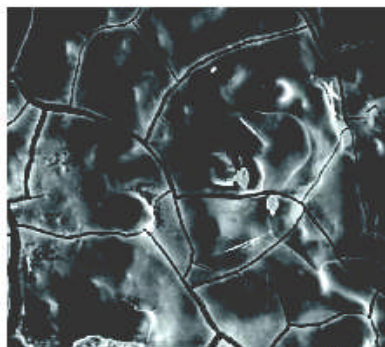


Figure 1.8 : Gel d'alcali-réaction (agrandissement x 500).

1.3.2.2 Mécanismes d'attaque :

Certains chercheurs [GLA, 81] considèrent que l'expansion est due à des pressions hydrauliques générées par un phénomène osmotique, tandis que d'autres chercheurs, par

exemple et [HOB, 78] considère que l'expansion est provoquée par des pressions de gonflement générées par les produits de réaction qui sont toujours dans un état solide [POW, 55]. Pour cette raison, il semble que le gonflement des particules dures des granulats endommage le plus sérieusement le béton. Ultérieurement, une partie du gel plus liquide est dissoute par l'eau et déposée dans les fissures formées par la dilatation des granulats. La dimension des particules siliceuses affecte la vitesse de réaction : les particules fines (20 à 30 μ m) provoquent une dilatation après un ou deux mois, alors que, avec les particules plus grossières, la dilatation peut se produire après plusieurs années [DIA, 74].

1.3.2.3 Conséquence de la RAS :

La réaction entre les alcalis et la silice peut être destructrice et se manifeste sous forme de fissuration. La largeur des fissures peut varier de 0.1mm jusqu'à 10mm dans certains cas extrêmes. Les fissures pénètrent rarement à plus de 25mm, ou tout au plus 50mm. [BAR, 92]. Donc la RAS va nuire à l'aspect et à la fonctionnalité de la structure plutôt qu'à son intégrité ; en particulier, la résistance à la compression du béton dans la direction des contraintes est peu modifiée [WOO, 93]. La fissuration peut néanmoins faciliter la pénétration des substances agressives. Le dessin présenté par la fissuration de surface causée par la RAS est irrégulier, rappelant vaguement une immense toile d'araignée. Toutefois, ce dessin ne se distingue pas de ceux dus à l'attaque des sulfates, aux cycles de gel et de dégel, ou même à un sévère retrait plastique. Afin de s'assurer que la fissuration observée est bien due à la RAS, on peut suivre une procédure recommandée par un groupe de travail de la [British Cement Association, 92].



Figure 1.9 : Pile de pont atteinte par l'alcali-réaction.

1.3.2.4 Facteurs influençant la RAS :

La présence de silice réactive dans le béton ne provoque pas nécessairement une expansion nocive dans le béton, la combinaison de plusieurs facteurs est une condition nécessaire pour que l'expansion se développe et cause des désordres.

Les alcalis de sodium et de potassium proviennent des matières premières utilisées dans la manufacture du ciment ont une influence sur l'expansion, [HOB, 78] a trouvé qu'à une faible teneur en alcalis, l'expansion à 200 jours est faible, cependant quand cette teneur augmente à un certain niveau, variant avec les proportions du mélange, une nette augmentation de l'expansion se produit.

[NAK, 86] et certains chercheurs ont trouvé que l'expansion est largement influencée par les alcalis additionnels que par les alcalis que contient le ciment.

La RAS se produit seulement en présence d'eau. Un taux d'humidité élevé du béton est une condition pour que des RAG se produisent. Il permet la réaction et facilite le transport des alcalins vers les phases réactives. L'humidité relative minimale requise à l'intérieure du béton, est de l'ordre de 85% à 20°C.

Pour des températures plus élevées, la réaction peut se produire à un taux d'humidité plus faible. Généralement, une température plus élevée accélère le développement de la réaction, mais n'augmente pas la dilatation totale. L'effet de la température peut être expliqué par le fait que la solubilité du Ca(OH)_2 diminue avec celle-ci et que la solubilité de la silice augmente. Lors d'essais en laboratoire, une hausse de la température de 10 à 40 °C a rendu les RAG au moins 20 fois plus rapides

De nombreux facteurs exercent de manière très diverse une influence sur les RAG. C'est pourquoi on ne connaît pas de solutions universellement applicables pour les éviter, il n'est généralement pas possible d'estimer les effets néfastes par la seule connaissance de la quantité de matériau réactif. Par exemple, la réactivité d'un granulat dépend de sa distribution granulométrique et de sa porosité ainsi que le type et la taille de ce granulat, qui influencent la surface sur laquelle la réaction pourra se développer. La concentration des alcalis proviennent du ciment à la surface du granulat réactif dépendra de l'étendue de cette surface. A la limite, la dilatation d'un béton fabriqué avec un granulat réactif donné sera proportionnelle à la finesse.

1.3.3. Attaques du béton par les sulfates :

1.3.3.1. Définition :

L'attaque sulfatique connue aussi sous le nom d'ettringite est une réaction naturelle qui se produit à l'intérieur du béton, soit au moment de l'hydratation du ciment, soit de manière différée.

On distingue trois types d'ettringite qui peuvent coexister dans un même béton, elles se différencient par les conditions de leur formation.

a) L'ettringite de formation primaire (Fig. 1.10) correspond à un produit issu de l'hydratation des ciments qui se forme par réaction entre le régulateur de prise (gypse, hémihydrate, anhydrite) et les aluminates de calcium. Ces cristaux, de forme aciculaire, ne provoquent pas de gonflement car ils cristallisent avant le durcissement du béton, dans les espaces libres du matériau.

Ils revêtent même un caractère bénéfique, puisqu'ils contribuent à la cohésion de la pâte de ciment au jeune âge, leur formation étant accompagnée par une diminution de la porosité et par une augmentation concomitante de la résistance mécanique du mélange.

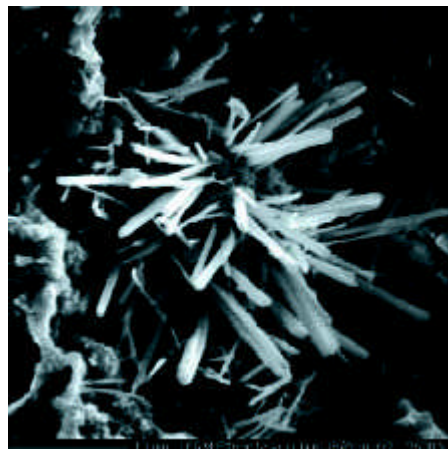


Figure 1.10 : Ettringite primaire non expansive dans la pâte de ciment, vue au microscope électronique à balayage.

b) L'ettringite de formation secondaire (Fig. 1.11) correspond à une ettringite qui cristallise dans le béton durci, à la faveur de circulation d'eau dans les bétons (phénomènes de dissolution/recristallisation) et de sources de sulfates externes (sols, milieu marin...) ou internes (quantités trop importantes de sulfates dans les constituants du béton). 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, elle cristallise sous forme aciculaire dans les espaces libres du béton (pores, fissures, interfaces pâte-granulats) à partir de la solution interstitielle ou à la faveur de percolation d'eau dans le matériau poreux ou fissuré, 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.

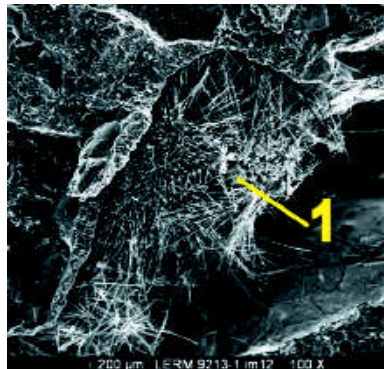


Figure 1.11 : Ettringite secondaire non expansive dans un pore (1), vue au microscope électronique à balayage.

c) **L'ettringite de formation différée** (Fig. 1.12) concerne uniquement des bétons ayant subi, au jeune âge, une augmentation de température supérieure à 65-70 °C, température au-delà de laquelle l'ettringite de formation primaire ne peut se former au cours des réactions d'hydratation du ciment et/ou est décomposée.

De telles conditions de température peuvent se produire au cours de traitements par étuvage ou dans le cas de pièces massives en béton. Par la suite, des cristaux d'ettringite peuvent se former, après retour à température ambiante et en présence d'humidité, dans le béton durci, et sont ainsi susceptibles de provoquer des pressions de gonflement conduisant à des phénomènes d'expansion.

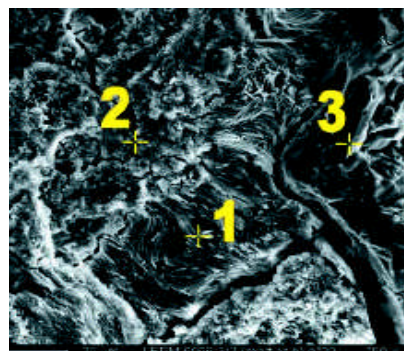


Figure 1.12 : Ettringite expansive (1 et 2) au contact d'un granulat (3), vue au microscope électronique à balayage.

1.3.3.2 Mécanisme d'attaque :

La formation d'ettringite produite par l'attaque du sulfate de calcium survient dans la pâte de ciment durci provoque une expansion destructrice, qui fait encore l'objet de controverses entre deux principales écoles de pensée.

MATHER et plusieurs autres chercheurs pensent que la réaction entre le sulfate de calcium et le C_3A est topochemique, c'est-à-dire qu'il s'agit d'une réaction à l'état solide ne supposant pas une mise en solution suivie d'une reprecipitation qui permettrait le mouvement du produit nouvellement formé loin de son site de formation. Un tel mouvement ne résulterait pas d'une pression. Si le volume du produit de la réaction topochemique occupe un volume supérieur à celui des deux composés originaux, les forces expansives destructrices se développent. Dans la réaction entre le sulfate de calcium et le $Ca(OH)_2$, il n'y a pas d'augmentation du volume global, mais en raison de la différence de solubilité du C_3A et du gypse.

La seconde école, dont MEHTA est le principal chef de file, attribue le développement des forces expansives à la pression de gonflement provoquée par l'adsorption d'eau par l'ettringite colloïdale originelle qui précipite dans la solution en présence de chaux. Donc ils pensent que la formation de l'ettringite en elle-même est la cause de l'expansion. Malgré tout, l'expansion amplifie significativement dans des conditions d'humidité, de sorte qu'il est probable que les deux mécanismes décrits précédemment soient concernés à différentes étapes (neville).

1.3.3.3. Conséquences du gonflement liée à l'ettringite:

Les désordres consécutifs aux pressions de gonflement liées à la formation d'ettringite correspondent à des phénomènes de fissuration multidirectionnelle peu différents de ceux observés dans le cas des phénomènes d'alcali-réaction. Cette fissuration peut diminuer la capacité portante des ouvrages. Les conséquences de l'attaque par les sulfates provoquent aussi une chute de résistance du béton due à une perte de cohésion de la pâte de ciment hydraté et à une désagrégation entre la pâte et les granulats. La dégradation s'effectue progressivement du parement vers le cœur des éléments, jusqu'à ce que le béton devienne friable ou, parfois même se désintègre.

En revanche, dans le cas d'une formation d'ettringite liée à une source interne de sulfates (ettringite différée ou réserve excessive en sulfates dans les constituants du béton), la dégradation affecte la masse des éléments en béton (réaction de gonflement interne), conduisant ainsi à des désordres plus préoccupants et plus sévères. Enfin, les désordres sur ouvrages peuvent, d'une part, apparaître au bout de quelques mois ou de quelques années en fonction du contexte environnant. Et d'autre part, la présence d'une fissuration en parement est susceptible d'accélérer l'apparition d'autres phénomènes pathologiques tels que la corrosion des armatures, par exemple.

La figure 1.13 montre un gonflement interne dû à la formation d'ettringite.



Figure 1.13 : Pile de pont affectée par une réaction de gonflement interne due à la formation d'ettringite différée.

1.3.3.4. Facteurs influençant l'ettringite :

La formation d'ettringite est très dépendante de la teneur en aluminates de calcium et de la quantité de chaux disponible, cette dernière ayant une influence significative sur la solubilité de l'ettringite. En conséquence, la nature du ciment est une condition essentielle à la limitation du risque de formation d'ettringite expansive, donc la limitation de l'attaque sulfatique consiste à utiliser un ciment ayant un faible pourcentage de C_3A , c'est-à-dire un ciment portland résistant aux sulfates, ou réduire la quantité de $Ca(OH)_2$ dans la pâte de ciment hydraté en utilisant un ciment à base de laitier de haut fourneau de pouzzolane. Ces mesures préventives sont utiles, mais il est encore plus important de prévenir la pénétration de sulfates dans le béton : on y parvient en confectionnant un béton aussi dense que possible dont la perméabilité est aussi faible que possible.

1.3.4. Lixiviation

Cette partie sera détaillée dans le chapitre prochain et constituera les objectifs de notre étude : étude du comportement des mortiers soumis au milieu agressif.

1.4. Essais effectués pour caractériser la durabilité :

1.4.1. Essais de perméabilité :

1.4.1.1. Coefficient de perméabilité :

L'écoulement de l'eau dans les pores capillaires obéit à la loi de darcy qui régit les écoulements laminaires en milieu poreux :

$$\frac{dq}{dt} \frac{1}{A} = \frac{k' \rho g \Delta h}{\eta L} \dots\dots\dots \text{équation 1.4}$$

Où

$$\frac{dq}{dt} = \text{débit de l'écoulement en } \frac{m^3}{s},$$

A = section droite de l'éprouvette en m^2 ,

Δh = charge hydraulique appliquée sur l'éprouvette mesurée en m ,

L = épaisseur de l'éprouvette en m ,

η = viscosité dynamique du fluide en $N\ s/m^2$,

ρ = densité du fluide en kg/m^3 ,

g = accélération gravitationnelle.

Le coefficient k' est alors exprimé en mètre carré et représente la perméabilité intrinsèque du matériau, indépendamment du fluide considéré.

Comme le fluide est généralement de l'eau, on peut poser que :

$$k = \frac{k' \rho g}{\eta} \dots\dots\dots \text{équation 1.5}$$

Le coefficient k est alors exprimé en mètre par seconde et représente le coefficient de perméabilité du béton, étant convenu qu'on se réfère à de l'eau à température ambiante. Cette dernière considération rappelle le fait que la viscosité de l'eau est fonction de la température. L'équation de l'écoulement peut alors être écrite de façon suivante :

$$\frac{dq}{dt} \frac{1}{A} = k \frac{\Delta h}{L} \dots\dots\dots \text{équation 1.6}$$

et, lorsqu'un écoulement en régime permanent dq/dt est atteint, le coefficient k est obtenu directement à partir de cette équation.

1.4.1.2 Perméabilité aux gaz :

Le perméamètre CEMBUREAU qui est l'un des appareils à charge constante les plus utilisés pour les mesures de perméabilité. Cet appareil permet de mesurer la perméabilité aux gaz en régime permanent. Il est capable de mesurer des perméabilités entre 10^{-19} à 10^{-14} m^2 . La disposition générale du dispositif expérimental est représentée sur la figure (Fig. 1.14 et 1.15).

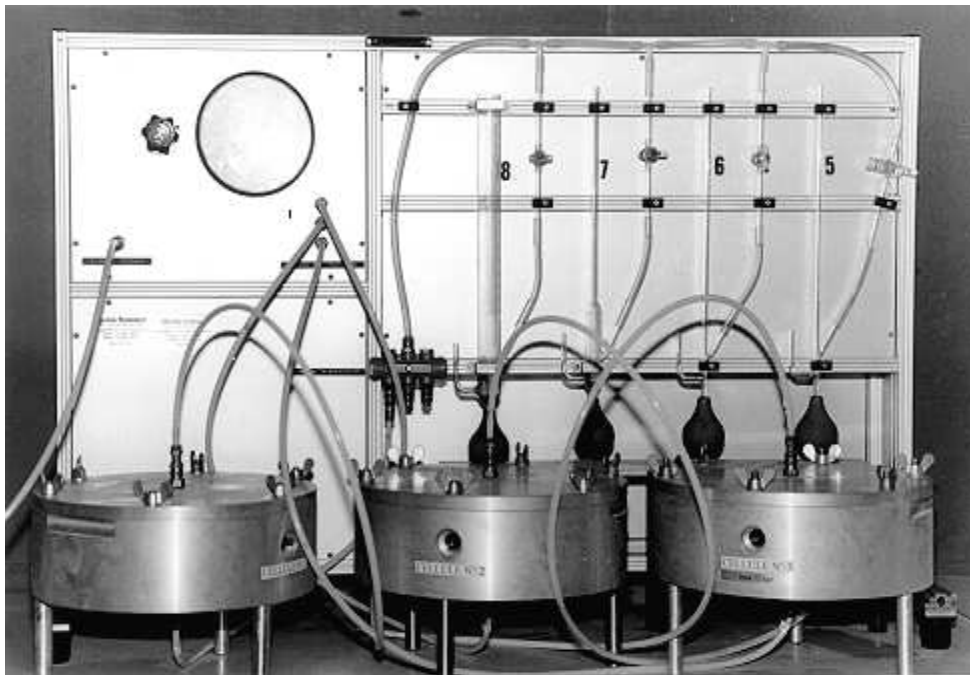


Figure.1.14 : Perméamètre CEMBUREAU



Figure1.15 : Une éprouvette et une cellule

La valeur de la perméabilité est calculée en utilisant la formule de Poiseuille (équation 1.7).

$$k_a = \frac{2\mu.Q.p_1.L}{A(p_1^2 - p_0^2)} \dots\dots\dots \text{équation 1.7}$$

Où

Q : Débit volumique mesuré à la pression atmosphérique (m^3/s),

p_0 : pression atmosphérique (pa),

L : épaisseur d'échantillon (m),

A : section d'échantillon (m^2),

P_1 : pression appliquée à l'amont (pa),

μ : viscosité de l'oxygène (2,02.105 pa.s, à 20°C).

Les valeurs de perméabilité calculées sont alors représentées en fonction de l'inverse de la pression moyenne d'essai. Les valeurs de la perméabilité intrinsèque (k_i , ordonnée à l'origine, voir figure 1.16) et du coefficient de Klinkenberg (β , rapport entre la pente de la courbe et l'ordonnée à l'origine) sont calculées à partir de cette courbe.

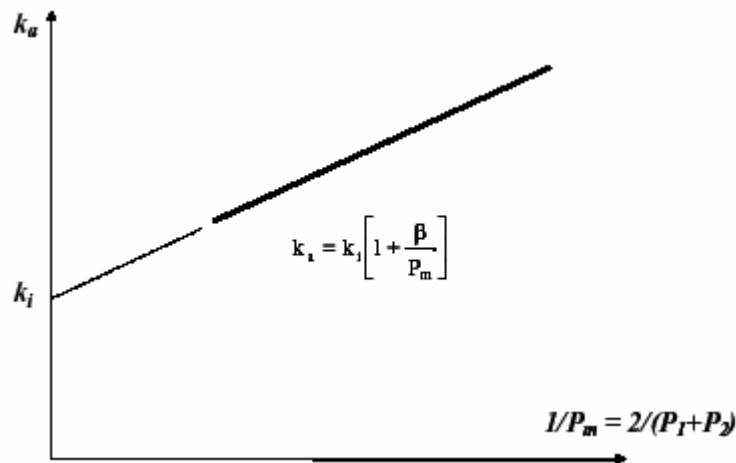


Figure 1.16 : Perméabilité en fonction de l'inverse de la pression moyenne d'essai

1.4.2. Essai d'absorption d'eau :

1.4.2.1. Essai d'absorption de surface :

La couche externe du béton est celle qui recouvre et protège les armatures, donc elle présente plus d'intérêt.

La norme BS 1881 : partie 5 : 1970 propose un essai pour mesurer l'absorption initiale de surface. L'essai consiste à mesurer le taux d'absorption initiale de surface par la couche superficielle du béton sur une période prédéterminée (variant entre 10 minutes et 1 heure) sous une colonne d'eau de 200 mm. Le taux d'absorption est exprimé en millilitre par mètre carré par seconde.

L'une des lacunes de l'essai d'absorption initiale de surface vient du fait que l'écoulement de l'eau au travers du béton n'est pas unidirectionnel. Pour remédier à cette lacune, plusieurs

essais modifiés ont été proposés, mais aucun n'as bénéficié d'une reconnaissance générale. La masse d'eau absorbée par le béton durant l'essai dépend de son état initial d'humidité. Pour cette raison, les résultats d'essai d'absorption initiale ne peuvent pas être facilement interprétables, à moins que le béton n'ait été conditionné avant les essais à un état hygrométrique connu. Cette exigence ne peut être satisfaite pour le béton in situ. En conséquence, une faible valeur de l'absorption initiale de surface peut être due soit à la faible absorption intrinsèque du béton soit au fait que les pores dans un béton de mauvaise qualité sont déjà remplis d'eau.

1.4.2.2 Essai d'absorption d'eau par capillarité :

Cet essai (Fig. 1.17) est nécessaire compte tenu, d'une part, des difficultés associées aux essais d'absorption et, d'autre part, du fait que les essais de perméabilité mesurent la réaction à la pression, ce qui est rarement la cause de l'infiltration des fluides dans le béton. Un tel essai mesure le taux d'absorption de l'eau par succion capillaire d'un béton non saturé mis en contact avec de l'eau, mais sans pression hydraulique.

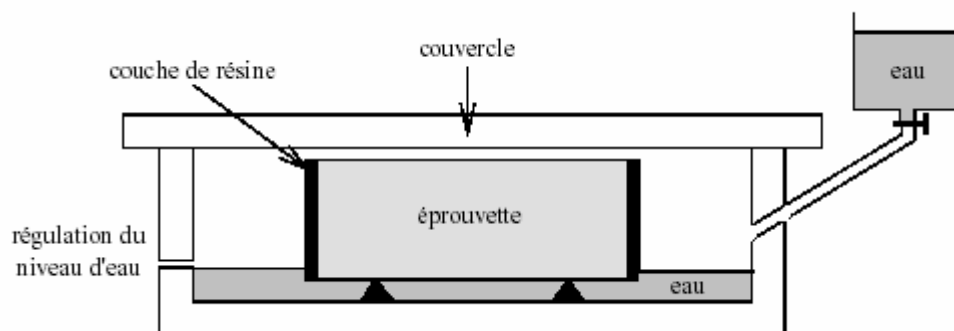


Figure 1.17 : Dispositif expérimental de mesure d'absorption d'eau par capillarité

1.4.3. Essai de diffusion :

1.4.3.1. Essai de diffusion en régime stationnaire

Il est intéressant de noter que les méthodes utilisées pour déterminer le coefficient de diffusion ont été toujours améliorées afin de réduire la durée des essais.

En 1850, Graham [GRA, 50], a entrepris des expériences sur la diffusion de solution de chlorure de sodium. Pour réaliser ses expériences, il a relié deux bouteilles contenant des solutions de sel diluées (figure 1.18) pendant quelques jours. Il était le premier à observer que le flux provoqué par diffusion est proportionnel au gradient de la concentration du sel.

Quelques années plus tard (1855), Adolf Fick, a développé la loi connue aujourd'hui sous l'appellation de la première loi de Fick. Cette loi est purement phénoménologique et s'apparente aux lois de Fourier.

Le flux est donné par la relation suivante :

$$j = -D \frac{\partial c}{\partial x} \dots\dots\dots \text{équation 1.8}$$

Où :

J : Flux (mol/ m².s).

D : Coefficient de diffusion (m²/s).

C : Concentration de l'espèce diffusante (mol/m³).

x : Distance (m)

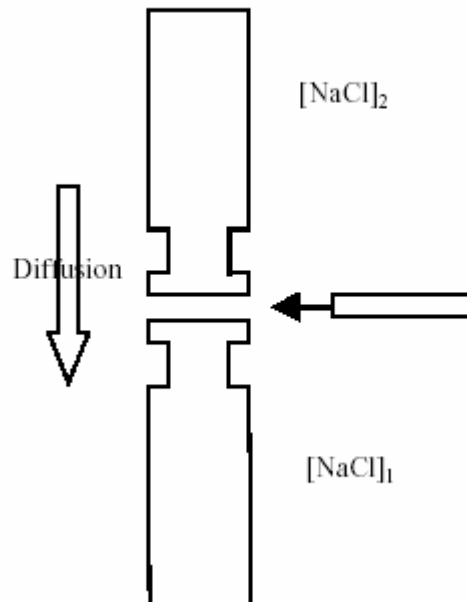


Figure 1.18 : Appareil de diffusion de Graham [GRA, 50].

La première loi de Fick décrit la variation de la concentration dans l'espace. La conservation de la variation couplée à la première loi de Fick permet de décrire la variation de la concentration dans le temps et dans l'espace. Cette relation est connue sous le nom de la deuxième loi de Fick

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \dots\dots\dots \text{équation 1.9}$$

Il est à noter que la loi de Fick n'est qu'une représentation très simplifiée des mécanismes de diffusion d'ions dans les matériaux poreux réactifs.

1.4.3.2. Essai d'immersion ou diffusion en régime transitoire (Fig. 1.19)

Le principe de cet essai est le même que l'essai de diffusion. Un échantillon saturé de béton est exposé à une solution de sel où les chlorures pénètrent dans le matériau par diffusion. La différence fondamentale entre les deux essais, c'est que dans le cas de l'immersion, on détermine un profil de concentration des chlorures, alors que dans le cas de diffusion, on mesure le flux des chlorures passant du compartiment amont au compartiment aval [NIL96, NIL 97].

Pour réaliser un essai d'immersion, les échantillons de béton sont saturés avant l'essai afin d'éviter les effets capillaires. L'essai d'immersion est effectué généralement sur des échantillons cylindriques. Toutes les surfaces sont scellées sauf la surface qui est en contact direct avec la solution, afin que la diffusion ait lieu à travers cette surface dans une direction unique, (figure 1.20), [nordtest method, 95]

Les normes AASHTO préconisent une durée d'essai de 90 jours avec 3% de chlorure sodium, [AAS, 80]. A la fin de l'exposition, le profil de la concentration des chlorures est déterminé à l'aide des échantillons de poudre collectée à différentes profondeurs. L'analyse chimique de cette poudre permet à déterminer le taux des chlorures à chaque profondeur.

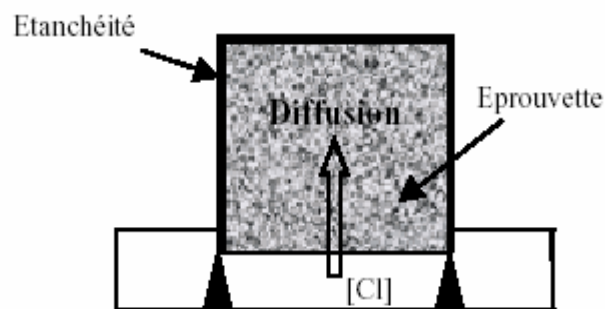


Figure 1.19 : Cellule d'immersion.

Le coefficient de diffusion peut être obtenu rapidement par l'analyse des profils de teneur en chlorures en régime transitoire de diffusion libre. Pour obtenir ces profils, il suffit d'interrompre l'essai classique de diffusion avant que les ions aient traversés l'échantillon, et de mesurer le profil dans le matériau testé. Un protocole de dépouillement de l'essai a été proposé par Francy et François [FRA, 98]

1.4.3.3. Essai de migration

Pour accélérer le transport des chlorures, l'essai de migration a été développé. Le principe consiste à appliquer une différence de potentiel dans la cellule de diffusion des chlorures, afin d'accélérer leur transport à travers le matériau.

Il existe deux types d'essais :

a) Essai de migration en régime permanent

La figure (1-20), montre le principe de cet essai [AND, 93 et ZHA, 97]. Une éprouvette de béton saturée est placée entre deux conteneurs avec deux solutions différentes. Le conteneur attaché à la cathode contient une solution de chlorure de sodium, hydroxyde de sodium et hydroxyde de potassium. Le conteneur attaché à l'anode contient la même solution sauf les chlorures de sodium. La mesure de taux de chlorures est effectuée quand la concentration de chlorures dans le béton est stable.

Le champ électrique utilisé est situé entre 3 et 10V/cm. Pour la majorité des essais, le champ électrique est fixé à 4 V/cm. En effet cette valeur est suffisante pour le mouvement des chlorures et permet de limiter l'augmentation de la température, par conséquent, le risque de modification de la porosité du béton est négligeable. Sous l'effet du champ électrique, ils se déplacent de la cathode vers l'anode quand le régime de l'écoulement est stable, et le coefficient de migration peut être déterminé [ARS, 99].

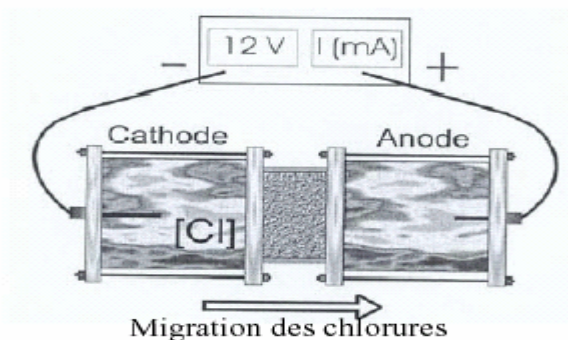


Figure 1.20 : Cellule de migration en régime permanent.

b) Essai de migration en régime transitoire

Cet essai a pour but la détermination de la profondeur de pénétration des chlorures pendant l'état de transition. Le premier essai de migration à l'état non stable est appelé « Rapid chloride permeability test » (AASHTO T277-83) [ASS, 93]. Cette méthode est utilisée principalement aux USA. Comme dans l'essai de migration en régime permanent, une tranche

de béton est mise entre deux électrodes et un champ électrique est appliqué à travers l'échantillon.

Les paramètres qui sont mesurés pendant l'essai sont :

- La charge électrique totale qui passe à travers la tranche de béton durant l'essai
- La résistivité du béton au début et à la fin de l'essai.

D'autres essais de migration en régime transitoire ont été développés par Tang Luping [TAN92, TAN96] et par des chercheurs du LMDC (Laboratoire Matériaux et Durabilité des Constructions) [TRU, 00], à Toulouse qui permettent de déterminer un coefficient de diffusion. Un champ électrique a été appliqué à travers l'éprouvette comme dans l'essai de migration en régime permanent, mais l'équipement utilisé et la façon d'obtenir le coefficient de migration sont fondamentalement différents. Les détails de la cellule de migration utilisée au LMDC sont présentés sur la figure (1-21).

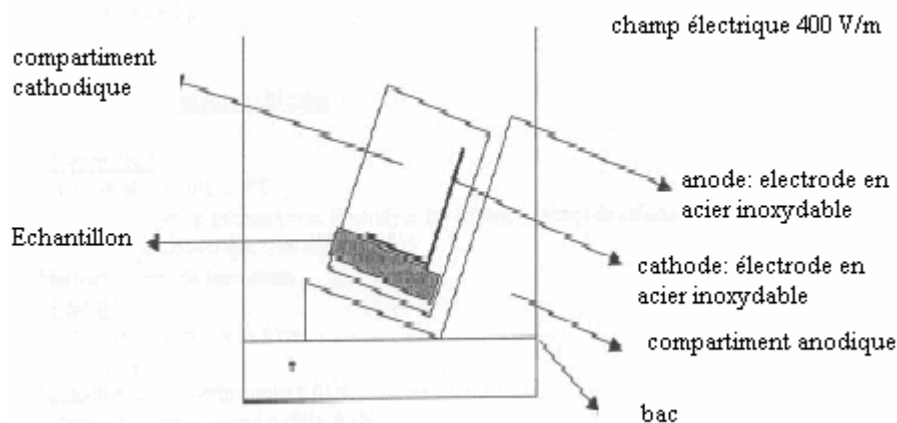


Figure 1.21 : Cellule de migration en régime transitoire (LMDC standard [TRU, 2000, a]).

1.4.4. Essai de carbonatation :

Plusieurs techniques expérimentales peuvent être effectuées pour déterminer la profondeur de carbonatation par exemple l'analyse chimique, la diffraction des rayons X, la spectroscopie infrarouge et l'analyse thermogravimétrie. Une méthode simple et courante consiste à traiter une surface de béton fraîchement rompue avec une solution de phénophtaléine diluée dans l'alcool. Les zones non carbonatées, comportant du Ca(OH)_2 , prennent une teinte rosée, alors que la couleur n'est pas modifiée dans la zone carbonatée. Ce type d'essai est prescrit par la RILLEM. L'essai est rapide et facile à réaliser, la teinte rosée indique la présence de Ca(OH)_2 , ce qui ne signifie pas nécessairement une absence totale de carbonatation. En effet l'essai de phénophtaléine sert à mesurer le pH (la couleur est rose quand le pH est supérieur à

9,5), mais on ne peut pas faire la distinction entre un faible pH causé par la carbonatation ou par d'autres acides gazeux.

Une application intéressante de la mesure de la profondeur de carbonatation pourrait être d'évaluer le temps écoulé depuis la formation d'une fissure.

Afin de déterminer la vitesse à laquelle un béton donné est susceptible de subir la carbonatation, on peut utiliser un essai accéléré (Fig. 1.22) consistant à exposer une éprouvette de béton à une atmosphère riche en dioxyde de carbone.

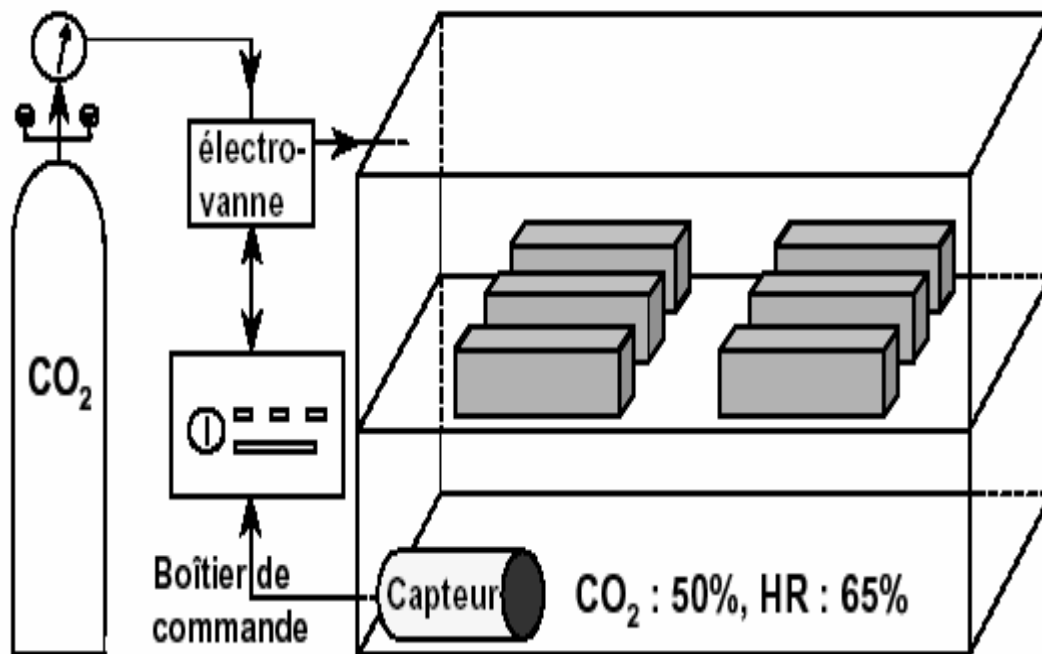


Figure 1.22 : Schéma de l'enceinte de carbonatation accélérée.

Les mesures de l'épaisseur de béton carbonaté sont réalisées après humidification des surfaces et pulvérisation d'une solution de phénolphtaléine. Cette dernière révèle l'interface entre la zone saine et la zone carbonatée. Les mesures correspondent aux distances (en mm) entre la surface externe du béton et le front de coloration, en dehors de zones particulières (coins et interfaces pâte granulat) (figure 1.23).

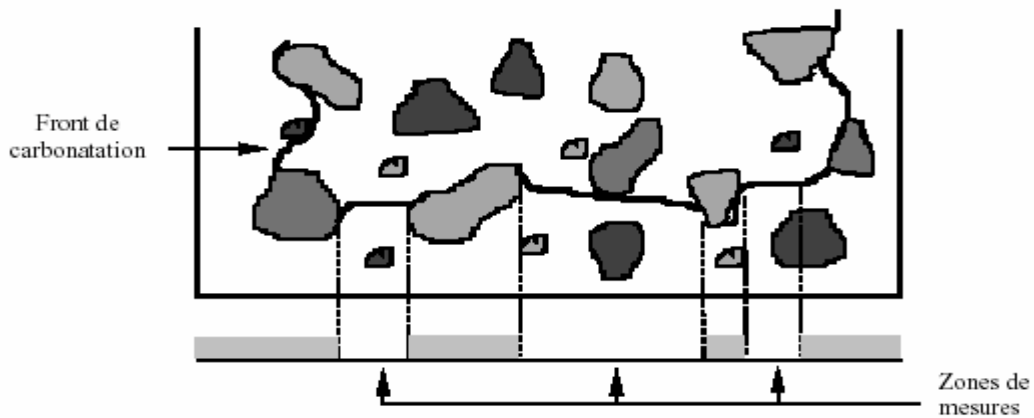


Figure 1.23 : Schéma illustrant le principe des mesures.

1.4.5. Essais de résistance aux sulfates :

La résistance du béton à l'attaque des sulfates peut être évaluée en laboratoire en conservant des éprouvettes dans une solution de sulfate de sodium ou de magnésium, ou dans un mélange des deux. Des cycles alternés de mouillage et de séchage accélèrent les dommages causés par la cristallisation des sels dans les pores du béton. Les effets de cette exposition peuvent être évalués par la perte de résistance des éprouvettes, par la variation de leur module d'élasticité dynamique, par leur allongement, par leur perte de masse ou peuvent même être évalués visuellement.

1.5 Conclusion

Dans cette revue bibliographique, notre objectif était de définir la notion de durabilité, les différentes altérations, les mécanismes d'action, sa caractérisation et les méthodes recommandées.

Elle permet de dégager une problématique importante concernant la durabilité des bétons. La formulation des matériaux durables, reste actuellement une des difficultés majeures à son développement et utilisation.

Les principales méthodes de formulations ont nécessité de longues années de recherche pour la mise en œuvre. Cependant le développement parallèle de nouveaux produits, nécessite des extensions et modifications.

Dans le chapitre suivant, nous détaillons les mécanismes à l'origine des altérations dans des milieux sévèrement agressifs (lixiviation des matrices cimentaires).

Chapitre 2

Lixiviation des matrices cimentaires

2. Lixiviation des matrices cimentaires

2.1. Introduction

Le béton est un matériau poreux composé de minéraux issus de l'hydratation du ciment en équilibre avec la solution résiduelle occupant les pores et de granulats qui sont considérés en première approximation comme chimiquement stables, il peut être altéré par le milieu environnant, pour des raisons:

- physiques : le gel peut le faire éclater, etc.
- mécaniques : le béton peut se fissurer sous l'action d'une charge excessive,
- chimiques, notamment à cause de certains corps (gaz ou ions) contenus dans le milieu environnant.

Son altération chimique est due au transport des ions en solution entre le matériau et son environnement, sous gradient de concentration ou de pression. La variation de composition de la solution porale qui en résulte provoque la réorganisation des équilibres chimiques qui se traduit par des processus de dissolution/précipitation. En relation avec la composition chimique des eaux présentes dans le milieu géologique considéré, les principales sollicitations sont l'hydrolyse, la carbonatation et l'attaque par les ions sulfates, cette dernière pouvant conduire à la dégradation des bétons.

Parmi les environnements les plus agressifs pour le béton, qu'ils peuvent occasionner des attaques acides importantes, des gonflements et l'éclatement du béton,...C'est notamment le cas des environnements marins et des environnements chimiques (notamment les milieux industriels et agricoles).

Le développement de problèmes environnementaux sensibles liés notamment aux effluents d'élevage ou de l'industrie agroalimentaire, tels que les lisiers, les jus d'ensilage ou les lactosérums, qui sont des milieux très agressifs pour les ouvrages agricoles en béton. En effet, ces effluents contiennent des bactéries et des acides organiques, deux agents potentiellement agressifs pour la matrice cimentaire et génèrent donc, entre autres, une attaque de type acide sur le béton.

Le béton peut aussi, être utilisé spécialement pour isoler une installation nucléaire, visant à empêcher des produits radioactifs de se répandre hors d'un périmètre de sécurité.

Pour approfondir notre travail sur le sujet de dégradation des bétons dans des milieux agressifs, nous avons jugé utile d'étudier la résistance chimique des mortiers exposés à un milieu agressif.

Pour cela, nous nous sommes orientés vers des essais permettant une détermination de la dégradation du matériau afin que cette dernière puisse être reliées aux caractéristiques mesurées. Notre choix a porté sur un essai de dégradation accélérée des mortiers par une solution concentrée de nitrate d'ammonium.

Une présentation sommaire du mécanisme et de la cinétique de dégradation des matériaux cimentaires par le nitrate d'ammonium est présentée dans les paragraphes suivants ainsi que le protocole d'essai adopté.

2.2. Milieux agressifs pour le béton :

2.2.1 Milieu industriel :

2.2.1.1 Généralité :

L'énergie nucléaire peut être utile dans la bataille engagée pour réduire les émissions de gaz à effet de serre, mais nombreux sont ceux qui estiment que la production de déchets nucléaires pèse plus lourd que cet aspect positif. L'énergie nucléaire ne produit pas de gaz de combustion polluants de sorte que, tout comme les sources d'énergie renouvelables, elle pourrait apporter une contribution déterminante aux efforts de réduction des émissions mondiales de gaz à effet de serre et à l'action entreprise pour contrecarrer le réchauffement de la planète eu égard, en particulier, à la croissance de la demande d'électricité dans les années à venir. Aujourd'hui, ce sont les déchets radioactifs qui, dans l'énergie nucléaire, sont perçus comme une source de problèmes pour l'environnement. Or, les solutions existent, en particulier celle de l'enfouissement des déchets à une grande profondeur, connue sous le nom de stockage en formation géologique.

Les déchets radioactifs sont un produit inévitable de l'utilisation des rayonnements ionisants à des fins diverses : médecine nucléaire (radiodiagnostic et radiothérapie), industrie (prospection de nouveaux gisements de pétrole ou production de matières plastiques), agro-alimentaire (en particulier la conservation des aliments) ou, bien sûr, production d'électricité. Les déchets radioactifs provenant de cette dernière représentent moins de 1 % de l'ensemble des déchets toxiques produits dans les pays dotés d'un programme électronucléaire sachant, toutefois, qu'ils sont de loin les plus radioactifs.

Tous les déchets nucléaires à vie courte et de faible et moyenne activité, toutes sources confondues, sont stockés dans des dépôts de surface ou souterrains sûrs pour l'homme et l'environnement aussi longtemps que les déchets restent radioactifs. Ces déchets, qui représentent 90 % de la totalité des déchets radioactifs, sont conditionnés et stockés dans des

installations isolées de l'environnement par des barrières ouvragées. Les déchets de haute activité et à vie longue sont, en revanche, d'abord placés pendant plusieurs décennies dans des installations d'entreposage soumises à des conditions sévères de sécurité.

La solution à long terme que les spécialistes préfèrent aujourd'hui consiste à placer les déchets dans des formations géologiques profondes (-500 mètres) et stables (granit, argile, tuf et sel) n'ayant subi pour ainsi dire aucune modification pendant des millions d'années.

2.2.1.2. Déchets industriels :

a) Définition :

Selon la définition, est considéré comme déchet radioactif « toute matière pour laquelle aucune utilisation n'est prévue, et qui contient des radionucléides en concentrations supérieures aux valeurs que les autorités compétentes considèrent comme admissibles dans des matériaux propres à une utilisation sans contrôle ».

b) Classification :

Le système de classification des déchets radioactifs ne dépend pas directement de la façon dont sont générés les déchets. Ils sont classés notamment selon les deux critères suivants :

- la durée de leur activité radioactive, qui peut-être calculée à partir de leur période radioactive et qui définit la durée de nuisance
- le niveau de radioactivité, qui conditionne la dangerosité des produits.

D'autres critères de classification font intervenir la dangerosité chimique et la nature physico-chimique des déchets.

A partir des critères internationalement reconnus, différents types de déchets ont été défini, chacun nécessitant une gestion différente :

- les déchets de haute activité (HA) et les déchets de moyenne activité et à vie longue (MAVL) : ce sont principalement les déchets issus du cœur du réacteur, hautement radioactifs pendant des centaines de milliers, voire millions d'années.
- les déchets de faible et moyenne activité à vie courte (FMA-VC) : ce sont principalement les déchets technologiques (gants, combinaisons, outils, etc.) qui ont

été contaminés pendant leur utilisation en centrale ou dans une installation du cycle. Leur nocivité ne dépasse pas 300 ans.

- les déchets de très faible activité (TFA) : ce sont principalement des matériaux activés provenant du démantèlement de sites nucléaires : ferraille, gravats, béton... Ils sont peu radioactifs mais les volumes attendus sont plus importants que ceux des autres catégories.
- les déchets de faible activité à vie longue (FA-VL) : ce sont principalement des déchets radifères et les déchets graphites. Les déchets radifères sont issus de l'industrie du radium et de ses dérivés, mais aussi de l'extraction des terres rares.

c) Stockage en formation géologique profonde :

Dans le cadre de l'étude d'un stockage en formation géologique profonde, les liants hydrauliques sont prévus pour être utilisés dans le même contexte que pour les stockages de surface : colisages, structures, barrières ouvragées. Dans ce contexte, leurs propriétés chimiques et physiques seraient mises à contribution.

Aujourd'hui, les matériaux à l'étude pour un stockage en formation géologique profonde, sont basés sur des matériaux industriellement disponibles, intégrant différentes spécifications associées aux conditions de fonctionnement en situation de stockage. Ces spécifications intègrent autant la composante géologique (perturbation du milieu géologique sur les bétons et des bétons sur le milieu géologique) que les contraintes associées au stockage de déchets radioactifs (architecture des alvéoles, radioactivité, température, composés chimiquement agressifs, transferts en phase gazeuse ou aqueuse).

Ainsi, les matériaux cimentaires sont appelés à être utilisés à la fois pour la réalisation de structures souterraines, en relation directe ou non avec les zones de stockages (puits, galeries, alvéoles de stockage, massifs d'appui de bouchon et de scellement), et pour la réalisation des colis de stockage.

Les puits d'accès (pour les personnels, le matériel ou les colis) seront " chemisés " avec du béton assurant mécaniquement la stabilité des ouvrages lors de l'exploitation du stockage. Il en est de même pour les galeries. Le béton assure, pour ces éléments de structure, une fonction mécanique pour la sûreté d'exploitation.

La principale vocation des colis de stockage est de standardiser et de minimiser les opérations de manutention pour disposer les colis dans les alvéoles (diminution des flux de manutention et standardisation des appareillages de manutention).

Les alvéoles de stockage et les galeries seront à terme, fermées et scellées. Les ouvrages de scellement (en argile gonflante) seront mécaniquement contraints par des massifs d'appui en béton. Leur rôle est de maintenir en place, le noyau du scellement en argile gonflante qui assurera l'étanchéité du système à long terme.

Alors que pour les stockages de surface, les échelles de temps à considérer sont de l'ordre de plusieurs dizaines d'années à plusieurs siècles, dans le cas d'un stockage en formation géologique de déchets de haute activité et/ou à vie longue, ces échelles seraient de l'ordre de plusieurs centaines de milliers d'années. Ces échelles de temps échappent au domaine accessible par l'expérience. Une composante essentielle du travail d'analyse à mener dans ce contexte est donc, sur la base d'expérimentations dédiées, un travail de calcul et de modélisation de l'évolution des propriétés chimiques et physiques des matériaux.

Sur la base de ces spécifications, des évaluations de l'évolution des propriétés des matériaux dans le temps et donc de leur performances au titre d'ouvrage de stockage ont été conduites. Il est apparu que les dégradations chimiques proprement dites, étant conditionnées par les apports en eau du milieu géologique, ne pouvaient se développer, a minima, que sur des durées d'une échelle de plusieurs dizaines de milliers d'années. Le béton interposé entre le milieu géologique et les colis de déchets remplit donc son rôle vis-à-vis de la protection chimique des colis de stockage en limitant les dégradations chimiques issues du milieu géologique.

d) Construction des barrières ouvragées en béton : [TOG, 98].

La barrière ouvragée (BO), qui est un élément à interposer entre les colis de déchets et le milieu géologique, est composée de matériaux tels que le bentonite (matériau de type argileux), éventuellement mélangée à du sable, et parfois du ciment, mais on peut trouver aussi le béton qui sert comme une barrière face aux agents agressifs.

Donc le béton est un matériau très utilisé dans les stockages de déchets nucléaires. En effet, afin d'isoler les déchets radioactifs tant qu'ils sont potentiellement dangereux, une série de

barrières de confinement est interposée entre la biosphère et les déchets : enrobage, conteneur, structure, qui peuvent être en béton, géomembranes et couches d'argile. L'analyse de sûreté d'un tel stockage impose cependant de vérifier la durabilité de chacune des barrières indépendamment des autres, dans l'environnement probable le plus agressif. Dans le cas des stockages de surface, le béton doit avoir une durabilité égale à 300 ans au contact d'une eau de ruissellement peu chargée. Il convient donc de savoir estimer le pouvoir de confinement du béton, dans ces conditions d'agression, sur ces très longues durées largement supérieures à celles considérées habituellement en Génie Civil. Des études précédentes ont permis une bonne connaissance des phénomènes mis en jeu lors de la dégradation, et donc, d'une part la modélisation correcte de la dégradation chimique [ADE, 92], [BOU, 94], [GER, 96], [FAU, 97], et d'autre part la mise au point d'un test de dégradation accélérée [CAR, 96].

Des pâtes de ciment pétrolier peuvent également servir comme barrière d'étanchéité pour la séquestration des gaz acides tels que le CO_2 et le H_2S dans les puits après exploitation. Elles sont utilisées lors des opérations de forage, de bouchage et/ou d'abandon des puits. Ces pâtes se trouvent alors en présence du chargement mécanique, de la température mais aussi des fluides acides (attaque chimique) dès la mise en place.

2.2.2. Domaine agricole :

2.2.2.1 Généralité :

Les environnements agricoles et agroalimentaires sont des environnements particulièrement agressifs pour le béton des ouvrages tels que les silos de stockage des effluents d'élevage, les parois et les sols des bâtiments agroalimentaires (industries laitières), ... Or, la rétention de ces effluents dans des ouvrages de stockage étanches est maintenant obligatoire afin de limiter la pollution des ressources naturelles en eaux, problème sensible dans les zones à forte concentration agricole. La rapide dégradation de ces ouvrages, souvent réalisés en béton, souligne la nécessité de caractériser l'agression générée par les milieux agricoles et de mettre au point des liants performants.

Les effluents agricoles et agroalimentaires (jus d'ensilage, lactosérum, lisiers...) sont des produits constitués initialement de matières organiques complexes, qui, sous l'action de bactéries identifiées, sont transformés en acides organiques. En effet, les bactéries contenues dans les lisiers (enterobacters, clostridium sulfitoréducteurs et streptocoques fécaux) y produisent notamment des acides gras volatils (acides acétique, propionique, butyrique...) alors que les bactéries des jus d'ensilage (lactobacilles et streptocoques) produisent des acides lactique et acétique principalement... Ainsi, le pH des lisiers peut osciller entre 6 et 8, alors

que le pH des jus d'ensilages et lactosérums, initialement neutre, chute rapidement au-dessous de 4. La problématique de l'attaque réside dans le fait que le matériau béton a un caractère fortement basique (pH d'environ 13).

2.2.2.2 Effluents d'élevage :

a) généralité

L'agriculture produit des effluents, à l'origine de problèmes environnementaux sensibles. En effet, les effluents contiennent des teneurs importantes en nitrates et phosphates, et à ce titre, ils sont utilisés comme fertilisants par les agriculteurs qui pratiquent l'épandage. Or, les effluents polluent les ressources naturelles en eaux aux environs de la zone d'épandage notamment du fait du ruissellement. Cette pratique est particulièrement préjudiciable en hiver puisque le pouvoir absorbant des sols est réduit pendant cette saison. En outre, l'épandage produit des odeurs nauséabondes dans l'environnement de la zone.

La tendance actuelle est donc au stockage et au traitement des effluents. Le Programme de Maîtrise des Pollutions d'Origine Agricole, lancé en France en 1994, indique que les effluents doivent être stockés dans des ouvrages étanches de rétention. Ce programme prévoit le financement des constructions d'ouvrages. Un matériau envisagé est le béton. Le plan dispose d'ores et déjà d'un certain retour d'expérience, montrant que les ouvrages sont rapidement dégradés. Les effluents sont donc des environnements chimiquement agressifs pour le béton des ouvrages.

Les effluents d'élevage, déchets des activités agricoles et d'élevage, sont des sources de pollutions importantes de l'environnement :

- pollution des eaux souterraines, superficielles et littorales par les nitrates et les phosphates contenus dans les lisiers et purins épandus de façon excessive sur les cultures,
- émission de polluants dans l'air et nuisances olfactives (ammoniac, gaz à effets de serre : méthane (CH₄) et protoxyde d'azote (NO₂)) provenant essentiellement des déjections [HED, 78],
- pollutions des sols par les métaux lourds et le phosphore contenus dans les déjections destinées à l'épandage.

Les agriculteurs ont, depuis toujours, utilisé les effluents d'élevage (lisiers, purins...) comme fertilisants pour les récoltes. La pratique la plus courante est l'épandage qui consiste à répandre sur les cultures les excréments des animaux afin que la terre récupère les composants azotés et phosphorés.

S'il est bien géré, cet apport réduit considérablement le coût de l'engrais mis en place par les agriculteurs. S'il est mal géré, c'est à dire apporté en excès ou pendant la période hivernale – du fait de capacités de stockage limité et de cette période de travail moins soutenu, la terre n'est pas en mesure d'absorber tous les composés, en particulier azotés. Les composés en excès sont alors entraînés par le ruissellement des précipitations et peuvent atteindre les différentes sources en eau, nappes phréatiques et réservoirs d'eau.

b) différents types d'effluent d'élevage :

b.1) les effluents provenant des déjections animales

Ils existent sous trois formes : lisier, purin et fumier. Le lisier est la forme initiale ou diluée (donc majoritairement liquide) du mélange des déjections animales. Le fumier est le mélange de paille et des déjections. Le purin est le liquide s'écoulant du fumier formé par les urines des animaux, les eaux de pluies et la décomposition des déjections solides. Les déjections animales sont également retrouvées dans les égouttages de fumières, les eaux de ruissellement des aires découvertes et les eaux de lavage des sols.

Les lisiers contiennent, répartis entre la partie solide et la partie liquide :

- des composés organiques : acides gras volatils (acides acétique, propionique, butyrique principalement), azote et phosphore sous forme organique (résidus de la digestion non dégradés), acétates...
- des composés minéraux : des éléments fertilisants tels que l'azote, le phosphore, le potassium, le calcium, de composés soufrés et de métaux tels que le cuivre, le zinc, le manganèse, fer, molybdène ...
- des bactéries.

b.2) les jus d'ensilages

Les jus qui proviennent des ensilages sont le résultat de la fermentation naturelle qui transforme un fourrage en ensilage. L'ensilage consiste à conserver des fourrages verts à l'état humide au moyen de la fermentation lactique en minimisant les pertes de matière nutritive et en empêchant l'apparition de substances toxiques. Le fourrage (sorgho, maïs, luzerne, trèfle...) est haché et transporté dans une cuve ou silo où il est tassé. Le silo est fermé de façon étanche. Le dioxygène résiduel, emprisonné dans le silo, est d'abord utilisé par les bactéries par respiration, puis, les fermentations sont seules à subsister.

Dans de bonnes conditions de récolte, un ensilage d'herbe est susceptible de libérer jusqu'à 300 litres de jus par mètre cube de fourrage stocké.

Les jus d'ensilages contiennent, répartis entre la partie solide et la partie liquide :

- des composés organiques : acide lactique, acides gras volatils (acétique principalement, et butyrique), azote et phosphore sous forme organique (ensilage non dégradés), alcools, sucres solubles...
- des composés minéraux : azote, phosphore, potassium, calcium, composés soufrés et métaux tels que le magnésium ...
- des bactéries.

b.3) les effluents des installations des traites

Ils sont de deux sortes :

- les eaux blanches issues du lavage du matériel de traite, des récipients de stockage du lait, de la laiterie, de la fromagerie et de résidus de lait ;
- les eaux vertes de lavage des quais de traite et des aires d'attentes.

Ces différentes eaux contiennent de l'acide butyrique, lactique et urique. Elles sont aussi chargées de différents produits utilisés pour faciliter le nettoyage.

Ce type d'effluent ne sera pas traité de façon spécifique dans ce travail : en effet, les composants principaux sont retrouvés dans les deux autres types d'effluents : jus d'ensilages et lisiers.

2.2.3. Eaux agressives :

2.3.3.1 généralités

Dans le ciment, les agrégats sont solidarisés par des mélanges complexes de silicates de calcium et d'aluminium et de chaux $\text{Ca}(\text{OH})_2$. De tous les constituants hydratés du ciment, la chaux est le plus soluble. Les éléments agressifs la dissolvent et entraînent ainsi l'augmentation de la porosité du béton et la corrosion des armatures métalliques sous-jacentes. Les eaux douces, caractérisées par un excès de CO_2 libre, solubilisent donc la chaux et transforment les silicates de calcium hydratés en silicates plus pauvres en oxyde de calcium jusqu'à obtention d'un gel sans pouvoir liant. La vitesse de la dégradation augmente avec le temps car la porosité du béton s'accroît.

Inversement, les eaux incrustantes ont tendance à former, au contact du ciment basique, un dépôt de carbonate de calcium dans les pores du matériau.

2.2.3.2 L'eau de pluie

Avant d'arriver dans une citerne, l'eau de pluie subit la pollution atmosphérique. L'effet le plus spectaculaire de cette pollution est l'acidité.

Même sans pollution, en raison de sa teneur en dioxyde de carbone CO_2 toujours présent dans l'atmosphère, la pluie est naturellement acide. A cette acidité naturelle s'ajoute l'acidité due à

la présence d'oxydes d'azote NO_x et du dioxyde de soufre SO₂. Ces oxydes dissous dans l'eau deviennent des acides : l'oxyde d'azote formera de l'acide nitreux HNO₂ et de l'acide nitrique HNO₃, tandis que le dioxyde de soufre produira de l'acide sulfureux H₂SO₃ qui s'oxydera à l'air en sulfurique H₂SO₄.

Les pluies acides constituent une nuisance au niveau des forêts de conifères. Elles détériorent aussi les monuments en pierre calcaire.

Les substances acides contenues dans l'eau de pluie réagissent avec les composants basiques du béton ou le mortier de la citerne et mettent des sels minéraux en solution. Pendant cette opération, l'acidité disparaît : l'eau devient neutre. L'écrasante majorité des sels mis en solution est constituée d'hydrogéné-carbonates de calcium Ca (HCO₃)₂. Les oxydes d'azote donnent des ions nitrates, le dioxyde de soufre, des sulfates. La contribution de ces ions est faible, la valeur moyenne est de l'ordre de 3 à 5 mg/l. A titre de comparaison, des eaux potables en contiennent parfois beaucoup plus. Les hydrogénocarbonates et les sulfates sont des sels inoffensifs pour la santé du consommateur.

2.2.3.3 L'eau de mer :

Le béton exposé à l'eau de mer peut être soumis à différentes actions d'ordre physique et chimique : attaques chimiques, corrosion des armatures par les chlorures, attaque par les cycles gel/dégel, altération par le sel et abrasion par le sable en suspension et par la glace. La présence et l'intensité de ces différentes formes d'attaque dépendent de l'emplacement du béton par rapport au niveau de la mer.

En plus des sels dissous, la présence de certains gaz près de la surface de l'eau de mer ou dans l'eau de mer joue également un rôle important dans les phénomènes chimiques et électrochimiques influençant la durabilité du béton par exemple, actuellement l'oxygène O₂ dans l'air atmosphérique et dans l'eau de mer, en tant que l'air enfermé ou O₂ dissous, a un rôle essentiel dans la corrosion de l'acier dans l'environnement marin indépendamment de si l'acier est exposé directement ou enfoncé dans le béton selon les conditions locales, changeant les concentrations de l'anhydride carbonique et du sulfure dissous d'hydrogène peuvent être trouvées en eau de mer et peut causer l'abaissement du pH de sa valeur normale 8.2-8.4 ,à 7 ou même moins.

2.3 Lixiviation des matrices cimentaires

2.3.1. Définition

Le phénomène de lixiviation des bétons correspond dans les grandes lignes à un lessivage des hydrates de la pâte de ciment au contact de milieux fluides. Les constituants hydrates de la

pâte de ciment des bétons forment un milieu basique, le pH de leur solution interstitielle .tant de l'ordre de 13. Dans ces conditions, la majorité des milieux fluides présente un caractère acide vis- à -vis du béton, entraînant ainsi des déséquilibres chimiques susceptibles d'aboutir notamment a une mise en solution des hydrates. Les milieux, naturels ou pas, pouvant conduire à des phénomène de lixiviation correspondent aux eaux pures, aux eaux douces, aux pluies acides, et aux milieux plus franchement acides (acides minéraux et organiques, eaux résiduaires). Le pouvoir lixiviant d'un milieu est proportionnel à son acidité vis-à-vis du béton.

Les recherches conduites sur ce sujet au cours des deux dernières décennies concernaient essentiellement la durabilité des bétons constitutifs des conteneurs de déchets radioactifs pouvant, au cours de leur histoire, être soumis au ruissellement des eaux de pluie et d'infiltration.

2.3.2. Mécanisme d'attaque :

La dégradation des bétons par action d'un milieu fluide peut mettre en jeu :

- des phénomènes mécaniques liés à l'action érosive de leur circulation sur le béton,
- des phénomènes physiques permettant le transport des espèces ioniques sous l'effet de gradients de concentration (diffusion) ou de pression (perméation),
- des phénomènes chimiques liés à des variations de concentration engendrant des sursaturations ou des sous saturations conduisant à des dissolutions ou à des précipitations.

Le phénomène de lixiviation ne constitue donc qu'une composante de la dégradation des bétons par les milieux fluides. Il apparaît néanmoins délicat de dissocier de la lixiviation, la précipitation éventuelle de composés potentiellement expansifs, ces derniers constituant souvent une conséquence de la lixiviation.

La lixiviation des bétons sous l'action de milieux fluides à caractère "acide", conduit à une dissolution progressive des constituants de la pâte de ciment. La portlandite $\text{Ca}(\text{OH})_2$ est préférentiellement mise en solution car, parmi les différents constituants hydrates de la pâte de ciment, c'est elle qui présente la solubilité la plus importante pour des températures ordinaires. Après dissolution de la portlandite, les autres hydrates tels que les aluminates de calcium, le monosulfo-aluminate de calcium hydrate, l'ettringite et les silicates de calcium hydrates (C-S-H) font l'objet, à leur tour, d'une dissolution progressive. Ceci entraîne la formation de zones à minéralogies constantes délimitées par des fronts de dissolution.

Comme déjà précisé, il apparaît délicat de dissocier de la lixiviation, la précipitation de composés potentiellement expansifs. Par exemple, dans le cas d'une lixiviation de la pâte de

ciment par une eau faiblement minéralisée, la dissolution du monosulfo-aluminate de calcium hydraté et de l'ettringite permet de remobiliser des sulfates susceptibles de précipiter sous forme expansive, plus à coeur du matériau. De la même façon, l'attaque d'un béton par de l'acide sulfurique conduit à une lixiviation des constituants de la pâte de ciment et à la formation de composés sulfatiques expansifs. Pour un même béton et un même ciment, la cinétique de dégradation par les phénomènes de lixiviation peut être extrêmement variable en fonction de la nature du milieu fluide considéré, et en particulier du pH (la cinétique étant d'autant plus rapide que le pH est faible). Cette cinétique, gouvernée par des lois de diffusion, évolue en racine carrée du temps. Par ailleurs, dans le cas des eaux naturelles, l'agressivité est dépendante de la dureté et de la teneur en dioxyde de carbone agressif.

Bien que les cinétiques de dégradation puissent être rapides dans le cas d'attaques acides ou par des solutions salines souvent associées à l'usage intensif d'engrais (nitrate d'ammonium par exemple), la cinétique d'attaque des bétons par les eaux naturelles (eaux pures ou eaux douces) reste en comparaison très faible. A titre indicatif, des essais réalisés en laboratoire avec un maintien constant du pH montrent que la cinétique de dégradation avec une eau à pH 4,5 est 100 fois plus lente que celle obtenue avec une solution d'ammonium fortement concentrée.

2.3.3. Conséquence de la lixiviation :

Les conséquences de l'attaque des bétons par des eaux pures, des eaux douces ou des solutions acides, peut conduire à une augmentation de la porosité due à la lixiviation des hydrates de la pâte de ciment, éventuellement associée au développement d'une microfissuration en relation, le cas échéant, avec la formation de composés expansifs tels que l'ettringite secondaire par exemple. Cette modification de la microstructure des bétons entraîne donc une modification des performances mécaniques dans la zone d'interaction entre le milieu agressif et le béton, par rapport aux caractéristiques d'origine du matériau : diminution des résistances à la compression et à la traction, diminution du module de Young, augmentation du fluage. A titre d'exemple, des essais réalisés en laboratoire sur des pâtes de ciment, des mortiers ou des bétons, au cours de différents travaux de doctorat, montrent, pour des mélanges à base de ciment de type CEM I, des pertes de résistances à la compression de l'ordre de 70 . 80 %, associées à une diminution du module de Young de l'ordre de 60 à 70 % et. Une augmentation de la porosité d'environ 50 % en relatif. Dans le cas de mélanges à base de ciments renfermant des additions minérales, la diminution des performances mécaniques et l'augmentation de la porosité, bien que significatives, sont plus limitées. Cette différence met en évidence l'importance de la quantité de portlandite dans le matériau, cette dernière

correspondant à l'hydrate le plus soluble dont la lixiviation crée une porosité de dimension plus importante que celle liée à la décalcification des C-S-H.



Figure 2.1 : Aspect d'une surface en béton ayant été soumise au phénomène de lixiviation.

2.4. Agression par le nitrate d'ammonium :

2.4.1 Généralités :

La lixiviation simple due à l'action dégradante de l'eau déminéralisée seule sur un matériau immergé est prise comme référence. Cependant, la lente cinétique de dégradation de cette réaction pose un problème de durée d'essai. Pour obtenir une attaque plus rapide, sans pour autant modifier la nature et la hiérarchie des phénomènes à l'origine de la dégradation des hydrates (ni former des phases expansives qui altéreraient la matrice cimentaire), plusieurs solutions d'attaque de remplacement ont donc été envisagées.

Pour cela, nous sommes orienté vers des essais permettant une détermination de la dégradation du matériau afin que cette dernière puisse être reliée aux caractéristiques mesurées. Le nitrate d'ammonium a été retenu [CAR, 97] et utilisé pour accélérer les phénomènes de dégradation (cinétique d'attaque multipliée par 100 par rapport à la lixiviation simple). Ce composé soluble permet d'obtenir une épaisseur dégradée importante et relativement constante par rapport à l'hétérogénéité du matériau dans des temps expérimentaux raisonnables.

2.4.2 Dégradation par le nitrate d'ammonium :

Il est bien établi que les sels d'ammonium en général, et le nitrate d'ammonium en particulier, sont agressifs pour les matériaux cimentaires. L'agressivité du milieu augmente logiquement avec la concentration compte tenu que ces sels sont très solubles dans l'eau.

La lixiviation dépend également de la solubilité du sel de calcium formé, les valeurs de solubilité données par le « Handbook of chemistry and physics » pour les trois sels de calcium

formés par réaction des sels d'ammonium avec la pâte de ciment sont présentées dans le tableau (2.1).

Sel d'ammonium	Sel de calcium formé	Solubilité (g/cm ³ d'eau)
Nitrates (NH_4NO_3)	$Ca(NO_3)_2$	121.2
Chlorures (NH_4Cl)	$CaCl_2$	74.5
sulfates (NH_4) SO_4	$CaSO_4$	0.209

Tableau 2.1 : solubilité des sels de calcium formés par réaction des sels d'ammonium sur la pâte de ciment durcie.

La normalisation actuelle (EN 209-1 et NF P 18-010) considère qu'une concentration supérieure à 60 mg NH_4^+ /l constitue un milieu fortement agressif. Alors qu'au-dessus de 100 mg NH_4^+ /l, le béton doit être spécifiquement protégé du milieu.

Des composés à base d'ammonium se produisent couramment dans les eaux usées, à des teneurs de l'ordre de 30 mg NH_4^+ /l, des conditions encore plus sévères peuvent exister dans les silos de stockage pour fertilisants à base d'ammonium. Compte tenu des coûts considérables des opérations de réparation des infrastructures concernées, de nombreuses études ont été consacrées au sujet de l'action dévastatrice du nitrate d'ammonium sur les matériaux cimentaires [LEA, 65] [LEA, 70] [BAJ, 86] [GON, 91] [BAR, 92] [CAR, 96] [TOG, 98] [TOR, 99] [LEB, 01] [SCH, 99] dont nous présentons ci-après les grandes lignes.

2.3.3. Processus de dégradation accélérée [TOR, 99] :

L'ammonium diffuse dans la porosité du matériau immergé et se transforme en ammoniac du fait de la forte basicité de la solution en équilibre avec les hydrates du ciment. Cette transformation conduit à la libération d'ion H^+ provoquant une diminution de l'activité en considérablement. L'écart d'activité en calcium entre la solution agressive et la solution interstitielle de la pâte de ciment, principale « moteur » de l'altération, conduit en augmentant la quantité de calcium en solution à un accroissement de la cinétique d'altération. La consommation très importante des ions hydroxyles par transformation d'ammonium permet donc une altération très rapide. Cette transformation s'opérant à pH basique, le gel de surface, stable ou se dissolvant très lentement à pH neutre, est préservé. On a ainsi, comme dans le cas d'une agression naturelle, une altération limitée par la diffusion dans la partie altérée du

matériau et équilibres chimiques locaux : on ne fait que déplacer les équilibres pour accélérer l'altération sans modifier la hiérarchie des phénomènes.

D'après [CAR, 96], la décalcification progressive de la pâte de ciment durcie se traduit par la combinaison de la chaux avec le radical acide NO_3^- qui conduit à la formation d'un nitrate de calcium soluble. Le bilan de l'attaque de la pâte de ciment hydraté par le nitrate d'ammonium s'écrit :

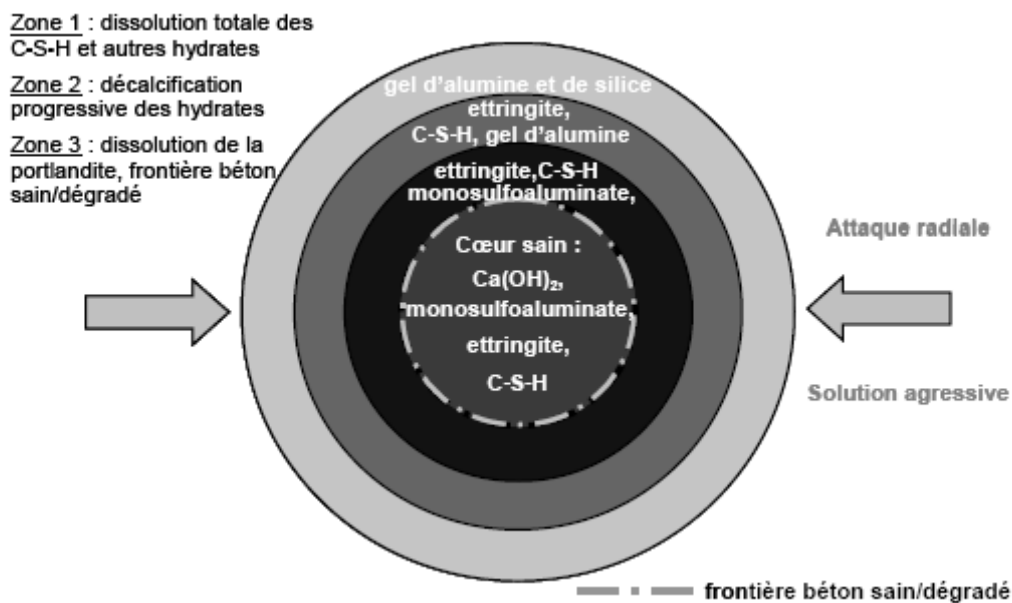
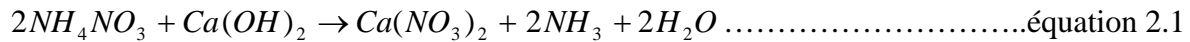


Figure 2.2 : zone d'une éprouvette de béton soumise à une attaque radiale par une solution agressive.

La formation d'ammoniac tend à réduire légèrement le pH et empêche la solution d'atteindre son état d'équilibre. En effet, ce dégagement de NH_3 est compensé par une mise en solution de la chaux pour maintenir la constante d'équilibre de la réaction chimique. Le pH d'une solution de NH_4NO_3 est voisin de 7.

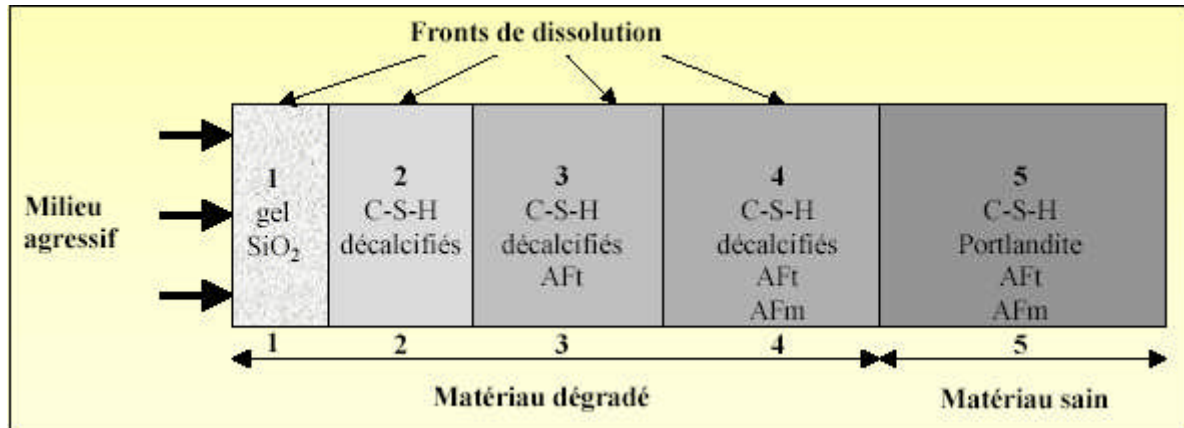


Figure 2.3 : zonation d'une pâte de ciment portland ($E/C=0.4$) après dégradation à l'eau déionisée à pH7 [ADE, 92].

Aft : ettringite,

Afm : monosulfoaluminate.

Adenot [ADE, 92] a caractérisé la dégradation d'une pâte de ciment portland ($E/C=0.4$) dans une eau déionisée maintenue à pH7 et identifié 4 fronts de dissolution schématisés sur la figure 2.3. Notons, que cette caractérisation des fronts de dissolution demeure aussi valable dans le cas d'une dégradation au nitrate d'ammonium en raison de la similitude des mécanismes de dissolution mentionnée précédemment.

2.3.4 Cinétique de dégradation :

[LEA, 65] [BAJ, 86] ont effectué des études sur la dégradation des matériaux cimentaires avec des solutions de nitrate d'ammonium faiblement concentrées, sur des longues durées expérimentales. En revanche, la majorité des études récentes [CAR, 96] [TOG, 98] [LEB, 01] [KAM, 03] s'orientent vers des tests permettant d'accélérer la cinétique d'attaque en utilisant une concentration en NH_4NO_3 de 5,5 à 6 moles par litre de solution. Carde [CAR, 96] a montré qu'une concentration de 5,5M permet d'accélérer la cinétique de dissolution de la portlandite de 100 fois par rapport à celle obtenue par le test à l'eau pure.

Généralement, la cinétique de dégradation des mortiers, dans une solution agressive de nitrate d'ammonium se déroule en deux étapes : une phase d'absorption et une phase de neutralisation.

Quand les éprouvettes du mortier sont immergées dans la solution, celle-ci pénètre rapidement à l'intérieur de la pâte de mortier par capillarité. Une partie importante de la porosité ouverte du mortier est remplie en quelques heures.

Cependant, la profondeur dégradée reste négligeable après 24 heures d'immersion indiquant que la quantité de solution absorbée n'est pas suffisante pour neutraliser toute la basicité du mortier dès la fin de l'absorption capillaire. En effet, la neutralisation de la pâte de ciment commence à partir de la surface libre de l'éprouvette et plusieurs sont nécessaires pour obtenir une profondeur dégradée significative. Comme il a été démontré par des études antérieures [CAR, 96] [ISR, 97], la neutralisation de la pâte de ciment résulte de la transformation des hydrates en composés solubles éliminés par lixiviation progressive depuis la surface libre.

2.3.5 Mode opératoire :

La dégradation des matériaux à base de ciment par une solution de nitrate d'ammonium nécessite un protocole expérimental très simple. Il consiste à immerger les échantillons dans la solution de NH_4NO_3 et maintenir une agitation continue afin d'homogénéiser le milieu. La cinétique de dégradation du nitrate d'ammonium, en générale elle est de 480 g/l [CAR, 96], [LEB, 01] et [TOG, 98].

Comme l'agitation est un facteur influençant la cinétique de dégradation pour des immergés dans le nitrate d'ammonium, il faudra veiller à ce qu'elle soit constante et reproductible.

Selon l'équation bilan de l'attaque de la portlandite par le nitrate d'ammonium de l'ammoniaque aqueux est produit, ce dernier est très dangereux. Le montage expérimental doit être totalement étanche, mené d'un système d'évacuation du gaz afin de le neutraliser.

Afin de conserver la différence de concentration d'une espèce quelconque entre la solution agressive et la solution interstitielle quasi-constante, la solution doit être renouvelée.

Cela dépend de la surface de l'échantillon par rapport au volume de la solution. [CAR, 96] a renouvelé la solution arbitrairement tous les 30 jours pour des éprouvettes supérieur à 20 mm de diamètre, en revanche, [TOG, 98] préconise un renouvellement journalier.

Lors des renouvellements, les échantillons doivent être rincés puis immergés dans de l'eau pur pour éviter toute formation de nitroaluminate de calcium. A la fin de l'expérimentation et avant l'analyse du matériau, les échantillons sont immergés dans de l'eau déminéralisée et décarbonatée jusqu'à que le pH de solution atteint 9.

2.5 Travaux effectués sur le nitrate d'ammonium

BESSA [BES, 04] a étudié l'influence de la nature et du dosage de l'addition et du ciment sur la résistance chimique des mortiers immergés dans une solution au nitrate d'ammonium, et la relation entre la résistance chimique et les propriétés de transfert (absorptivité et

perméabilité), la relation entre la porosité et la résistance chimique, et la relation entre la résistance en compression et la résistance chimique.

Après cette étude de la contribution des additions minérales à la résistance chimique et à la durabilité des mortiers elle a montré que le dosage en ciment est un paramètre de premier ordre pour appréhender la résistance chimique des mortiers indépendamment du type de ciment et des principaux paramètres de formulation (E/C, taux de substitution du ciment par les additions).

Cependant, ce paramètre ne permet pas de prendre en compte la contribution des additions à la résistance chimique qui dépend des effets physico-chimique, microstructural et éventuellement chimique et qui s'exprime par leur contribution à la résistance en compression.

Elle a donc montré que pour un type de ciment donné, il existe une très bonne corrélation entre la résistance chimique et la résistance en compression, indépendamment de la nature et de la quantité d'addition et du dosage en ciment, indiquant que lorsque l'addition contribue à l'activité liante du ciment elle contribue également à la résistance chimique des mortiers à une attaque sévère.

Les mortiers incorporant la fumée de silice présentent une résistance chimique élevée uniquement lorsque le ciment de type CEMI est utilisé et la réaction pouzzolanique peut avoir lieu. Cette augmentation ne résulte pas de la formation d'un volume important de nouveaux hydrates, mais de l'amélioration de la qualité de liaison dans la matrice cimentaire. A l'inverse, la résistance chimique des mortiers incorporant des additions peu ou pas actives diminue globalement avec la quantité d'addition.

Par ailleurs, Anissa a démontré que les caractéristiques physiques du réseau poreux des mortiers (porosité, absorptivité et perméabilité), bien qu'elles influent globalement sur la résistance chimique des mortiers, ne présentent qu'une très faible corrélation car le type et le dosage en ciment et la nature et la quantité d'addition peuvent influencer considérablement. Elles ne permettent donc pas d'évaluer de manière fiable la durabilité des mortiers avec additions vis-à-vis d'une attaque chimique sévère.

Schneider [SCH, 03] dans son travail a étudié le comportement des éprouvettes en béton immergés dans une solution chimique de nitrate d'ammonium avec un taux de concentration qui varie de 10%, 5%, 1% et 0.1%, et qui soumis à différentes charges de flexion avec des niveaux de charge de 30%, de 40% et de 50% de leurs forces initiales de flexure.

Les principales conclusions tirées dans cette recherche sont présentées ci-après.

- Les effets synergétiques d'un effort externe pendant l'exposition des éprouvettes dans une solution agressive accélèrent la détérioration béton.
- La durée de vie des bétons diminue de manière significative avec l'augmentation de la concentration de la solution de nitrate d'ammonium, avec la charge ou sans charge.
- Une concentration plus élevée des solutions a mené à une pénétration plus profonde des ions agressifs après une certaine période d'immersion. Les profondeurs de pénétration dépendent aussi bien des forces initiales des spécimens. La relation entre la profondeur de pénétration et le temps d'immersion peut être décrite par une loi simple de racine.
- Les effets des mécanismes de corrosion sur les bétons immergés dans une solution au nitrate d'ammonium dépendent de la concentration des solutions, de la qualité des bétons et des niveaux de charge de l'effort externe appliqué, c.-à-d. une haute résistance du béton, un niveau plus bas de charge et de la concentration de la solution agressive mène à une résistance plus élevée contre les attaques de corrosion et prolonge la durée de vie des bétons.

R. Jauberthie [JAU, 03] a examiné les changements physico-chimiques qui se produisent dans le béton exposé au nitrate d'ammonium et au sulfate d'ammonium. Les modifications de la couche superficielle des mortiers pendant l'immersion sont explorées par des analyses par microsonde électronique SEM/EDS et par la diffraction des rayons X (DRX).

Cette étude démontre que les solutions du nitrate d'ammonium et du sulfate d'ammonium produisent différents mécanismes superficiels de détérioration. Le nitrate produit une formation de carbonate sur la surface et une décalcification du mortier se produit en raison de la solubilité élevée du nitrate de calcium. La solution de sulfate produit un dépôt extérieur des cristaux aciculaires de gypse ayant une basse solubilité. La détérioration grave de mortier a lieu quand des mortiers à base de ciment portland ordinaire sont lavés après immersion dans la solution de sulfate d'ammonium. Ceci prend la forme de fendre rapide due au rétrécissement extérieur, et est probablement lié au dégagement du gaz d'ammonium de la matrice de ciment. Tous les deux sels d'ammonium étudiés sont capables d'endommager significativement le béton. Le nitrate d'ammonium produit la décalcification rapide, avec des implications possibles quant à la dépassivation du renfort. Le sulfate d'ammonium cause le gonflement fort d'échantillon, qui affaiblira inévitablement la matrice de ciment, et cette détérioration est rapidement accentuée par le lavage extérieur. Donc le nettoyage par

l'abattage hydraulique ne devrait pas être employé sur le béton exposé au sulfate d'ammonium.

2.6 Conclusion

Dans le cadre de l'analyse des travaux antérieurs de ce chapitre, nous soulignons des éléments importants qui ont orienté notre travail.

1) L'altération chimique des bétons correspond dans les grandes lignes à un lessivage des hydrates de la pâte de ciment au contact de milieux fluides.

La majorité des milieux fluides présente un caractère acide vis-à-vis du béton, entraînant ainsi des déséquilibres chimiques susceptibles d'aboutir notamment à une mise en solution des hydrates. Les milieux, naturels ou pas, pouvant conduire à des phénomènes de lixiviation correspondent aux eaux pures, aux eaux douces, aux pluies acides, et aux milieux plus franchement acides (acides minéraux et organiques).

Parmi les milieux les plus agressifs, le milieu industriel et plus précisément la production des déchets nucléaires qui sont perçus comme source de problème pour l'environnement.

Pour cela, l'enfouissement de ces déchets à une grande profondeur est nécessaire (stockage en formation géologique profonde). Ils sont conditionnés et stockés dans des installations isolées de l'environnement par des barrières ouvragées. Donc, le béton peut être utilisé comme barrière de confinement entre la biosphère et les déchets nucléaires.

2) La durabilité des bétons constitutifs des conteneurs de déchets radioactifs pouvant, au cours de leur histoire, être soumis au ruissellement des eaux de pluie et d'infiltration, il convient donc de savoir estimer le pouvoir de confinement du béton, dans ces conditions d'agression.

Dans le domaine agricole, les effluents d'élevage ou de l'industrie agroalimentaire, sont des milieux très agressifs pour les ouvrages agricoles en béton. En effet, ces effluents contiennent des bactéries et des acides organiques, deux agents potentiellement agressifs pour la matrice cimentaire.

3) les propriétés du béton sont très dépendantes de celles de sa pâte de ciment ou de son mortier.

4) l'utilisation des plans d'expériences ajoute une aide précieuse pour comprendre des constituants et des paramètres principaux sur la modification ou l'altération des performances des matrices cimentaires dans une ambiance fortement agressive, et pour mettre en évidence les éventuelles interactions.

5) très peu d'études ont permis de souligner des interactivités entre constituants, ou de dégager un constituants (ou paramètre) dominant et déterminant par rapport aux autres constituants des mélanges cimentaires.

Nous essayerons de chercher à hiérarchiser le rôle joué par les constituants des mélanges pour caractériser la durabilité vis-à-vis des milieux agressifs.

Nous avons effectué aussi une revue générale sur les rôles des paramètres de composition dans la formation des mélanges et décrit les mécanismes d'action de dégradation par le nitrate d'ammonium, ainsi que l'influence des paramètres principaux sur la modification des propriétés des matériaux sollicités.

Un bilan de cette revue est représenté dans le tableau (2.2) sous forme de synoptique général.

Paramètres et caractéristiques des matériaux	sollicitation
La nature de liant	La quantité des hydrates formée est responsable de toutes les réactions chimiques
La valeur du rapport E/C	Le rapport E/C exerce une grande influence sur la porosité.
la nature de la cure du matériau	Un mûrissement court ne favorise pas la formation d'une grande quantité d'hydrates qui fractionne la porosité capillaire.
température	La T° peut modifier la microstructure et les et les propriétés de transport des matériaux.

Tableau 2.2 : Propriétés des matériaux et leurs influences sur la durabilité.

Des analyses et exploitations statistiques sont rarement entreprises pour étudier les rôles joués par les paramètres influents.

La plupart des chercheurs privilégient des démarches classiques pour décrire les rôles des constituants des matrices cimentaires.

Par conséquent, plusieurs questions se posent : le type de ciment ou le rapport E/C a-t-il une influence sur les rôles de base des autres constituants et comment peut-il modifier le comportement d'une matrice cimentaires dans une ambiance sévèrement agressive.

Pour y répondre, il faut avoir une bonne compréhension des effets propres de chaque composant et des interactivités

La deuxième partie (chapitre 3 et 4) s'inscrit donc dans cette optique.

Chapitre 3

*Matériaux et procédures
expérimentales*

3. matériaux et procédures expérimentales

3.1 Introduction :

En général, les études en laboratoires sur la durabilité des bétons, nécessitent des temps d'expérimentation conséquents. Car les éprouvettes sollicitées doivent satisfaire à des dimensions adaptées à la taille des granulats.

Aussi, la démarche classique consiste t-elle à mener dans un premier temps des essais sur des pâtes pures des ciments ou sur des mortiers, afin de comprendre les mécanismes de dégradation ; cette approche permet d'introduire l'auréole de transition tout en conservant des dimensions d'éprouvettes raisonnables.

A ce stade, la démarche pose le problème de quantifier les phénomènes sur le béton, finalité commune des recherches sur la durabilité.

Dans cette optique, la transposition des résultats obtenus sur mortier est facile, or les deux matériaux ont certaines caractéristiques communes.

Le succès de ce type de travaux sur les matériaux à base de liants hydrauliques, passe donc la plupart du temps par la mise au point d'essais accélérés permettant de simuler les dégradations réelles subies par le matériau au cours de son histoire.

Les travaux de plusieurs chercheurs [ADE, 92] [CAR, 96] [TOG, 98] [LEB, 01] sur des pâtes pures de ciment et sur des mortiers ont permis de clarifier la méthodologie expérimentale adoptée dans ce genre de sollicitation

Notre travail expérimental a pour but d'étudier les mécanismes de dégradation mis en jeu dans les systèmes ambiances chimiques sévères afin de relier la durabilité du matériau au type de ciment utilisé et du rapport E/C.

La finalité de ces études est de contribuer à la caractérisation de la durabilité et d'évaluer la capacité dans les conditions de dégradation chimique.

Donc, notre programme expérimental comprend les étapes suivantes :

- Identification et caractérisation des matériaux de base ;
- préparation et confection des éprouvettes ;
- Etude du processus de dégradation ;
- Etude du comportement des mortiers élaborés soumis au milieu agressif ;
- Caractérisation des changements de propriétés des mortiers.

Ce chapitre présente d'abord les principales caractéristiques des matériaux susceptibles d'entrer dans la composition des mortiers.

Nous exposons ensuite les différentes méthodes mises en œuvre pour la caractérisation des propriétés des mortiers.

Il s'agit tout d'abord de développer et de mettre au point des dispositifs fiables permettant d'évaluer la dégradation des matériaux.

Ainsi, nous détaillons les différents outils utilisés (mode de traitement), les procédures, les conditions et les échéances expérimentales.

3.2. Identification et caractérisation des matériaux de base :

3.2.1 Ciment :

Afin d'évaluer l'influence du type de ciment sur le comportement des mortiers vis à vis de la durabilité, nous avons sélectionné pour cette étude trois ciments conformes à la norme NF P 15-301, dont les caractéristiques chimiques et minéralogiques sont présentées dans les tableaux (3.1) et (3.2) ont été utilisés pour formuler les différentes compositions :

- un ciment CPA - CEM I 42,5, provenant de l'usine d'ELMA LABIOD, Sa surface spécifique Blaine est de 3800 cm²/g et sa masse volumique est de 3130 kg/m³.
- Un ciment CHF - CEM III/B 42,5 provenant de l'importation, ciment de haut fourneau préconisé dans les conditions agressives. Sa résistance moyenne en compression à 28 jours est de 45 MPa, sa surface Blaine est de 4600 cm²/g et sa masse volumique de 3030 kg/m³.
- Un ciment CLC - CEM V/A 42,5 provenant de l'importation, ciment au laitier et aux cendres préconisé dans les conditions agressives. Sa résistance moyenne en compression à 28 jours est de 48 MPa, sa surface Blaine est de 3400 cm²/g et sa masse volumique de 2870 kg/m³.

Type de ciment	CEM I 42,5	CEM III/B 42,5	CEM V/A 42,5
Insolubles	0.16	0.12	0.14
Perte au feu	4.14	1.58	2.07
SiO ₂	20.01	31.2	29.06
Al ₂ O ₃	4.65	9.2	10.1
Fe ₂ O ₃	2.97	1.05	1.2
CaO	64.01	45.7	47.04
MgO	0.62	6.0	6.3
SO ₃	2.15	3.03	2.8
K ₂ O	0.87	0.5	0.45
Na ₂	0.24	0.3	0.24
Cl ⁻	0.015	0.01	0.02

Tableau 3.1 : Composition chimique des ciments (%).

Type de ciment	CEM I 42,5	CEM III/B 42,5	CEM V/A 42,5
C ₃ S	62.1	60.9	69.2
C ₂ S	15.3	16.3	10.8
C ₃ A	10.9	10.7	9.8
C ₄ AF	7.4	7.9	4.9

Tableau 3.2 : Composition minéralogique (%).

3.2.2 Sable :

Le sable utilisé dans notre étude est un sable roulé de classe 0/4. Sa masse volumique réelle est de 2640 kg/m³. sa teneur en eau est inférieure à 0.2 %.

Dans la sélection du type de granulat l'objectif est d'éviter une réaction avec la solution agressive. Pour cette raison le sable utilisé dans le cadre de notre étude est siliceux or il est stable vis-à-vis de la lixiviation.

Les essais de caractérisation du sable seront présentés dans le paragraphe suivant.

3.2.2.1 Granulométrie

Les normes NFP 18-101 D NF P18-541 définit les caractéristiques des granulats pouvant être utilisés pour la confection des bétons. Les granulats utilisés dans les travaux de bâtiments et de génie civil doivent répondre à des impératifs qualité et à des caractéristiques propres à chaque usage, il est nécessaire d'en établir les caractéristiques par différents essais de laboratoire.

L'analyse granulométrique par tamisage désigne la simple opération de division d'un échantillon de granulats en fractions, chacune contenant des grains de même taille. En pratique, chaque fraction contient des grains compris entre deux limites spécifiques correspondant à l'ouverture des mailles des tamis normalisés.

La courbe granulométrique traduit la distribution pondérale des granulats élémentaires composant un granulat donné d/D. on trace la courbe granulométrique sur un graphique comportant en ordonné le pourcentage des tamisats sous les tamis dont les mailles D sont indiquées en abscisse selon une graduation logarithmique.

Les résultats de l'analyse granulométrique et le module de finesse sont rassemblés dans le tableau (3.3) et la courbe granulométrique est présentée sur la figure (3.1).

module	tamis	Sable 0/4 (tamisat cumulé %)
20	0.8	10
23	0.16	15.5
25	0.25	20
26	0.315	22
28	0.5	28
29	0.63	32
30	0.8	35.5
32	1.25	45
35	2.5	75
37	4	92
38	5	100
Module de finesse		3.1

Tableau 3.3 : Résultats de l'analyse granulométrique et le module de finesse du sable.

Les résultats de l'analyse granulométrique sont présentés dans la figure (3.1).

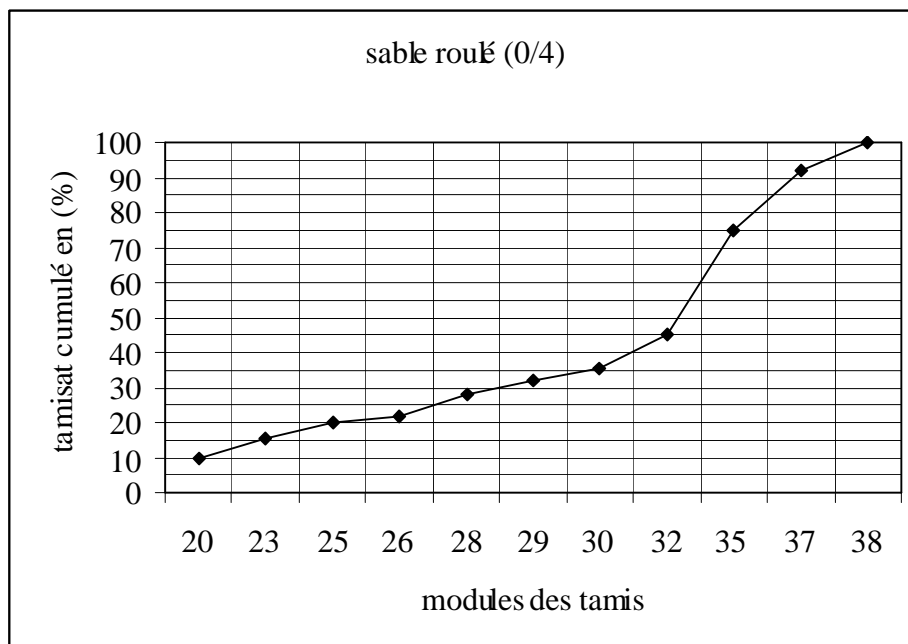


Figure 3.1 : courbe granulométrique du sable

3.2.2.2 Equivalent de sable :

Cet essai, utilisé de manière courante pour évaluer la propreté des sables entrant dans la composition des mortiers et des bétons. Il consiste à déterminer la quantité des éléments fins (argile, limon et impuretés) contenus dans un sable par rapport à la quantité d'éléments sableux, à l'aide de l'appareillage de l'essai.

On agite une certaine quantité de sable dans une solution lavante, puis on laisse reposer pendant 20 minutes : la hauteur du dépôt de sable visible étant h_2 et h_1 celle de la hauteur totale y compris le floculat (fines en suspension), l'équivalent de sable est :

$$E.S. = 100 \frac{h_1}{h_2} \dots\dots\dots \text{équation 3.1}$$

La solution lavante est constituée de :

- 111 g de chlorure de calcium anhydre,
- 480 g de glycérine,
- 12 g de formaldéhyde pour 40 l d'eau.

Le résultat de l'essai E.S. est représenté dans le tableau (3.4).

Type de sable	E.S.	Qualité
Roulé	81	Sable propre

Tableau 3.4 : Résultat d'équivalent de sable.

3.2.3 Eau

L'eau de gâchage utilisée dans cette recherche provient du robinet. Sa température est comprise entre 18 et 22°C. L'analyse chimique de l'eau représentée dans le tableau (3.5) montre qu'elle répond à toutes les prescriptions des normes NF P18-404 en matière de béton.

Ca	Mg	Na	K	Cl	SO ₄	CO ₂	NO ₃	Insoluble	pH
116	36	80	3	140	170	305	5	786	7.9

Tableau 3.5 : Composition chimique de l'eau (mg/l).

3.2.4 Adjuvant

Nous avons décidé d'utiliser un adjuvant de façon à favoriser tout risque d'interaction chimique.

L'adjuvant utilisé est un Plastifiant Réducteur d'Eau pour bétons à hautes performances. Conforme à la norme NF EN 934-2 tab. 1 et 2. Le SIKAMENT FF 86 est un réducteur d'eau de synthèse très puissant. Il permet la confection de bétons à très faible rapport E/C ayant des résistances mécaniques très élevées à toutes les échéances et en particulier aux jeunes âges. Il permet aussi la confection de bétons fluides. Sa densité est de $1,23 \pm 0,021$, sa teneur en ions chlore est inférieure à 0,1%, sa teneur en teneur en Na 2O éq est $\leq 6,0 \%$, et il possède $40 \pm 1,5 \%$ d'extrait sec. Son pH peut varier de 7 à 11. Sa couleur est marron à gris. Son dosage peut varier de 0,4 à 2 % du poids du ciment selon les performances recherchées. Ce dosage pourra être dépassé pour obtenir des réductions d'eau très importantes notamment lors de la confection de bétons avec fumées de silice.

3.3 Procédures expérimentales

3.3.1 Formulation :

Le mortier est un des matériaux de construction, qui contient du ciment; de l'eau; du sable; des adjuvants et éventuellement des additions. Ils peuvent être très différents les uns des autres selon la nature et les pourcentages des constituants, le malaxage, la mise en oeuvre et la cure.

Les mortiers sont gâchés avec les proportions suivantes conformément à la norme « EN 196-1 » :

Sable roulé 0/4	: 1350 Kg/m ³
Ciment	: 450 Kg/m ³
Adjuvant	: 8 litres
Eau	: 180 – 225 – 270 litres

Plusieurs mélanges sont utilisés avec trois types de ciments et trois rapports E/C comme indiqué dans le tableau (3.6).

mélanges	Sable roulé 0/4 (Kg/m ³)	Superplastifiant sikament FF86 (l/m ³)	Ciment (Kg/m ³)	Eau (l)	Rapport E/C
CEMI 0.4	1350	8	450	180	0.4
CEMI 0.5	1350	8	450	225	0.5
CEMI 0.6	1350	8	450	270	0.6
CEMIII 0.4	1350	8	450	180	0.4
CEMIII 0.5	1350	8	450	225	0.5
CEMIII 0.6	1350	8	450	270	0.6
CEMV 0.4	1350	8	450	180	0.4
CEMV 0.5	1350	8	450	225	0.5
CEMV 0.6	1350	8	450	270	0.6

Tableau 3.6 : Composition de différents mélanges.

3.3.2 Malaxage

Le béton a été mélangé dans un malaxeur à axe vertical de capacité 25 litres.

Avant d'être utilisé pour les différents essais, ce mortier est malaxé pendant 4 minutes conformément aux prescriptions de la norme NFP 18-404:

- introduire l'eau et l'adjuvant en premier dans la cuve du malaxeur ; y verser ensuite le ciment ; aussitôt après, mettre le malaxeur en marche à vitesse lente.
- après 30 secondes de malaxage introduire régulièrement le sable pendant les 30 secondes suivantes. Mettre alors le malaxeur à sa vitesse rapide et continuer le malaxage pendant 30 secondes supplémentaires.
- arrêter le malaxeur pendant 1 minute 30 secondes. Pendant les 15 premières secondes enlever au moyen d'une raclette en caoutchouc tout le mortier adhérent aux parois et au fond du récipient en le repoussant vers le milieu de celui-ci.
- reprendre ensuite le malaxage à grande vitesse pendant 60 secondes.

3.3.3 Confection des éprouvettes :

Le choix des dimensions des éprouvettes est un compromis. La petite taille permettra d'étudier les mécanismes de dégradation du matériau pendant une courte durée, on utilise des éprouvettes cylindriques 12 cm de hauteur et 4 cm de diamètre, les moules sont des tubes en PVC.

Le programme de cure est constitué de trois étapes :

- avant le démoulage, toutes les éprouvettes sont conservées en salle contrôlée, pendant 24 heures
- après le démoulage, toutes les éprouvettes sont conservées en salle contrôlée à 20°C avec humidité saturante.
- après 28 jours de conservation, les éprouvettes destinées au traitement chimique sont soumises à trois modes de traitement.

Les éprouvettes restantes serviront de témoin sont conservées sous l'eau durant toute la période de traitement.

3.4 Choix des facteurs :

Le rapport E/C est le premier facteur variable dans notre étude, il varie entre 0.4, 0.5 et 0.6

Le deuxième facteur variable est le type de ciment :

- un ciment CPA - CEM I 42,5
- Un ciment CHF - CEM III/B 42,5
- Un ciment CLC - CEM V/A 42,5

3.5 Choix des réponses d'évaluation :

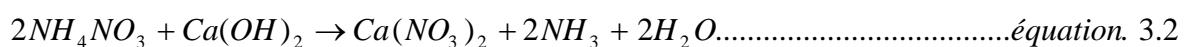
Les paramètres permettant d'évaluer la durabilité des mortiers sont les suivants :

- ✓ Variation de la porosité et de la masse volumique apparente ;
- ✓ Modification de la résistance mécanique ;
- ✓ Profondeur de la zone dégradée ;
- ✓ Modification de la structure interne.

3.6 Traitement au nitrate d'ammonium :

Le nitrate d'ammonium a été choisi comme agent agressif pour l'essai accéléré car il permet de simuler un essai de lessivage à l'eau déminéralisée avec une cinétique multipliée par un facteur 100.

Les nitrates d'ammonium, présents dans les engrais de type ammonite, sont solubles dans l'eau et agissent par échange de base suivant la réaction chimique :



Le traitement se fait de trois manières pour étudier tous les cas possibles de l'influence des agents agressifs sur les produits en béton.

Trois modes de traitements :

- Immergées
- Semi immergées
- Aspergées par pulvérisation deux fois par jours

Les échantillons sont immergés dans une solution de NH_4NO_3 dont la concentration est égale à 6M (équivalente à 480 g/l).

3.7 Méthodologie expérimentale:

3.7.1. Détermination de la masse volumique apparente et de la porosité accessible à l'eau :

mode opératoire proposé par le groupe AFREM en 1997.

3.7.1.1 Domaine d'application :

Le présent mode opératoire décrit une méthode de détermination de la masse volumique et de la porosité accessible à l'eau de corps d'épreuve de béton durci de granulats courants naturels ou artificiels.

L'essai s'applique à des corps d'épreuve moulés, sciés, carottés ou à des blocs de béton.

3.7.1.2 Définition :

Dans le cadre du présent mode opératoire, les définitions suivantes sont applicables.

- Masse volumique sèche : rapport de la masse volumique sèche d'un corps d'épreuve de béton à son volume apparent, exprimé en gramme par centimètre cube ou kilogramme par mètre cube ;
- Volume apparent : somme des volumes de matière solide, des pores ouverts et des pores fermés dans un corps poreux ;
- Pores ouverts : pores qui sont pénétrés par l'eau dans l'essai décrit ;
- Pores fermés : pores qui ne sont pas pénétrés par le liquide d'immersion dans l'essai décrit ;
- Porosité accessible à l'eau : rapport du volume total des pores ouverts dans un corps poreux à son volume apparent. elle s'exprime en pourcentage du volume apparent ;
- Porosité fermée : rapport du volume total des pores fermés dans un corps poreux à son volume apparent. elle s'exprime en pourcentage du volume apparent ;
- Porosité totale : rapport du volume des pores ouverts et fermés au volume apparent du produit, exprimé en pourcentage.

3.7.1.3 Principe :

Détermination par pesée des éléments suivants : masse apparente d'un corps d'épreuve de béton après immersion dans un liquide avec lequel il a été imprégné sous vide, détermination de sa masse dans l'air libre alors qu'il est encore imbibé de liquide puis masse du corps d'épreuve sec.

A partir de ces valeurs, détermination, par le calcul, de la masse volumique apparente, de la porosité ouverte et de la porosité totale.

3.7.1.4 Appareillage :

- Etuve, pouvant être contrôlée à 105°C ;
- Balance hydrostatique, d'une précision de ± 0.01 g ;
- Thermomètre ;
- Liquide d'imbibition ;
- Dessiccateur ;
- Récipient de volume suffisant pour permettre l'immersion total du corps d'épreuve.

3.7.1.5 Nombre de mesures :

Il est souhaitable de procéder à la mesure sur trois échantillons pour caractériser un béton.

3.7.1.6 Mode opératoire :

a) Imbibition du corps d'épreuve :

Placer le corps d'épreuve dans un récipient étanche. Une fois le récipient fermé, faire le vide jusqu'à ce que l'on atteigne une pression constante de 25 mbars ; maintenir ce vide pendant au moins 4 heures. Pour s'assurer que le dégazage des corps d'épreuve est terminé, déconnecter le récipient de la pompe à vide et vérifier à l'aide d'un manomètre que la pression ne remonte pas dans le corps d'épreuve. Reconnecter le récipient à la pompe à vide et introduire progressivement l'eau d'immersion de façon qu'après 15 minutes, le corps d'épreuve soit recouvert d'environ 20 mm d'eau. Maintenir cette pression réduite pendant 20 h ± 1 à 20°C ± 2 °C, puis déconnecter la pompe et ouvrir le récipient.

b) Détermination de la masse du corps d'épreuve immergé :

Suspendre le corps d'épreuve à l'aide d'un fil à partir du système de suspension de la balance hydrostatique et le peser complètement immergé dans une certaine quantité d'eau d'immersion dans un bécher. Mettre le pont s'il est utilisé. On obtient ainsi la masse M_{eau} du corps d'épreuve immergé. La pesée doit être effectuée à 0.01 g près. Déterminer la température de l'eau d'immersion.

c) Détermination de la masse du corps d'épreuve imbibé pesé dans l'air :

Extraire le corps d'épreuve de l'eau et l'essuyer rapidement et soigneusement, à l'aide d'une éponge ou d'un linge humide, afin de débarrasser des gouttelettes et du film superficiel d'eau, sans toutefois retirer l'eau des pores.

Peser immédiatement le corps d'épreuve dans l'air à 0.01 g près. S'assurer que l'évaporation de l'eau d'imbibition ne provoque pas de perte de masse appréciable pendant les opérations de pesées. On obtient, de cette manière, la masse M_{air} du corps d'épreuve imbibé.

d) Détermination de la masse du corps d'épreuve sec :

Sécher le corps d'épreuve à 105°C jusqu'à masse constante, c'est à dire jusqu'à ce que deux pesées successives, avant et après un séjour de 24 h à l'étuve, ne diffèrent pas de plus de 0.05%.

Avant chaque pesée, placer l'éprouvette dans un dessiccateur jusqu'à ce qu'elle atteigne la température ambiante. Les pesées doivent être effectuées à 0.05g près. La masse ainsi déterminée est la masse de l'éprouvette sèche (M_{sec}).

3.7.1.7 Expression des résultats :

La masse volumique apparente ρ_d exprimée en gramme par centimètre cube, est donnée par l'équation suivante :

$$\rho_d = \frac{M_{\text{sec}}}{M_{\text{air}} - M_{\text{eau}}} \dots \dots \dots \text{équation 3.3}$$

La porosité accessible à l'eau, ε , exprimée en pourcentage en volume, est donnée par l'équation :

$$\varepsilon = \frac{M_{\text{air}} - M_{\text{sec}}}{M_{\text{air}} - M_{\text{eau}}} \times 100 \dots \dots \dots \text{équation 3.4}$$

Dans l'équation (1) et (2) :

M_{eau} est la masse, en gramme, du corps d'épreuve immergé dans l'eau ;

M_{air} est la masse, en gramme, du corps d'épreuve imbibé pesé dans l'air ;

M_{sec} est la masse, en gramme, du corps d'épreuve sec.

La masse volumique apparente doit être exprimée en gramme par centimètre cube ou en kilogramme par mètre cube (en multipliant le résultat de l'équation (1) par 10^3). Exprimer le résultat avec quatre chiffres significatifs.

Les valeurs de la porosité doivent être données à 0.1 % près.

3.7.2. Résistance mécanique :

L'essai de compression simple est l'un des plus significatifs pour caractériser la qualité d'un mortier, cependant il faut noter que le mode de rupture d'un matériau soumis à la compression est très complexe. Cet essai s'effectue par chargement monotone jusqu' à la rupture de l'échantillon.

La machine d'essai est une presse de force de classe B et d'une capacité maximale 2000KN conforme aux normes EN196.UNE7242.83.304 ; 7281 ; ASTM C39 ; E4/BS ; AASHTO T22 ; T71. DIN51.220.51.223 ; NF P18-411

La charge de rupture est la charge maximale enregistrée au cours de l'essai, si on considère que la charge de rupture est F_r et l'aire de la section transversale de l'éprouvette est A , la résistance à la compression σ_c est donnée par le rapport suivant :

$$\sigma_c = F_r / A \dots\dots\dots \text{équation 3.5}$$

Où :

F_r : Charge ultime à la rupture (MN) ;

A : Section droite de l'échantillon (m^2) ;

σ_c : Résistance à la compression simple en (MPA).



Figure 3.2 : machine utilisée dans l'essai de compression.

Capacité (KN)	Distance entre plateaux (mm)	Course du piston (mm)	précision	reproductibilité	Dimension extérieure (mm)	Poids total (Kg)
2000	20	100	±1%	±1%	30x320x300	520

Tableau 3.7 : Caractéristique de la machine d'essai.

3.7.3. Caractérisation de la microstructure :

3.7.3.1 Définition :

Le terme de microstructure est défini comme la manière dont un matériau est construit à l'échelle microscopique, à partir de ses constituants élémentaires.

La microstructure se caractérisera par :

- Les proportions de constituants amorphes ou cristallisés ;
- Le faciès, la taille, la distribution granulométrique des « grains » (granulats, anhydres, hydrates...) ainsi la façon dont ils sont agencés les uns par rapport aux autres ;
- L'orientation des constituants dans l'espace ;
- Leur distribution dans la région examinée (homogénéité, hétérogénéité) ;
- Le degré de remplissage de l'espace (texture poreuse ou compacte).

Un mortier immergé dans un milieu agressif peut avoir une modification physico-chimique, pour caractériser ces modifications il faut adopter :

- Analyse chimique : une décalcification du mortier peut entraîner une chute de son pH est mise en évidence par un indicateur coloré (phénolphtaléine).
- Analyse minéralogique et chimique : ces études sont réalisées par diffractométrie des rayons X et par microscope électronique à balayage (MEB) couplé avec la microanalyse par spectrométrie à dispersion d'énergie (EDS).

3.7.3.2 Profondeur de dégradation :

L'essai de lessivage au nitrate d'ammonium consiste à suivre l'évolution de l'épaisseur de béton lessivé d'échantillons immergés dans une solution saturée en nitrate d'ammonium (480 g/l). Les échantillons testés sont de forme cylindrique (4x12 cm).

La procédure d'essai est la suivante :

- Les éprouvettes sont maintenues en ambiance humide (humidité relative à $95 \pm 5\%$) durant 28 jours.

- A 28 jours, les échantillons sont immergés dans la solution de nitrate d'ammonium distants les uns des autres d'au moins 2 cm.

- A chaque échéance (4, 7, 14, 28 jours), les échantillons sont sortis du bac et les épaisseurs de béton lessivé sont mesurées. Pour chaque échantillon, une section de béton (épaisseur $1,5 \pm 0,2$ cm) est prélevée par sciage sous eau.

L'épaisseur de béton lessivé est mesurée après pulvérisation d'une solution de phénolphaléine qui permet de révéler l'interface entre la zone saine et la zone lessivée.

Les mesures correspondent aux distances (en mm) entre la surface externe du béton et le front de coloration (voir figure 3.3). Elles sont effectuées radialement sur le front de coloration.

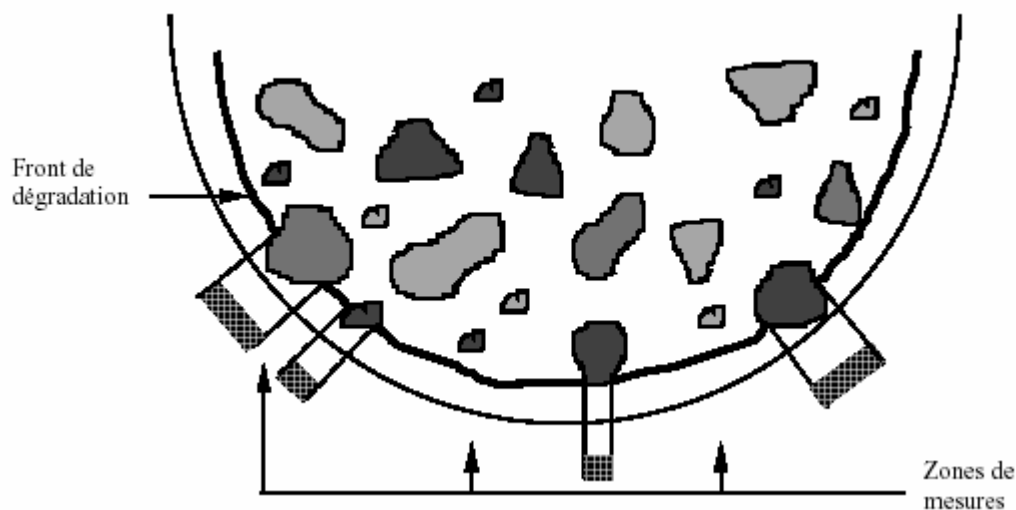


Figure 3.3 : Schéma illustrant le principe des mesures de lessivage (au nitrate d'ammonium.)

3.7.3.3 Microscopie électronique à balayage :

La microscopie sous ses différentes formes a pris une part importante au progrès des connaissances sur le ciment tant en ce qui concerne sa fabrication que son utilisation et ses développements.

La notion de microstructure est devenue une notion familière souvent incontournable pour qui veut comprendre la genèse et le comportement mécanique ou physico-chimique de ce matériau.

La microscopie électronique à balayage (généralement associée à la microanalyse élémentaire par spectrométrie X à dispersion d'énergie (EDS)), qui permet l'observation directe de surface de la fracture, est probablement la méthode microscopique qui a permis l'un des plus grands progrès dans la connaissance des bétons. L'observation directe de la microstructure à une

échelle très fine de l'ordre de 10 à 100 μm permet de mettre en évidence le faciès et le mode d'assemblage des phases solides constitutives du béton et de les relier au comportement physico-chimique et mécanique du matériau.

La MEB a beaucoup contribué à la compréhension des mécanismes d'altération des bétons dans les environnements chimiquement agressifs :

- Mécanismes de dissolution et d'hydrolyse dans les acides avec lessivage de la chaux $\text{Ca}(\text{OH})_2$ puis des C-S-H et accroissement de porosité ;
- Mécanismes d'échanges d'ions entre le fluide agressif et le liant calcique ;
- Mécanismes entraînant la formation des sels expansifs.

Deux techniques d'acquisition d'images sont souvent utilisées : images en électrons secondaires obtenues sur des surfaces de fracture d'une part ; images en électrons rétrodiffusés obtenues à partir de sections polies d'autre part.

3.7.3.4 Diffraction des rayons X :

La diffractométrie de rayons X (DRX) est une technique d'analyse basée sur la diffraction des rayons X sur la matière. La diffraction n'ayant lieu que sur la matière cristalline, on parle aussi de radiocristallographie. Pour les matériaux non-cristallins, on parle de diffusion.

La diffractométrie de rayons X est une méthode d'analyse physico-chimique. Elle ne marche que sur la matière cristallisée (minéraux, métaux, céramiques, produits organiques cristallisés), mais pas sur la matière amorphe (liquides, polymères, verres) ; toutefois, la matière amorphe diffuse les rayons X, et elle peut être partiellement cristallisée, la technique peut donc se révéler utile dans ces cas-là. Par contre, elle permet de reconnaître des produits ayant la même composition chimique brute, mais une forme de cristallisation différente, par exemple de distinguer les différentes silices (qui ont toutes la même formule brute SiO_2 : quartz, cristobalite...), les différents aciers (acier ferrique, austénite...) ou les différentes alumines (qui ont toutes la même formule brute Al_2O_3 : corindon/alumine α , γ , δ , θ ...).

La longueur d'onde des rayons X étant de l'ordre de grandeur des distances interatomiques (quelques angströms), les interférences des rayons diffusés vont être alternativement constructives ou destructives. Selon la direction de l'espace, on va donc avoir un flux important de photons X, ou au contraire très faible ; ces variations selon les directions forment le phénomène de diffraction X.

Les directions dans lesquelles les interférences sont constructives, appelées « pics de diffraction », peuvent être déterminées très simplement par la formule suivante, dite loi de Bragg :

$$2d \sin \theta = n \cdot \lambda \dots\dots\dots \text{équation 3.6}$$

Avec :

- d = distance interréticulaire, c'est-à-dire distance entre deux plans cristallographiques ;
- θ = demi-angle de déviation (moitié de l'angle entre le faisceau incident et la direction du détecteur) ;
- n = ordre de réflexion (nombre entier) ;
- λ = longueur d'onde des rayons X.

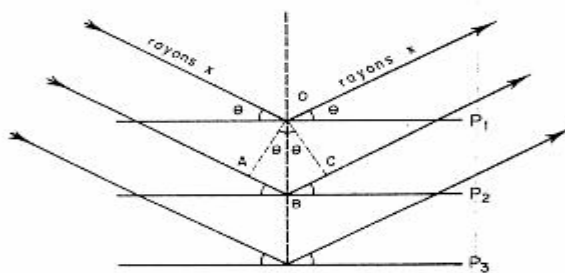


Figure 3.4 : schéma de diffraction des rayons X par une famille de plans réticulaire.

La figure (3.4) représente le schéma de diffraction de rayons X par une famille de plans réticulaires, dont P1, P2, P3, sont les plans de cette famille ; (θ) est l'angle de Bragg. La différence de marche entre deux plans consécutifs est ici égale à $AB+BC$. Or $AB+BC = 2 OB \sin (\theta)$. Comme OB est la distance interréticulaire d et que $AB+BC$ doit être égale à un nombre entier de longueur d'onde λ , en posant $n =$ nombre entier, on retrouve la formule de Bragg :

$$n = 2d \sin \theta. \dots\dots\dots \text{équation 3.7}$$

Pour que la diffraction se produise, il faut que les ondes diffractées par les différents plans soient en phase, c'est à dire que la différence de marche (Fig. 3.5) des rayons rencontrant ces plans soit égale à un nombre entier. Dans ce cas, l'angle suivant lequel le faisceau de rayons X est dévié est égal à l'angle d'incidence (θ) et est caractéristique de la distance interplanaire

ou interréticulaire d . Si l'on connaît la longueur d'onde du faisceau de rayons X, on peut mesurer à partir de l'angle (θ). l'équidistance d et ainsi identifier la nature du cristal.

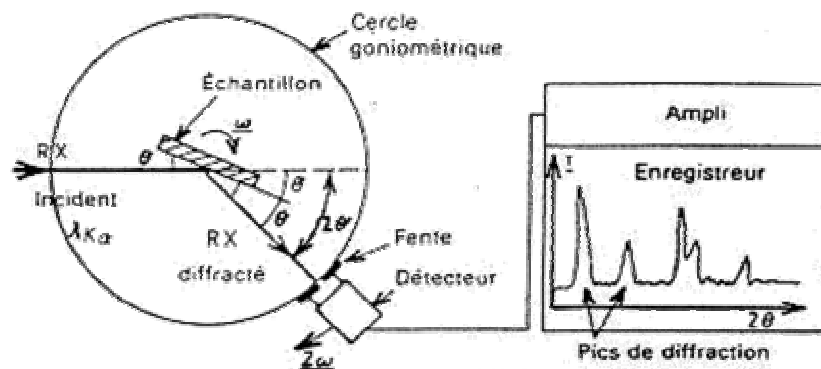


Figure 3.5 : Schéma d'un diffractomètre à compteur.

D'après la figure (3.5) le matériau est bombardé par un faisceau de rayons X monochromatiques et parallèles de longueur d'onde connue, produit grâce à une anticathode de cuivre. Le rayonnement émis est défini par un système de fentes (fentes Soller) et de fenêtres situées avant et après l'échantillon. Ce dernier est étalé sous forme de poudre (15 mg) sur une lame de verre qui tourne d'un mouvement uniforme autour d'un axe situé dans son plan (cercle goniométrique), permettant ainsi d'augmenter le nombre d'orientations possibles des plans réticulaires. Les particules étant orientées au hasard, il y aura toujours une famille de plan donnant lieu à la diffraction, de telle sorte que l'on obtiendra simultanément tous les faisceaux susceptibles de diffracter : ces faisceaux forment des cônes de demi-angle au sommet 2θ .

Un détecteur ou compteur (Geiger-Müller ou compteur à scintillation) mesure l'intensité du rayonnement X diffracté dans certaines directions. Il tourne autour du même axe mais à une vitesse double de celle de l'échantillon. Pour un angle d'incidence θ , l'angle mesuré par le déplacement du compteur sera donc 2θ . Un diaphragme à couteau permet d'éliminer l'effet parasite du faisceau incident dans les petits angles ($2\theta < 10^\circ$). L'enregistrement réalisé est la courbe de l'intensité des rayons X diffractés en fonction des angles de diffraction.

L'acquisition est effectuée par une unité de contrôle et le traitement des diffractogrammes ou spectres s'effectue à l'aide d'un logiciel basé sur les données des fiches ASTM (American Society for Testing and Materials), faisant correspondre les distances interréticulaires d aux angles 2θ enregistrés. La position des pics de diffraction permet l'identification des structures ou phases cristallines présentes et donc la détermination de la composition cristallographique

de l'échantillon analysé. La position des pics peut également servir à identifier des transformations ordre-désordre tandis que la forme du pic peut permettre d'identifier des micro-déformations (taux d'écroutissage).

L'un des principaux intérêts de cette méthode est la mesure précise d'intensité et la possibilité d'effectuer des estimations semi-quantitatives, en considérant que le pourcentage d'une espèce minérale est proportionnel à l'aire des pics enregistrés sur le diffractogramme. Ces valeurs sont utilisées dans l'établissement des diagrammes d'équilibre.

3.8 Conclusion :

Dans ce chapitre, on a présenté les différents matériaux utilisés dans cette étude avec leurs caractéristiques, la formulation des différents mélanges, les paramètres de composition variables (le type de ciment et le rapport E/C), ainsi que les paramètres de traitement (mode immergé, semi-immergé et aspergé).

On a mentionné aussi l'identification et la caractérisation des différents matériaux utilisés dans notre recherche.

Nous avons présenté le programme expérimental retenu dans cette recherche : le choix de corps d'épreuve, les conditions de conservation ainsi que le traitement des éprouvettes.

Le choix des réponses permettant d'évaluer la durabilité des mortiers sont les suivants :

- La pénétration des agents agressifs dans les corps d'épreuve caractérisée par la profondeur de dégradation et appréciée par la porosité et la masse volumique apparente.
- la modification physico-chimique de la structure interne est appréciée par la profondeur de dégradation.
- la modification du comportement mécanique est appréciée par la résistance à la compression.
- la microscopie électronique à balayage et la diffraction des rayons X rentrent dans les perspectives.

Les résultats et les discussions seront présentés dans le chapitre suivant.

Chapitre 4

Résultatset discussions

4. Résultats et discussions

4.1 Introduction :

L'estimation de la durabilité des ouvrages du génie civil est basée sur la connaissance des propriétés des matériaux utilisés pour leur conception.

Le béton est un matériau multiphasique dont le comportement est intimement lié à l'évolution des propriétés de sa matrice cimentaire.

Le développement de ces propriétés résulte de l'hydratation du liant et est notamment conditionnée par la composition initiale du ciment et la quantité d'eau de gâchage apportée.

C'est dans ce contexte que s'inscrit ce travail de recherche afin d'adopter une meilleure identification et compréhension des mécanismes moteurs et des paramètres conditionnant la modification des matrices cimentaires (mortier) soumises à des ambiances sévèrement agressives sous trois modes de traitement.

Nous détaillons les mécanismes à l'origine des modifications (altérations) observées par l'évaluation de certaines propriétés des matériaux élaborés (durcis).

Une campagne multivariable sur mortier a été réalisée afin de mettre en évidence les effets du type de ciment, du rapport E/C et du mode de traitement (exposition).

Une analyse macro a été privilégiée en mettant en relation les résultats de mesures effectuées.

Ce chapitre décrit la démarche scientifique adoptée, les résultats et la discussion qui en a été faite.

4.2 Rappel des différents mélanges retenus avec leurs caractéristiques : tableau (4.1).

mélanges	Sable roulé 0/4 (Kg/m ³)	Superplastifiant sikament FF86 (l/m ³)	Ciment (Kg/m ³)	Eau (l)	Rapport E/C	Masse volumique (Kg/m ³)	Porosité (%)	Résistance mécanique (MPa)
CEMI 0.4	1350	8	450	180	0.4	2259	16.15	31.35
CEMI 0.5	1350	8	450	225	0.5	2181	18.92	33.33
CEMI 0.6	1350	8	450	270	0.6	2139	20.78	39.18
CEMIII 0.4	1350	8	450	180	0.4	2190	11.26	35.18
CEMIII 0.5	1350	8	450	225	0.5	2146	21.19	33.51
CEMIII 0.6	1350	8	450	270	0.6	2102	24.44	45.33
CEMV 0.4	1350	8	450	180	0.4	2251	15.38	38.29
CEMV 0.5	1350	8	450	225	0.5	2178	19.46	45.76
CEMV 0.6	1350	8	450	270	0.6	2079	21.66	57.59

Tableau 4.1 : rappels des différents mélanges et leurs caractéristiques à l'état sain.

4.2 Résultats et interprétations

4.2.1 Masse volumique :

Les masses volumiques des mortiers ont été déterminées à l'âge de 28 jours, de façon à observer la perte de masse due à l'agression par le nitrate d'ammonium.

Le tableau (4.2) regroupe tous les résultats de la variation de la masse volumique.

Type de ciment	CEMI			CEMIII			CEMV		
Rapport E/C	0.4	0.5	0.6	0.4	0.5	0.6	0.4	0.5	0.6
Eprouvette non traitée	2259	2181	2139	2190	2146	2102	2251	2178	2079
Eprouvette traitée	1986	1930	1845	2004	1974	1999	2009	1905	1798
Perte de masse	273	251	294	186	172	13	103	273	281

Tableau 4.2 : masse volumique en (Kg/m^3) mesurée à 28 jours.

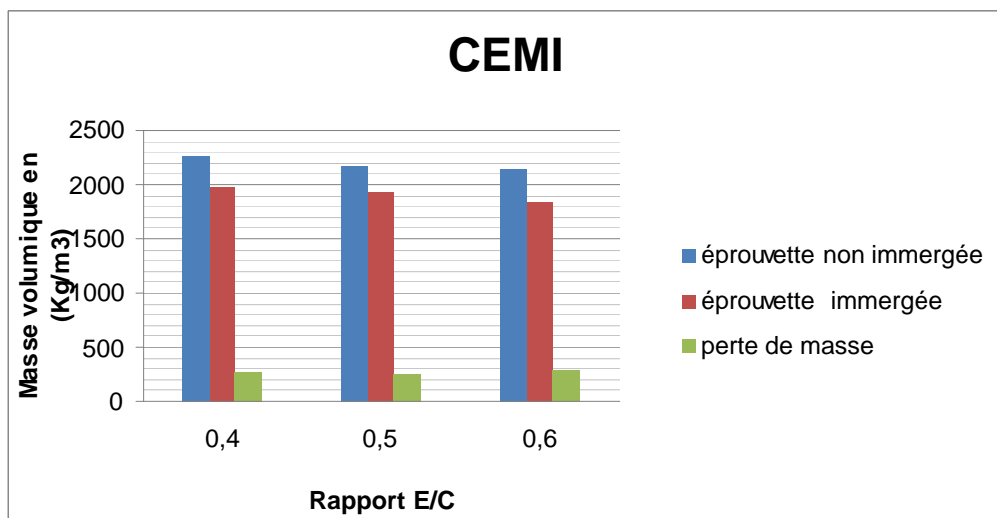


Figure 4.1 : Masse volumique (Kg/m^3) en fonction du rapport E/C pour le CEMI.

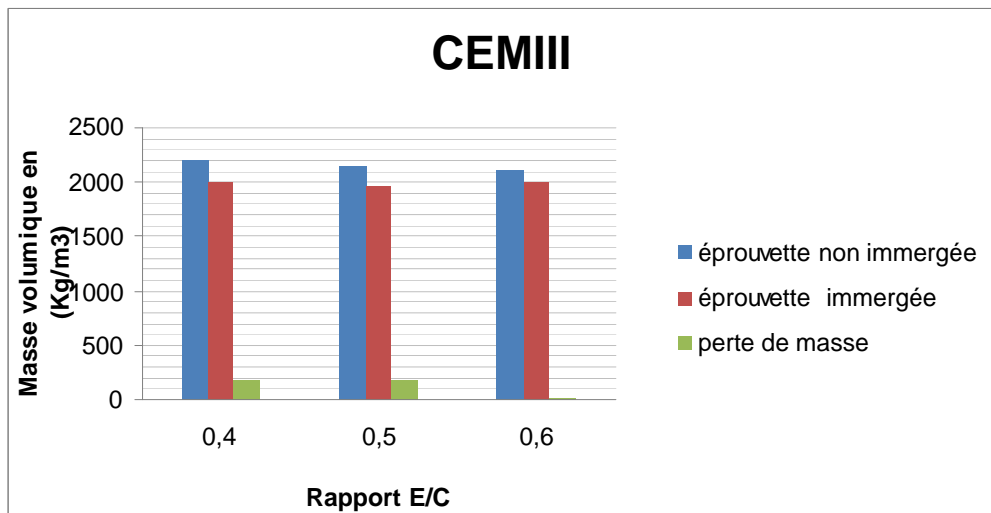


Figure 4.2 : Masse volumique (Kg/m^3) en fonction du rapport E/C pour le CEMIII.

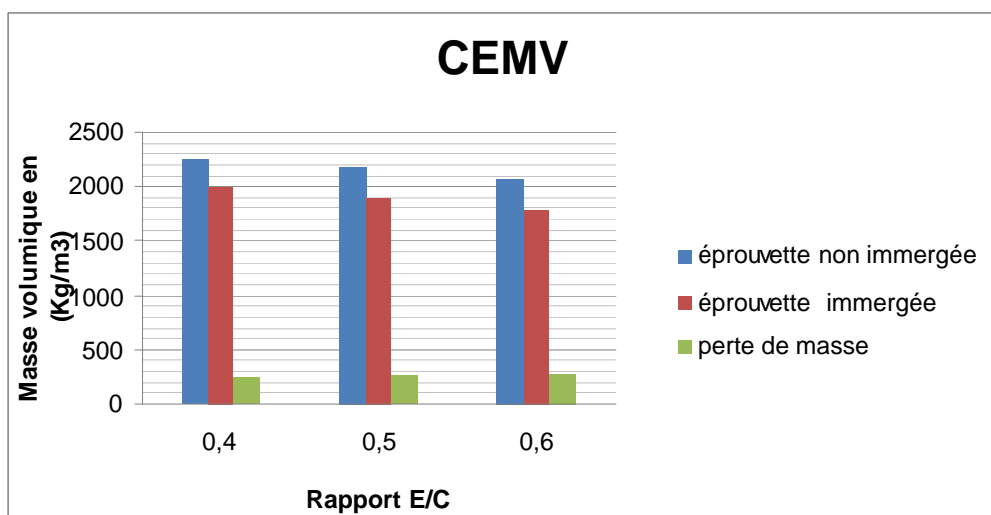


Figure 4.3 : Masse volumique (Kg/m^3) en fonction du rapport E/C pour le CEMV.

- On remarque que la masse volumique diminue avec l'augmentation du rapport E/C.
- Les mortiers à base de CHF (CEMIII) se dégradent moins que les mortiers à base du CPA (CEMI).

4.2.2 Porosité en fonction du rapport E/C:

En mesurant la porosité des échantillons témoins (non dégradés) et ceux traités aux agents agressifs, on constate que l'attaque du nitrate d'ammonium augmente la porosité du mortier, et elle croit autant que le rapport E/C est élevé.

La lixiviation des éprouvettes sous solution de nitrate d'ammonium conduit à l'apparition d'une zone périphérique dégradée dont l'épaisseur augmente suivant le temps et les paramètres d'influence.

L'observation des éprouvettes nous montre deux zones nettement distinctes, une zone saine au centre et une zone dégradée en périphérie. Donc nous pouvons facilement suivre l'évolution de la zone de dégradation au cours du temps. La zone dégradée avance lentement au centre de l'éprouvette

Le tableau (4.3) fournit les résultats de porosité accessible à l'eau des mortiers déterminés à l'âge de 28 jours, de façon à observer l'augmentation de la porosité due à l'agression par le nitrate d'ammonium.

Type de ciment	CEMI			CEMIII			CEMV		
Rapport E/C	0.4	0.5	0.6	0.4	0.5	0.6	0.4	0.5	0.6
Éprouvette non immergée	16.15	18.92	20.78	11.26	21.19	24.44	15.38	19.46	21.66
Éprouvette immergée	27.43	30.50	32.33	25.31	27.58	30.00	26.30	29.54	32.85
Gain de porosité	11,28	11,58	11,55	14.05	6.39	5.56	10.92	10.08	11.19

Tableau 4.3 : Porosité en (%) mesurée à 28 jours.

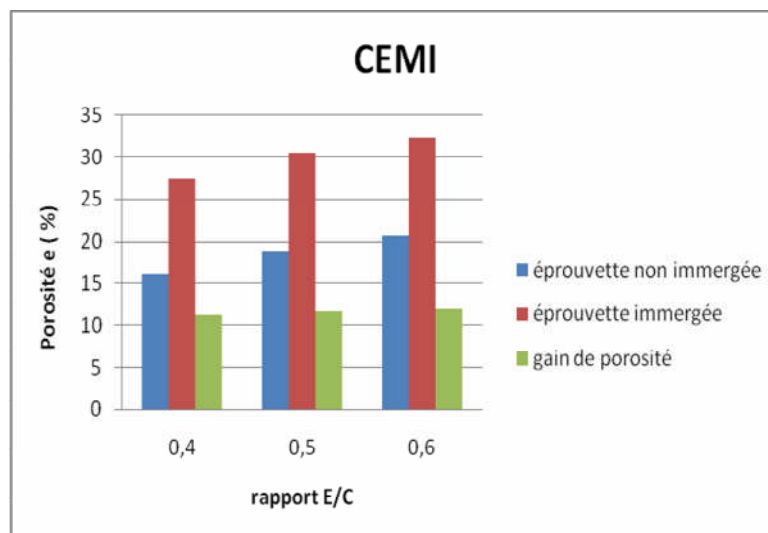


Figure 4.4 : Porosité (%) en fonction du rapport E/C pour le CEMI.

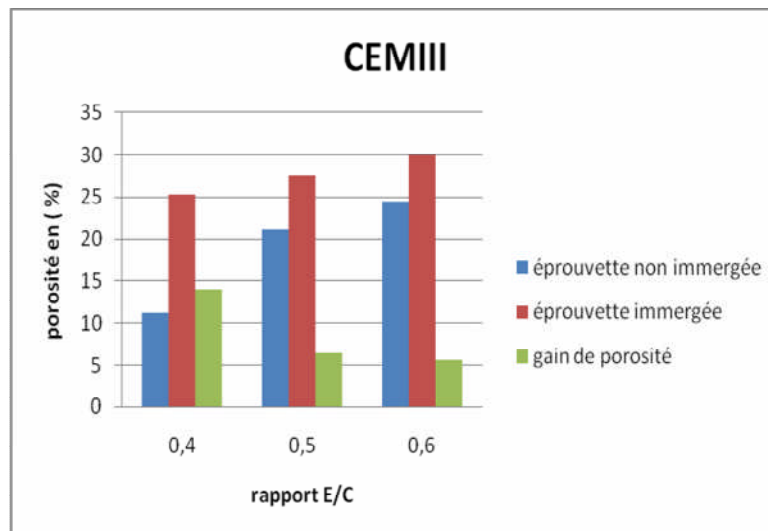


Figure 4.5 : Porosité (%) en fonction du rapport E/C pour le CEMIII.

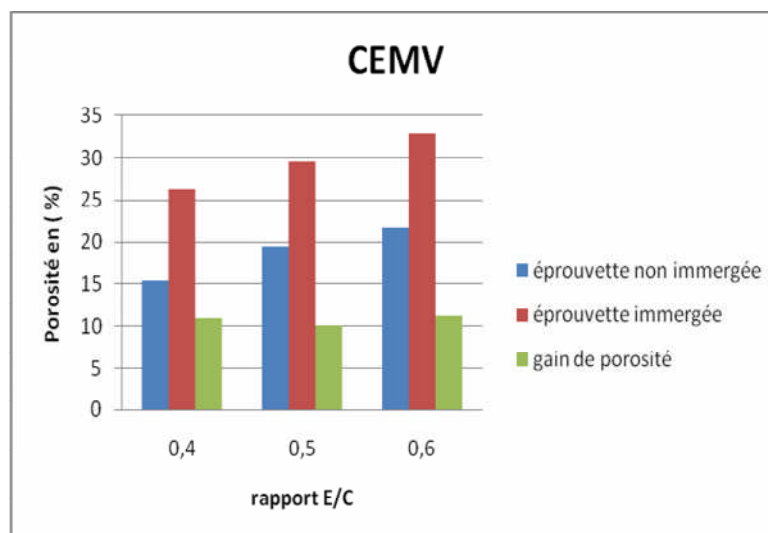


Figure 4.6 : Porosité (%) en fonction du rapport E/C pour le CEMV.

- On constate tout d'abord que les mortiers dont le rapport E/C est le plus élevé (0.6) présente également la porosité la plus grande, donc la porosité augmente avec l'augmentation du rapport E/C.
- Ensuite, en comparant directement les différents types de ciment, on peut noter que le CEMIII (CHF) donne la plus grande porosité en éprouvette témoins, mais il n'y pas un grand gain après dégradation, vu que le CEMI (CPA) sans additions minérales gagne le plus en porosité dans ce cas d'agression.

Après la dégradation chimique, on observe que l'échantillon a eu non seulement une augmentation de la porosité mais aussi une diminution de volume et de la masse.

Ces résultats expérimentaux ont été confirmés par une confrontation aux travaux antérieurs qui donne des résultats très concordants.

4.2.3 Profondeur dégradée en fonction du temps :

Cette partie de l'étude comprend une caractérisation de la profondeur dégradée, la progression de la pénétration par diffusion se fait par une loi caractéristique en \sqrt{t} .

La profondeur dégradée est observée à des échéances de 4, 7, 14, et 28 jours, et les valeurs obtenues sont regroupées à partir des données du tableau (4.4).

Nombre de jours	Profondeur dégradée (mm)			
	4 jours	7 jours	14 jours	28 jours
CEMI(0,6)	0,00	0,65	2,27	4,35
CEMI(0,5)	0,40	1,15	2,05	3,60
CEMI(0,4)	0,00	0,65	1,80	3,20
CEMIII(0,6)	2,30	2,80	3,20	5,15
CEMIII(0,5)	2,70	3,20	3,45	4,35
CEMIII(0,4)	1,90	2,30	2,55	3,75
CEMV(0,6)	0,65	1,80	2,70	5,20
CEMV(0,5)	0,74	1,55	2,45	4,65
CEMV(0,4)	0,90	1,30	1,80	3,95

Tableau 4.4 : Profondeur dégradée en (mm).

Par comparaison à d'autres agressions, le nitrate d'ammonium ne réagit pas avec la chaux pour former une couche protectrice qui ralentit la vitesse de la pénétration comme rapportée dans la littérature.

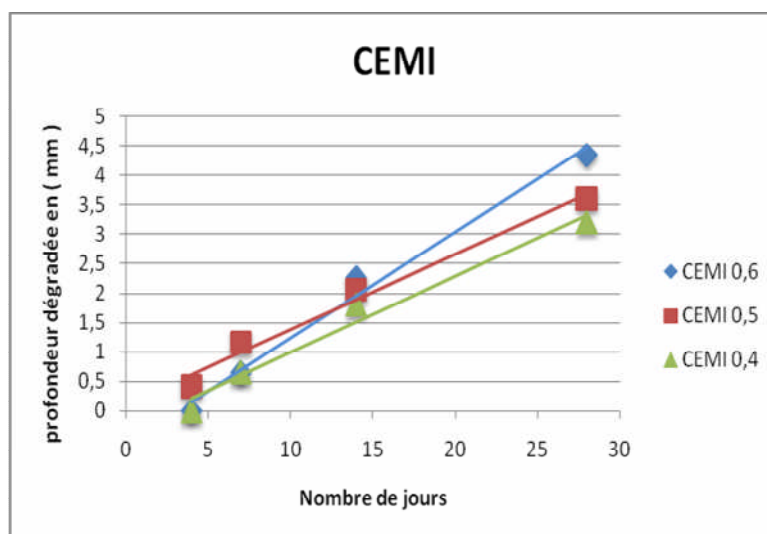


Figure 4.7 : Profondeur dégradée (mm) en fonction du temps (jours) pour le CEMI.

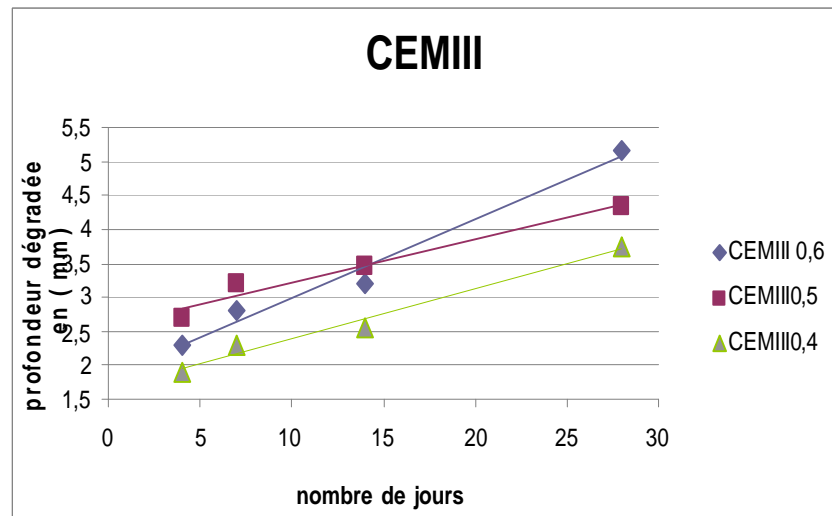


Figure 4.8 : Profondeur dégradée (mm) en fonction du temps (jours) pour le CEMIII.

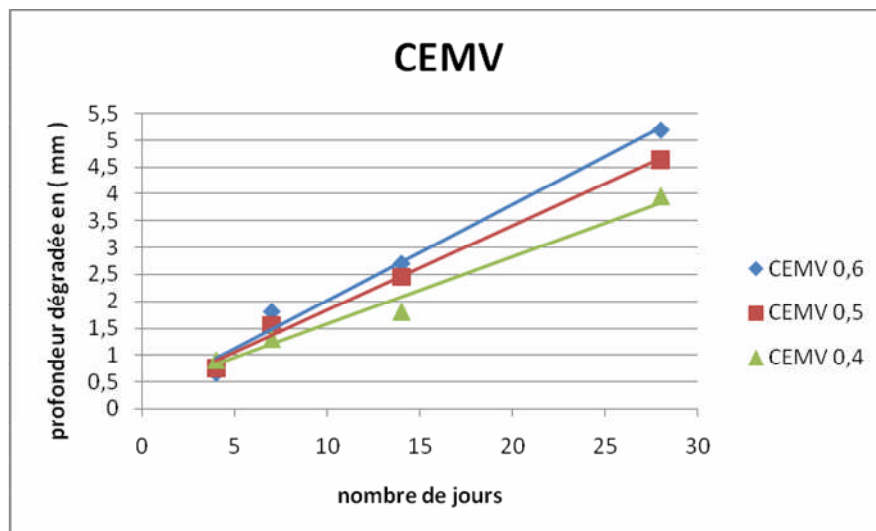


Figure 4.9 : Profondeur dégradée (mm) en fonction du temps (jours) pour le CEMV.

- Le mortier à base de CHF se dégrade plus rapidement au jeune âge que celui à base du CPA et du CLC, mais à 28 jours les résultats se rapprochent. On constate que les mélanges à base de ciment CLC sont plus profondément atteints que ceux à base de CPA et CHF, ils donnent des profondeurs plus intenses.
- La profondeur de dégradation se croit avec l'augmentation du rapport E/C. les mortiers à faible rapport E/C. résistent plus mieux aux agressions chimiques.

4.2.4 Profondeur dégradée en fonction du rapport E/C à 28 jours

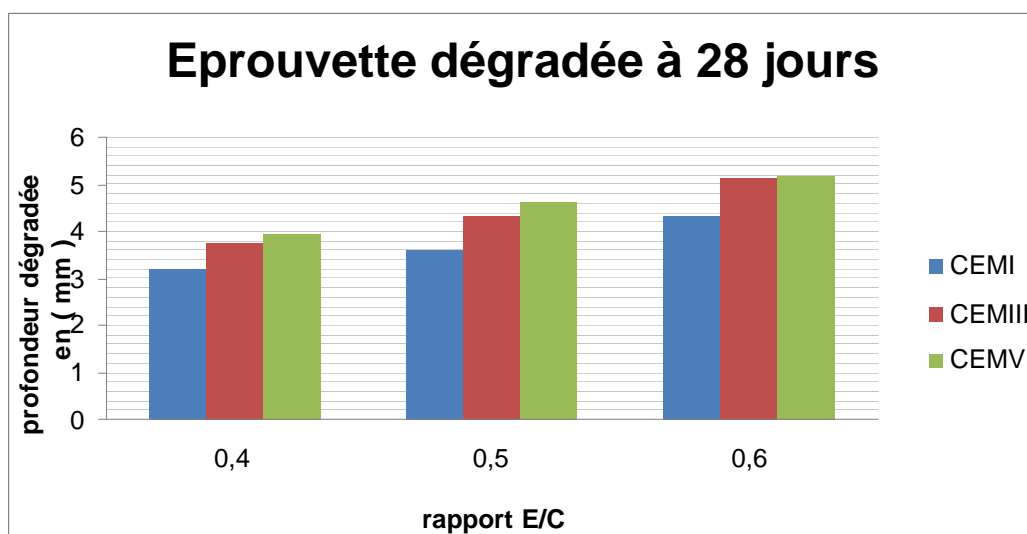


Figure 4.10 : Profondeur dégradée (mm) en fonction du rapport E/C à 28 jours.

- On remarque que la profondeur dégradée augmente avec le l'augmentation du rapport E/C.
- Les mortiers à base de CLC sont plus profondément atteints que ceux à base de CPA et CHF.

4.2.5 Résistance mécanique en mode immergé

Cette partie présente les résultats des essais de compression du mortier qui permettent d'évaluer le comportement mécanique résiduel en compression du mortier à l'état dégradé. Le but est d'obtenir la résistance maximale du matériau dégradé.

La résistance mécanique a été déterminée à 28 et 56 jours pour les éprouvettes témoins et à 28 jours d'immersion, les résultats sont regroupés dans le tableau (4.5).

Éprouvette	Résistance à la compression MPa			$\left(\frac{\sigma_{\text{témoin}} - \sigma_{\text{dégradée}}}{\sigma_{\text{témoin}}} \right)$
	Témoin à 28 jours	Témoin à 56 jours	éprouvette immergée	
CEMI(0,6)	31.35	35.32	21.34	31.92%
CEMI(0,5)	33.33	41.14	21.90	34.29%
CEMI(0,4)	39.18	43.43	39.28	-
CEMIII(0,6)	35,18	38,15	24.16	31.32%
CEMIII(0,5)	33.51	42.96	28.37	15.33%
CEMIII(0,4)	45,33	49,61	36.35	19.81%
CEMV(0,6)	38,29	42,46	16.74	56.28%
CEMV(0,5)	45.76	49.23	23.87	47.83%
CEMV(0,4)	57,59	59,10	45.97	20.17%

Tableau 4.5 : Résistance mécanique en (MPa) (éprouvettes témoins et immergées).

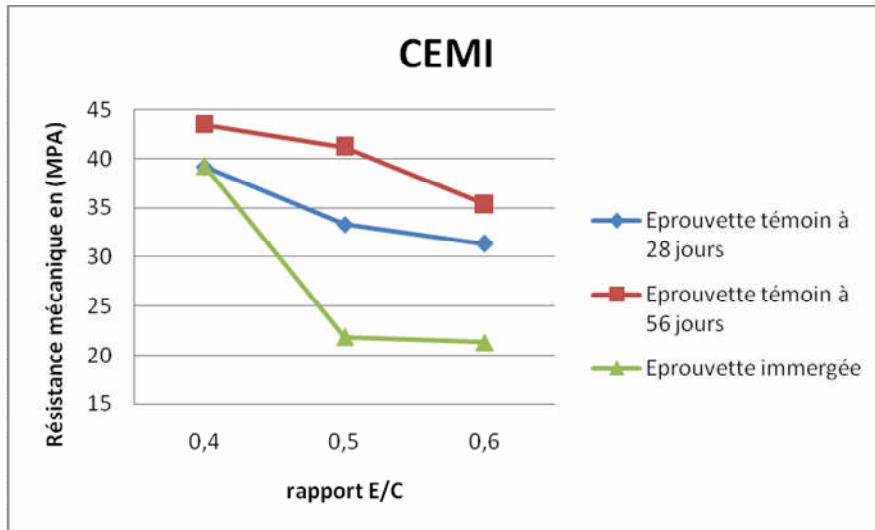


Figure 4.11 : Résistance mécanique (MPa) en fonction du rapport E/C pour le CEMI.

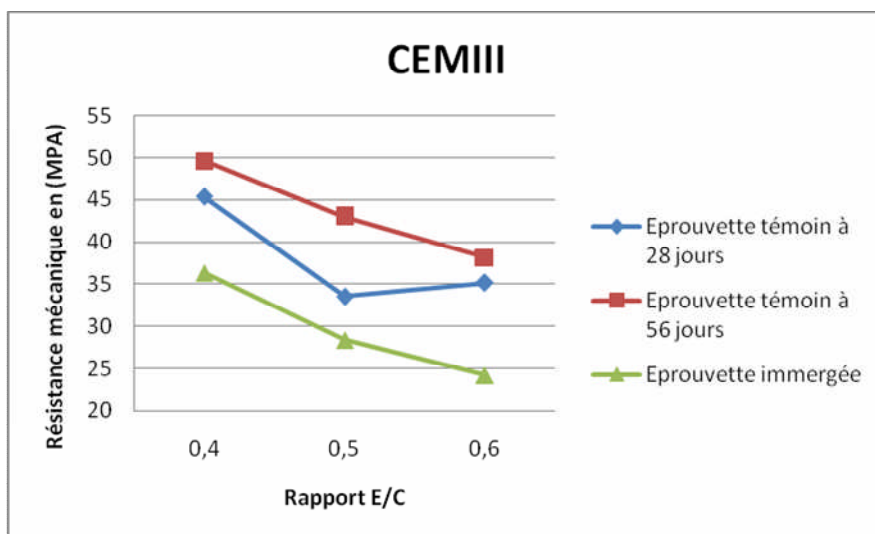


Figure 4.12 : Résistance mécanique (MPa) en fonction du rapport E/C pour le CEMIII.

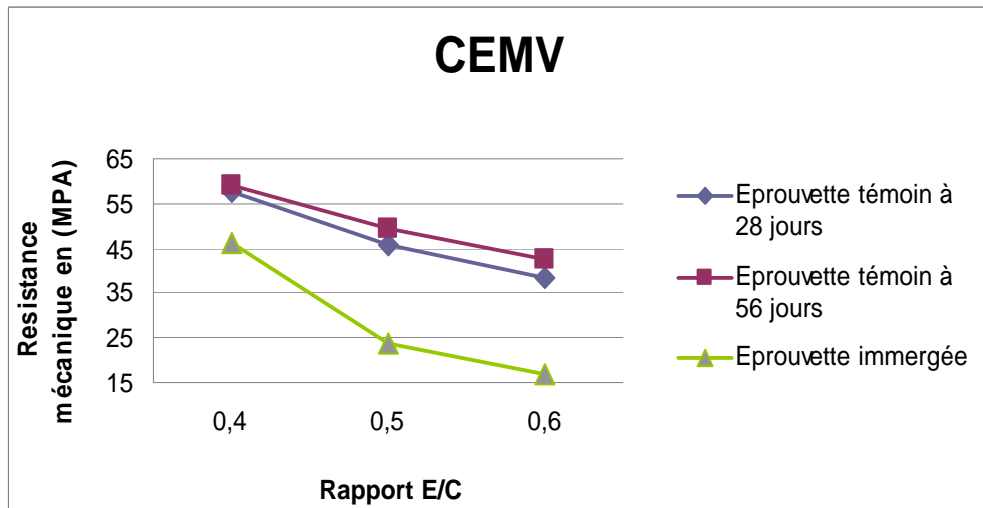


Figure 4.13 : Résistance mécanique (MPa) en fonction du rapport E/C pour le CEMV.

- On constate que les mortier à E/C =0.4 présentent un bon maintien de la résistance mécanique.
- Les mortiers à base de CHF présentent une résistance légèrement supérieur par rapport aux mortiers à base du CPA.

Afin d'analyser l'influence de la dégradation sur la résistance à la compression, on peut établir les relations entre le taux de dégradation et le taux de perte de résistance à la

compression $\left(\frac{\delta\sigma}{\sigma} = \frac{\sigma_{\text{témoin}} - \sigma_{\text{dégradée}}}{\sigma_{\text{témoin}}} \right)$ on constate que la perte relative de résistance en

fonction du taux de dégradation peut être approchée par une relation linéaire

4.2.6 Porosité en fonction de Rc28 :

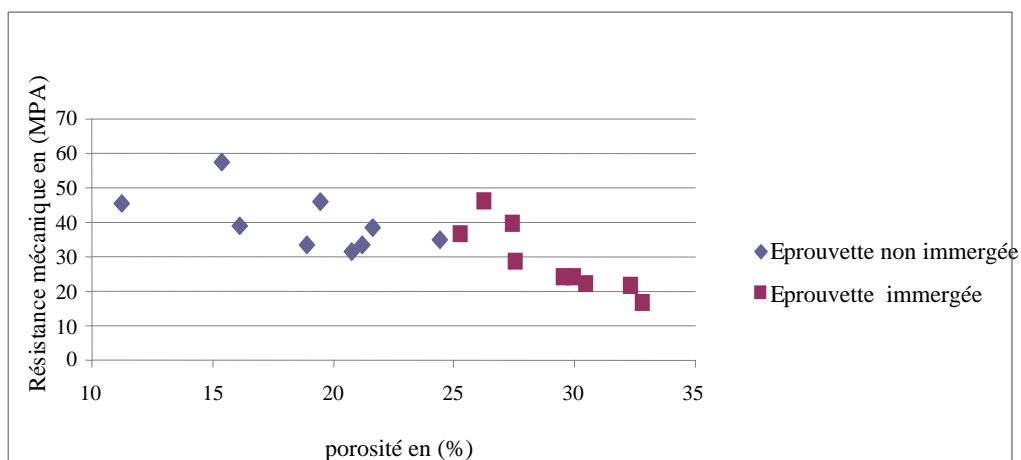


Figure 4.14 : Résistance mécanique (MPa) en fonction de la porosité (%).

- On peut constater clairement que les éprouvettes immergées présentent une porosité très élevée, et présentent également des résistances inférieures par rapport aux éprouvettes non immergées.

4.2.7 Porosité en fonction de la profondeur dégradée.

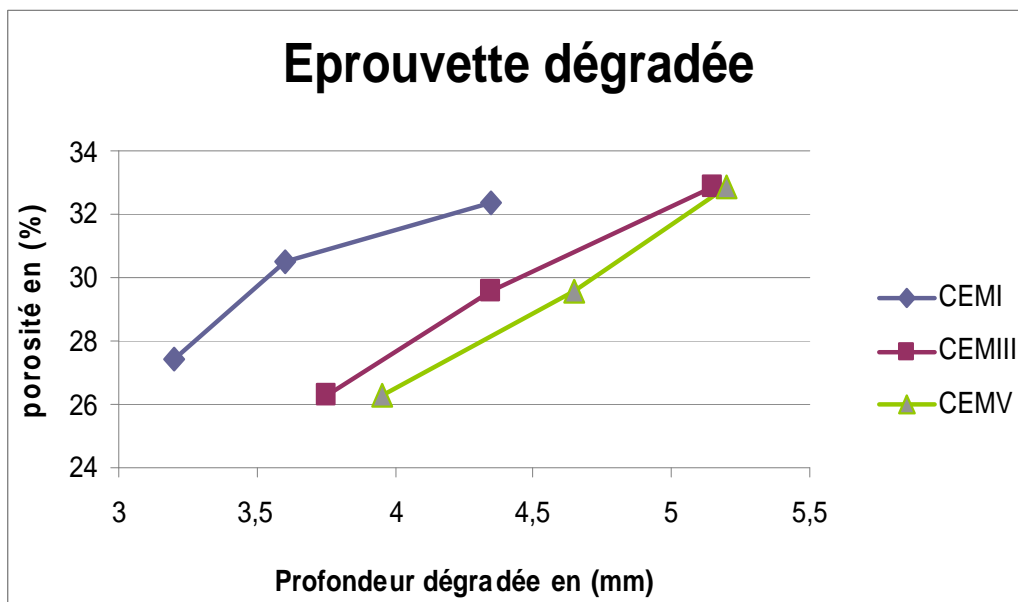


Figure 4.15 : Porosité (%) en fonction de la profondeur dégradée (mm).

- On constate que la porosité augmente avec l'augmentation de la profondeur dégradée

4.2.8 Résistance mécanique en mode semi immergé:

Les résultats de la résistance à la compression en mode semi-immergé sont regroupés dans le tableau (4.6).

Epreuve	Résistance à la compression MPa		
	Témoin à 28 jours	Témoin à 56 jours	épreuve semi immergée
CEMI(0,6)	31.35	35.32	30.02
CEMI(0,5)	33.33	41.14	31.34
CEMI(0,4)	39.18	43.43	46.26
CEMIII(0,6)	35,18	38,15	31.17
CEMIII(0,5)	33.51	42.96	29.43
CEMIII(0,4)	45,33	49,61	36.75
CEMV(0,6)	38,29	42,46	23.29
CEMV(0,5)	45.76	49.23	31.45
CEMV(0,4)	57,59	59,10	47.61

Tableau 4.6 : Résistance mécanique en (MPa) (éprouvettes témoins et semi immergées).

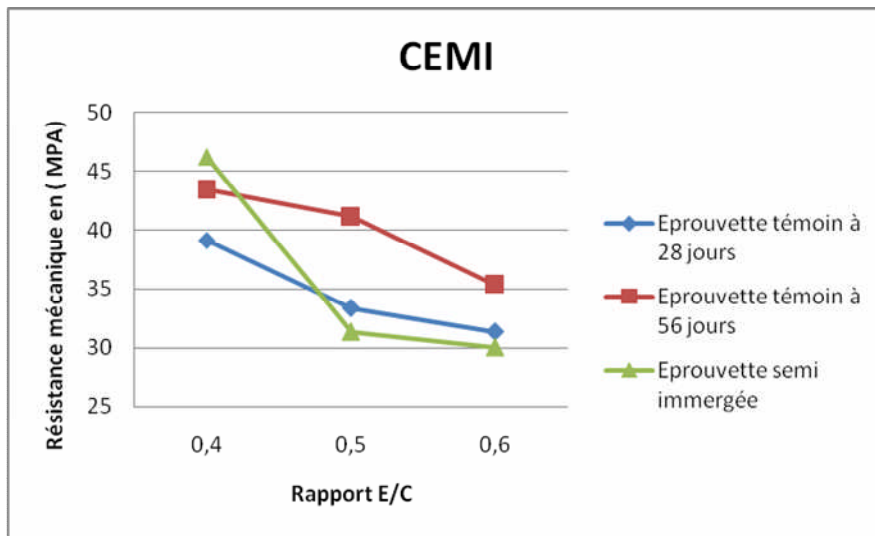


Figure 4.16 : Résistance mécanique (MPa) en fonction du rapport E/C pour le CEMI.

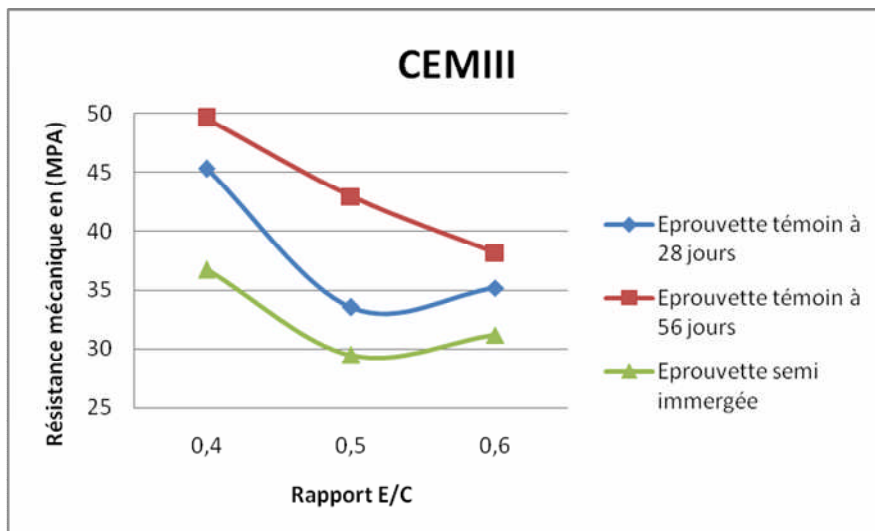


Figure 4.17 : Résistance mécanique (MPa) en fonction du rapport E/C pour le CEMIII.

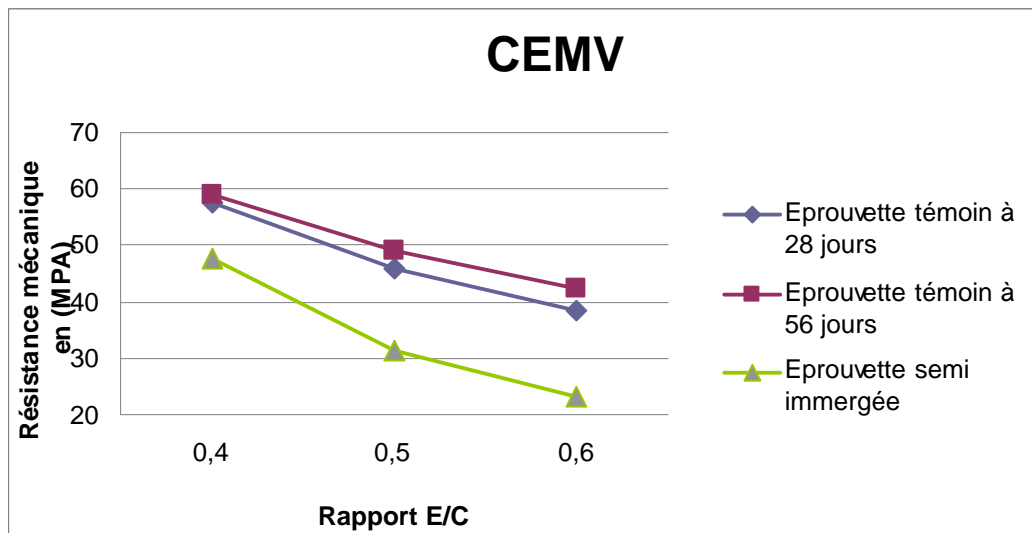


Figure 4.18 : Résistance mécanique (MPa) en fonction du rapport E/C pour le CEMV.

- On constate que la résistance diminue avec l'augmentation du rapport E/C
- On remarque qu'il y a une chute de résistance pour les éprouvettes semi-immersées

4.2.9 Résistance mécanique en mode aspergé :

Le tableau (4.7) présente les résultats de la résistance à la compression en mode aspergé.

Eprouvette	Résistance à la compression MPa		
	Témoin à 28 jours	Témoin à 56 jours	éprouvette aspergée
CEMI(0,6)	31.35	35.32	31.38
CEMI(0,5)	33.33	41.14	30.60
CEMI(0,4)	39.18	43.43	43.27
CEMIII(0,6)	35,18	38,15	30.07
CEMIII(0,5)	33.51	42.96	32.17
CEMIII(0,4)	45,33	49,61	40.99
CEMV(0,6)	38,29	42,46	30.57
CEMV(0,5)	45.76	49.23	43.68
CEMV(0,4)	57,59	59,10	61.50

Tableau 4.7 : Résistance mécanique en (MPa) (éprouvettes témoins et asprgées).

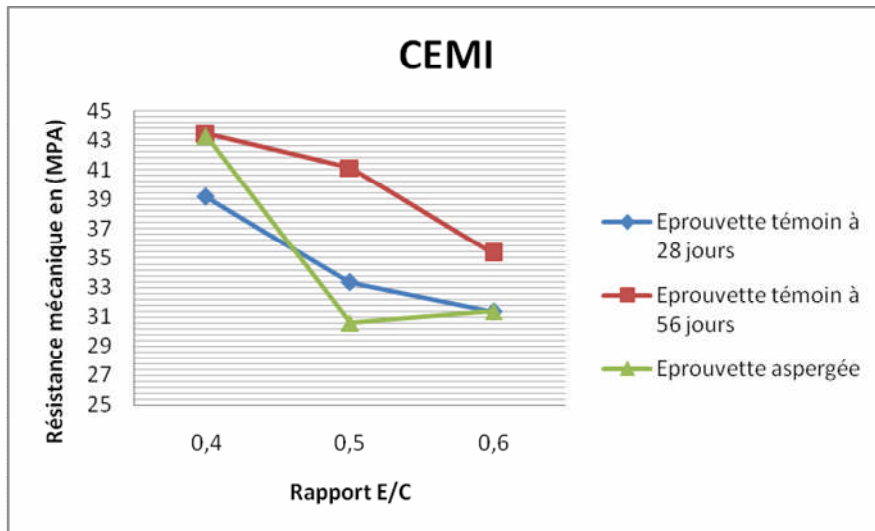


Figure 4.19 : Résistance mécanique (MPa) en fonction du rapport E/C pour le CEMI.

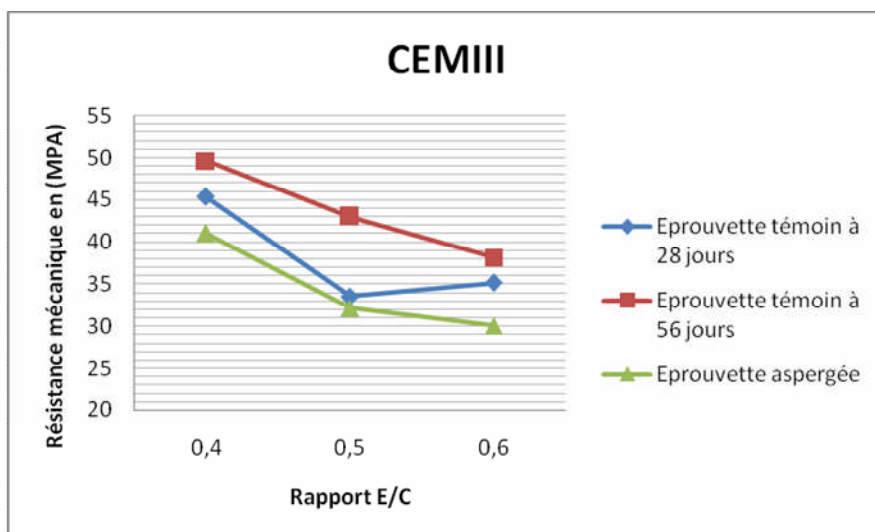


Figure 4.20 : Résistance mécanique (MPa) en fonction du rapport E/C pour le CEMIII.

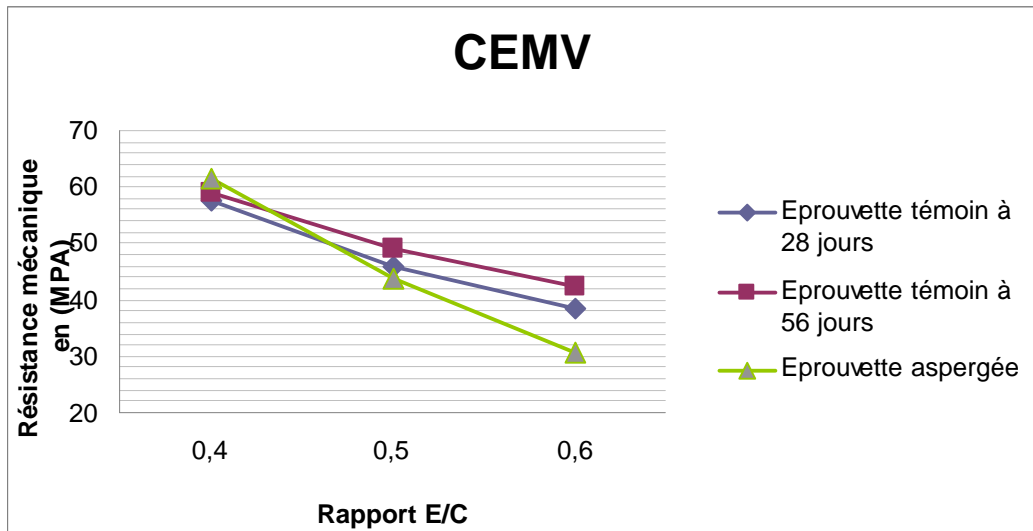


Figure 4.21 : Résistance mécanique (MPa) en fonction du rapport E/C pour le CEMV.

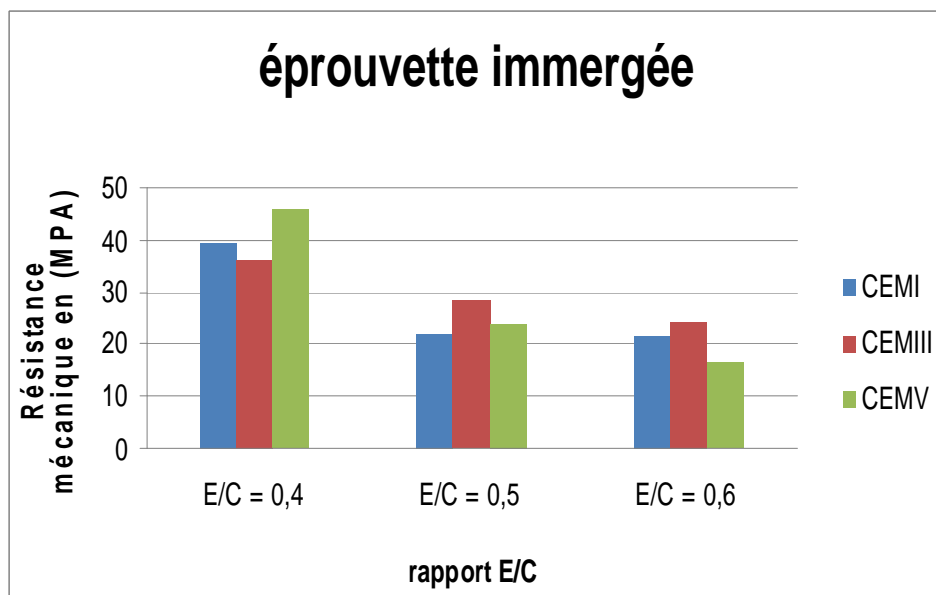


Figure 4.22 : Résistance mécanique (MPa) en fonction du rapport E/C pour l'épreuve immergée.

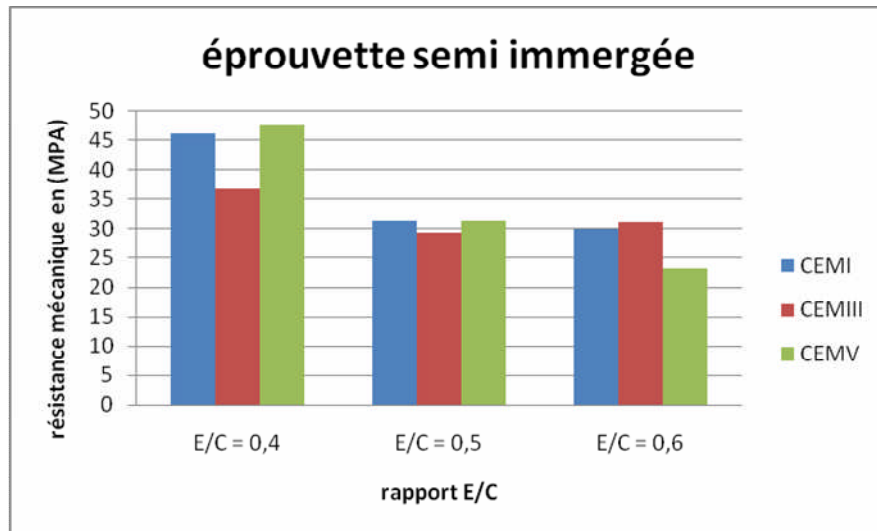


Figure 4.23 : Résistance mécanique (MPa) en fonction du rapport E/C pour l'éprouvette semi immergée.

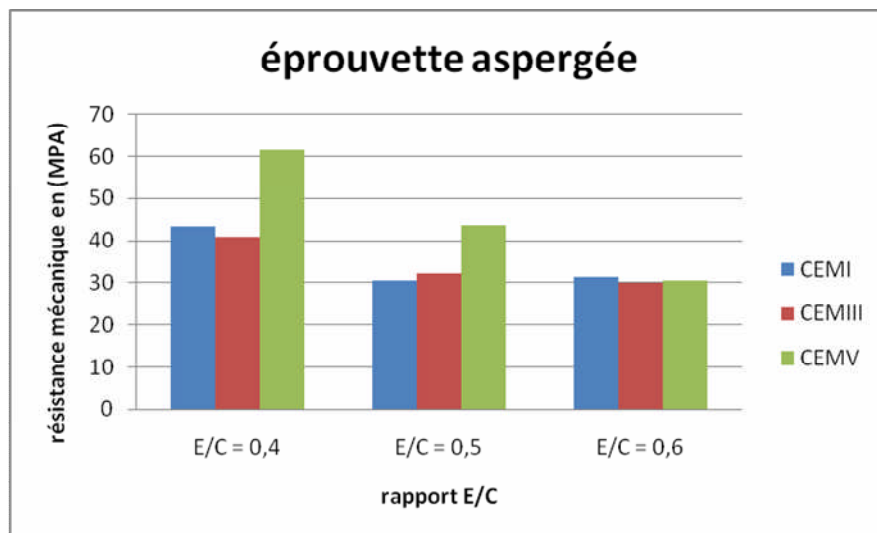


Figure 4.24 : Résistance mécanique (MPa) en fonction du rapport E/C pour l'éprouvette aspergée.

4.2.10 Résistance mécanique en fonction du mode de traitement.

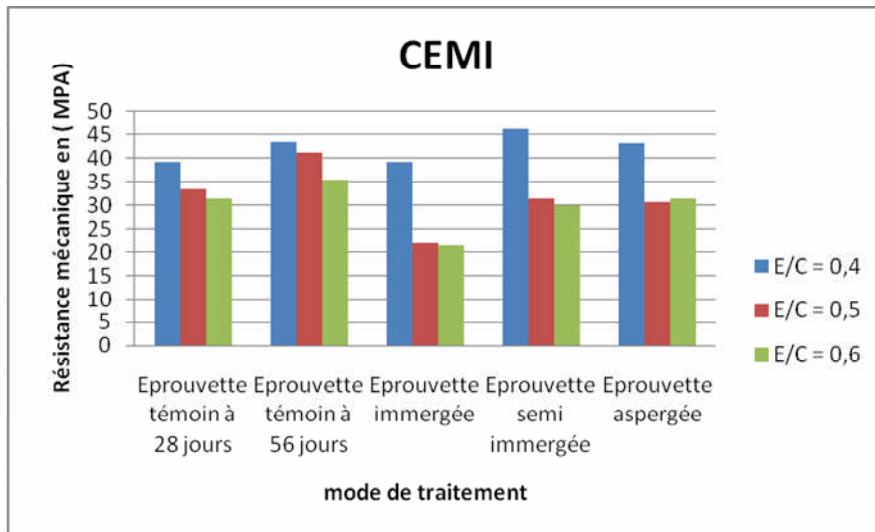


Figure 4.25 : Résistance mécanique (MPa) en fonction du mode de traitement pour le CEMI.

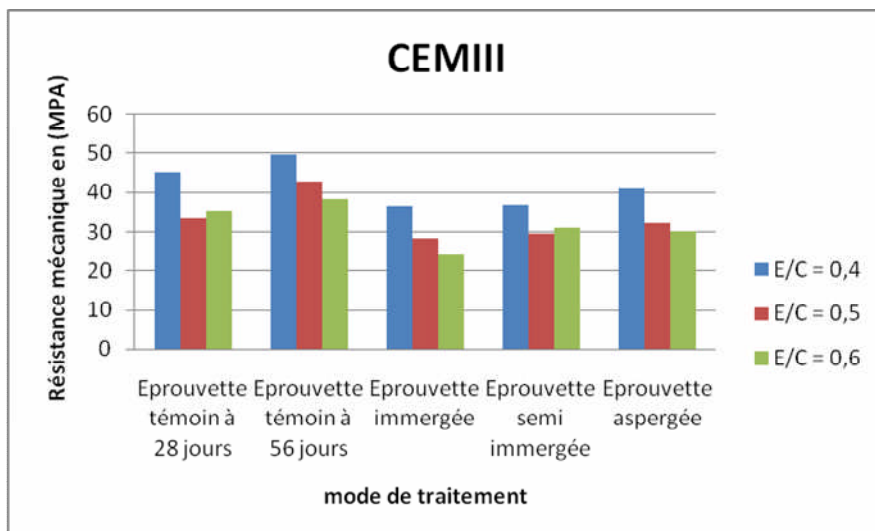


Figure 4.26 : Résistance mécanique (MPa) en fonction du mode de traitement pour le CEMIII.

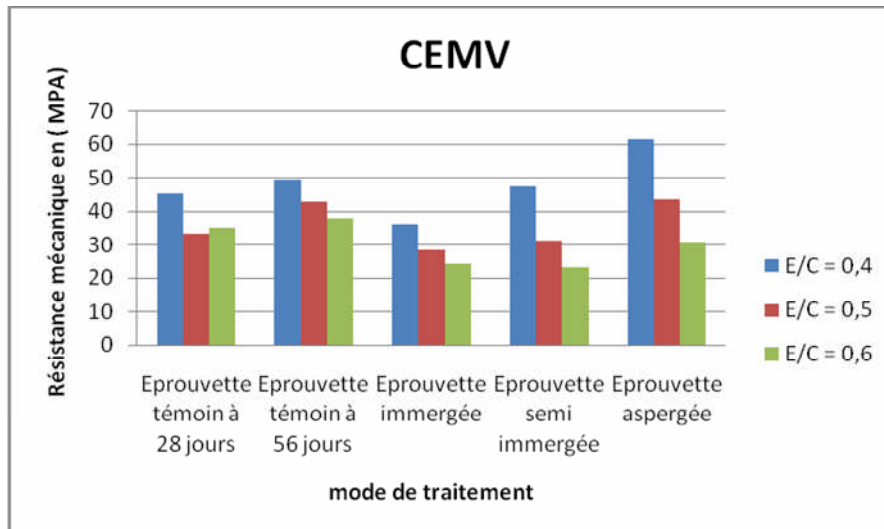


Figure 4.27 : Résistance mécanique (MPa) en fonction du mode de traitement pour le CEMV.

4.3 Conclusion :

Les éprouvettes immergées sont détériorées, la profondeur de dégradation est très grande, il y a une diminution de la résistance à la compression.

Le facteur E/C est le facteur clé assurant la bonne durabilité, le choix du type de ciment est un facteur secondaire, mais les ciments de haut fourneau et le ciment CLC ont un effet bénéfique sur la durabilité.

L'étude expérimentale met en évidence le rôle prédominant du rapport E/C sur les changements des caractéristiques et des performances mécaniques obtenus pour les dégradations des mortiers de 4 à 28 jours. Ces modifications sont observées sur la profondeur de dégradation, la porosité, la masse volumique et la résistance à la compression.

Les mécanismes de dégradation dus à l'agent agressif provoquent des dégradations internes du matériau.

Au vu de nos résultats obtenus sur mortier, on peut dire que TOGNAZZI [TOG, 98], a aussi effectué des essais de lixiviation sous solution de nitrate d'ammonium pour une pâte de ciment de rapport E/C = 0,4 et un mortier de rapport E/C = 0,4 et S/C = 0,5. Elle a obtenu que les résultats de lixiviation de la pâte de ciment et du mortier sont presque identiques.

On peut, par contre, faire l'hypothèse qualitative qu'il existe en même temps deux phénomènes physiques : un effet de tortuosité qui ralentit le processus de diffusion et un effet d'auréole de transition qui l'accélère. Pour le mortier, l'effet d'auréole de transition est parfois plus important que l'effet de tortuosité, comme souligné par BENTZ [BEN, 97] et CARE [CAR, 03].

On constate que la dégradation chimique fait diminuer non seulement la résistance à la compression du mortier dégradé mais fait aussi changer son comportement. Comme indiqué dans la littérature, quand le matériau cimentaire est lixivié, les hydrates sont dissous et les produits diffusés vers l'environnement.

Ce phénomène entraîne une augmentation de la porosité dans le matériau et une diminution de la cohésion entre les granulats. D'autre part, il provoque des pertes de rigidité et de résistance à la compression, et d'autre part, il rend au matériau dégradé un comportement contractant et de plus en plus déformable avec des déformations anélastique.

Conclusion Générale

Conclusion générale

Nous pouvant maintenant dresser le bilan général des travaux présentés dans ce mémoire.

Certains milieux sont agressifs pour les matériaux de construction ; eaux usées, eaux souterraines chargées en sulfates ; milieux industriels ou agricoles.

Le béton, par une composition adaptée lui procurant des caractéristiques spécifiques, résiste durablement dans ces environnements (fondations dans des sols agressifs, piles de ponts dans des zones de marnage, ouvrages soumis à des conditions climatiques sévères, au gel, aux sels de déverglaçage...).

L'attaque chimique est la cause principale qui influence sur la durabilité des matrices cimentaires. L'objectif de notre étude était donc d'analyser le comportement des différents mortiers après immersion dans une solution chimiquement agressive.

Pour cela nous avons confectionné des éprouvettes de mortier avec un rapport E/C varie de 0.4, 0.5 et 0.6, et trois types de ciment (CPA, CHF, CLC), afin d'apprécier leurs influences sur le comportement des mortiers vis-à-vis de l'agression chimique.

Les essais de lixiviation accélérés ont été effectués sur mortier sous solution de nitrate d'ammonium.

Les paramètres qui nous a permis l'évaluation de la durabilité des mortiers sont les suivants :

- ✓ Variation de la porosité et de la masse volumique apparente ;
- ✓ Modification de la résistance mécanique ;
- ✓ Profondeur de la zone dégradée ;

Ces essais ont mis en évidence la cinétique de dégradation chimique à différentes compositions. De plus ils montrent l'influence du rapport E/C sur la cinétique de lixiviation du mortier. Ils permettent aussi de hiérarchiser (classer) les paramètres déterminants (prépondérants).

Les essais mécaniques ont été réalisés sur des éprouvettes en mortier à 28 jours de dégradation chimique. Ces essais ont mis en évidence l'influence de la dégradation chimique sur les propriétés mécaniques. Ils montrent que la dégradation chimique provoque non seulement une diminution de la résistance en compression mais aussi modifie le comportement global du matériau.

Les résultats obtenus sont comparables à ceux de la littérature, cette campagne d'essai a permis de confirmer un certain nombre de résultats relevés dans la bibliographie, concernant la lixiviation chimique des matériaux cimentaires, il se dégage de l'étude que le rapport E/C est, à court terme, le paramètre de premier ordre, contrairement à la nature minéralogique du ciment, les changements des caractéristiques et des performances mécaniques sont obtenus

pour des dégradations des mortiers de 4 à 28 jours. Ces modifications sont observées particulièrement sur la profondeur de dégradation, la porosité, la masse volumique et la résistance à la compression.

Le type de ciment est aussi un paramètre de toute première importance. Il n'est pas aisé de déterminer les caractéristiques du ciment qui ont une influence sur la dégradation chimique.

Cette lixiviation n'est donc pas seulement une fonction de la nature de ciment mais aussi une caractérisation d'un couple (ciment, addition, adjuvant, E/C).

Enfin certains des résultats obtenus seront utilisés dans le but de proposer une optimisation des mélanges en fonction de critères de choix justifiés.

Perspectives

Cette étude nous a permis d'orienter notre champ d'investigation sur d'autres thèmes de recherche :

- Suivi du pH de la solution du milieu agressif.
- Etude de la microstructure.
- Etude sur béton.
- Essais couplés mécanique/ lixiviation (chimie-mécanique).
- Modélisation du processus de dégradation chimique.

Référence bibliographique:

[AAS, 80] **AASHTO.** « Standard method of test for resistance of chloride ion penetration», American Association of State Highway and transportation officials, Washington D.C, 1980.

[AAS, 93] **AASHTO.**«Standard method of test for electrical concrete's ability to resist chloride». American Association of state Highway and transportation officials, Washington D.C, 1993.

[ADE, 92] **Adenot F.**, « durabilité du béton : caractéristique et modélisation des processus physique et chimique de dégradation du ciment », thèse de doctorat de l'université d'orléans, 1992.

[AND, 93] **C. Andrade.** « Calculation of chloride diffusion coefficient in concrete from ionic migration measurements ». Cement and Concrete Research, 23 (1993), pp. 724-742.

[ARS, 99] **J. Arsenault.** « Étude des mécanismes de transport des ions dans le béton en vue de la mise au point d'un essai de migration ». Thèse de doctorat, INSA-Toulouse, Génie Civil, 1999.

[BAJ, 86] **Bajza A., Rousekeval I., et Vrana O.**, « corrosion of hardened cement pastes by $\text{NH}_4 \text{NO}_3$ solutions, 8th international congress of chemistry of cement », communications, theme 4, vol. 5, pp. 99-103, Brazil, Rio de Janeiro, 1986.

[BAR, 92] **J. BARRON et J.P. OLLIVIER,** Eds, la durabilité des bétons, 456 pp.(presse nationale des pont et chaussées, 1992).

[BAS, 84] **M. BEN BASSAT, P. J. NIXON and J. HARDCAQTLE,** the effect of differences in the composition of Portland cement on the properties of hardened concrete, Mag. Concr. Res., 42, N° 151, PP. 59-66, 1984

[BES, 04] **A. BESSA BADREDDINE** étude de la contribution des additions minérales aux propriétés physiques, mécaniques et de durabilité des mortiers thèse de doctorat, INSA Toulouse, 2004.

[BOU, 94] **B. BOURDETT E** "Durabilité du mortier : prise en compte des auréoles de transition dans la caractérisation et la modélisation des processus physiques et chimiques d'altération" thèse de doctorat de l'INSA de Toulouse, 1994.

[British Cement Association, 92] **British Cement Association Working Party Report,** the diagnosis of alkali-silica reaction, 2nd Edn, publication 45.042, 44 pp. (BCA, slough, 1992).

[BUI, 92] **BUIL M. et OLLIVIER J-P.**, conception des bétons : la structure poreuse, Durabilité des bétons, sous la direction de J. BARRON, J-P. OLLIVIER, presses de l'ENPC, chap.3 pp.57-99, 1992

[CAR, 96] **CARDE C.**, caractérisation et modélisation de l'altération des propriétés mécaniques due à la lixiviation des matériaux cimentaires, thèse de doctorat, INSA Toulouse, 1996.

[CAR, 97] **CARDE, C., ESCADEILLAS, G. and FRANÇOIS, R.**, "Use of ammonium nitrate solution to simulate and accelerate the leaching of cement pastes due to deionized water", Magazine of Concrete Research, 49, n°181, pp. 295-301, 1997.

[DIA, 74] **S. DIAMOND et N. THAULOW**, a study of expansion due to alkali-silica reaction as conditioned by the grain size of the reactive aggregate, cement and concrete research, 4, No. 4, pp. 591-607 (1974).

[FAU, 97] Faucon P., "Durabilité du béton : physico-chimie de l'altération par l'eau", thèse de l'Université de Cergy Pontoise, 1997 .

[FRA, 98] **O. Francy and R. François.** «Measuring chloride diffusion coefficients from non-steady state diffusion tests ». Cement and Concrete Research, Vol. 28, No. 7, pp. 947-953, 1998.

[GER, 96] Gérard B ., "Contribution des couplages mécanique-chimie-transfert dans la tenue à long terme des ouvrages de stockage des déchets radioactifs", thèse de l'E .N.S. de Cachan, 1996 .

[GLA, 81] **L.S.D. GLASSER et N. KATOSCO**, « the chemistry of alkali aggregate reaction » Cement and Concrete Research, Vol. 11, No. 1 1981

[GON, 91] **CONCALVES A. et RODRIGUES X.** the resistance of cement to ammonium nitrate attack, durability of concrete, 2nd international conference, montreal. Canada, 1991.

[GRA, 05] **S. Granger, A. Loukili, G. Pijaudier-Cabot, G. Chanvillard**, « Caractérisation expérimentale du phénomène d'autocicatrisation des fissures dans le bétons ». XXIIIèmes Rencontres universitaires de génie civil 2005. Risque et environnement.

[HED, 78], **M. HEDUIT, J.L. ROUSTAN, B. LEFEVRE, C.R. BERNARD** – Valorisation et Dégradation des effluents d'élevage porcin – Journées de la recherche porcine en France, 1978, pp. 335-362.

[HOB, 93] **D.W. HOBBS**, deleterious alkali- silica reactivity in the laboratory and under field conditions, Mag. Concr. Res., 45, No. 163, pp. 103-12 (1993).

[ISR, 97] **ISRAEL D., MACPHEE D.-E. et LACHOWSKI E.E.**, acid attack on pore reduced concrete, journal of sciences materials, vol. 32 pp.115-121, 1998.

[JAU, 03] **Raoul Jauberthie** and **Frank Rendell**, Physicochemical study of the alteration surface of concrete exposed to ammonium salts, Vol, N° 33, pp, 85-91 January 2003,

[KAM, 03] **KAMALI S.**, comportement et simulation des matériaux cimentaires en environnement agressifs: lixiviation et température, thèse de doctorat LMT-ENS DE CACHAN, 2003.

[LEA, 65] **LEA F.M.**, the action of ammonium salts on concrete, magazine of concrete research, vol, No 52, pp. 115-116, 1995.

[LEA, 70] **LEA F.M.**, chemistry of cement and concrete, 3rd edition, chemical publishing company, 1970.

[LEB, 56] **I. LEBER et F.A. BLAKEY**, some effects of carbon dioxide on mortars and concrete, ACI J. AMER. Concr. Inst., 53 pp. 295-308 (sept. 1956).

[LEB, 01] Le Bellégo C., Couplage chimie mécanique dans les structures en béton armé attaquées par l'eau, Thèse de doctorat, LMT-ENS de Cachan, 2001.

[MEH, 86], *Concrete structure, properties, and materials*, Prentice-Hall, p. 450, 1986.

[NAK, 86] **NAKANO, K et al**, influence of alkali content and curing conditions on expansion of mortar bars due to ASR, CAJ review 1986.

[NIL, 96] **L. O. Nilsson, E. Poulson, P. Sandberg, H. E. Sorensen, O. Klinghoffer**. «Chloride penetration into concrete, State of the art Transport Processes, corrosion initiation, test methods and prediction method ». Danish Road Directorate, Copenhagen, pp, 23-25, 1996.

[NIL, 97] **L. O. Nilsson, E. Poulson, P. Sandberg, H. E. Sorensen, O. Klinghoffer**. «Chloride penetration into concrete, State of the art, A system for estimation of chloride ingress into concrete, theoretical background » Danish Road Directorate, Copenhagen, Chapter 6, 1996.

[Nordtest Method, 95] **Nordtest Method Concrete**, « Hardened: Accelerated chloride penetration ». NT Build 443, pp. 1-5, Approved 1995.

[POW, 55] **T.C. POWERS et H.H. STEINOUR**, an interpretation of published researches on the alkali- aggregate reaction, ACI J. AMER. concr. Inst., 51 pp.497-516 (fév. 1955) et pp.785-811. (avr. 1955).

[QUE, 91] **D. Quénard, H. Sallée**. « Le transfert isotherme de la vapeur d'eau condensable dans les matériaux microporeux du bâtiment », Cahiers de CSTB, n° 2525, 1991.

[SCH, 99] **SCHNEIDER U. et CHEN S.W.** behavior of high performance concrete under ammonium nitrate solution and substained load, ACI materials journal, pp. 47-51, january-fabruary 1999.

[SCH, 03] **SCHNEIDER U. et CHEN S. -W.**, "Influence of concentration of ammonium nitrate solutions on concrete", Proceedings (SP 212-28) of the Sixth CANMET/ACI International Conference on Durability of Concrete, Greece, pp. 439- 457, juin 2003.

[TAN, 92] **L. Tang and L. O. Nilsson.** « Chloride binding capacity and binding isotherms of OPC pastes and mortars ». Cement and Concrete Research, 23 (1993), pp.49- 53.

[TAN, 96] **L. Tang.** « Chloride transport in concrete- Measurement and prediction », Building materials, Chalmers, Gothenburg, 1996.

[TOG, 97] **Tognazzi C., Ollivier J-P ., Carcasses M., Torrenti J-M.**, "Couplage fissuration - dégradation chimique des matériaux cimentaires : premiers résultats sur les propriétés de transfert", GEO, vol. 2, 1997.

[TOG, 98] **Tognazzi C.**, couplage fissuration: caractérisation et modélisation, dégradation chimique dans les matériaux cimentaires, thèse de doctorat, INSA Toulouse, 1998.

[TOR, 99] **Torrenti J.-M., Didry O., Ollivier J.-P., Plas F.**, La dégradation des bétons : couplage fissuration-dégradation chimique, Hermès, Paris, 1999

[TRU, 00] **O. Truc, J.P. Ollivier, M. Carcassès.** « A new way for determining the chloride diffusion coefficient in concrete from steady state migration test ». Cement and Concrete Research, Vol. 30, pp. 217-226, 2000.

[VIV, 94] **VIVIAN H.E.**, cristo bulletin No 256, 31. (1950).

[WIR, 84] **H.-J. WIERIG**, longtime studies on the carbonatation of concrete under normal outdoor exposure, hanover, pp. 182-96, march 1984.

[WOO, 93] **J. G. M. WOOD et R.A. JOHNSON**, the appraisal and maintenance of structures with alkali- silica reaction, the structural engineer, 71, No. 2, pp. 19-23 (1993).

[ZHA, 97] **T. Zhang.** « Chloride diffusivity in concrete and its measurement from steady state migration testing ». Building Materials, Trondheim, pp. 215, 1997.