

# État des connaissances sur les causes possibles des réactions sulfatiques internes au béton

Loïc DIVET  
Ingénieur CNAM  
Service Physico-chimie des matériaux  
Laboratoire central des Ponts et Chaussées

## Introduction

La dégradation des bétons liée à la réaction sulfatique reste l'une des pathologies rencontrées dans les ouvrages d'art (fig. 1a et b). Relativement maîtrisé pour les attaques sulfatiques d'origine externe, le phénomène paraît moins bien connu et identifié en cas de réaction sulfatique endogène. En effet, les symptômes visuels de cette pathologie sont similaires à ceux de la réaction alcali-silice, de sorte que certains ouvrages malades ont parfois été classés comme touchés par l'alcali-réaction.

Fig. 1 - Désordres dus à la réaction sulfatique interne au béton.



Fig. 1a - Vue générale du pont.



Fig. 1b - Fissuration multidirectionnelle du mur culée.

## RÉSUMÉ

Cette étude bibliographique regroupe les résultats de recherches relatives aux mécanismes responsables des réactions sulfatiques d'origine interne au béton. Plusieurs mécanismes ont été avancés pour expliquer l'origine exacte des sulfates : oxydation des pyrites, libération tardive des sulfates du clinker, dissolution-reprécipitation de l'ettringite, instabilité des sulfoaluminates en présence d'ions carbonate ou de solutions silico-alcalines, formation différée de l'ettringite.

Il paraît aujourd'hui incontestable que la température et la basicité du milieu exercent une influence fondamentale sur la stabilité de l'ettringite résultant de l'hydratation des ciments. Ce phénomène, connu sous le nom de « formation d'ettringite différée », peut se rencontrer lors des traitements thermiques ou au cœur de pièces massives en béton. Toutefois, le sujet reste encore controversé en ce qui concerne l'influence exacte des différents paramètres sur l'intensité et la cinétique de la réaction.

## MOTS CLÉS :

La réaction sulfatique résulte de la formation d'ettringite expansive, et plus rarement de thaumasite, dans les bétons durcis. Il se forme normalement de l'ettringite lors de l'hydratation des ciments, mais les conditions d'équilibre thermodynamique et les propriétés plastiques du béton pendant sa phase de prise ne conduisent pas à un gonflement du matériau. La distinction entre les deux formes expansive et non expansive de l'ettringite reste parfois délicate et repose principalement sur un examen au microscope électronique à balayage (fig. 2 et 3).

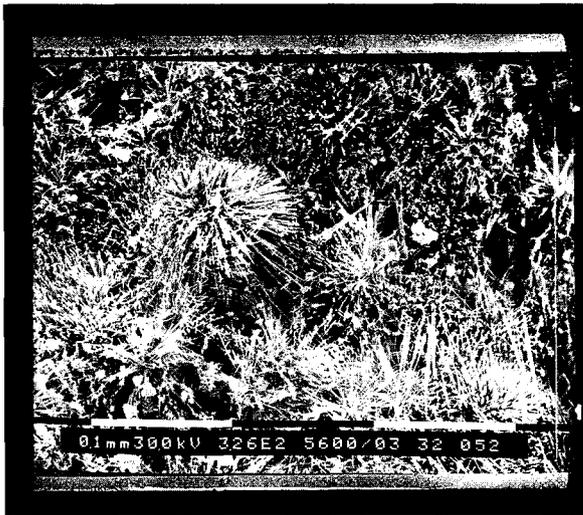


Fig. 2 - Ettringite bien cristallisée ne présentant pas de propriétés expansives.

Les difficultés rencontrées pour expliquer l'origine interne des sulfates ont conduit différents auteurs à proposer plusieurs mécanismes pouvant être à l'origine d'un apport interne en sulfates et conduire à la formation d'ettringite potentiellement expansive dans le béton durci :

- oxydation des pyrites contenues dans les granulats,
- libération tardive des sulfates du clinker,

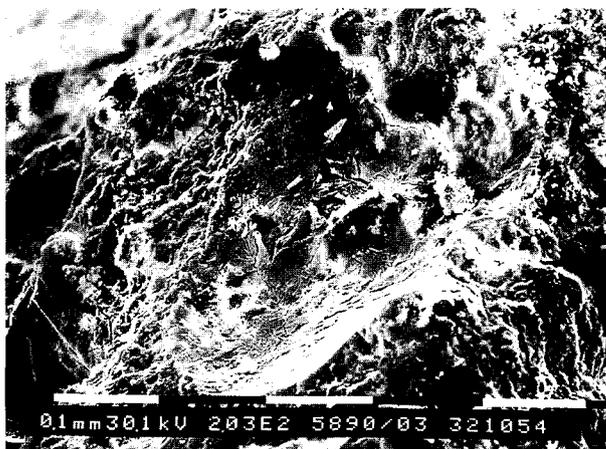


Fig. 3a - Empreinte de granulats silicieux recouverte d'ettringite comprimée.

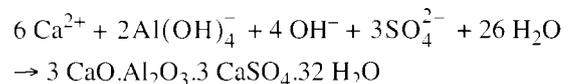
- dissolution puis reprécipitation de l'ettringite résultant de l'hydratation normale des ciments,
- action des ions carbonate sur le monosulfoaluminate de calcium hydraté,
- instabilité des sulfoaluminates en présence de solutions silico-alkalines résultant de l'alcali-réaction,
- formation différée de l'ettringite.

## Rappel sur la formation d'ettringite lors de l'hydratation du ciment

Le sulfate de calcium introduit sous forme d'anhydrite, d'hémihydrate ou de gypse dans le ciment permet de réguler l'hydratation de l'aluminate tricalcique (C<sub>3</sub>A). En l'absence d'ions sulfate, l'hydratation du C<sub>3</sub>A produirait un phénomène de prise rapide du ciment en formant directement des aluminates hydratés. En présence de sulfate, cette réaction est remplacée par une réaction plus lente, qui se déroule en deux étapes.

### Consommation du gypse

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



### Transformation de l'ettringite en monosulfoaluminate de calcium

La formation d'ettringite consomme trois moles de sulfate de calcium par mole d'aluminate tricalcique conformément à la norme NF P 15-301, la teneur en gypse des ciments est limitée à une valeur et est inférieure à la proportion stœchiométrique ci-dessus. Il y a donc un

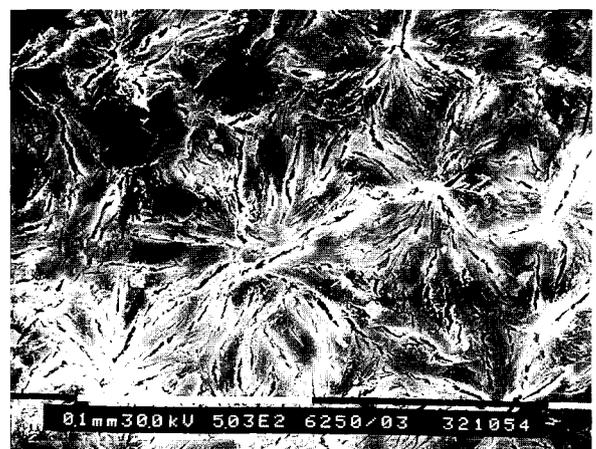
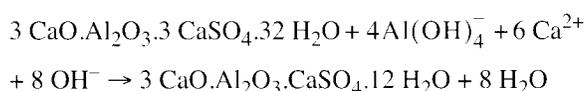


Fig. 3b - Détail de la vue précédente. L'ettringite apparaît massive indicative de propriétés expansives.

excès de  $C_3A$  par rapport au gypse. Au bout de plusieurs heures, la consommation totale du gypse fait chuter la concentration des ions sulfate. La solution interstitielle du béton devient sous-saturée par rapport à l'ettringite. Celle-ci se dissout alors et devient la nouvelle source d'ions sulfate, qui forment avec l'aluminate excédentaire un nouveau composé, le monosulfoaluminate de calcium hydraté :



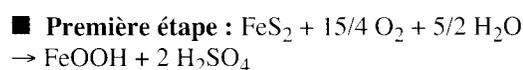
Cette réaction provoque une dissolution rapide de l'aluminate anhydre, qui alimente la solution en ions aluminate.

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

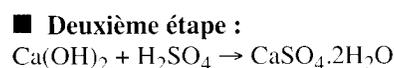
## Oxydation des pyrites contenues dans les granulats du béton

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

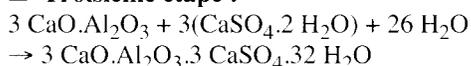
Plusieurs auteurs ont étudié les dégradations du béton générées par l'oxydation des pyrites contenues dans les granulats du béton (Shayan, 1988 ; Deloye, 1989 ; Chinchon Yepes, 1989 ; De Ceukelaire, 1991 ; Ayora et al., 1998). L'altération des pyrites par oxydation conduit à la formation de différentes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



La première conséquence importante de cette oxydation est liée à la production de goéthite  $\text{FeOOH}$ , responsable des taches brunâtres ou jaunâtres qui peuvent apparaître à la surface du béton. La deuxième conséquence, tout aussi importante, est la libération d'acide sulfurique, qui va réagir avec la portlandite ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ), présente dans la pâte de ciment, pour donner naissance à du gypse (**2<sup>e</sup> étape**). Ce dernier réagit ensuite avec les aluminates du ciment (anhydres ou hydratés) pour former de l'ettringite secondaire potentiellement expansive (**3<sup>e</sup> étape**).



■ **Troisième étape :**



### La nature des granulats et la localisation des pyrites

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

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

En outre, le développement d'une alcali-réaction dans le béton provoque des microfissures en réseau qui se propagent souvent à travers les granulats. La pyrite contenue dans les granulats se trouve alors exposée à une circulation accrue d'eau et d'oxygène.

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

- les pyrites internes, localisées au cœur des granulats calcaires et protégées par la matrice de  $\text{CaCO}_3$  qui est peu poreuse ;
- les pyrites « à fleur », situées en bordure des granulats par suite du concassage. Celles-ci sont plus exposées à l'oxydation car elles se situent à l'interface pâte de ciment-granulats, où l'auréole de transition est un site préférentiel de rétention d'eau ;
- les pyrites de fissure, situées au bord des fissures naissantes. Elles sont aussi très vulnérables, car le faïençage qui se développe au cœur du béton facilite l'accès à l'oxygène et à l'eau.

### Le rôle du pH de la solution interstitielle du béton

La basicité de la phase aqueuse du béton est essentiellement alcaline (soude et potasse). Suivant la composition chimique du ciment, le pH de la solution interstitielle peut varier de 12,6 à 13,7. Dans un béton, le paramètre essentiel qui gouverne l'oxydation de la pyrite est la concentration en ions  $\text{OH}^-$  de la solution interstitielle. Pour un pH supérieur à 12,5, la vitesse d'oxydation augmente exponentiellement et atteint

environ 50 fois sa valeur initiale pour un pH de 13.7 (Diver et Davy, 1996). C'est pourquoi, l'oxydation des pyrites est parfois associée à la réaction alcali-silice. En effet, dans de tels bétons, le réseau de fissure se propage souvent à travers les granulats, ce qui facilite l'accès de l'eau et de l'oxygène dissous. Dans ces conditions, l'oxydation des sulfures peut être considérée comme une conséquence de l'alcali-réaction.

### Libération tardive des sulfates du clinker

Certains auteurs (Mielenz et al., 1995 ; Hime, 1996) supposent que le sulfate nécessaire à la réaction sulfatique provient du clinker, qui peut être plus ou moins riche en  $\text{SO}_3$ . En effet, l'industrie cimentière consomme aujourd'hui, en quantités croissantes, des matériaux à bas pouvoirs calorifiques tels que des résidus carbonneux, schistes houillers, cendres volantes, scories, déchets industriels. L'introduction de ces matières combustibles dans les crus de cimenteries a une incidence sur les propriétés des clinkers et, plus précisément, sur la quantité et la nature des sulfates qu'ils contiennent. Gartner et Tang ont notamment montré que la teneur en sulfate dans les clinkers fabriqués aux États-Unis a augmenté au cours des dernières décennies (Gartner et Tang, 1987). Les sulfates contenus dans les clinkers se trouvent essentiellement sous quatre formes :

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

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

- la présence de l'anhydrite II, dite insoluble ;
- une forte teneur en  $\text{SO}_3$  dans la phase béliitique.

Le risque de développement d'une activité sulfatique consécutive à une libération tardive des sulfates du clinker ne fait pas aujourd'hui l'objet d'un consensus. En particulier, les hypothèses avancées par Mielenz et Hime ne sont pas validées par Taylor (Taylor, 1999).

### La cinétique de solubilisation de l'anhydrite

L'anhydrite II est une phase définie des points de vue cristallographique (système orthorhombique) et thermodynamique. Elle s'obtient industriellement par cuisson du gypse à des températures allant de 300 à 700 °C, et prend alors le nom de surcuit. Selon la température de cuisson, le produit obtenu sera plus ou moins réactif vis-à-vis de l'eau, la cinétique d'hydratation étant très lente pour un surcuit obtenu à une température supérieure à 700 °C. En effet, la cinétique d'hydratation est accélérée par la présence de défauts de structure et la cuisson à haute température stabilise le produit en fai-

sant disparaître ces défauts de structure. Le produit tend à devenir aussi inerte que l'anhydrite naturelle. De ce fait et compte tenu des températures de clinkérisation, il est vraisemblable que l'anhydrite présente dans le clinker soit similaire à l'anhydrite naturelle. Cette dernière est parfois broyée avec le ciment pour minimiser le risque de fausse prise. Ceci est d'ailleurs confirmé par les travaux de Herfort, Soerensen et Coulthard (Herfort et al., 1997).

Dans l'industrie du plâtre, l'emploi d'activateurs est préconisé pour obtenir des temps d'hydratation satisfaisants de l'anhydrite II. Ce sont essentiellement des sulfates doubles ou des bases, c'est-à-dire des milieux de nature similaire à la pâte de ciment. Les sulfates provenant de l'anhydrite II ne seront donc pas disponibles immédiatement, comme c'est le cas pour le gypse. Néanmoins, leur réaction devrait intervenir avant la fin de la phase plastique du béton. Par conséquent, le risque de développement d'une activité sulfatique, consécutive à une vitesse de solubilisation de l'anhydrite II plus lente, reste peu probable (Herfort et al., 1997 ; Klemm et Miller, 1997 ; Michaud et Suderman, 1997). Par contre, des problèmes rhéologiques peuvent apparaître par suite de la réactivité élevée du  $\text{C}_3\text{A}$  avec une eau de gâchage peu chargée en ions  $\text{SO}_4^{2-}$ .

### La libération tardive des sulfates présents dans les phases silicatées

L'ettringite pourrait aussi provenir d'une libération tardive des ions sulfate présents dans une solution solide de  $\text{SO}_3$  contenue dans les phases silicate. Taylor (1996) cite les travaux de plusieurs auteurs selon lesquels les phases silicatées ( $\text{C}_3\text{S}$  et  $\text{C}_2\text{S}$ ) des clinkers pourraient avoir une teneur en  $\text{SO}_3$  élevée variant de 2.5 à 3.4 %. Ces inclusions de sulfate sont plus importantes dans la phase béliite que dans l'alite (Moranville et Boikova, 1992 ; Borgholm et al., 1995).

De nombreux auteurs mentionnent qu'une certaine quantité de sulfates passe en solution solide dans les phases silicatées pour des rapports  $\text{SO}_3$ /alcalins croissants du cru (Bonafous et al., 1995 ; Skibsted et al., 1994). La solution solide est obtenue en substituant  $\text{Si}^{4+}$  à  $\text{S}^{6+}$  dans les sites tétraédriques de la béliite. L'électroneutralité de la béliite est alors maintenue par une substitution concomitante de deux cations  $\text{Al}^{3+}$  à  $\text{Si}^{4+}$  dans deux sites voisins.

Dans ces conditions, la cinétique d'hydratation du  $\text{C}_2\text{S}$  étant lente, les ions  $\text{SO}_4^{2-}$  et  $\text{Al}^{3+}$  piégés dans la structure du  $\text{C}_2\text{S}$  seraient libérés une fois le béton durci et donneraient lieu à la formation d'ettringite potentiellement délétère. Toutefois, les travaux de Herfort et de Miller ont montré que le rapport  $\text{SO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$  dans les phases silicates n'est pas suffisamment élevé pour entraîner la formation d'ettringite (Miller et Tang, 1996 ; Herfort et al., 1997). De plus, les quantités de sulfates piégées dans la structure des silicates de calcium sont trop faibles pour induire un gonflement du béton (Taylor, 1999).

## Dissolution et reprécipitation de l'ettringite de l'hydratation normale des ciments

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

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

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

TABLEAU I  
Produit de solubilité des principaux composés

Composés	Produit de solubilité à 25 °C
CH portlandite	$5,62 \cdot 10^{-6}$
C-S-H silicate de calcium hydraté	$1,99 \cdot 10^{-12}$
CSH <sub>2</sub> gypse	$3,71 \cdot 10^{-5}$
C <sub>3</sub> ACSH <sub>12</sub> monosulfoaluminate	$3,98 \cdot 10^{-30}$
C <sub>3</sub> A3CSH <sub>32</sub> ettringite	$1,00 \cdot 10^{-44}$
CC calcite	$8,70 \cdot 10^{-9}$
C <sub>3</sub> ACCH <sub>11</sub> monocarboaluminate	$1,40 \cdot 10^{-30}$

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

TABLEAU II  
Solubilité de l'ettringite, à 25 °C, en fonction de la teneur en CaO en solution, d'après Duval et Hornain (1992)

CaO en mmol/L	1	2	3	4	12	19
C <sub>3</sub> ACSH <sub>32</sub> en mmol/L	0,203	0,132	0,092	0,064	0,024	0,002

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

## Formation de thaumasite ou d'ettringite par action des ions carbonate

### Formation de thaumasite

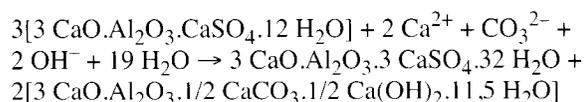
La formation de thaumasite (CaCO<sub>3</sub>.CaSiO<sub>3</sub>.CaSO<sub>4</sub>.15 H<sub>2</sub>O) entraîne des phénomènes expansifs analogues à ceux dus à la formation d'ettringite dans un béton durci (Lachaud, 1979 ; Ludwig et Mehr, 1986 ; Crammond et Nixon, 1993).

Elle a été principalement observée dans des bétons de fondations. Les mécanismes de formation de l'ettringite et de la thaumasite sont différents. Dans le cas de l'ettringite, la quantité maximale possible est limitée par la proportion d'alumine disponible dans le matériau (c'est-à-dire pratiquement celle de la phase C<sub>3</sub>A) présente. Dans le cas de la thaumasite, la formation de quantité importante est possible mais seulement lorsque plusieurs conditions sont réunies, ce qui explique sa rareté :

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

### Formation d'ettringite par transformation du monosulfoaluminate

Nous avons vu précédemment que l'ettringite se forme normalement lors de la prise du ciment Portland, mais qu'elle se transforme au bout de quelques heures en monosulfoaluminate de calcium hydraté. Certains auteurs suggèrent que la réaction inverse peut également se produire après plusieurs années. Le monosulfoaluminate se transformerait en ettringite et en hémicarbone lorsque des ions carbonate sont présents dans le matériau (Kuzel et Meyer, 1993) :



Si l'apport en ions  $\text{CO}_3^{2-}$  est suffisamment important, l'hémi-carbonate est ensuite remplacé par le monocarboaluminate ( $3 \text{ CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaCO}_3 \cdot 11 \text{ H}_2\text{O}$ ).

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

Le monosulfoaluminate peut s'écrire :  $\text{Ca}_4 [\text{Al}(\text{OH})_6]_2 [\text{SO}_4] 6 \text{ H}_2\text{O}$

L'hémi-carbonate peut s'écrire :  $\text{Ca}_4 [\text{Al}(\text{OH})_6]_2 [\text{CO}_3]_{0.5} [\text{OH}] 5.5 \text{ H}_2\text{O}$

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

Les ions  $\text{CO}_3^{2-}$  nécessaires à la réaction précédente peuvent provenir soit de l'utilisation de fillers calcaires, soit du dioxyde de carbone présent dans l'eau interstitielle du béton.

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

En particulier, lors de l'hydratation du ciment, la présence des ions  $\text{CO}_3^{2-}$  est susceptible d'éviter la transformation de l'ettringite primaire en monosulfoaluminate. Plusieurs auteurs (Vernet et Noworyta, 1992 ; Kuzel et al., 1991, 1993, 1994) ont étudié ces réactions et montré que de faibles quantités d'ions carbonate (quelques  $\mu\text{mol/L}$ ) suffisent pour éviter toute formation de monosulfoaluminate. Il se forme alors de l'ettringite et l'hémi-carbonate. Dans ces conditions, l'ettringite formée est stable et ne constitue aucun danger pour la structure en béton.

La conversion du monosulfoaluminate en présence de dioxyde de carbone dissous reste pour sa part vraisemblablement très limitée compte tenu de la faible épaisseur de diffusion du  $\text{CO}_2$  à travers le béton. C'est pourquoi les risques de développement d'une activité sulfatique sont ici limités à la zone superficielle de la structure en béton.

## Formation d'ettringite associée à l'alcali-réaction

La dégradation du béton par des réactions de gonflement interne peut avoir deux origines, une alcali-réaction ou une réaction sulfatique interne. Ces deux sour-

ces de dégradation sont souvent présentes simultanément sur les ouvrages et il est très difficile de savoir laquelle est la principale responsable des désordres. De même, il faut savoir si la réaction sulfatique est antérieure ou postérieure à l'alcali-réaction. Plusieurs travaux ont été réalisés afin d'élucider ce point. En particulier, Shayan et al. (Shayan et Quick, 1991 ; Shayan et Ivanusec, 1996) ont montré que les produits de l'alcali-réaction permettent d'expliquer totalement l'expansion. La formation d'ettringite ne provoquerait donc pas de dommages, du moins dans le cas de traverses de chemin de fer étuvées. En général, ces études n'ont pas été consacrées à l'explication de l'origine de l'activité sulfatique. Néanmoins, nous citerons les travaux de Michaud (Michaud, 1995 ; Michaud et al., 1997) qui a étudié l'influence de solutions silico-alcalines résultant d'une alcali-réaction sur la stabilité des phases sulfoaluminatées.

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

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

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

Le mécanisme proposé par Michaud pour expliquer la présence concomitante de produits d'alcali-réaction et d'ettringite secondaire semble apporter des éléments nouveaux. Toutefois, plusieurs questions ne sont pas encore complètement élucidées. Quelle est la stabilité du monosulfoaluminate dans les solutions silico-alcalines ? Cette phase est normalement majoritaire dans les pâtes de ciment durcies, compte tenu du rapport gypse/aluminates des ciments fabriqués en France. Quelle est l'influence de la nature des ions silicate sur la dissolution de l'ettringite ? En effet, le système est beaucoup plus complexe dans l'alcali-réaction. Les

ions silicate peuvent présenter des degrés d'ionisation et de polymérisation variés. Quelle est la réaction qui prédomine vis-à-vis des ions silicate ? En fonction du rapport  $\text{SiO}_2/\text{K}_2\text{O} + \text{CaO}$ , le mélange d'une solution de silicate de potassium avec une suspension d'hydroxyde de calcium donne instantanément naissance, soit à un précipité, soit à un complexe soluble qui coagule au bout de quelques heures (Dron et al. 1994). Par conséquent, la silice est consommée, au fur et à mesure de sa mise en solution, par la formation de produits de réaction. Dans ces conditions, les ions silicate ne sont plus disponibles pour réagir avec les phases sulfoaluminatées, d'autant plus que les expériences de Michaud montrent que la décomposition de l'ettringite par des solutions concentrées en silicates nécessite des temps de contact relativement longs.

## La formation différée de l'ettringite

### Mécanismes réactionnels à l'origine de la réaction

Différents paramètres, en particulier la température et la basicité, peuvent modifier les réactions d'hydratation entre l'aluminate tricalcique et le gypse. Ces deux facteurs déstabilisent aussi les sulfoaluminates formés. Il peut alors subsister dans la matrice cimentaire des sulfates libres, susceptibles de réagir à long terme pour former de l'ettringite potentiellement expansive. Dans ces conditions, la réaction sulfatique provient d'une remobilisation des sulfates initialement contenus dans la pâte de ciment. Elle résulte principalement d'un échauffement excessif lors de la prise du béton (étuvage ou cure thermique, béton de grande masse, bétonnage en période estivale). Cette réaction est bien connue sous le terme de « formation différée de l'ettringite ».

L'étude des mécanismes réactionnels fait l'objet de nombreuses recherches. Tous les mécanismes physico-chimiques ne sont pas bien établis et de nombreuses divergences persistent entre les chercheurs travaillant sur ce sujet. Toutefois, on distingue le plus souvent deux processus réactionnels principaux pour expliquer le phénomène :

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

### Instabilité thermique et chimique de l'ettringite résultant de l'hydratation des ciments Portland

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

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

TABLEAU III  
Déshydratation de l'ettringite en fonction de la température selon (Ghorab et al., 1980)

Zone de température	Molécules d'eau perdues
45-50 °C	1,4
50-125 °C	22,0
160-180 °C	2,0
180-900 °C	Perte progressive de l'eau restante

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

■ Pour Skoblinska et al. (1975), la structure de l'ettringite ne reste intacte que durant le premier stade du processus de déshydratation, c'est-à-dire lorsque la teneur en eau passe de trente-deux à dix-huit molécules. Pendant le deuxième stade, quand le nombre de molécules d'eau passe de dix-huit à six, le composé devient amorphe. Enfin, le départ des six molécules d'eau restantes entraîne des ruptures transverses et les cristaux se désintègrent.

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

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

Par ailleurs, la présence d'autres ions en solution, tels que les ions  $\text{Na}^+$  ou  $\text{K}^+$ , augmente également la solubi-

lité de l'ettringite (Damidot et Glasser, 1992). Des calculs thermodynamiques et de nombreuses expériences attestent qu'en présence d'une forte quantité d'alcalins et à des températures élevées, le domaine de stabilité de l'ettringite est considérablement réduit (Ghorab et Kishar, 1986 ; Damidot et Glasser, 1993 ; Brown et Bothe, 1993). Ces variations thermodynamiques entraînent une augmentation de la teneur en alcalins et en sulfates dans la solution interstitielle du béton. En effet, les travaux de Glasser (1996) indiquent que la basicité de la solution capillaire des bétons et la température de la cure du béton ont une très grande influence sur la concentration en  $\text{SO}_4^{2-}$  dans la solution interstitielle. Au-dessus d'une teneur en sodium de 0,25 mol/L et une température de 25 °C, la concentration en solution de  $\text{SO}_4^{2-}$  atteint environ 100 fois sa valeur initiale pour  $[\text{Na}] = 1 \text{ mol/L}$  et  $T = 85 \text{ °C}$ .

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

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

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

## Modifications dans les réactions d'hydratation du couple C3A-gypse

### Influence des alcalins sur la cinétique réactionnelle du C3A

La première modification majeure résulte d'une éventuelle forte basicité du milieu. L'influence exacte des alcalis sur la cinétique réactionnelle du C3A ne fait pas l'objet d'un consensus. La plupart des chercheurs (Boikova et *al.*, 1980 ; Tenoutasse et Ghodsi, 1992 ; Brown et Bothe, 1993) rapporte un retard à l'hydrata-

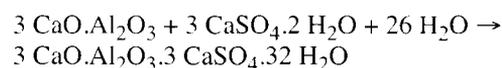
tion du C3A, mais certains trouvent un effet accélérateur (Stein, 1980). Brown et Bothe constatent que durant l'hydratation du C3A avec le gypse, pour des températures comprises entre 25 et 80 °C, la formation d'ettringite est retardée quand l'hydratation se produit en présence de solutions de KOH supérieures à 2 mol/L. Dans ces conditions, la réaction produit de l'ettringite et de la syngénite. La présence de KOH joue donc un rôle majeur dans le ralentissement de la formation d'ettringite.

L'étude réalisée par Tenoutasse et Ghodsi (1992) sur la cinétique réactionnelle du C3A dans le système C3A + gypse + KOH montre que pour les faibles concentrations (jusqu'à 2 % en masse), l'hydroxyde de potassium exerce un effet retardateur puissant dû à la formation d'hydrates très imperméables qui couvrent la surface des particules de C3A. Pour des concentrations plus élevées (jusqu'à 10 %), l'effet retardateur de l'hydroxyde de potassium décroît progressivement car un hydrate double se forme en éliminant en grande partie le gypse du processus réactionnel. L'aluminate tricalcique, dont l'hydratation est modifiée et ralentie par la présence d'hydroxydes alcalins, n'a pas le temps de se combiner complètement au gypse pour former de l'ettringite primaire. Dans ces conditions, une partie des ions  $\text{SO}_4^{2-}$  provenant de la dissolution du gypse peut être consommée par un autre mécanisme réactionnel.

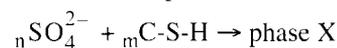
### Influence de la température sur les réactions impliquant la consommation des ions sulfate

La seconde modification majeure dans les réactions d'hydratation du couple C3A-gypse est due à l'élévation de la température de cure du béton. Plusieurs chercheurs (Kalousek, 1965 ; Odler, 1980 ; Fu et *al.*, 1994 ; Divet et Randriambololona, 1998) ont montré que les sulfates peuvent être piégés par les silicates de calcium hydratés (C-S-H). Il existerait alors une compétition entre deux réactions impliquant la consommation des ions sulfate au jeune âge de l'hydratation :

① la réaction entre les ions sulfate et le C3A pour former l'ettringite primaire :



② la fixation des sulfates par les C-S-H :



où la phase X, définie par Lerch (Lerch, 1929, 1946), est constituée de C-S-H sur lesquels se sont fixés des sulfates.

Pour plusieurs auteurs (Odler, 1980 ; Fu et *al.*, 1994 ; Divet et Randriambololona, 1998), la fixation des ions  $\text{SO}_4^{2-}$  sur les C-S-H se fait par adsorption physique. Les travaux de Scrivener et Taylor (1993) montrent également qu'à des températures de 80 °C, les ions aluminate et sulfate sont présents dans le gel de C-S-H, mais aussi sous forme de monosulfoaluminate de calcium hydraté. Celui-ci contient dix molécules d'eau au

lieu de douze molécules. Ceci est dû vraisemblablement à des conditions déficitaires en eau.

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

### Conditions nécessaires au développement de la réaction

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

#### L'influence d'un traitement thermique inadapté

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

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

❶ la durée de la période d'attente entre la mise en œuvre du béton frais et le début de la montée en tempé-

rature. C'est en particulier au cours de cette phase qu'une compétition intervient entre les deux réactions impliquant la consommation des ions  $SO_4^{2-}$  ;

❷ la température atteinte par le béton et la durée de ce palier qui conditionnent la stabilité chimique des sulfoaluminates de calcium hydratés. C'est *a priori* le paramètre principal pour la réussite du traitement thermique, sous réserve que la température maximale soit maintenue pendant une durée suffisante (plusieurs heures).

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

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

#### Le rôle des alcalins du ciment

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

TABLEAU IV  
Recommandations pour la réalisation des traitements thermiques

Température et durée de la période d'attente	Vitesse de montée en température (en °C/heure)	Température maximale critique (en °C)	Références
30 °C, 3 heures	< 20	60	ENV 206 (1990)
Environnement sec : 30 °C, 3 heures Environnement humide : 40 °C, 4 heures	< 20	Environnement sec : 80 Environnement humide : 60	Comité allemand pour le béton armé (1989)
T° ambiante, 4 heures	< 20	70	Ministère anglais des transports, Lawrence et al. (1990)
30 °C, 3 heures	< 20	60, si SO <sub>3</sub> ciment < 2% 55, si SO <sub>3</sub> ciment < 3% 50, si SO <sub>3</sub> ciment < 4%	pr EN 13 230-1 (1998)
38 °C, 2 heures	< 14	66	État d'Iowa, Merritt & Johnson (1962)

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

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

#### **L'influence du rapport $SO_3/Al_2O_3$ du ciment**

La formation différée de l'ettringite n'est possible que si le ciment utilisé contient suffisamment de C3A et de sulfates. Les ciments à faible teneur en C3A et  $SO_3$  tels que les liants pour travaux à la mer (PM) ou en eaux à haute teneur en sulfates (ES) ne devraient pas, en principe, donner lieu à la réaction ou, au moins, à ses conséquences. La plupart des cas d'expansions et de détériorations observés sur site ou en laboratoire, concernent des ciments relativement riches en C3A (supérieur à 8,5 %) et en  $SO_3$  (supérieur à 2,8 %).

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

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

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

#### **L'influence spécifique des granulats**

Les expériences menées par deux équipes de chercheurs montrent que l'expansion des mortiers (Grattan-Bellew et al., 1998 ; Yang et al., 1999) ou des bétons (Yang et al., 1999) dépend fortement de la nature miné-

ralogique des granulats. Les granulats siliceux, de type quartz en particulier, génèrent un gonflement plus important du matériau. Ceci peut s'expliquer par des modifications apportées au niveau de l'interface pâte/granulats.

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

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

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

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

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

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

#### **L'humidification et les mouvements d'eau**

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

aussi bien dans les processus de transfert que dans la formation des produits de réaction.

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

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

### **Influence du rapport E/C (eau/ciment)**

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

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

## **Conclusions**

Cette étude bibliographique analyse les résultats de recherches sur la physico-chimie des réactions sulfatiques d'origine interne, pour lesquelles plusieurs mécanismes ont été avancés : oxydation des pyrites, libération tardive des sulfates des clinkers, etc.

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

tes de sorte que le risque de développement d'une réaction sulfatique reste très faible.

La libération tardive des sulfates du clinker, la dissolution-reprécipitation de l'ettringite ou l'instabilité des phases sulfoaluminatées en présence d'ions carbonate, sont des hypothèses de mécanismes réactionnels qui restent très controversées et qui ne paraissent pas clairement et définitivement établis : dans l'hypothèse d'une réaction sulfatique résultant, soit du mécanisme de dissolution-reprécipitation de l'ettringite, soit de l'instabilité des sulfoaluminates en présence

d'ions  $\text{CO}_3^{2-}$ , l'altération du matériau ne peut concerner que la surface du béton soumise à un flux de lixiviation ou à l'arrivée des ions carbonate. Il est difficilement envisageable de rencontrer ce mécanisme au cœur d'une pièce en béton massive.

L'influence fondamentale de la température et de la basicité du milieu sur la stabilité de l'ettringite nous paraît aujourd'hui incontestable. Cette dernière décennie, de nombreuses publications ont été consacrées à ce phénomène, connu le plus souvent sous le nom de « formation différée de l'ettringite ». Ceci concerne principalement les bétons ayant subi une cure thermique. Toutefois, dans le cas d'ouvrages de grande masse ou pour des bétons mis en œuvre à des températures élevées (en période estivale), ce phénomène peut éventuellement se produire.

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

- une température de cure trop élevée (supérieure à 70 °C pour certains auteurs) ;
- une concentration en alcalins élevée dans la solution interstitielle du béton ;
- des teneurs en  $\text{SO}_3$  et  $\text{Al}_2\text{O}_3$  élevées ;
- des cycles d'humidification/séchage ou des conditions d'humidité relativement élevées.

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

- ADENOT F., FAUCON P. (1996), *Modélisation du comportement à long terme des bétons utilisés dans le stockage des déchets radioactifs*, Séminaire RILEM Béton. Du matériau à la structure, Arles, 11 et 12 septembre 1996, 11 pages.
- AYORA C., CHINCHON S., AGUADO A., GUIRADO F. (1998), Weathering of iron sulfides and concrete alteration : thermodynamic model and observation in dams from central Pyrennées, *Cement and Concrete Research*, **vol. 28**, **9**, pp. 1223-1235.
- BOIKOVA A.I., GISCHENKO L.V., DOMANSSKY A.I. (1980), *Hydratation de C3A et des solutions solides de composition variable*, 7<sup>e</sup> Congrès international de la Chimie des ciments, IV, Paris, 461.
- BONAFOUS L., BESSADA C., MASSIOT D., COUTURES J.-P., LEROLLAND B., COLOMBET P. (1995), Si MAS NMR of dicalcium silicate : The structural influence of sulphate and alumina stabilisers, *J. Am. Ceram. Soc.*, **vol. 78**, **10**, pp. 2603-2608.
- BORGHOM H.E., HERFORT D., RASMUSSEN S. (1995), A new blended cement based on mineralised clinker, *World Cement*, **vol. 8**, pp. 27-33.
- BROWN P.W., BOTHE J.V. (1993), The stability of ettringite, *Advances in Cement Research*, **5**, **18**, pp. 47-63.
- CRIC, Centre national de recherches scientifiques et techniques pour l'industrie cimentière (1989), *Rapport d'activité 1988-1989*, Bruxelles.
- CHINCHON YEPES J.S. (1989), *Influencia de la degradacion de sulfuros de hierro, contenidos en los aridos en la durabilidad del hormigon*, Thèse de Docteur en Sciences géologiques de l'université de Barcelone.
- CRAMMOND N.J., NIXON P.J. (1993), *Deterioration of concrete foundation piles as a result of thaumasite formation*, Proceedings of the 6<sup>th</sup> Conference on the durability of building materials, Japon, **vol. 1**, pp. 295-305.
- DAERR G.M., PUNZET M., LUDWIG U. (1977), On the chemical and thermal stability of ettringite, *React. Aluminate Setting Cem.*, Summ. Contrib. Semin., pp. 42-50.
- DAMIDOT D., GLASSER F.P. (1992), Thermodynamic investigations of the CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CaSO<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>O system at 50 °C and 85 °C, *Cement and Concrete research*, **vol. 22**, pp. 1179-1191.
- DAMIDOT D., GLASSER F.P. (1993), Thermodynamic investigation of the CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CaSO<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>O system at 25 °C and the influence of Na<sub>2</sub>O, *Cement and Concrete Research*, **vol. 23**, pp. 221-238.
- DAY L. (1992), The effect of secondary ettringite formation on the durability of concrete : a literature analysis, *Research and development Bulletin RD108T*, Portland Cement Association, Skokie, **III**, 115 pages.
- DE CEUKELAIRE L. (1991), Concrete surface deterioration due to the expansion by formation of jarosite, *Cement and Concrete Research*, **vol. 21**, pp. 553-564.
- DELOYE F.-X. (1989), Action conjuguée du soufre et des alcalins dans les réactions liant-granulats au sein du béton, *Bulletin de liaison des Laboratoires des Ponts et Chaussées*, **161**, pp. 41-49.
- DEN GLASSER L.S., KATAOKA N. (1981), The chemistry of alkali-aggregate reaction, *Cement and Concrete Research*, **vol. 11**, pp. 1-9.
- DIVET L. (1991), Évolution de la composition des ciments Portland artificiels de 1964 à 1989, Exemple d'utilisation de la banque de données du LCPC sur les ciments, *Bulletin de liaison des Laboratoires des Ponts et Chaussées*, **176**, pp. 73-80.
- DIVET L., DAVY J.-PH., (1996), Étude des risques d'oxydation de la pyrite dans le milieu basique du béton, *Bulletin des laboratoires des Ponts et Chaussées*, **204**, pp. 97-107.
- DIVET L., RANDRIAMBOLOLONA R. (1998), Delayed ettringite formation : The effect of temperature and basicity on the interaction of sulphate and C-S-H phase, *Cement and Concrete Research*, **vol. 28**, **3**, pp. 357-363.
- DRON R., NONAT A., BRIVOT F. (1994), *Mécanisme de la réaction alcali-silice*, Journées des sciences de l'ingénieur du réseau des laboratoires des Ponts et Chaussées, Presqu'île de Giens, **vol. 2**, pp. 217-224.
- DUVAL R., HORNAIN H. (1992), *La durabilité du béton vis-à-vis des eaux agressives*, *La durabilité des bétons*, Presses de l'École nationale des Ponts et Chaussées, Ed., pp. 351-391.
- ENV 206 pre-European prestandard, *Concrete performance, production, placing and compliance criteria*, CEN, march 1990.
- EN 13 230-1, *Application ferroviaire-voie-traverses et supports en béton-Chap. 6.2 – Procédés de fabrication*, Projet de norme européenne, janvier 1998.
- FARRAN J., MASO J.-C. (1964), *Revue des matériaux de construction*, juillet-août.
- FU Y., XIE P., GU P., BEAUDOIN J.-J. (1994), Effect of temperature on sulphate adsorption/desorption by tricalcium silicate hydrates, *Cement and Concrete Research*, **vol. 24**, **8**, pp. 1428-1432.
- GARTNER E.M., TANG F.J. (1987), Formation and properties of high sulphate portland cement clinkers, *Cemento*, **vol. 84**, **2**, pp. 141-161.
- German Committee for Reinforced Concrete (1989), *Recommendation on the heat treatment of concrete*, *Deutscher Ausschuss für Stahlbeton*, DIN, Berlin, sept., p. 13.
- GHORAB H.Y., HEINZ D., LUDWIG U., MESKENDAHL T., WOLTER A. (1980), *On the stability of calcium aluminate sulphate hydrates in pure systems and in cements*, 7<sup>e</sup> Congrès international de la chimie des ciments, **vol. IV**, pp. 496-503, Paris.
- GHORAB H.Y., KISHAR E.A. (1985), Studies on the stability of the calcium sulfoaluminate hydrates. Part 1 : effect of temperature on the stability of ettringite in pure water, *Cement and Concrete Research*, **vol. 15**, **1**, pp. 93-99.
- GHORAB H.Y., KISHAR E.A. (1986), *The stability of the calcium sulfoaluminates hydrates in aqueous solutions*, 8<sup>e</sup> Congrès International de la chimie des ciments, **vol. V**, pp. 104-109, Paris.
- GLASSER F.P., DAMIDOT D., ATKINS M., (1995), Phase development in cement in relation to the secondary ettringite problem, *Advances in Cement Research*, **7**, **26**, pp. 57-68.
- GLASSER F.P. (1996), The role of sulphate mineralogy and cure temperature in delayed ettringite formation, *Cement and Concrete Composites*, **18**, pp. 187-193.

- GRATTAN-BELLEW P.E., BEAUDOIN J.J., VALLEE V.G. (1998), *Delayed ettringite formation : effect of clinker particle size and composition on expansion of mortar bars*, Materials Science of Concrete. Proceedings of the Sidney Diamond Symposium, august, pp. 295-307.
- HEINZ D., LUDWIG U. (1986), *Mechanism of subsequent ettringite formation in mortars and concretes after heat treatment*, Proceedings of the 8<sup>th</sup> International Congress on the chemistry of cement, vol. V, Rio de Janeiro, Brésil, pp. 1-6.
- HEINZ D., LUDWIG U., RUDIGER I. (1989), Delayed ettringite formation in heat treated mortars and concretes, *Concrete Precasting Plant and Technology*, Issue 11/1989, pp. 56-61.
- HERFORD D., SOERENSEN J., COULTHARD E. (1997), Mineralogy of sulfate rich clinker and the potential for internal sulfate attack, *World cement research and development*, 39, pp. 77-96.
- HIME W.G. (1996), Clinker sulfate : A cause for distress and a need for specification, *Concrete for Environment Enhancement and Protection*, édité par R.K. Dhir et T.D. Dyer, E & FN Spon, Londres, pp. 387-395.
- KALOUSEK G.L. (1965), Analysing SO<sub>3</sub>-bearing phases in hydrating cement, *Mat. Res. & Std.*, 6, pp. 292-304.
- KLEMM W.A., ADAMS L.D. (1990), Investigation of the formation of carboaluminates, *ASTM Special Tech. Publ.*, STP 1064, pp. 60-72.
- KLEMM W.A., MILLER F.M. (1997), *Plausibility of delayed ettringite formation as a distress mechanism – considerations at ambient and elevated temperatures*, Proceedings of the 10<sup>th</sup> International Congress on the chemistry of cement, Goteborg, Suède, vol. 4, 10 pages.
- KUZEL H.J., POLLMANN H. (1991), Hydration of C<sub>3</sub>A in the presence of Ca(OH)<sub>2</sub>, CaSO<sub>4</sub>.2H<sub>2</sub>O and CaCO<sub>3</sub>, *Cement and Concrete research*, vol. 21, 5, pp. 885-895.
- KUZEL H.J., MEYER H. (1993), *Mechanisms of ettringite and monosulfate formation in cement and concrete in the presence of CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>*, Proceedings of the 15<sup>th</sup> International Conference on the cement microscopy, Ducanville, USA, pp. 191-203.
- KUZEL H.J. (1994), *Formation of Afm and Aft phases in hydrating portland cements*, Proceedings of the 16<sup>th</sup> International Conference on the cement microscopy, Ducanville, USA, pp. 125-136.
- KUZEL H.J. (1996), Initial hydration reactions and mechanisms of delayed ettringite formation in portland cements, *Cement and Concrete Composites*, vol. 18, pp. 195-203.
- LACHAUD R. (1979), *Thaumasite et ettringite dans les matériaux de construction*, Annales de l'Institut technique du bâtiment et des travaux publics, 167, pp. 1-7.
- LAFUMA H. (1929), Théorie de l'expansion des liants hydrauliques, *Revue des matériaux de construction et des travaux publics*, 243, pp. 441-444.
- LAWRENCE C.D., DALZIEL J.A.J., HOBBS D.W. (1990), *Sulphate attack arising from delayed ettringite formation*, Interim technical Note, 12, British Cement Association, Wexham Springs, Slough, U.K., may.
- LAWRENCE C.D. (1995), Mortar expansions due to delayed ettringite formation. Effects of curing period and temperature, *Cement and Concrete Research*, vol. 25, 4, pp. 903-914.
- LERCH W., ASHTON F.W., BOGUE R.H. (1929), Sulphoaluminates of calcium, *Journal of Research of National Bureau of Standards*, 2, 4.
- LERCH W. (1946), The influence of gypsum on the hydration on properties of Portland cement pastes, Research Laboratory of the Portland cement Association, *Bulletin RX012*, Skokie, III, march.
- LEWIS M.C., SCRIVENER K.L., KELHAM S. (1995), *Heat curing and delayed ettringite formation*, Mat. Res. Soc. Symp. Proc., vol. 370, pp. 67-76.
- LI G., LE BESCOP P. (1995), *Degradation mechanisms of cement-stabilized wastes by internal sulfate associated with the formation of the U phase*, Symposium R of the MRS 1995 Fall Meeting, Boston, novembre.
- LI G., LE BESCOP P., MORANVILLE-REGOURD M. (1996), The U phase formation in cement-based systems containing high amounts of Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, *Cement Concrete research*, vol. 26, 1, pp. 27-33.
- LI G., LE BESCOP P., MORANVILLE-REGOURD M. (1996), Expansion mechanism associated with the secondary formation of the U phase in cement-based systems containing high amounts of Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, *Cement and Concrete Research*, vol. 26, 2, pp. 195-201.
- LUDWIG U., MEHR S. (1986), *Destruction of historical buildings by the formation of ettringite or thaumasite*, Proceedings of the 8<sup>th</sup> International Congress on the chemistry of cement, Rio de Janeiro, Brésil, vol. V, pp. 182-188.
- MASO J.-C. (1980), *La liaison entre les granulats et la pâte de ciment hydraté*, 7<sup>e</sup> Congrès international de la chimie des ciments, Paris, vol. I, pp. 3-14.
- MERRITT R.R., JOHNSON J.W. (1962), Steam curing of Portland concrete at atmospheric pressure, *Bulletin 355 Highway Research Board*, pp. 1-26.
- MICHAUD V. (1995), *Simulation expérimentale de l'alcali-réaction des bétons – Étude de l'influence des ions sulfate*, Thèse de l'université de Bourgogne, Dijon, 252 pages.
- MICHAUD V., NONAT A., SORRENTINO D. (1997), *Experimental simulation of the stability of ettringite in alkali silica solutions, produced by alkali-silica reaction, in concrete*, Proceedings of the 10<sup>th</sup> International Congress on the chemistry of cement, Goteborg, Suède, vol. 4, 8 pages.
- MICHAUD V., SUDERMAN R. (1997), *Sulfate solubility in high SO<sub>3</sub> clinkers*, Proceedings of the 10<sup>th</sup> International Congress on the Chemistry of Cement, Goteborg, Suède, vol. 4.
- MIELLENZ R.C., MARUSIN S.L., HIME W.G., JUGOVIC Z.T. (1995), Investigation of prestressed concrete railway tie distress, *Concrete International*, pp. 62-68.
- MILLER F.M., TANG F.J. (1996), The distribution of sulfur in present day clinkers of variable sulfur content, *Cement and Concrete Research*, vol. 26, 12, pp. 1821-1829.
- MORANVILLE-REGOURD M., BOIKOVA A.I. (1992), *Chemistry, structure, properties and quality of clinker*, Proceedings of the 9<sup>th</sup> International Congress on the chemistry of cement, New Delhi, Inde, vol. 1, pp. 3-45.
- Norme NF P15-301 (1981), *Liants hydrauliques – Définitions, classification et spécifications des ciments*.
- ODLER I. (1980), *Interaction between gypsum and C-S-H phase formed in C3S hydration*, 7<sup>th</sup> International Congress on the Chemistry of Cement, Paris, 4, pp. 493-495.

- ODLER I., CHEN Y. (1995), Effect of cement composition on the expansion of heat-cured cement pastes, *Cement and Concrete Research*, **vol. 25, 4**, pp. 853-862.
- OLLIVIER J.P., GRANDET J., THENOZ B. (1982), Laboratoire de génie civil INSA, UPS *Bull. Minéral*, **vol. 105**, pp. 267-272.
- OUYANG C., NANNI A., CHANG W.F. (1988), Internal and external sources of sulfate ions in Portland cement mortar : two types of chemical attack, *Cement and Concrete Research*, **vol. 18**, pp. 699-709.
- POELLMANN H., KUZEL H.J., WENDA R. (1989), Compounds with ettringite structure, *Neues Jahrb. Mineral.*, **vol. 160, 2**, pp. 233-258.
- ROUGEAU P. (1994), *Apport de l'étude des matériaux analogues anciens à la modélisation du comportement des barrières ouvragés en ciment vis-à-vis de la migration des radioéléments*, Thèse de doctorat, Université de Poitiers, 241 pages.
- SCRIVENER K.L., TAYLOR H.F.W. (1993), Delayed ettringite formation : a microstructural and microanalytical study, *Advances in Cement Research*, **vol. 5, 22**, pp. 139-146.
- SHAYAN A. (1988), Deterioration of a concrete surface due to the oxydation of pyrite contained in pyritic aggregates, *Cement and Concrete Research*, **vol. 18**, pp. 723-730.
- SHAYAN A., QUICK G.W. (1991), Relative importance of deleterious reactions in concrete : formation of AAR products and secondary ettringite, *Advances in Cement Research*, **4, 16**, pp. 149-157.
- SHAYAN A., IVANUSEC I. (1996), An experimental clarification of the association of delayed ettringite formation with alkali-aggregate reaction, *Cement and Concrete Composites*, **18**, pp. 161-170.
- SKIBSTED J., JAKOBSEN J., HALL C. (1994), Direct observation of aluminium ions in silicate phases of cement minerals by <sup>27</sup>Al MAS NMR Spectroscopy, *J. Chem. Soc.*, **vol. 90, 14**, pp. 2095-2098.
- SKOBLINSKAYA N.N., KRASIL'NIKOV K.G. (1975), Changes in cristal structure of ettringite on dehydration I, *Cement and Concrete Research*, **vol. 5, 4**, pp. 381-393.
- SKOBLINSKAYA N.N., KRASIL'NIKOV K.G., NIKITINA L.V., VARLAMOV V.P. (1975), Changes in cristal structure of ettringite on dehydration II, *Cement and Concrete Research*, **vol. 5, 5**, pp. 419-431.
- STARK J., BOLLMANN K., SEYFARTH J. (1992), *Investigation into delayed ettringite Formation in concrete*, Proceedings of the 9<sup>th</sup> International Congress on the Chemistry of Cement, New Delhi, Inde, **vol. V**, pp. 348-354.
- STARK J., BOLLMANN K. (1997), *Ettringite formation – A durability problem of concrete pavements*, Proceedings of the 10<sup>th</sup> International Congress on the Chemistry of Cement, Goteborg, Suède, **vol. 4**.
- STEIN H.N. (1980), *Hydratation du C3A, Rapport général*, 7<sup>e</sup> Congrès International de la chimie des ciments, **IV**, Paris, 441 pages.
- TAYLOR H.F.W. (1996), *Ettringite in cement paste and concrete*, Séminaire RILEM Béton. Du matériau à la structure, 11 et 12 septembre, Arles, 22 pages.
- TAYLOR H.F.W. (1999), Distribution of sulfate between phases in Portland cement clinkers, *Cement and Concrete Research*, **vol. 29**, pp. 1173-1179.
- TENOUTASSE N., GHODSI A. (1992), Influence des alcalis sur la cinétique réactionnelle du C3A et la stabilité thermique des sulfoaluminates, *Silicates Industriels*, **3-4**, pp. 31-38.
- VERNET C., NOWORYTA (1992), *Mechanisms of limestone fillers reactions in the system {C<sub>3</sub>A-C<sub>2</sub>S-H<sub>2</sub>O-CH-CC-H} : competition between calcium monocarbo- and monosulfoaluminates hydrates formation*, Proceedings of the 9<sup>th</sup> International Congress on the chemistry of cement, New Delhi, Inde, pp. 431-436.
- WAY S.J., SHAYAN A. (1989), Early hydration of a Portland cement in water and sodium hydroxyde solutions : composition of solutions and nature of solid phases, *Cement and Concrete Research*, **vol. 19, 5**, pp. 759-769.
- YANG R., LAWRENCE C.D., SHARP J.H. (1999), Effect of type of aggregate on delayed ettringite formation, *Advances in Cement Research*, **vol. 1, 3**, pp. 119-132.