

Existe-t-il un risque de développement d'une activité sulfatique d'origine endogène dans les pièces en béton de grande masse ?

Le cas du pont d'Ondes (Haute-Garonne)

Loïc DIVET
Ingénieur du Conservatoire national des arts et métiers
Section Analyse et expertise des matériaux
Service Physico-chimie des matériaux

François GUERRIER
Technicien
Section Comportement mécanique des bétons et modélisation
Division Bétons et ciments pour ouvrages d'art
Laboratoire central des Ponts et Chaussées

Gilles LE NESTRE
Ingénieur des Travaux publics de l'Etat
Groupe Bétons et ouvrages d'art
Laboratoire régional des Ponts et Chaussées de Toulouse

RÉSUMÉ

La dégradation du béton par les sulfates est connue depuis le début du siècle. On pourrait penser que ce type de pathologie est en régression grâce à un choix plus approprié du ciment au stade de la conception. Pourtant, de nombreuses structures en béton sont encore touchées par une activité sulfatique dont l'origine reste souvent indéterminée.

Cet article présente les résultats du diagnostic réalisé sur des pièces en béton de grande masse pour lesquelles les désordres sont liés essentiellement à des néoformations ettringitiques d'origine endogène. Elles résultent d'une remobilisation des sulfates initialement contenus dans la matrice cimentaire.

L'utilisation du programme TEXO intégré dans le code de calcul aux éléments finis CÉSAR-LCPC nous a apporté une aide appréciable au diagnostic. Il a permis de déterminer l'élévation de température des bétons pendant leur prise. Pour l'un des bétons, la température maximale atteinte au cœur du matériau est voisine de 80 °C, de sorte que les désordres peuvent être expliqués par une amorphisation et/ou une décomposition de l'ettringite primaire. Le mécanisme d'expansion peut résulter, soit de l'absorption de grandes quantités d'eau par les particules d'ettringite amorphes, soit de la recristallisation de l'ettringite, soit de la combinaison de ces deux phénomènes.

MOTS CLÉS : 32-61 - Béton hydraulique - Dégradation - Sulfate - Ouvrage d'art (gén.) - Pont - Ciment - Aluminat - Calcium - Programme de calcul - Modèle numérique - Température - Éléments finis (méthode) - /CÉSAR - Ettringite.

Introduction

La dégradation du béton par les sulfates est connue depuis le début du siècle. On pourrait penser que ce type de pathologie est en régression grâce à un choix plus approprié du ciment au stade de la conception. Pourtant, de nombreuses structures en béton sont encore touchées par une activité sulfatique, associée ou non à l'alcali-réaction. Si l'origine de la réaction alcali-silice est clairement identifiée (interaction entre les minéraux potentiellement réactifs et la matrice cimentaire), il n'en est pas de même pour les réactions sulfatiques d'origine endogène.

En effet, la source des produits sulfatés peut aussi se trouver dans les constituants mêmes du béton. Dans ces conditions, il peut s'agir :

- soit de granulats riches en pyrites qui, en s'altérant, sont susceptibles de libérer de l'acide sulfurique dans la solution interstitielle de béton [1] et [2] ;
- soit d'une remobilisation des ions sulfate initialement contenus dans la matrice cimentaire.

Dans le cas des bétons touchés par une alcali-réaction, les travaux de Michaux [3] ont montré le risque de déstabilisation des sulfoaluminates de calcium hydratés au voisinage des granulats contenant de la silice réactive. En effet, ces phases se décomposent au profit d'un produit calco-silico-alumino-alkalin qui n'incorpore pas d'ions sulfate. Par conséquent, les ions SO_4^{2-} restent disponibles en solution, diffusent et peuvent alors former de l'ettringite dite secondaire*.

Dans le cas d'une élévation de température du béton pendant sa prise, les sulfates apportés par le ciment ne réagissent parfois pas complètement avec le C_3A . Dans ces conditions, il subsiste encore dans la matrice cimentaire des sulfates « libres » susceptibles de réagir à long terme pour former à retardement de l'ettringite. De plus, l'ettringite primaire (AFt) qui a pu se former pendant les premières heures se décompose au-delà de 60-70 °C. C'est le monosulfoaluminate de calcium hydraté (AFm) qui est observé au refroidissement. Cet AFm se transformera ensuite en AFt. Le béton durci n'est donc plus capable de compenser l'expansion qui résulte de ces réactions. Par ailleurs, des analyses de solutions interstitielles de pâtes de ciment montrent également un accroissement de la concentration en SO_4^{2-} qui dépend, d'une part, de la teneur en alcalins du ciment et, d'autre part, de la température du traitement thermique [4]. Ce phénomène est lié essentiellement à la solubilité de l'ettringite. Ces sulfates « libres » peuvent persister en solution et donner lieu, à plus ou moins long terme, à la recristallisation d'ettringite potentiellement expansive. L'activité sulfatique consécutive à un échauffement du béton est bien connue dans plusieurs pays sous le terme de *Delayed Ettringite Formation* et concerne principalement les bétons ayant subi une cure thermique [5] à [11].

Les travaux présentés dans cet article visent à déterminer, d'une part, l'origine de l'activité sulfatique observée sur l'un des chevêtres du pont d'Ondes et, d'autre part, d'étudier les risques potentiels de formation différée de l'ettringite dans les pièces en béton de grande masse. En effet, ces bétons ont parfois été mis en œuvre et

ont mûri à des températures relativement élevées de sorte qu'une analogie aux bétons traités thermiquement peut être établie.

Description du pont

Le pont d'Ondes, ouvrage du Département de la Haute-Garonne (Maître d'ouvrage : le Conseil Général), est situé à quelques kilomètres de Toulouse. Il permet à la route départementale D17 de franchir la Garonne (fig. 1). Il a été achevé et mis en service en 1955. Cet ouvrage est constitué de quatre poutres précontraintes par pré-tension, de six armatures souples de 95 km, reliées entre elles par un hourdis et des entretoises. Il a une longueur totale de 202 m et comporte cinq travées indépendantes (deux travées de rive de 39,95 m et trois travées centrales de 40,70 m). Son profil en travers est constitué d'une chaussée de 6 m de large encadrée par deux trottoirs de un mètre de largeur.

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

Pour cette étude, nous nous sommes essentiellement intéressés au béton des chevêtres. Celui-ci a été dosé à 350 kg/m³ de ciment Portland CPA-CEM I de l'usine de Lexos avec un rapport massique E/C (eau/ciment) de 0,5. Les granulats, alluvionnaires de Garonne, proviennent d'une gravière située à proximité immédiate du site de l'ouvrage. La formule comprend 750 kg/m³ de sable roulé et 1 100 kg/m³ de gravillons 5/15.

Description des désordres observés sur les chevêtres

De nombreux désordres affectent cet ouvrage. Les dégradations que nous allons étudier dans cet article sont localisées au niveau des chevêtres.

Les premiers défauts apparents ont été observés lors de l'inspection détaillée effectuée en 1982 dans le cadre de l'Instruction technique pour la surveillance et l'entretien des ouvrages d'art. Le rapport d'inspection indique l'existence d'une fissuration ainsi que la présence d'une abondante végétation localisée aux extrémités du sommier des piles. Dans les précédents rapports d'inspection, il n'est pas fait mention de l'existence de ces défauts. Par conséquent, ceci laisse supposer que les désordres se sont manifestés à partir du début des années 1980.

* L'ettringite est un trisulfoaluminate de calcium hydraté de formule chimique : $3\text{CaO}, \text{Al}_2\text{O}_3, 3\text{CaSO}_4, 32\text{H}_2\text{O}$. Il existe deux formes d'ettringite qui se différencient par le moment de leur cristallisation. L'ettringite dite primaire se forme aux premiers âges de l'hydratation du ciment. Elle ne constitue aucun danger pour la structure car elle se développe au cours de la phase fluide du béton. L'ettringite dite secondaire à laquelle est associé un effet nocif, prend naissance dans les ouvrages quand le béton a déjà durci. Cette ettringite néoformée peut alors provoquer un gonflement et aboutir à une désagrégation du matériau.

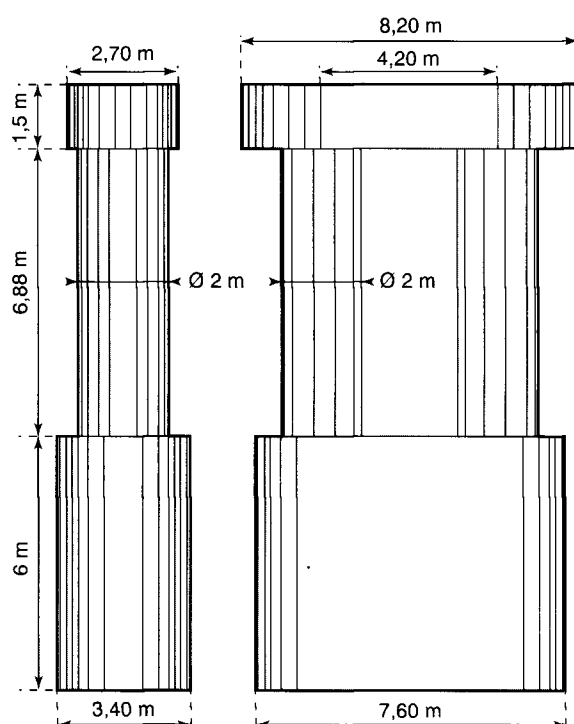
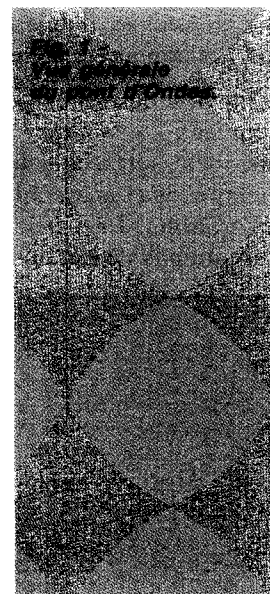
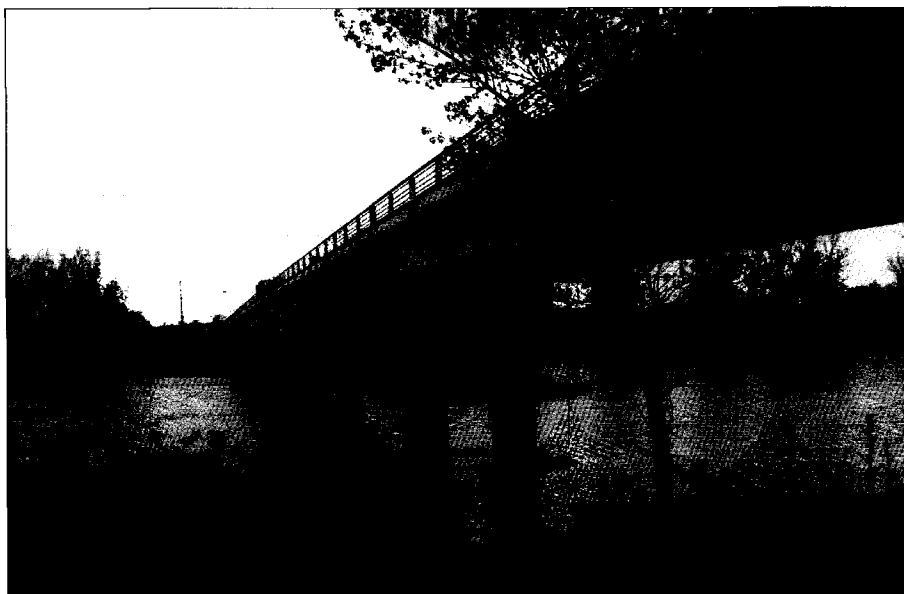


Fig. 2 - Coupes longitudinale et transversale d'une pile.



Fig. 3 - Fissuration multidirectionnelle localisée aux extrémités du chevet de la pile 2.

En 1993, l'inspection détaillée réalisée par le Laboratoire régional des Ponts et Chaussées (LRPC) de Toulouse met en évidence un état de détérioration avancé pour le chevet de la pile 2. Il s'agit d'un chevet parallélépipède plein en béton armé, de dimensions 1,50 m de haut pour 8,20 m de long et 2,70 m de large.

Les désordres se manifestent sous la forme d'un réseau de fissures multidirectionnelles à larges

mailles. Il présente parfois des orientations préférentielles en fonction de la distribution des armatures. L'ouverture des fissures varie de quelques dixièmes de millimètres à quelques millimètres suivant les zones observées. Les fissures sont souvent soulignées par l'humidité et l'on observe parfois un exsudat blanchâtre ou grisâtre au droit des fissures (fig. 3). En outre, les fissures apparaissent plus prononcées dans le sens horizontal et peuvent atteindre parfois des ouvertures de

7 mm. Ceci se traduit alors par une désolidarisation horizontale relativement importante (fig. 4).

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



Fig. 4 - Désolidarisation horizontale du béton.

Les prélèvements d'échantillons

Une visite préalable de l'ouvrage a permis de repérer et de déterminer les zones de prélèvement du béton. La campagne de prélèvements a été entreprise en août 1996 par le LRPC de Toulouse. Les échantillons ont été prélevés par carottage sous eau (diamètre de 60 mm et longueur d'environ 200 mm) dans les chevêtres des piles 2 et 4.

Deux prélèvements ont été effectués pour chaque chevêtre, l'un dans la partie centrale et l'autre dans la zone située à l'extrémité du chevêtre qui est exposée aux intempéries. L'état apparent des bétons est satisfaisant, seul celui prélevé dans l'un des abouts du chevêtre de la pile 2 est fissuré.

Après extraction, chaque carotte a été aussitôt enfermée dans un sac en plastique et soigneusement repérée en vue de réaliser les investigations en laboratoire qui ont pour objectif d'apporter des informations sur les origines, les causes et les mécanismes d'altération du béton.

Investigations en laboratoire

Matériels et méthodes

L'étude a été réalisée au Laboratoire central des Ponts et Chaussées (LCPC) par analyse miné-

logique quantitative [12] et [13] et comprend les investigations suivantes :

- mesures de la masse volumique apparente et de la porosité par pesées hydrostatiques ;
- analyse chimique du filtrat d'une attaque « ménagée » du matériau par l'acide nitrique dilué 0,25 N. Cette mise en solution sélective a pour but de solubiliser uniquement le liant du béton et la partie calcaire des granulats ;
- détermination des espèces minérales présentes, par diffractométrie des rayons X, en vue de déceler d'éventuelles espèces délétères dans le matériau ;
- analyses thermogravimétrique et thermique différentielle simultanées pour quantifier les différents départs d'eau (basse température, hydroxylique) et d'anhydride carbonique (CO₂ de carbonatation, de la dolomite et de la calcite) ;
- examen au microscope électronique à balayage couplé à l'analyse par spectrométrie X à sélection d'énergie afin de caractériser la présence d'éventuelles altérations physico-chimiques.

Les résultats issus de ces investigations sont traités par itération à l'aide du programme « Minéraux », pour en extraire la composition minéralogique quantitative qui permet de reconstituer la composition du béton à l'origine. Le calcul minéralogique détermine, entre autres, la teneur en ciment d'un béton par deux méthodes indépendantes, d'une part, à partir d'une formule itérative dérivée de celle du CETIC (Centre d'Études Techniques de l'Industrie Cimentière) et, d'autre part, par un oxyde directeur, en général la silice soluble. Enfin, l'examen du bilan et des balances relatifs aux différents éléments dosés donne des indications, notamment sur les causes des dégradations éventuelles du matériau soumis à l'analyse.

Résultats et commentaires

Les résultats de l'analyse minéralogique, exprimés en pourcentage massique, sont reportés dans le tableau I. Les dosages en ciment sont calculés à partir de la masse volumique apparente des bétons (tableau II).

TABLEAU I
Composition minéralogique simplifiée des bétons

% massique	Chevêtre	
	Pile 2	Pile 4
Granulats siliceux	70	79
Granulats calcaires	1,5	0,6
Argiles	0,5	0,6
Eau (40 à 500 °C)	6,2	3,5
Ciment anhydre	18,8	14,2

TABLEAU II
Caractéristiques physiques des bétons

	Chevêtre	
	Pile 2	Pile 4
Masse volumique (g/cm ³)	2,28	2,36
Porosité (%)	15,3	12
Dosage en ciment (kg/m ³)	430	340

Pour le chevêtre de la pile 4, le matériau en place est bien conforme à la formule mise au point en laboratoire. La teneur en ciment s'établit à 340 kg/m³. Par contre, le béton du chevêtre de la pile 2 présente un surdosage très significatif d'environ 100 kg/m³ (béton dosé à 430 kg/m³).

Les granulats de ces bétons sont essentiellement issus de roches siliceuses comportant comme minéraux principaux des quartz et des feldspaths orthoses. Les minéraux secondaires sont des plagioclases et des micas. Enfin, les minéraux accessoires de ces granulats sont la calcite ainsi que des argiles sous forme de chlorite, de kaolinite et des traces de montmorillonite. Les argiles sont issues de l'altération des feldspaths et des micas. Elles indiquent que les granulats ont été vraisemblablement mal lavés avant la mise en œuvre du béton.

La différence de formulation des deux bétons est aussi bien visible à l'œil nu. La dimension granulométrique des agrégats du chevêtre de la pile 2 ne répond pas à la composition définie dans le cahier des charges. En effet, le béton est constitué de sable et de gravillons 5/15, mais aussi de pierrailles 25/50 non prévues à l'origine.

La quantité d'alcalins solubles dans le béton, exprimée en Na₂O équivalent (% Na₂O + 0,658 % K₂O) est de 0,09 %. Compte tenu de la masse volumique du béton, la quantité de Na₂O équivalent est de 2,1 kg/m³ de béton. Cette valeur se situe nettement en dessous des limites généralement admises vis-à-vis de l'alcali-réaction dans les bétons contenant des granulats potentiellement réactifs (soit 3 à 3,5 kg/m³ de Na₂O équivalent). De ce point de vue, les risques d'alcali-réaction au sein de ce béton peuvent être considérés comme très limités.

Les examens microscopiques montrent que le béton du chevêtre de la pile 2 fait l'objet d'une importante attaque sulfatique. Elle apparaît plus développée aux extrémités du chevêtre qu'en partie centrale. L'ettringite est omniprésente et se rencontre sur la totalité des surfaces

observées, aussi bien à proximité du parement qu'au cœur des carottes. Elle peut présenter différentes morphologies en fonction de l'espace dont elle dispose. Dans les cavités ou les bulles d'air entraîné, l'ettringite se présente en cristaux aciculaires plus ou moins orientés, le plus souvent, perpendiculairement aux surfaces sur lesquelles elles se trouvent (fig. 5). De plus, les néoformations d'ettringite obstruent une grande partie de la porosité (fig. 6). Dans la pâte de ciment, les aiguilles apparaissent bien individualisées, de longueur très variable et ne présentent pas d'orientation privilégiée (fig. 7). Enfin, à l'interface pâte-granulat, l'ettringite se rencontre, soit en paquets (fig. 8), soit sous un aspect comprimé (fig. 9 et 10). Dans ce dernier cas, les aiguilles sont soudées entre elles et forment des couches minces de quelques micromètres. Par conséquent, l'abondance et le faciès de l'ettringite montrent que les désordres observés sur ce béton sont dus aux phénomènes d'expansion en relation avec la cristallisation d'ettringite dite « secondaire ». Cette dernière est à distinguer de l'ettringite « primaire » obtenue aux premiers stades de l'hydratation et qui n'a pas d'action expansive. Enfin, aucun signe d'alcali-réaction n'a été mis en évidence.

Pour le béton du chevêtre de la pile 4, la fréquence d'apparition de l'ettringite est plus faible. De plus, son aspect comprimé est rarement observé de sorte qu'elle n'a pas dû engendrer des contraintes internes suffisantes pour provoquer la microfissuration du béton.

Recherche de l'origine de l'activité sulfatique

L'ensemble des résultats a permis de déterminer l'origine des désordres observés au niveau des chevêtres. En effet, les bétons ne sont pas atteints par une réaction alcali-silice, mais essentiellement par une activité sulfatique. Cette réaction apparaît très développée aux extrémités des chevêtres pour lesquelles ses effets expansifs sont très marqués. Toutefois, la question de l'origine des néoformations d'ettringite reste posée.

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

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

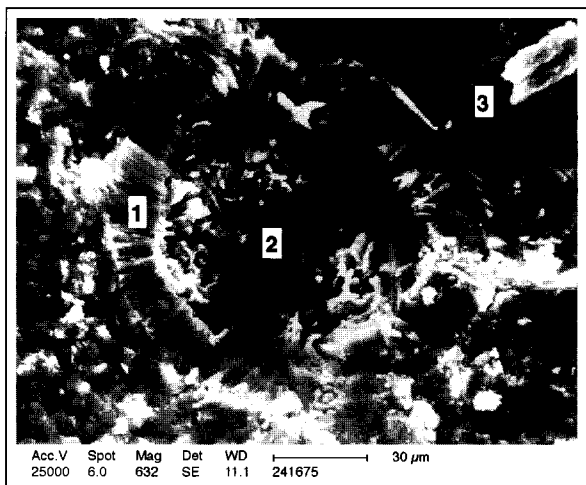


Fig. 5 - Aiguilles d'ettringite (1) orientées perpendiculairement à la paroi d'un pore (2), (3) pâte de ciment, grossissement = 632.

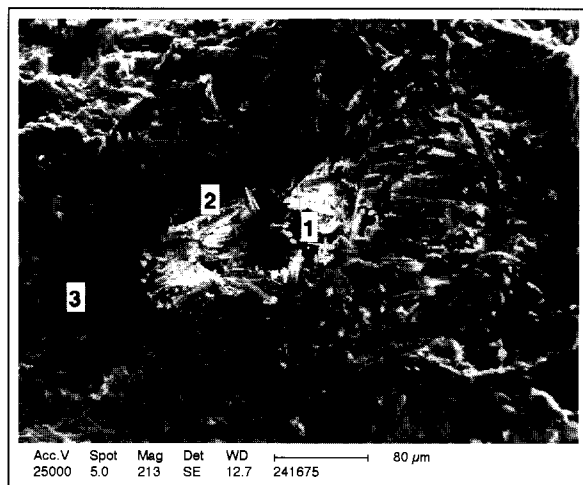


Fig. 6 - Bulle d'air entraîné (1) remplie d'aiguilles d'ettringite (2), (3) pâte de ciment, grossissement = 213.

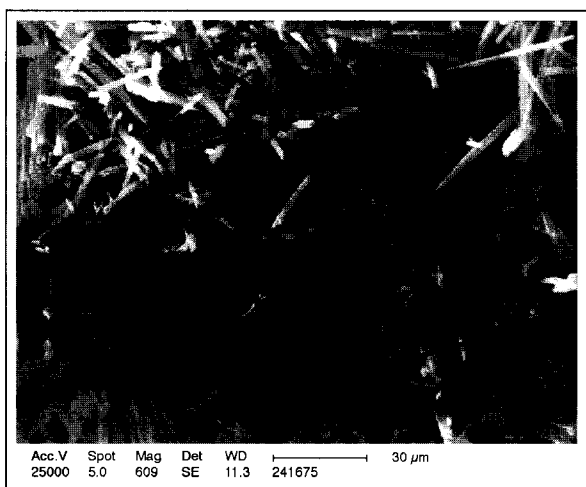


Fig. 7 - Ettringite libre dans la pâte de ciment, grossissement = 609.

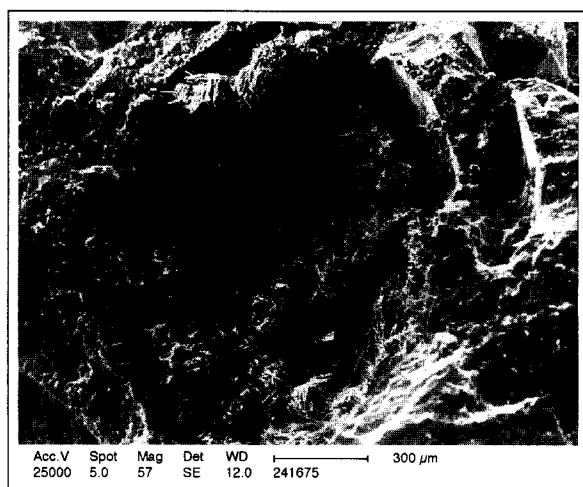


Fig. 8 - Empreinte de granulat décaussé tapissée de paquets d'aiguilles d'ettringite, grossissement = 57.

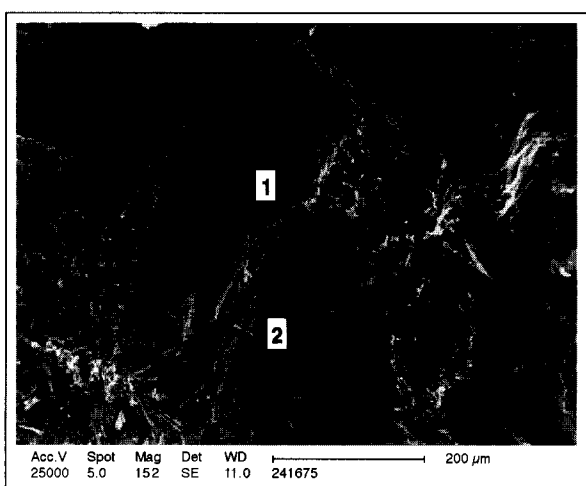


Fig. 9 - Ettringite comprimée (1) à la surface d'un granulat siliceux (2), grossissement = 152.

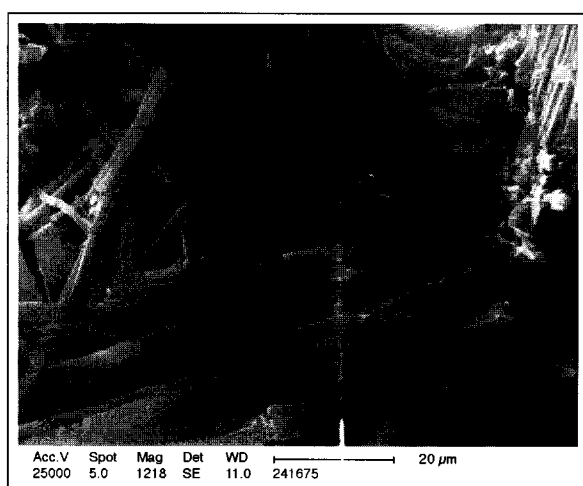


Fig. 10 - Détail de l'ettringite comprimée. Les aiguilles sont soudées entre elles et forment une couche mince, grossissement = 1 218.

L'environnement extérieur de l'ouvrage

Les sulfates peuvent être présents dans de nombreux milieux et sont susceptibles de pénétrer dans le béton. En milieu solide, ils se trouvent dans certains sols (gypseux, schistes houillers, utilisation intensive des engrais). Cette possibilité d'apport extérieur doit être écartée en raison de la situation aérienne des chevêtres.

Les sulfates se rencontrent aussi dans les milieux liquides, comme c'est le cas dans l'eau de mer et les eaux séléniteuses. Comme précédemment, ce risque d'environnement agressif est à rejeter.

Enfin, la source en sulfate peut se trouver en milieu gazeux, sous forme d'anhydride sulfureux SO_2 . Son oxydation en présence d'humidité peut provoquer la formation d'acide sulfurique. Cependant, l'anhydride sulfureux provient essentiellement de la combustion des charbons et des fuels plus ou moins chargés en soufre. Par conséquent, ce phénomène ne peut s'observer que près des sites industriels ou dans les grandes agglomérations. Le pont d'Ondes, qui se situe dans une zone rurale, n'est donc pas impliqué.

Compte tenu de ce qui précède, l'activité sulfatique ne peut pas avoir une origine externe au béton ; elle ne peut donc résulter que des composants mêmes du béton : granulats ou ciments.

Les composants du béton

Certains granulats renferment parfois des sulfures de fer, en particulier sous forme de pyrite FeS_2 , qui sont susceptibles de s'oxyder en présence d'une eau chargée en oxygène. Ce phénomène concerne, entre autres, certains calcaires microfissurés suite à une décompression, à un tri ou à un concassage. Ces microfissures permettent à l'eau chargée en oxygène de rencontrer ces sulfures. La conséquence importante de cette oxydation est la libération d'acide sulfurique, qui va réagir avec les espèces minérales de la matrice cimentaire pour donner naissance à du gypse, puis à de l'ettringite. La présence de pyrite dans les granulats n'a été décelée, ni par les examens microscopiques, ni par les analyses thermiques ; cette hypothèse peut donc être également écartée.

La source en sulfates peut aussi provenir d'une remobilisation du soufre initialement contenu dans la matrice cimentaire. Le dosage en sulfates est prescrit dans la norme **NF P 15-301** et dépend du type de ciment. Lors de l'hydratation du ciment, les sulfates de calcium introduits comme régulateur de prise (gypse, anhydride, hémihydrate) réagissent au contact de l'eau avec l'aluminate tricalcique C_3A pour donner naissance à l'ettringite primaire. Durant sa phase plastique, le béton est alors capable de compenser l'expansion

qui résulte de cette réaction. Au bout de 10 à 24 h, c'est-à-dire bien après la prise du ciment, le sulfate de calcium est consommé. Il y a en général un excès de C_3A par rapport au gypse, qui va se traduire par la redissolution partielle de l'ettringite primaire pour former un nouveau composé, le monosulfoaluminate de calcium hydraté. Dans ces conditions, la totalité des sulfates se trouvent « fixée » dans la structure des phases sulfoaluminatées.

La première cause de remobilisation du soufre peut provenir d'un processus de dissolution-reprécipitation de l'ettringite primaire provoqué par un flux de lixiviation [14] et [15]. Toutefois, lors de l'attaque d'un béton par des eaux pures, l'ettringite, étant un composé très peu soluble ($K = \text{produit de solubilité} = 10^{-44}$), sera attaquée plus tardivement lorsqu'une partie de la chaux sera déjà lessivée et lorsque la composition de la solution interstitielle du béton ne sera plus déterminée par l'équilibre avec la portlandite (la solubilité de cet hydrate est importante, $K = 10^{-5,3}$). Or les examens microscopiques montrent que les plaquettes de portlandite n'ont pas subi de redissolution partielle. De plus, on n'observe pas de phénomène de « zonation » de la phase solide de la matrice cimentaire, où chaque zone de minéralogie serait délimitée par des fronts de dissolution ou de précipitation. En effet, l'ettringite mal cristallisée et expansive se rencontre aussi bien en peau qu'au cœur du béton.

La seconde cause de remobilisation du soufre peut être attribuée aux sulfates du ciment qui n'ont pas pu réagir complètement lors de son hydratation. Ce phénomène a été observé dans plusieurs pays (États-Unis, Canada, Angleterre, Belgique, etc.) et concerne principalement les bétons ayant subi une cure thermique. Pour des bétons ayant été mis en œuvre et ayant mûri à des températures relativement élevées, une analogie aux bétons traités thermiquement peut être établie. Il s'agit, entre autres, de pièces ou d'ouvrages de grande masse. C'est pourquoi cette dernière hypothèse peut être envisagée dans le cas des chevêtres du pont d'Ondes.

Les mécanismes physico-chimiques de dégradation du béton : la formation différée de l'ettringite

L'étude des mécanismes de formation différée de l'ettringite fait l'objet de nombreuses recherches à l'étranger. Une excellente synthèse bibliographique a été réalisée par Day [16].

Dans la vie d'un béton traité thermiquement, il ressort que deux facteurs ont une grande influence :

➤ la durée de la période d'attente comprise entre la mise en œuvre du béton frais et le début

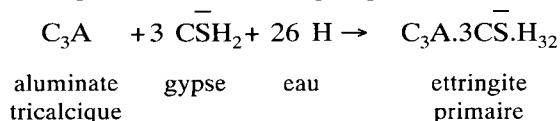
de montée en température. En effet, si cette période n'est pas suffisamment longue, le ciment ne s'hydrate pas complètement. De plus, la solubilité des sulfates de calcium diminue avec une augmentation de la température de sorte que le C_3A ne se combine pas complètement pour former l'ettringite primaire ;

➤ la température atteinte par le béton. Selon plusieurs auteurs, au-delà de 60-70 °C, l'ettringite est instable et perd la plus grande partie de l'eau qu'elle contient. Daerr et al. [17] constatent que la teneur en eau de l'ettringite passe de 32 à 10 molécules pour une température de traitement de 70,5 °C. Selon Skoblinska et al. [18] et [19], lorsque le nombre de molécules d'eau passe de 18 à 6, l'ettringite devient amorphe. Puis le départ des six molécules d'eau restantes entraîne des ruptures transverses de la structure de sorte que les cristaux se désintègrent. Enfin, à la température de 80 °C, il ne se forme plus d'ettringite primaire dans un ciment en cours d'hydratation.

Pour ces deux raisons, il persiste encore des ions sulfate dans la pâte de ciment qui n'ont pas pu réagir lors de la réaction d'hydratation.

Kalousek [20], Odler [21] et Beaudoin [22] supposent que les sulfates sont piégés par adsorption physique sur les parois des silicates de calcium hydratés (C-S-H). Par conséquent, il existe une compétition entre deux réactions impliquant la consommation des ions sulfate au jeune âge de l'hydratation :

➤ la réaction entre les ions sulfate et les aluminates pour former l'ettringite primaire :



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



où la phase X, définie par Lerch [23] et [24], est constituée de C-S-H sur lesquels se sont fixés des ions sulfate.

L'adsorption des ions sulfates est réversible de sorte qu'en présence d'un taux d'humidité suffisant ou de la circulation d'eau au sein de la structure en béton, les sulfates risquent alors d'être mobilisés pour former de l'ettringite « différée » expansive.

Scrivener et Taylor [25] observent, après un traitement thermique à 80 °C, la présence de sulfates sous forme AFm dans les feuillettes de C-S-H. Cet AFm est métastable en dessous de 40 °C et risque alors de se transformer en ettringite.

Par conséquent, ces différents mécanismes entraînent la formation ou la recristallisation d'ettringite susceptible d'engendrer des contraintes

internes suffisantes pour provoquer la microfissuration du béton et, à terme, son gonflement au niveau macroscopique. Toutefois, il est important de signaler que ces réactions sont relativement lentes, si bien que les désordres n'apparaissent souvent que dix à vingt ans après la construction.

Estimation de l'élévation de température du béton au jeune âge

La simulation numérique des effets thermiques a été entreprise à l'aide du programme TEXO intégré dans le code de calcul CÉSAR du LCPC. Il permet de connaître l'évolution des champs de température et l'avancement de la réaction d'hydratation dans les premières heures après le coulage d'un béton. La démarche utilisée s'inspire des travaux de V. Waller [26].

Détermination de la chaleur d'hydratation du ciment

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

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

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

où :

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

L'état thermique du béton ne peut être décrit uniquement à l'aide de la température et on a aussi besoin de connaître la quantité de chaleur dégagée $Q(t)$. Dans ces conditions, il suffirait d'effectuer un essai calorimétrique, qui nous donnerait $f(Q)$, pour prédire le taux de chaleur générée sous différentes conditions. Hélas, cette information ne peut être obtenue étant donné l'âge de l'ouvrage.

C'est pourquoi, la chaleur d'hydratation du ciment a été estimée à l'aide de sa composition minéralogique. Cette dernière a été calculée grâce à la formule de Bogue en prenant l'analyse chimique moyenne d'un liant de catégorie identique et fabriqué la même année que le ciment ayant servi à la construction de l'ouvrage (CPA-CEM I de Lexos, 1954). Ces informations ont été gracieusement fournies par la Société des ciments Lafarge (tableau III).

TABLEAU III
Compositions chimique et minéralogique du ciment CPA-CEM I de Lexos - 1954.
(% alcalins = % Na₂O + 0,658 % K₂O)

Oxydes	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	Alcalins	CO ₂	Eau et matières volatiles	Insolubles	Total
% massique	19,85	6,00	2,80	63,05	1,20	2,45	0,6	1,75	2,00	0,40	99,50

Phases minérales	C ₃ S	C ₂ S	C ₃ A	C ₄ AF	Gypse	Carbonates	Chaux libre	Divers	Total
% massique	33,35	31,74	11,16	8,51	5,27	3,98	3,00	3,00	100
Chaleur d'hydratation (J/g)	500	260	1360	420					438

La chaleur d'hydratation du ciment est alors égale à la somme des chaleurs dégagées par chacune des phases minérales. Pour ces dernières, nous avons retenu les valeurs moyennes données dans la littérature (V. Waller [26]).

$$q_c = \sum \alpha_i q_i$$

avec :

- α_i représente la proportion massique de la phase i dans le ciment ;
- q_i est la chaleur massique d'hydratation de la phase i .

Détermination de la capacité thermique du béton

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

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

La grande variabilité de la capacité thermique du béton, due à des compositions et à des natures de matériaux différents, ne permet pas de considérer une valeur moyenne pour tout béton. C'est pourquoi elle a été évaluée à partir de la composition du béton et en appliquant le modèle linéaire proposé par Jolicœur et *al.* [27].

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

où :

- m_c , m_g et m_e : masses de ciment, de granulats et d'eau dans la composition du béton ;
- m_{eliee} : masse d'eau liée aux hydrates ;
- C_c^{th} : capacité thermique massique du ciment = 0,75 J/°C/g ;
- C_g^{th} : capacité thermique massique des granulats siliceux = 0,75 J/°C/g ;
- C_e^{th} : capacité thermique massique de l'eau = 4,18 J/°C/g ;

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

Le terme négatif permet de prendre en compte la diminution de la capacité thermique du béton qui résulte du degré d'avancement des réactions d'hydratation. La quantité moyenne d'eau liée aux hydrates a été estimée en prenant comme valeur la moitié de la masse d'eau liée à la fin de la période de durcissement du béton. Nous avons supposé, d'une part, que le degré d'hydratation du ciment était de 0,8 et, d'autre part, que l'eau liée correspondait à environ 23 % du ciment hydraté.

À l'époque, la cinétique de dégagement de chaleur n'a pas été déterminée par une méthode expérimentale calorimétrique. Dans ces conditions, nous avons utilisé dans les calculs aux éléments finis une courbe adiabatique moyenne d'un ciment CPA-CEM I. Ceci n'a pas de conséquences sur la température maximale atteinte au cœur du béton. Par contre, la vitesse de montée en température du béton après sa mise en place et, en particulier, la période de latence ne peuvent être déterminées avec exactitude.

Détermination des champs de température

La dernière étape correspond à la prévision du champ de température $T(x,t)$ en tout point de la structure de coordonnées x et à chaque instant t . Cette étape suppose connus, outre les propriétés du béton mentionnées précédemment, la géométrie et les paramètres qui régissent les échanges avec l'extérieur de la pièce étudiée.

Les bétons des deux chevêtres ont été coulés en août 1954, de sorte que les paramètres sur les échanges thermiques correspondent à des conditions de bétonnage en été. Les données climatiques ont été obtenues par l'intermédiaire du Centre régional Météo-France de la Haute-Garonne (fig. 11).

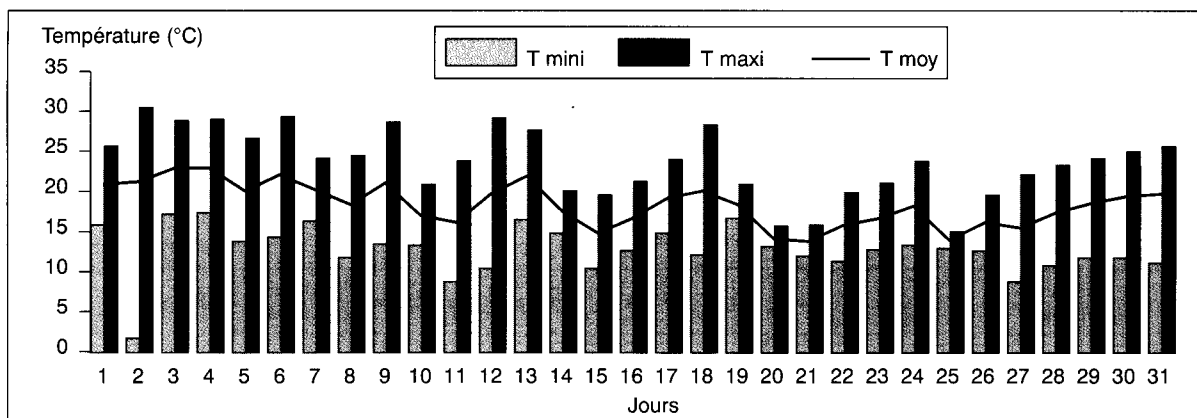


Fig. 11 - Données climatologiques départementales de la Haute-Garonne pour le mois d'août 1954.

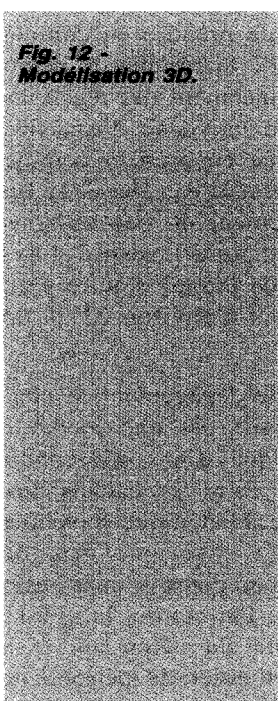
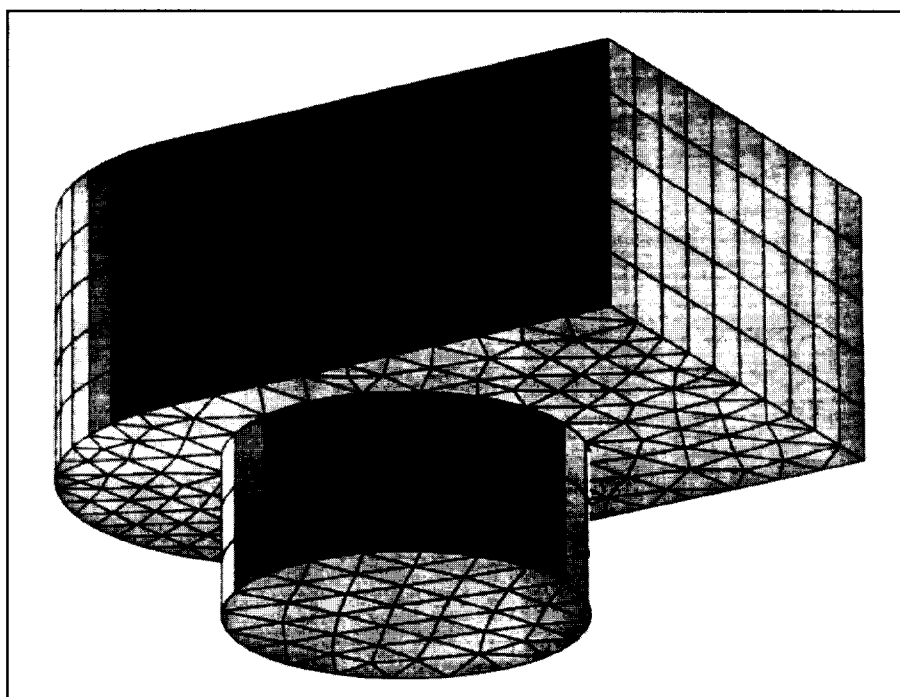


Fig. 12 -
Modélisation 3D.



Nous avons pris comme température extérieure la température moyenne du mois d'août 1954, à savoir 20 °C. Cette valeur est vraisemblablement sous-estimée compte tenu du risque d'exposition des surfaces du béton au soleil. De même, la température initiale du béton a été fixée à 20 °C. S'agissant d'un été plutôt torride, il est possible que la température réelle du béton se situait au-dessus de cette valeur.

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

À partir de ces données, le calcul thermique a été effectué sur un modèle tridimensionnel. Par raison de symétrie, seule la moitié du chevêtre est maillée (fig. 12).

Résultats et commentaires

Les figures 13 et 14 donnent l'évolution de la température en fonction du temps pour les chevêtres des piles 2 et 4. À titre d'illustration, les figures 15 et 16 représentent les champs de température à 36 h pour les chevêtres.

L'élévation de température est importante dans les deux bétons, notamment pour le chevêtre de la pile 2. En effet, pour ce dernier, la température maximale atteinte au cœur du matériau est voisine de 80 °C alors que, pour le chevêtre de la pile 4, la température n'excède pas 70 °C. On peut comprendre que le béton du chevêtre 2 ait chauffé davantage par suite d'un excès de ciment d'environ 100 kg/m³.

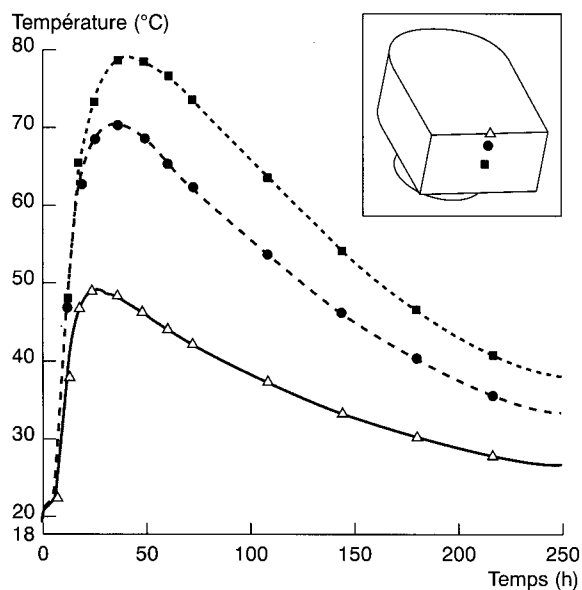


Fig. 13 - Évolution des températures calculées dans le chevêtre de la pile 2.

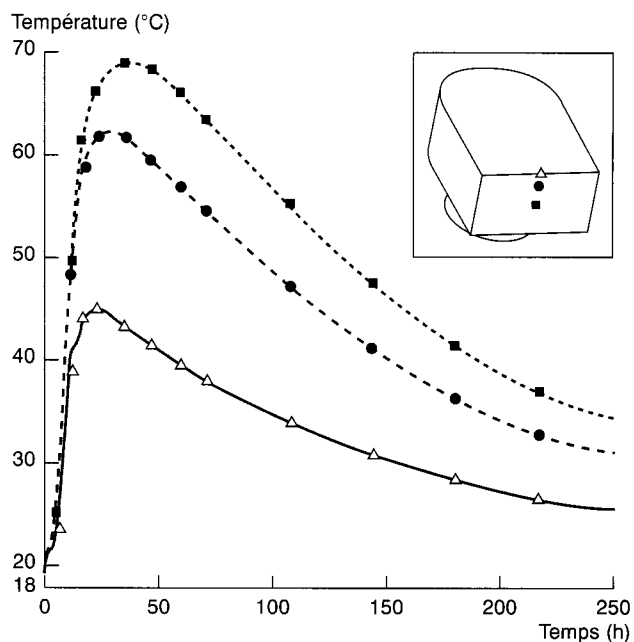
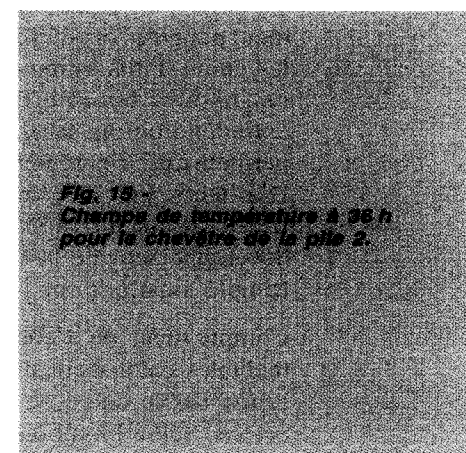
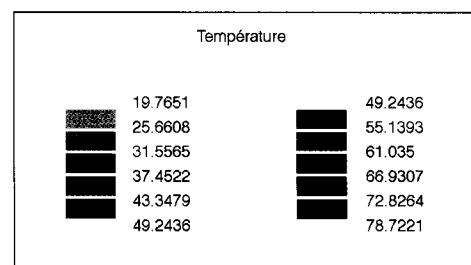
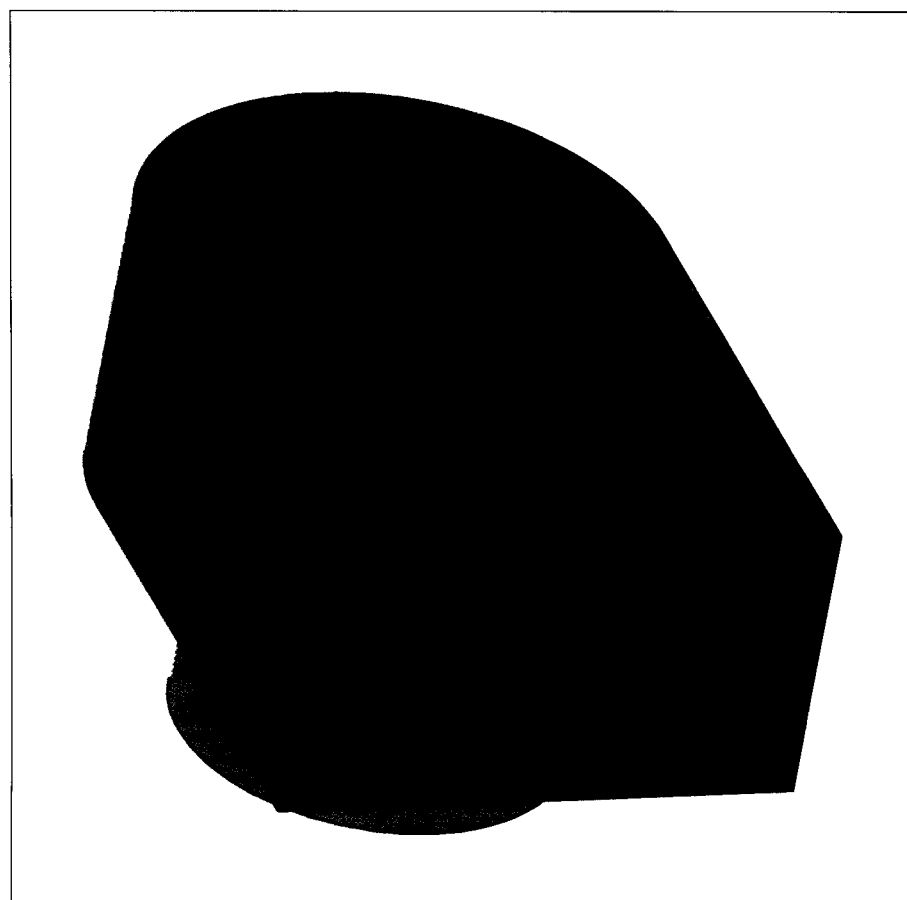
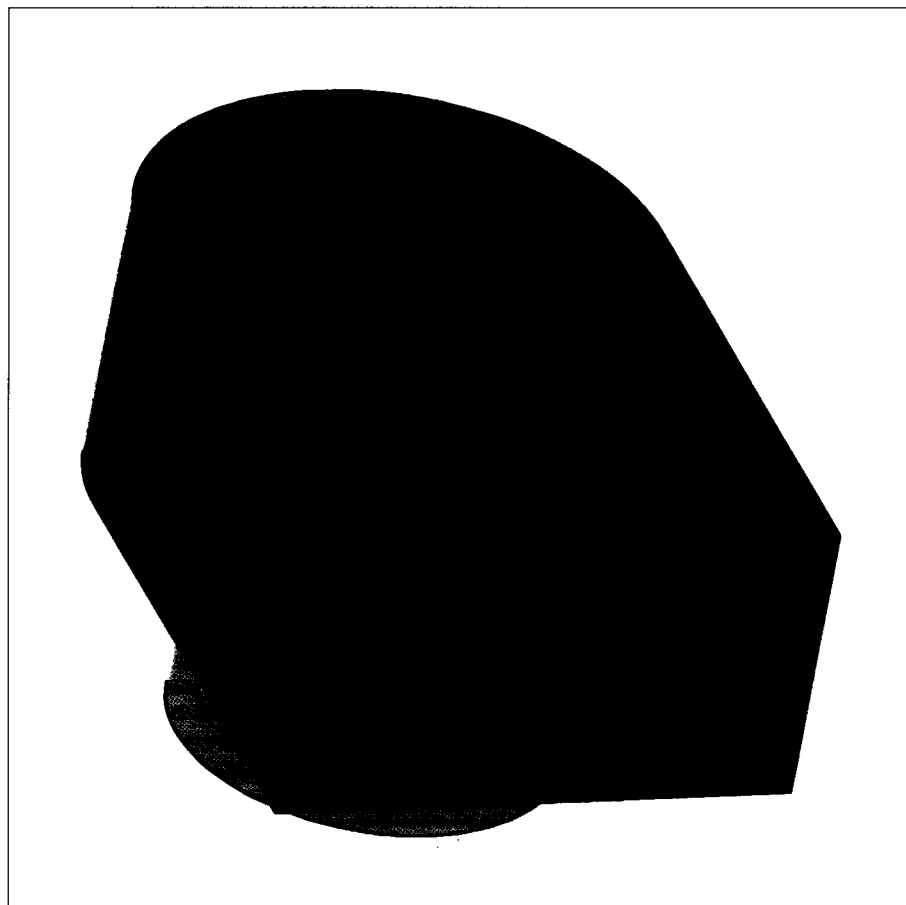
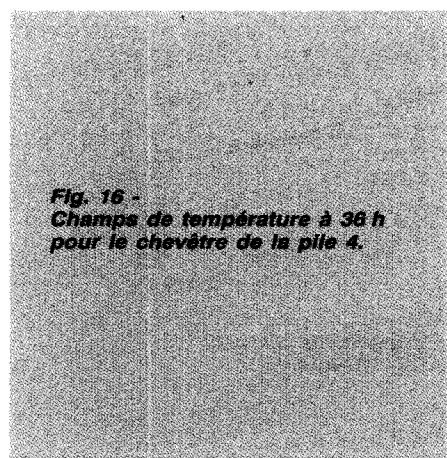
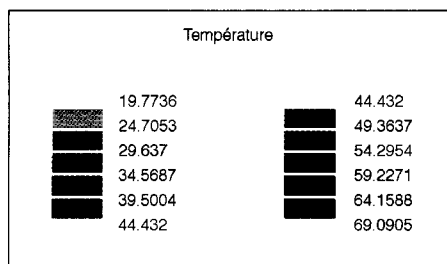


Fig. 14 - Évolution des températures calculées dans le chevêtre de la pile 4.





Les gradients maximaux de température entre la peau et le cœur sont obtenus après 36 h. Ils sont respectivement de 25 °C et 30 °C pour les chevêtres des piles 4 et 2. En outre, le refroidissement est relativement lent et se prolonge sur plusieurs semaines. Au début du refroidissement, les contraintes liées aux gradients thermiques dépassent vraisemblablement la résistance en traction du béton. Toutefois, ces contraintes doivent diminuer lorsque les chevêtres reviennent vers un équilibre de température.

On peut donc penser que les fissures éventuellement générées ont dû se refermer partiellement. Si le béton est mis en œuvre dans un milieu humide, ces fissures feront office de réservoirs d'eau et entretiendront un taux d'humidité suffisant pour permettre ultérieurement la formation d'ettringite. D'ailleurs, Fu et Beaudoin [28] ont montré l'influence d'une microfissuration préexistante sur le développement de la formation différée de l'ettringite ainsi que sur l'intensité du gonflement.

Compte tenu de l'absence de données expérimentales calorimétriques, il subsiste une imprécision sur la durée de la période de latence des bétons. Selon l'hypothèse retenue, les figures 13 et 14 montrent que la température des bétons reste inférieure à 60 °C pendant 15 et 20 h. Dans ces conditions, la formation d'ettringite dite primaire, qui se produit durant les premières

heures d'hydratation, ne doit être que partiellement perturbée. Par contre, le maintien du béton du chevron P2 à une température avoisinant 80 °C pendant plusieurs dizaines d'heures s'est traduit par une décomposition de l'ettringite primaire. Cette dernière est vraisemblablement devenue amorphe et/ou s'est transformée en AFm associé à des sulfates adsorbés au gel de C-S-H. « L'amorphisation » de l'ettringite primaire, par départ de molécules d'eau lors de l'échauffement, peut alors entraîner un gonflement par absorption d'eau. De même, la présence de sulfates « libres » et de monosulfoaluminates de calcium est susceptible de donner lieu à une recristallisation intempestive d'ettringite potentiellement expansive.

Par conséquent, les désordres observés peuvent être expliqués par une remobilisation des sulfates initialement contenus dans la matrice cimentaire qui résulte de l'accumulation de plusieurs phénomènes induisant une forte élévation de température. Tout d'abord, il s'agit d'un béton de grande masse qui aurait nécessité une formulation et une mise en œuvre adaptées. En particulier, une diminution du dégagement thermique en utilisant un ciment moins exothermique aurait été indispensable. De plus, le surdosage en ciment de 100 kg/m³ s'est traduit par une augmentation de la température de 10 °C sur le béton. Enfin, le bétonnage a été

effectué en période estivale relativement torride et probablement en l'absence d'un refroidissement des coffrages par vaporisation d'eau fraîche.

Après identification de l'origine de l'activité sulfatique, il serait aussi intéressant d'apporter un élément de pronostic sur l'évolution possible de la réaction. C'est pourquoi un essai de vieillissement accéléré de type Duggan [29], sur éprouvette prélevée par carottage, permettrait de mesurer l'expansion résiduelle due à cette réaction sulfatique. En particulier, l'absence d'expansion peut indiquer que son potentiel de réactivité est épuisé. Dans ce cas, le comportement de l'ouvrage devrait être stable.

Conclusions

L'un des objectifs de cette étude était de déterminer les causes des altérations affectant les extrémités des chevêtres. Les examens minéralogiques réalisés à partir d'une série de carottes mettent en évidence la présence d'une pathologie liée essentiellement à des néoformations ettringitiques (la coexistence de gels de réaction alcali-silice n'a pas été observée). Pour le béton du chevêtre de la pile 2, leurs effets expansifs sont très marqués et affectent toute la masse du béton (cœur et peau).

Les résultats des investigations convergent vers l'hypothèse d'une activité sulfatique d'origine endogène, qui résulte d'une remobilisation des sulfates initialement contenus dans la matrice cimentaire. De plus, l'estimation de l'élévation de température du béton au jeune âge montre que les désordres observés peuvent être expliqués par une « amorphisation » et/ou une décomposition de l'ettringite primaire. Le mécanisme d'expansion peut résulter soit de l'absorption de grandes

quantités d'eau (comme le ferait une éponge) par les particules d'ettringite amorphes, soit de la recristallisation d'ettringite en présence de sulfates, d'AFm et d'eau, soit de la combinaison de ces deux phénomènes.

Par conséquent, les réactions sulfatiques consécutives à un échauffement du matériau ne concernent pas uniquement les bétons traités thermiquement, mais peuvent aussi se rencontrer dans les ouvrages ou les pièces en béton de grande masse [10].

L'échauffement important du béton du chevêtre de la pile 2 résulte de l'accumulation de plusieurs phénomènes :

- il s'agit d'un béton de grande masse qui aurait nécessité une formulation et une mise en œuvre adaptées et notamment l'utilisation d'un ciment moins exothermique ;
- le béton a été coulé en période estivale relativement torride et, vraisemblablement, toutes les dispositions des règles de l'art n'ont pas été prises ;
- le surdosage en ciment de 100 kg/m³ s'est traduit par une augmentation de la température du béton d'environ 10 °C.

L'identification de l'origine de l'activité sulfatique permet de donner des informations sur des mesures à mettre en place pour diminuer ou arrêter de façon définitive la dégradation. En effet, l'évolution probable de la fissuration dépend des mécanismes physico-chimiques qui contrôlent la précipitation de l'ettringite. Pour les réactions sulfatiques d'origine endogène, elle est principalement liée au taux d'humidité ou à d'éventuelles circulations d'eau. Dans ces conditions, l'application d'une protection externe au béton devraient permettre de ralentir fortement la réaction.

Remerciements

Les auteurs remercient les différentes personnes qui ont contribué à ce travail, en particulier Vincent Waller pour son aide dans la démarche utilisée pour estimer l'élévation de température des bétons, ainsi que Nicole Novakovic pour les examens réalisés au microscope électronique à balayage.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] DIVET L. (1995), Activité sulfatique dans les bétons consécutive à l'oxydation des pyrites contenues dans les granulats. Synthèse bibliographique, *Bulletin des Laboratoires des Ponts et Chaussées*, **201**, janv.-fév, pp. 1-19.
- [2] DIVET L. (1996), Étude des risques d'oxydation de la pyrite dans le milieu basique du béton, *Bulletin des laboratoires des Ponts et Chaussées*, **204**, juil.-août, pp. 97-107.
- [3] MICHAUD V. (1995), *Simulation expérimentale de l'alcali-réaction des bétons. Étude de l'influence des ions sulfate*, Thèse de doctorat, Université de Bourgogne, 251 pages.
- [4] GLASSER F.P. (1996), The role of sulfate mineralogy and cure temperature in Delayed Ettringite Formation, *Cement and Concrete Composites*, vol. **18**, pp. 187-193.
- [5] HEINZ D., LUDWIG U. (1986), *Mechanism of subsequent ettringite formation in mortars and concretes after heat treatment*, 8th International Congress on the Chemistry of Cement, Rio de Janeiro, **5**, pp. 189-194.
- [6] SYLLA H.M. (1987), *Einfluss der Wärmebehandlung auf die chemischen Reaktionen des Zements*, Rapport du Verein Deutscher Zementwerke.

- [7] 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.
- [8] LAWRENCE C.D., DALZIEL J.A., HOBBS D.W. (1990), Sulphate attack arising from delayed ettringite formation, *Interim Technical Note*, **12**, British Cement Association, Wexham Springs, Slough, U.K., May.
- [9] FU Y., XIE P., GU P., BEAUDOIN J.-J. (1995), A kinetic study of delayed ettringite formation in hydrated Portland cement paste, *Cement and Concrete Research*, vol. **25**, 1, pp. 63-70.
- [10] DIAMOND S. (1996), Delayed ettringite formation. Processes and problems, *Cement and Concrete Composites*, **18**, pp. 205-215.
- [11] FU Y., BEAUDOIN J.-J. (1996), Mechanisms of delayed ettringite formation in Portland cement systems, *ACI materials journal*, **93**, 4, pp. 327-333.
- [12] DELOYE F.-X. (1977), Utilisation du calcul automatique en analyse minéralogique quantitative, *Bulletin de liaison des laboratoires des Ponts et Chaussées*, **89**, mai-juin, pp. 33-38.
- [13] LONGUET P., DELOYE F.-X. (1983), Exploitation des données apportées par l'analyse du béton durci, *Annales de l'ITBTP*, **417**, sept., série Béton 216.
- [14] ADENOT F. (1992), *Durabilité du béton : caractérisation et modélisation des processus physiques et chimiques de dégradation du ciment*, Thèse de doctorat, Université d'Orléans.
- [15] ROUGEAU P. (1994), *Apport de l'étude des matériaux analogues anciens à la modélisation du comportement des barrières ouvragées en ciment vis-à-vis de la migration des radioéléments*, Thèse de doctorat, Université de Poitiers, 241 pages.
- [16] DAY R.L. (1992), *The effect of secondary formation on the durability of concrete: a literature analysis*, Portland Cement Association, Research and development bulletin RD108T, 115 pages.
- [17] DAERR G.M., PUNZET M., LUDWIG U. (1977), *On the chemical and thermal stability of ettringite*, React. Aluminates Setting Cem., Summ. Contrib. Semin., 42-5.
- [18] SKOBLINSKAYA N.N., KRASIL'NIKOV K.G. (1975), Changes in crystal structure of ettringite on dehydration I, *Cement and Concrete Research*, **5**, 4, pp. 381-393.
- [19] SKOBLINSKAYA N.N., KRASIL'NIKOV K.G., NIKITINA L.V., VARLAMOV V.P. (1975), Changes in crystal structure of ettringite on dehydration II, *Cement and Concrete Research*, **5**, 5, pp. 419-31.
- [20] KALOUSEK G.L. (1965), Analysing SO₃-bearing phases in hydrating cement, *Mat. Res. & Std.*, **6**, pp. 292-304.
- [21] ODLER I. (1980), Interaction between gypsum and C-S-H phase formed in C₃S hydration, 7th Int. Congr. Chem. Cem., Paris, vol. **IV**, pp. 493-495.
- [22] 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.
- [23] LERCH W., ASHTON F.W., BOGUE R.H. (1929), Sulphoaluminates of calcium, *Journal of Research of National Bureau of Standards*, vol. **2**, 4, 715.
- [24] LERCH W. (1946), *The influence of gypsum on the hydration and properties of Portland cement pastes*, Research Laboratory of the Portland Cement Association, Bulletin RX012, Skokie, Ill., March.
- [25] SCRIVENER K. L., TAYLOR H. F. W., Delayed ettringite formation: a microstructural and microanalytical study, *Advances in Cement Research*, vol. **5**, **20**, pp. 139-146.
- [26] WALLER V. (1993), *Modélisation de l'élévation de température d'un béton au cours de sa prise en conditions adiabatiques en fonction de sa formulation*, Mémoire de DEA, ENS Cachan, LCPC juillet.
- [27] JOLICÉUR C., BILODEAU J., SIMARD M.-A. (1994), *Étude calorimétrique de l'hydratation du ciment - Détermination de l'énergie d'activation*, Rapport d'étape, communication privée.
- [28] FU Y., BEAUDOIN J.-J. (1996), Microcracking as a precursor to delayed ettringite formation in cements systems, *Cement and Concrete Research*, vol. **26**, 10, pp. 1493-1498.
- [29] SCOTT J.F., DUGGAN C.R. (1986), *Potential new test for alkali-aggregate reactivity*, Proc. 7th Int. Conf. on Alkali Aggregate Reactions, Ottawa, Canada, Ed. P.E. Gattan-Bellew, Noyes Publ., USA, pp. 319-323.

ABSTRACT

Is there a risk of endogenous sulphate attack in high mass concrete members?
The example of the pontons (Haute-Garonne)

L. DIVET - F. GUERRIER - G. LE MESTRE

Sulphate damage to concrete has been known about since the beginning of the century. It might be thought that this type of pathology would be on the decrease as a result of the selection of more appropriate cement at the design stage. However, many concrete structures are still affected by sulphate attack, the origin of which is frequently uncertain. This paper presents the results of diagnosis carried out on high-mass concrete members for which the disorders are essentially due to the formation of endogenous late-deposited ettringite resulting from the remobilization of sulphates initially present in the cement paste.

The TEXO program, which is integrated within the CÉSAR-LCPC finite element design code, considerably assisted diagnosis. It made it possible to determine the temperature rise occurring in the concrete during setting. For one example, the maximum core temperature reached nearly 80 °C, which means that the disorders can be blamed on either the formation or decomposition of primary ettringite. The expansion mechanism can be caused by either the absorption of large quantities of water by the amorphous ettringite particles or by the recrystallization of ettringite or by a combination of the two phenomena.