

Quantification de l'alcali-réaction par analyse minéralogique Résultats et conséquences



Nicole LOUARN
Technicien supérieur

Catherine LARIVE
Ingénieur des Travaux publics de l'Etat

Section Durabilité des ouvrages d'art
Division Fonctionnement et durabilité des ouvrages d'art
Laboratoire central des Ponts et Chaussées

RÉSUMÉ

Pour déterminer la cinétique de l'avancement de l'alcali-réaction, l'analyse minéralogique a été utilisée sur trente-trois échantillons de béton actif, soumis à des essais de gonflement accélérés.

L'ensemble des résultats obtenus est résumé ci-dessous :

- > la précision du dosage en ciment est très satisfaisante ($\pm 5\%$) ;
- > les quantités de silice entrant dans la composition des produits de réaction sont très faibles (de l'ordre de 0,2 % de la masse totale du béton) ;
- > la détermination de ces quantités de silice n'est pas assez précise pour mettre en évidence une évolution significative au cours des essais ;
- > le développement de la réaction n'est pas sensiblement modifié par l'application d'une contrainte uniaxiale de 10 MPa ;
- > des quantités importantes d'ettringite ne provenant pas de l'hydratation du ciment ont été révélées ;
- > les évolutions à l'échelle microscopique ne sont pas achevées après dix-huit mois d'essais accélérés alors qu'un état macroscopique stable est atteint en moins d'un an.

MOTS CLÉS : 32 - Réaction (chim.) - Alkali - Minéralogie - Analyse (physicochim.) - Béton hydraulique - Essai - Gonflement (matér.) - Ciment - Silicium - Oxyde - Sulfate - Aluminate - Calcium - //Réaction alcali - Granulat.

Introduction

Parmi les dégradations d'origine interne qui peuvent se produire au sein d'un béton, l'alcali-réaction provoque une solubilisation progressive de certaines formes de silice des granulats sous l'action des alcalins présents dans la solution interstitielle. En raison de la dissolution simultanée de la portlandite de la pâte de ciment, cette silice solubilisée conduit à la formation de produits de réaction caractéristiques.

La recherche menée sur cette pathologie porte essentiellement sur ses manifestations macroscopiques et, plus précisément, sur ses effets mécaniques. La modélisation des phénomènes macroscopiques de couplage chimico-mécanique requiert l'introduction d'une variable liée au taux d'avancement de la réaction. Nous avons donc cherché un moyen de déterminer la cinétique de l'alcali-réaction au sein du béton (Larive et Coussy, 1994).

Au démarrage de ces travaux, il n'existait aucune méthode reconnue pour réaliser cette détermination. Par exemple, la technique d'extraction de solution interstitielle était appliquée aux éprouvettes de mortier (Zelwer et Buil, 1989), mais pas à des bétons de caractéristiques mécaniques élevées.

Nous avons eu recours au logiciel « MINÉRAUX », qui permet de reconstituer la composition minéralogique d'un matériau à partir de sa composition chimique centésimale, des analyses thermogravimétriques, thermiques différentielles, et de l'identification des espèces minérales présentes (*) (Deloye, 1978).

Initialement développé pour les expertises de bétons, ce logiciel a ensuite été adapté au traitement des bétons dégradés, et tout particulièrement aux bétons atteints d'alcali-réaction (Deloye et Divet, 1994).

(*) Par diffractométrie des rayons X.

Après l'avoir utilisé avec succès pour mettre en évidence l'évolution de la silice solubilisée par l'alcali-réaction dans des éprouvettes de mortier (Deloye et Divet, 1992), nous avons décidé d'appliquer cette même démarche à des éprouvettes de béton (Larive et Coussy, 1996).

Nous présentons ici l'étude des résultats de trente-trois analyses minéralogiques réalisées sur des éprouvettes cylindriques de béton (13 cm de diamètre, 24 cm de hauteur) contenant des granulats dont la réactivité a été mise en évidence, aussi bien par les tests normalisés sur éprouvettes que par les désordres relevés sur ouvrages.

Réalisation des éprouvettes de béton

Choix des granulats

Les bétons soumis à ces essais contiennent des granulats calcaires réactifs provenant du stock de référence constitué au LCPC. Ces calcaires contiennent environ 5 % de dolomite et un important réseau de silice diffuse, de type calcédoine (Camerman et Rolland, 1944). L'ensemble des phases non calcaires représente en moyenne entre 6 et 20 % du poids total des granulats. Comme dans de nombreux autres calcaires, on rencontre ponctuellement des argiles et, en quantité variable, des pyrites (Le Roux, 1991).

Les granulats de cette étude présentent deux faciès, dun gris plus ou moins foncé. Les gravillons les plus sombres contiennent des phases non calcaires plus abondantes et une quantité de pyrites plus importante, sous forme de framboïdes regroupés en nids. Les gravillons les plus clairs contiennent aussi des pyrites, mais peu nombreuses et plus dispersées. La teneur moyenne en soufre total (exprimée en SO_3) est de 1 %, valeur maximale autorisée par la norme **NF P 18-541** (Larive, 1997).

Dans le cadre d'essais interlaboratoires, les caractéristiques et la réponse des granulats de référence aux différents tests de réactivité ont été largement diffusées (Atilh, 1993).

Choix du ciment

Le ciment utilisé est un CPA CEM I 55 R particulièrement riche en alcalins ($\text{Na}_2\text{O}_{\text{équivalent}}^*$) = 1,13 %). Sa composition chimique est donnée dans le tableau I. On remarquera sa teneur élevée en sulfates, correspondant à 7,2 % de gypse (cf. tableau II). L'ensemble de la livraison a été homogénéisé en usine.

(*) $\text{Na}_2\text{O}_{\text{équivalent}} = \text{Na}_2\text{O} + 0,658 \text{ K}_2\text{O}$.

La composition chimique du ciment anhydre conduit à la formule de Bogue indiquée dans le tableau II.

TABLEAU I
Composition chimique du ciment de l'étude

Silice soluble	19,06
Oxyde d'aluminium	4,53
Oxyde ferrique	3,25
Oxyde de calcium	61,46
Oxyde de magnésium	1,52
Oxyde de sodium	0,22
Oxyde de potassium	1,38
Anhydride sulfurique	3,34
Résidu insoluble	2,3
Perte au feu	2,28
Total des éléments dosés	99,34

TABLEAU II
Composition potentielle du ciment de l'étude selon Bogue

C_3S	52,09
C_2S	15,35
C_3A	6,51
C_4AF	9,87
Gypse	7,18
CO_2 de carbonatation	1,18
Chaux libre	0,83
Total	93

Choix des formulations

Aucun adjuvant n'a été utilisé, de façon à éviter tout risque d'interaction chimique. Par contre, des pastilles de potasse ont été ajoutées à l'eau de gâchage pour obtenir une valeur en équivalent Na_2O de 1,25 % pour le ciment. Ceci correspond à la valeur standard adoptée dans la plupart des essais normalisés sur l'alcali-réaction. La potasse a été préférée à la soude, employée plus classiquement, parce que le potassium est l'alcalin nettement prédominant dans les ciments français.

Deux formulations très voisines ont été étudiées :

- > la première correspond au dosage en ciment de l'essai normalisé **NF P 18-587** : 410 kilogrammes par mètre cube ;
- > le dosage en ciment de la seconde est légèrement plus faible : 390 kilogrammes par mètre cube.

Le tableau III récapitule les principales caractéristiques de ces deux formulations.

Dans le tableau III, E/C désigne le rapport eau/ciment et G/S le rapport gravillon/sable.

TABLEAU III
Composition pondérale des bétons de l'étude
(en kg/m³ de béton)

Matériau	Formulation 1	Formulation 2
Ciment	410	390
Gravillon 6/12,5 (s)	1050	1058
Sable 0,6 (s)	700	705
Eau (du robinet)	196,8	196,8
Potasse ajoutée (Rectapur)	1,1435	1,1435
E/C	0,48	0,5
G/S	1,5	1,5

Coulage et mise en place du béton

Les constituants secs sont tout d'abord malaxés pendant 30 s, puis le mélange eau-potasse (réalisé juste avant le gâchage) est introduit et le malaxage se poursuit pendant 2 min. Le coulage s'effectue ensuite en continu dans les moules préalablement huilés et le compactage est assuré par une table vibrante.

Conditions de conservation

Cure

Après arasage et talochage, les éprouvettes sont couvertes et conservées dans une enceinte climatique à 23 °C, 98 % d'humidité relative (HR). Elles sont démoulées 3 j plus tard et immédiatement emballées sous une double couche de film plastique étirable et de papier d'aluminium autocollant, avant d'être stockées pendant 11 j dans une salle climatisée à 23 °C.

Après ce total de 14 j de mûrissement, on place les éprouvettes, toujours sous protection aluminium, à leur température de conservation ultérieure. Ainsi, celles qui seront stockées à 38 °C sont préchauffées avant d'être placées en humidité alors que les autres restent à 23 °C.

Après cette cure de deux semaines, on retire les témoins, auxquels seront comparés les échantillons qui vont être soumis à des traitements accélérateurs de l'alcali-réaction.

Traitement accélérateur de l'alcali-réaction

Pour accélérer l'alcali-réaction, on utilise des enceintes de conservation assurant une humidité très élevée (HR 98 %) et une température régulée soit à 23 °C, soit à 38 °C (Larive, 1997). Elles permettent d'assurer un gonflement libre ou sous contrainte uniaxiale, imposée par un bâti de fluage chargé à 5, 10 ou 20 MPa (les essais sous contrainte ont été pratiqués uniquement à 38 °C). Les éprouvettes en gonflement libre et celles conservées sous 10 MPa ont fait l'objet d'analyses minéralogiques.

Suivi des éprouvettes

La durée des essais de vieillissement varie entre un et dix-huit mois. Durant toute cette période, les déformations et les variations pondérales sont régulièrement mesurées (Larive, 1997). Parallèlement au calcul minéralogique, des observations au microscope électronique à balayage et une mise en évidence des produits de réaction par fluorescence des ions uranyl sous rayonnement ultraviolet ont été systématiquement effectuées.

Principe d'une analyse minéralogique

Étapes préliminaires

Il s'agit des mesures de densité et de porosité à l'eau, nécessaires au calcul de la teneur en ciment du béton. Elles sont réalisées par pesée hydrostatique d'un échantillon d'environ 200 g de béton, prélevé au cœur de l'éprouvette. Les différentes déterminations et analyses sont ensuite effectuées sur le béton broyé.

Préparation des échantillons

Aux échéances prévues, les éprouvettes sont séchées pendant un mois à 40 °C. Cette température a été choisie pour éviter toute transformation des espèces minérales, en particulier de l'ettringite.

Les différentes déterminations nécessaires à l'utilisation de « MINÉRAUX » sont effectuées sur le béton durci réduit en poudre. Compte-tenu du grand nombre d'éprouvettes et du poids de chacune d'elles (plus de 7 kg), nous avons opté pour un broyage partiel des éprouvettes concassées. Nous avons alors été confrontés à la difficulté d'obtenir un prélèvement représentatif à partir d'un matériau aussi hétérogène que le béton (Gy, 1983).

Ce problème de représentativité de l'échantillon a été mis en évidence au cours d'une première étape de l'étude (Louarn et Deloye, 1996). Ceci nous a conduits à mettre au point un nouveau protocole de préparation. En effet, il est apparu préférable d'exclure toute opération de division par quartage et d'utiliser systématiquement un répartiteur d'échantillons, qui permet de prélever une fraction du mélange initial en respectant sa composition et sa courbe granulométrique (Champenois et Touzé, 1995). Le protocole retenu est le suivant :

➤ les éprouvettes sont tranchées à sec par cisaillement (Larive, 1997). Trois des huit tranches, réparties dans la hauteur, sont divisées en quatre morceaux. Pour chacune d'elles, deux morceaux diamétralement opposés sont concassés à une granulométrie inférieure à 6 millimètres ;

- > à partir de ce concassat, les prélèvements pour le broyage (environ 400 g) sont effectués à l'aide d'un répartiteur d'échantillons PK 1000 ;
- > le broyage est réalisé jusqu'à l'obtention d'une poudre inférieure à 315 µm. La totalité du produit broyé est ensuite homogénéisée avant analyses.

Méthodes d'analyse

Diffractométrie des rayons x

Les analyses diffractométriques ont été effectuées sur un diffractomètre Philips PW 1830 avec le rayonnement K_{α} du cobalt et un compteur proportionnel. Elles ont été enregistrées entre 6 et 68° (2θ), d'une part, sur les échantillons bruts broyés à une granulométrie tout juste inférieure à 315 µ et, d'autre part, sur la partie mortier, obtenue après élimination des gravillons, broyée jusqu'à passage sans refus sur un tamis de 80 micromètres.

Analyses thermiques

Les analyses thermiques ont été faites avec un analyseur thermique simultané Netzsch STA 409 E. Cet appareil permet de pratiquer, sur un même échantillon, une analyse thermogravimétrique (ATG) et sa dérivée (DTG), ainsi qu'une analyse thermique différentielle (ATD).

Analyses chimiques

Les analyses chimiques ont été réalisées après mise en solution par une attaque à l'acide nitrique dilué (Deloye, 1986), précédée d'un essai préliminaire faisant l'objet d'un dosage acidimétrique pour déterminer la quantité d'acide nécessaire.

Le résidu insoluble est obtenu après filtration de la solution d'attaque et calcination à 1 000 °C.

La gravimétrie du complexe silicomolybdique avec la quinoléine a permis de doser la silice (norme **NF P 98-107**).

Le calcium a été obtenu par titrage complexométrique par l'EGTA, procédé plus fin que les méthodes spectrométriques d'absorption atomique, compte tenu de la teneur élevée en calcium du béton. La précision du titrage complexométrique a été améliorée par l'utilisation d'un photomètre à fibre optique pour détecter le « virage ».

Le fer, le magnésium, le sodium, le potassium et l'aluminium ont été dosés par spectrométrie d'absorption atomique. Pour l'aluminium, les interférences ont été corrigées, le cas échéant, par la méthode « des ajouts dosés ».

Le CO₂ total a été obtenu à l'aide d'un alcalimètre de Schroedter.

Les sulfates et la perte au feu ont été déterminés par gravimétrie selon la norme **NF EN 196-2**.

Principe de la méthode de traitement des résultats

Rappelons que l'objectif du traitement consiste à transformer les données de l'analyse chimique centésimale en composition minéralogique quantitative. Ce traitement permet, entre autres, de déterminer la teneur en ciment du béton en utilisant deux méthodes indépendantes : la silice soluble d'une part, la formule du CETIC d'autre part (Longuet et Deloye, 1983).

Dans cette étude, la composition chimique du ciment et la formulation du béton étant connues, le calcul minéralogique doit aboutir à la teneur en ciment réelle et le calcul des espèces minérales présentes doit être équilibré, les restes étant proches de zéro pour les oxydes. Si tel n'est pas le cas, on peut en déduire que le béton a été victime d'une dégradation interne d'origine chimique.

En effet, pour un béton, l'attaque à l'acide nitrique dilué fait passer en solution la calcite, la dolomite et le ciment. La partie non calcaire des granulats demeure insoluble, excepté celle qui a été affectée par l'alcali-réaction. Dans ce cas, les deux méthodes de détermination du ciment conduisent à un dosage supérieur au dosage réel, ainsi qu'à une carbonatation trop élevée (Deloye et Divet, 1992).

L'adaptation de « MINÉRAUX » aux bétons dégradés par l'alcali-réaction consiste à :

- > évaluer par analyses thermiques la valeur du CO₂ de carbonatation (*),
- > imposer cette valeur lors d'un deuxième calcul minéralogique (appelé carbonatation imposée),
- > en déduire le CO₂ des granulats (s'ils contiennent des carbonates),
- > répartir ce CO₂ entre la calcite et la dolomite (si besoin), en se basant sur la valeur de la dolomite obtenue lors de la première phase du calcul minéralogique (nommé béton durci).

La chaux restant après déduction de celle appartenant aux granulats est alors celle du ciment. Ceci permet, connaissant l'analyse de ce dernier, de calculer la teneur en ciment du béton et la quantité de silice soluble correspondante. L'excédent de silice provient donc des granulats attaqués par l'alcali-réaction.

(*) L'utilisation de la courbe thermogravimétrique dérivée permet de faire la dichotomie entre le CO₂ de carbonatation et le CO₂ de la partie calcaire des granulats. En effet, les cristaux formés lors de la carbonatation se décomposent à une température légèrement inférieure à celle de la calcite des granulats, à cause de leur plus grande finesse (Platret et Deloye, 1994).

Dans notre étude, le calcul « béton durci » met en évidence des excédents significatifs de SO_3 . Au cours du calcul « carbonatation imposée », nous avons systématiquement utilisé ces excès pour évaluer une quantité d'ettringite qui ne proviendrait pas du ciment. Ce choix est lié à l'observation, par microscopie électronique à balayage, de quantités particulièrement importantes d'ettringite, que nous ne retrouvons pas dans des bétons fabriqués avec le même ciment, mais avec d'autres granulats.

Résultats et discussion

Présentation de l'ensemble des résultats

Les tableaux IV, V, VI et VII récapitulent les principaux résultats issus de l'analyse minéralogique. Sont mentionnés :

- > la référence de l'éprouvette,
- > le temps pendant lequel elle a été conservée dans les conditions des essais accélérés,

- > le dosage en ciment obtenu par l'analyse minéralogique,
- > le pourcentage massique de silice excédentaire par rapport au dosage en ciment calculé (cette silice était initialement contenue dans les granulats).

Nous avons ensuite indiqué dans ces tableaux, toujours en pourcentage massique, les déséquilibres en oxydes d'aluminium, de fer et de soufre et, enfin, l'ettringite calculée à partir des excès de SO_3 obtenus par le calcul « béton durci ».

Dosage en ciment

Pour évaluer la validité des résultats, nous avons tout d'abord comparé le dosage en ciment obtenu par calcul au dosage réellement mis en œuvre, ce qui est très rarement possible lors des expertises. Dans notre cas, au contraire, nous disposons non seulement de la formulation du béton, mais aussi de toutes les données relatives au ciment utilisé.

TABLEAU IV
Éprouvettes en gonflement libre en enceinte humide à 23 °C, formulation 1
(410 kg de ciment/m³ de béton)

Éprouvette	Échéance (mois)	Ciment (kg/m ³)	SiO ₂ en excès (%)	Al ₂ O ₃ (%)	Fe ₂ O ₃ (%)	SO ₃ (%)	Ettringite calculée (%)
591	Témoin	405	0	0,11	0,15	0,38	1,93
444	4	391	0,06	0,07	0,14	0,24	1,31
445	6	384	0,37	0,01	0,09	0,15	1,14
448	6	392	0,13	0,09	0,14	0,18	1,05
446	9	418	0,02	0,08	0,13	0,21	1,09
201	16	397	0,10	0,07	0,13	0,21	1,18
216	16	376	0,19	0,03	0,14	0,14	0,87

TABLEAU V
Éprouvettes en gonflement libre en enceinte humide à 38 °C, formulation 1
(410 kg de ciment/m³ de béton)

Éprouvette	Échéance (mois)	Ciment (kg/m ³)	SiO ₂ en excès (%)	Al ₂ O ₃ (%)	Fe ₂ O ₃ (%)	SO ₃ (%)	Ettringite calculée (%)
429	3	386	0,08	0,01	0,15	0,22	1,22
430	3	420	0,03	0,21	0,09	0,18	0,97
431	5	404	0,07	0,06	0,13	0,18	1,01
432	5	380	0,21	0,06	0,11	0,21	1,25
3	6	430	-0,01	-0,03	0,08	0,10	0,51
77	6	426	0,01	-0,03	0,10	0,11	0,55
302	16	423	0,15	-0,04	0,08	0,12	0,77
288	18	402	0,17	-0,03	0,12	0,19	1,12

TABLEAU VI
Éprouvettes en gonflement libre en enceinte humide à 38 °C, formulation 2
(390 kg de ciment/m³ de béton)

Éprouvette	Échéance (mois)	Ciment (kg/m ³)	SiO ₂ en excès (%)	Al ₂ O ₃ (%)	Fe ₂ O ₃ (%)	SO ₃ (%)	Ettringite calculée (%)
492	Témoin	373	-0,03	0,07	0,15	0,26	1,30
493	Témoin	390	0,06	0,05	0,13	0,23	1,22
459	1	378	0,20	0,01	0,09	0,18	1,13
460	1	393	-0,03	-0,08	0,11	0,20	1
455	3	377	0,19	-0,01	0,09	0,12	0,79
456	3	385	0,12	0	0,10	0,17	0,99
453	4	394	0	0,07	0,14	0,16	0,81
454	4	394	0,02	0,04	0,12	0,12	0,63
17,ech1	9	408	0,28	0,08	0,17	0,16	1,06
17,ech2	9	397	0,14	-0,03	0,11	0,14	0,84
41	9	409	0,36	-0,11	0,07	0,16	1,15
5	12	406	0,21	-0,03	0,08	0,13	0,86
86	12	394	0,21	0,02	0,12	0,16	1
301	12	396	0,21	-0,06	0,09	0,12	0,83

TABLEAU VII
Éprouvettes sous contrainte uniaxiale de 10 MPa en enceinte humide à 38 °C, formulation 2
(390 kg de ciment/m³ de béton)

Éprouvette	Échéance (mois)	Ciment (kg/m ³)	SiO ₂ en excès (%)	Al ₂ O ₃ (%)	Fe ₂ O ₃ (%)	SO ₃ (%)	Ettringite calculée (%)
174	6	415	0,08	-0,03	0,12	0,13	0,74
175	9	399	0,21	-0,11	0,10	0,12	0,79
163	12	410	0,17	0	0,10	0,14	0,88
176	12	407	0,16	0,02	0,11	0,12	0,78

La figure 1 représente, sous forme d'histogramme, les écarts en pourcentage entre le dosage en ciment calculé et le dosage théorique (en kilogramme par mètre cube).

Pour vingt-sept des trente-trois analyses, le dosage en ciment obtenu par calcul s'écarte de moins de 5 % de la valeur théorique. La fourchette totale des écarts s'étend de -9 à +7 %.

Nous retrouvons avec l'option « carbonatation imposée » une précision aussi bonne que celle que l'on peut atteindre sur des bétons sains, en utilisant la version « béton durci ».

L'histogramme des résultats montre que les risques de surdosage sont légèrement plus élevés que les risques de sous-dosage, alors que l'on aurait pu penser qu'il y avait systématiquement des pertes de ciment, en particulier lors du malaxage ou du concassage des éprouvettes. Ceci montre que les précautions prises lors de la préparation des échantillons ont été efficaces.

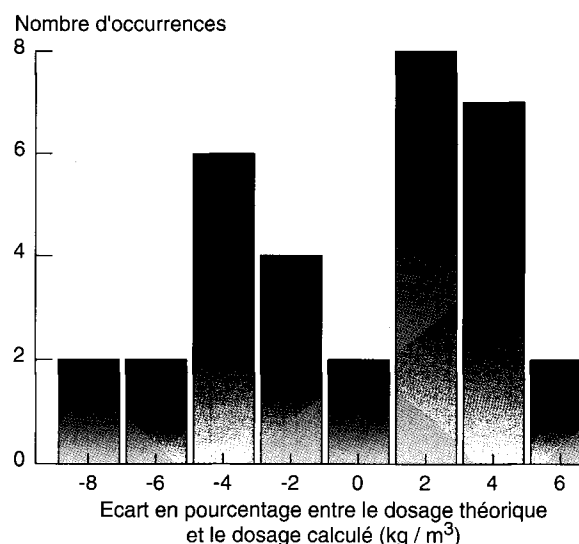


Fig. 1 - Histogramme des écarts entre la valeur calculée et la valeur théorique du dosage en ciment.

La bonne concordance entre les résultats théoriques et expérimentaux du dosage en ciment, associée à des bilans et balances proches de zéro (*) pour toutes les analyses effectuées, est un indice essentiel montrant la validité des compositions minéralogiques obtenues.

Silice solubilisée

Nous avons systématiquement utilisé « MINÉRAUX » pour des éprouvettes d'âges différents, dans le but de mettre en évidence et de quantifier l'augmentation de la silice solubilisée par l'alcali-réaction.

D'après Deloye et Divet (1994), l'incertitude élargie (à deux écart-types) sur la valeur de la silice solubilisée est de $\pm 0,2\%$.

La figure 2 illustre les résultats que nous avons obtenus sur des éprouvettes soumises à des essais accélérés. La valeur du pourcentage massique de silice solubilisée est représentée en ordonnée alors que l'axe des abscisses représente la durée des essais accélérés, avant analyse.

Le graphe de la figure 2 montre que les excédents de silice calculés sont, dans leur très grande majorité, faibles et peu significatifs. On ne constate pas d'augmentation systématique de la quantité de silice dissoute au fil des dix-huit mois d'essais. D'autres méthodes d'investigation permettent pourtant de montrer qu'une telle évolution existe (Martineau et al., 1996), (Larive, 1997).

Cette méthode ne met pas en évidence de différence de cinétique entre les réactions à 23 et 38 °C, alors que ces différences sont très visibles, aussi bien par leurs répercussions à l'échelle macroscopique (Larive, 1997) que par leurs manifestations à l'échelle microscopique, lorsqu'on immerge les granulats dans une solution identique à la solution interstitielle du béton (Lombardi et al., 1997).

On ne constate pas de différence entre les éprouvettes en gonflement libre et les éprouvettes sous une contrainte uniaxiale de 10 MPa. Ceci est confirmé par des observations complémentaires par microscopie électronique à balayage (cf. paragraphe « Par microscopie électronique à balayage »).

La grande dispersion des résultats, pour une même échéance ou au sein d'une même éprouvette (cf. éprouvette 17, tableau VI), peut s'expliquer par une très forte hétérogénéité du développement de l'alcali-réaction (Louarn et Deloye, 1996). Cette hétérogénéité a également été mise en évidence par d'autres méthodes, à l'échelle macroscopique (Larive, 1997).

(*) Voir l'exemple de calcul minéralogique en annexe.

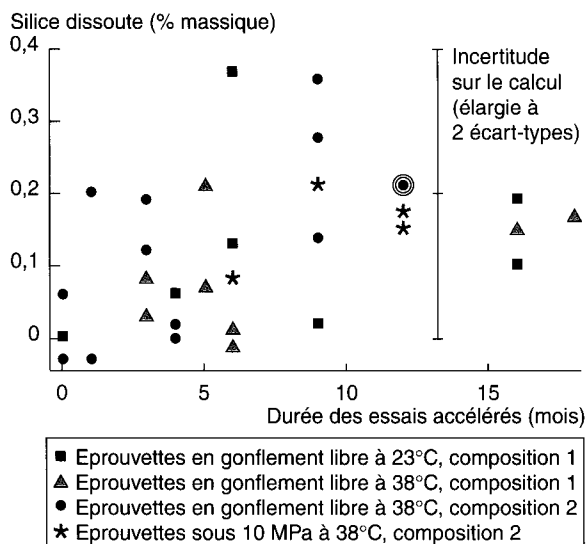


Fig. 2 - Valeur du pourcentage massique de silice des granulats affectée par l'alcali-réaction, en fonction du temps d'essai accéléré.

Les résultats obtenus dans le cadre d'expertises sur des ouvrages atteints d'alcali-réaction ont montré que la silice mobilisée variait de 0,3 à 1 % de la masse du béton, suivant la gravité des phénomènes (Deloye et Divet, 1994). Même si, lors de ces expertises, se rajoute le plus souvent une incertitude provenant de la méconnaissance du ciment et de la formulation du béton, on est tenté de conclure que le développement de l'alcali-réaction est moins avancé dans des éprouvettes soumises à des essais accélérés que dans des ouvrages, âgés de plusieurs dizaines d'années. Nous reviendrons sur ce point.

Excédents de fer, de soufre et d'aluminium

Outre les informations sur la quantité de silice dissoute par l'alcali-réaction, ces analyses minéralogiques ont très souvent mis en évidence des excès d'oxydes de fer, de soufre et d'aluminium. Ceci est conforme aux observations de Deloye et Divet (1994). Ces excès seraient dus à l'attaque de pyrites et d'argiles contenues dans les granulats.

Il paraît effectivement très probable que les oxydes de fer et de soufre proviennent, au moins partiellement, de l'oxydation de certaines pyrites aisément accessibles (Divet et Davy, 1996). En effet, nous avons observé, par microscopie électronique à balayage, du fer sous forme de nodules d'hydroxydes, proches de certains granulats calcaires réactifs. Quant au soufre, associé à de l'aluminium et du calcium, il entre dans la composition de cristaux d'ettringite, également observés à de nombreuses reprises dans les bulles du béton, et ceci même sur les éprouvettes témoins, âgées de 15 jours.

Dans un premier temps, on pourrait penser que la présence importante de ces cristaux d'ettringite est due

à la forte teneur en gypse du ciment (*cf.* tableau II). Pourtant, nous n'avons pas mis en évidence des quantités d'ettringite aussi élevées, localisées préférentiellement dans la porosité du liant, lors de l'observation de bétons réalisés avec le même ciment, mais avec d'autres granulats calcaires non réactifs. Nous en déduisons qu'une partie de l'ettringite provient vraisemblablement de l'oxydation de certaines pyrites des granulats.

Observations complémentaires

Par microscopie électronique à balayage

Outre la présence notable d'ettringite, les observations par microscopie électronique à balayage ont révélé l'existence de produits d'alcali-réaction identiques à ceux des structures atteintes par cette pathologie (Larive et Louarn, 1992), (Louarn et Larive, 1993).

Ces produits d'alcali-réaction ont été observés dans des proportions et des localisations identiques, aussi bien dans les éprouvettes conservées en gonflement libre que dans celles soumises à une contrainte uniaxiale de 10 MPa. Pour pouvoir comparer, même de façon qualitative, les quantités de produits de réaction entre deux éprouvettes, nous avons systématisé les emplacements de prélèvement et effectué un grand nombre d'observations sur chacune d'entre elles (Larive, 1997). Ainsi, et malgré le caractère subjectif qui demeure inhérent à toute observation microscopique, nous considérons que la fréquence d'apparition des produits d'alcali-réaction dans nos éprouvettes est bien inférieure à celle observée pour certains ouvrages très âgés.

Il apparaît donc que les essais accélérés que nous avons pratiqués ne permettent pas de développer en dix-huit mois autant de produits de réaction que dans un ouvrage âgé de plusieurs dizaines d'années. On pourrait alors craindre que les déformations mesurées lors des essais accélérés ne se poursuivent, elles-aussi, sur une durée bien supérieure à dix-huit mois. Nous verrons que tel n'est pas le cas.

Par fluorescence des ions uranyles

Parallèlement, la technique de fluorescence (*) a permis de mettre en évidence l'existence de très fines épaisseurs de produits de réaction à l'interface pâte-granulat (Martineau et *al.*, 1996). Au jeune âge (un mois), ces produits sont si minces qu'il est pratiquement impossible de les observer par microscopie électronique.

(*) Les produits de réaction imprégnés d'acétate d'uranyle et soumis à un éclairage ultraviolet adapté émettent une fluorescence d'une jaune-vert caractéristique (Guédon et Martineau, 1991).

En utilisant cette méthode de détection des produits d'alcali-réaction sur de nombreuses surfaces réparties dans la hauteur de l'éprouvette, nous avons également détecté une forte hétérogénéité de la répartition de ces produits (Martineau et *al.*, 1996).

Par ailleurs, l'acétate d'uranyle, très fréquemment utilisé en expertise, montre que certains ouvrages présentant des dégradations macroscopiques notables contiennent moins de produits de réaction que les éprouvettes de ces essais accélérés. Au contraire, d'autres ouvrages, soumis à une atmosphère chaude et humide, et montrant des dégradations de même importance, en contiennent une quantité nettement supérieure (*).

En fait, ce n'est pas la quantité de produits de réaction qui détermine les effets macroscopiques de l'alcali-réaction, mais leur localisation et la quantité d'eau disponible au moment de leur formation (Larive, 1997).

Par diffractométrie des rayons X

La diffractométrie des rayons X pratiquée sur la partie liante de nos éprouvettes broyées ne révèle pas la présence de produits d'alcali-réaction, ni par des raies spécifiques, ni par des halos de diffusion caractéristiques de produits amorphes. Comme cette technique d'analyse ne permet pas de détecter des quantités de produits, même bien cristallisés, inférieures à 1 % de la masse totale de l'échantillon, cette observation corrobore les considérations précédentes sur les faibles quantités de produits de réaction présents dans nos éprouvettes.

Apports du suivi des déformations macroscopiques (Larive, 1997)

La mesure régulière des déformations des éprouvettes a montré que la stabilisation de l'évolution des déformations était atteinte avant la fin des transformations à l'échelle microscopique. Ceci a été mis en évidence non seulement par microscopie, mais aussi grâce à une étude *in vitro* menée en parallèle (en dehors du milieu béton) (Loos, 1994).

La figure 3 montre que l'on obtient une bonne approximation de l'asymptote des déformations en moins de trois cents jours d'essais accélérés, en humidité à 38 °C.

(*) Communication personnelle de J.-S. Guédon-Dubied et F. Martineau.

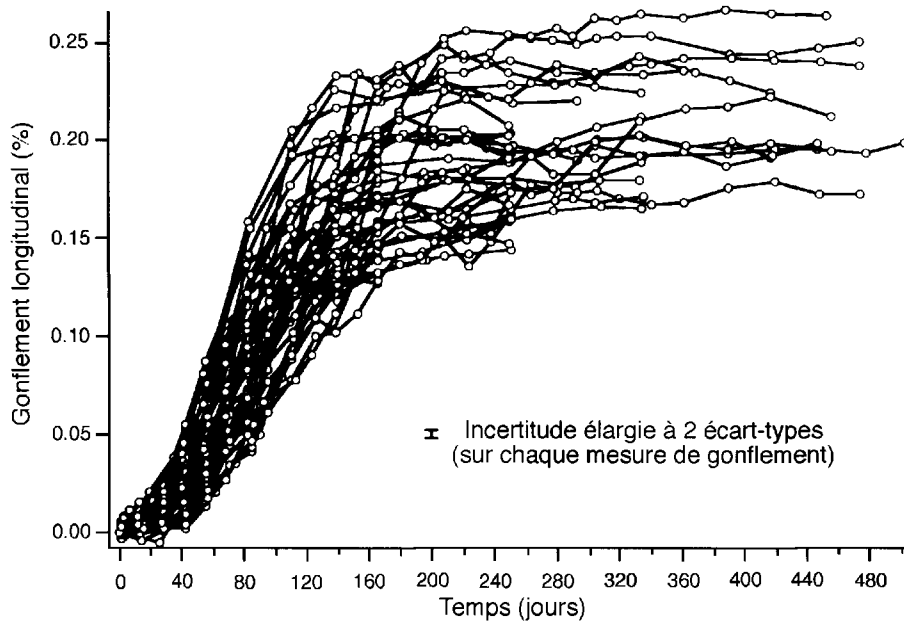


Fig. 3 - Déformations longitudinales des éprouvettes réactives en gonflement libre conservées en essais accélérés en humidité à 38 °C.

Par ailleurs, des études récentes menées conjointement sur des prismes de $0,75 \times 0,75 \times 0,3 \text{ m}^3$ du même béton montrent que les déformations de ces échantillons de taille très différente sont du même ordre de grandeur (*).

Toutes ces informations renforcent l'hypothèse selon laquelle les déformations mesurées sur éprouvettes sont utilisables pour la prévision de l'évolution des structures. Elles montrent, en outre, que les déformations macroscopiques ne sont dues qu'à une partie des produits de réaction susceptibles de se former. On peut en conclure que les déformations ne sont pas liées au seul avancement de la réaction.

Conclusions

Les principaux enseignements que nous avons tirés de l'utilisation de l'analyse minéralogique sur des séries d'éprouvettes d'âge croissant, de formulation connue et conservées dans des conditions bien maîtrisées sont les suivants.

Cinétique de l'alcali-réaction

Le calcul minéralogique n'a pas permis d'identifier formellement la loi cinétique régissant l'évolution de la variable représentant l'avancement de l'alcali-réaction au sein du béton.

(*) Communication personnelle de B. Durand.

Actuellement, cette loi cinétique ne peut qu'être déduite des observations macroscopiques, en recherchant une loi compatible avec les déformations des éprouvettes. Ainsi, en tenant compte de la facilité croissante de la diffusion au fur et à mesure du développement des gonflements dus à l'alcali-réaction, l'origine de la forme en « S » des courbes de déformations a été mise en évidence, ainsi que les principaux paramètres gouvernant l'évolution des éprouvettes de béton réactif (Larive, 1997).

Sensibilité du calcul minéralogique par rapport à la carbonatation

Par son principe, le calcul de la silice excédentaire par la version « carbonatation imposée » de « MINÉRAUX » dépend fortement de la valeur de cette dernière. Lors des essais préliminaires réalisés sur des éprouvettes de mortier contenant des granulats siliceux (quartzite), l'évolution de la silice solubilisée avait pu être suivie, car le CO_2 avait pour seule origine la carbonatation. La situation est très différente dans un béton de granulats calcaires.

Dans le cas des calcaires utilisés dans notre étude, la présence de dolomite et d'impuretés argileuses rend la détermination du CO_2 de carbonatation particulièrement délicate. Ceci peut être une source d'erreurs importantes, car le départ du CO_2 de la calcite formée lors de la carbonatation, du CO_2 de la dolomite et de la calcite des granulats,

Annexe

Analyse minéralogique
d'une éprouvette conservée
neuf mois à 38 °C
sous une contrainte
uniaxiale de 10 MPa

Formulation 2
(390 kg de ciment/m³
de béton)

Premier passage :
béton durci.

Second passage :
Carbonatation imposée.

LE 2 JUILLET 1997

ANALYSE MINÉRALOGIQUE NUMERO : 1388

REFERENCE : 241766.69

*
* BETON CO Ep 175 BM10 9 MOIS-38 *
*

BETON DURCI

HYPOTHESE CIMENT +-----2----->	20.40	5.67	.21	3.23	63.75	1.61	.22	1.34	3.57	.00	.00	.00	.00	.00	.00
TOTAL : 100.00															
ANALYSE INITIALE +-----1----->	3.61	.90	.00	.67	43.20	1.08	.07	.24	.75	.00	.00	15.50	28.69	.38	4.53
TOTAL : 99.62															
*****	SI02	AL2O3	TI02	FE2O3	CAO	MGO	NA2O	K2O	SO3	CL-	S--	INS.	CO2	H2OBT	H2OBT
* COMPOSITION SIMPLIFIEE *	.1	.2	.3	.4	.5	.6	.7	.8	.9	.10	.11	.12	.13	.14	.15

: PAR FORMULE CETIC 18.01 :															
: PAR SILICE SOLUBLE 17.70 :															
: CIMENT ANHYDRE 17.70 :															

: INSOLUBLE SILICEUX 15.50 :	-.10	-.04	.10	31.92	.80	.0312	15.50	28.69	.38	4.53

: DOLOMITE 3.66 :	-.10	-.04	.10	31.92	.80	.0312	28.69	.38	4.53

: CALCITE 55.01 :	-.10	-.04	.10	30.810312	26.94	.38	4.53

: HALITE (NACL) NEANT :	-.10	-.04	.100312	2.74	.38	4.53

: EAU BASSE TEMPER. 4.53 :	-.10	-.04	.100312	2.74	.38

: EAU HAUTE TEMPER. .38 :	-.10	-.04	.100312	2.74

: CO2 CARBONATATION 2.74 :	-.10	-.04	.100312	2.74

* BILAN ET BALANCES 99.51 *	-.10	-.04	.100312

* COPYRIGHT LCPC 1974-1995 *	SI02	AL2O3	TI02	FE2O3	CAO	MGO	NA2O	K2O	SO3	CL-	S--	INS.	CO2	H2OBT	H2OBT
***** VERSION: 15.1 *****	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15

LE 2 JUILLET 1997

ANALYSE MINÉRALOGIQUE NUMERO : 1388

REFERENCE : 241766.69

*
* BETON CO Ep 175 BM10 9 MOIS-38 *
*

CARBONATATION : 2.23

HYPOTHESE CIMENT +-----2----->	20.40	5.67	.21	3.23	63.75	1.61	.22	1.34	3.57	.00	.00	.00	.00	.00	.00
TOTAL : 100.00															
ANALYSE INITIALE +-----1----->	3.61	.90	.00	.67	43.20	1.08	.07	.24	.75	.00	.00	15.50	28.69	.38	4.53
TOTAL : 99.62															
*****	SI02	AL2O3	TI02	FE2O3	CAO	MGO	NA2O	K2O	SO3	CL-	S--	INS.	CO2	H2OBT	H2OBT
* COMPOSITION SIMPLIFIEE *	.1	.2	.3	.4	.5	.6	.7	.8	.9	.10	.11	.12	.13	.14	.15

: CO2 CARBONATATION 2.23 :	3.61	.9067	43.20	1.08	.07	.24	.75	15.50	26.46	.38	4.53

: DOLOMITE 3.66 :	3.61	.9067	42.09	.28	.07	.24	.75	15.50	24.71	.38	4.53

: PAR FORMULE CETIC 17.16 :	3.61	.9067	10.64	.28	.07	.24	.75	15.5038	4.53

: PAR OXYDE 5 16.69 :	.21	-.05	-.04	.1302	.03	.02	.15	15.5038	4.53

: INSOLUBLE SILICEUX 15.50 :	.21	-.05	-.04	.1302	.03	.02	.1538	4.53

: ETTRINGITE .79 :	.21	-.11	-.04	.13	-.22	.02	.03	.0238	4.17

: EAU BASSE TEMPER. 4.17 :	.21	-.11	-.04	.13	-.22	.02	.03	.0238

: EAU HAUTE TEMPER. .38 :	-.10	-.04	.100312	2.74

* BILAN ET BALANCES 99.58 *	.21	-.11	-.04	.13	-.22	.02	.03	.02

* COPYRIGHT LCPC 1974-1995 *	SI02	AL2O3	TI02	FE2O3	CAO	MGO	NA2O	K2O	SO3	CL-	S--	INS.	CO2	H2OBT	H2OBT
***** VERSION: 15.1 *****	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15

ainsi que le départ de l'eau de certaines argiles et des micas (eau haute température) se produisent pour des températures très voisines.

Limite de validité de « MINÉRAUX »

Vu la faible quantité de silice mobilisée lors des essais accélérés, la méthode n'est pas assez sensible pour mettre en évidence de façon indiscutable la présence d'alcali-réaction. Elle ne permet pas de constater une augmentation significative de la quantité de silice solubilisée sur des périodes de temps aussi courtes (au maximum dix-huit mois).

Par contre, les analyses minéralogiques que nous avons effectuées à l'aide du logiciel « MINÉRAUX » ont permis de retrouver, avec une bonne précision, le dosage en ciment des bétons étudiés. Cette observation est intéressante, car la

méthode est rarement utilisée sur des bétons de formulation connue, avec des ciments dont on possède également l'analyse chimique.

Représentativité des essais accélérés

Dix-huit mois d'essais accélérés ne peuvent prétendre reproduire entièrement des dégradations qui évoluent naturellement au cours de dizaines d'années.

Dans les conditions d'accélération choisies, l'état asymptotique des déformations est atteint en six mois environ alors que la formation des produits se poursuit au-delà de cette échéance. Ainsi, la plus grande partie des déformations est causée par une faible proportion de produits, difficilement quantifiables par le calcul minéralogique, puis, une fois le béton fissuré, d'autres produits peuvent se former sans provoquer de nouvelles déformations.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- Association technique de l'industrie des liants hydrauliques (1993), *Campagne interlaboratoire de l'AFREM sur les méthodes d'essais incluses dans les recommandations pour la prévention des désordres dus à l'alcali-réaction*, Rapport final de l'étude, 89 pages.
- CAMERMAN C., ROLLAND P. (1944), *La pierre de Tournai*, Mémoire de la Société belge de géologie, paléontologie, bruxelles, 113 pages.
- CHAMPENOIS S., TOUZÉ P. (1995), *Étude de deux méthodes d'échantillonnage et tests chimiques sur les échantillons prélevés à l'aide du répartiteur PK 1000*, Rapport interne, LCPC, 33 pages.
- DELOYE F.-X. (1978), *Analyse minéralogique, application aux bétons durcis en liaison avec la pérennité des ouvrages*, Rapport de recherche des LPC, **83**, 49 pages.
- DELOYE F.-X. (1986), *L'analyse des bétons durcis. Une méthode d'évaluation de l'état physico-chimique du matériau*, Rapport interne, LCPC, 80 pages.
- DELOYE F.-X., DIVET L. (1994), *L'alcali-réaction : aspect quantitatif*, Journées des sciences de l'ingénieur des laboratoires des Ponts et Chaussées, 4-7 oct., Presqu'île de Giens, tome II, pp. 245-251.
- DELOYE F.-X., DIVET L. (1992), *The Alkali-Aggregate Reaction quantitative aspects*, Proceedings of 9th international conference on AAR in Concrete, London, pp. 251-260.
- DELOYE F.-X., PLATRET G. (1994), *Thermogravimétrie et carbonatation des ciments et bétons*, Journées des sciences de l'ingénieur des laboratoires des Ponts et Chaussées, 4-7 oct., Presqu'île de Giens, Tome II, pp. 237-243.
- DIVET L., DAVY J.-P. (1996), *Études 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.
- GUÉDON J.-S., MARTINEAU F. (1991), *Mise en évidence du gel d'alcali-réaction par fluorescence dans un béton âgé d'un an*, *Bulletin de liaison des Laboratoires des Ponts et Chaussées*, **175**, nov.-déc., pp. 100-101.
- GY P. (1983), *Les erreurs d'échantillonnage*, *Analysis*, vol. 11, **9**, pp. 413-440.
- LARIVE C., LOUARN N. (1992), *Diagnosis of Alkali-Aggregate Reaction and Sulfate Reaction in French Structures*, Proceedings of 9th international conference on AAR in Concrete, London, pp. 587-598.
- LARIVE C., COUSSY O. (1994), *Modélisation mécanique de l'alcali-réaction*, Journées des sciences de l'ingénieur des laboratoires des Ponts et Chaussées, 4-7 oct., Presqu'île de Giens, Tome II, pp. 225-233.
- LARIVE C., COUSSY O. (1996), *Behaviour of AAR-affected concrete, Modelling*, Proceedings of the 10th international conference on AAR in Concrete, Melbourne, pp. 662-669.
- LARIVE C. (1997), *Apports combinés de l'expérimentation et de la modélisation à la compréhension de l'alcali-réaction et des ses effets mécaniques*, Thèse de doctorat de l'ENPC, 327 pages.
- LE ROUX A. (1991), *Méthodes pétrographiques d'étude de l'alcali-réaction*, *Bulletin de l'association internationale de géologie de l'ingénieur*, **44**, pp. 47-54.
- LOMBARDI J., MASSARD P., PERRUCHOT A. (1997), *Mesure expérimentale de la cinétique de formation d'un gel silico-calcaïque, produit de la réaction alcali-silice*, *Cement and Concrete Research*, vol. 27, **9**, pp. 1379-1391.
- LONGUET P., DELOYE F.-X. (1983), *Exploitation des données apportées par l'analyse du béton durci*, *Annales de l'ITBTP*, **417**, série Béton, **216**, 30 pages.
- LOOS G. (1994), *Solubilisation de la silice en milieu alcalin, étude cinétique réalisée sur des matériaux calcaires*, Journées des sciences de l'ingénieur des laboratoires des Ponts et Chaussées, 4-7 oct., Presqu'île de Giens, Tome II, pp. 245-251.
- LOUARN N., LARIVE C. (1993), *Alcali-réaction et réaction sulfatique : synthèse des études microscopiques d'expertises de ponts dégradés*, *Bulletin de liaison des Laboratoires des Ponts et Chaussées*, **184**, mars-avr., pp. 57-69.

LOUARN N., DELOYE F.-X. (1996), *Quantification de l'alcali-réaction à l'aide du calcul minéralogique, Premier bilan, Rapport interne*, LCPC, 13 pages.

MARTINEAU F. GUÉDON-DUBIED J.-S., LARIVE C. (1996), *Evaluation of the relationships between swelling, cracking, development of gels*, Proceedings of

the 10th international conference on AAR in Concrete, Melbourne, pp. 798-805.

ZELWER A., BUIL M. (1989), Extraction de la phase liquide des ciments durcis, *Bulletin de liaison des Laboratoires des Ponts et Chaussées*, **163**, sept.-oct., pp. 93-97.

Remerciements

Les auteurs remercient les membres de la section Durabilité des ouvrages d'art du LCPC, A. Laplaud, G. Renard et D. Béconne qui ont assuré la fabrication, le suivi et la préparation des échantillons, les personnes du service Chimie du Laboratoire régional des Ponts et Chaussées de l'Est parisien et celles du service Physico-chimie des matériaux du LCPC qui ont réalisé l'ensemble des analyses, et plus particulièrement M. Bouzanne, G. Platret et P. Touzé.

Ils remercient également J.-S. Guédon-Dubied pour l'étude pétrographique des granulats.

Ils adressent enfin leurs très vifs remerciements à F.-X. Deloye qui les a fait profiter de sa connaissance et de son expérience, en tant que spécialiste de l'analyse minéralogique et auteur du logiciel « MINÉRAUX ».

ABSTRACT

Mineralogical analysis to quantify the alkali-silica reaction Results and repercussions

N. LOUARN, C. LARIVE

In order to determine the kinetics of the alkali-silica reaction, mineralogical analysis has been conducted on 33 samples of reactive concrete which were subjected to accelerated swelling tests.

The following results were obtained:

- the accuracy of the proportioning of cement was very adequate ($\pm 5\%$);
- the amount of silica present in reaction products was very small (about 0.2 % of the total mass of concrete);
- the amount of silica was not determined with a sufficient degree of precision for a significant change to be detected during the tests;
- the progress of the reaction was not significantly altered by application of a 10 MPa uniaxial stress;
- large amounts of ettringite not produced by the hydration of cement were detected;
- microscopic changes had not ceased after 18 months of accelerated testing whereas a stable macroscopic state was reached within a year.