



HAL
open science

Une étude de faisabilité pour une meilleure utilisation dans le matériau béton de granulats ” potentiellement réactifs ” vis-à-vis de la réaction alcali-silice

Idriss Moundougou

► **To cite this version:**

Idriss Moundougou. Une étude de faisabilité pour une meilleure utilisation dans le matériau béton de granulats ” potentiellement réactifs ” vis-à-vis de la réaction alcali-silice. Matériaux. Ecole des Mines de Douai, 2010. Français. NNT: . tel-00587058

HAL Id: tel-00587058

<https://theses.hal.science/tel-00587058>

Submitted on 19 Apr 2011

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

THESE

En vue de l'obtention du

DOCTORAT

DE L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNOLOGIE DE LILLE

Ecole doctorale Sciences de la Matière, du Rayonnement et de l'Environnement

Discipline : Géosciences

Présentée par

MOUNDOUNGOU Idriss

**Une étude de faisabilité pour une meilleure utilisation dans le matériau
béton de granulats « potentiellement réactifs » vis-à-vis de la réaction
alcali-silice**

Directeur de thèse : GARCIA-DIAZ Eric

Date de soutenance : 27 Avril 2010

JURY :

M. CYR Martin	Université de Toulouse	Rapporteur
M. RIVARD Patrice	Université de Sherbrooke (Québec)	Rapporteur
M. POTDEVIN Jean-Luc	Université de Lille 1	Examineur
M. HAMMERSCHLAG Jean-Gabriel	HOLCIM (Suisse)	Examineur
M. GARCIA-DIAZ Eric	ENSM d'Alès	Examineur
M. BULTEEL David	ENSM de Douai	Examineur

Laboratoire d'accueil : Département Génie Civil et Environnemental de l'Ecole des Mines de Douai en collaboration avec HOLCIM group support

REMERCIEMENTS

Cette thèse, réalisée au laboratoire Génie Civil et Environnemental de l'Ecole des Mines de Douai, a été cofinancée par Holcim group support Ltd.

Je tiens à remercier l'Ecole des Mines de Douai et Monsieur Damidot, responsable du département Génie Civil et Environnemental de l'Ecole des Mines de Douai pour m'avoir accueilli au sein du laboratoire et donné les moyens nécessaires pour la réalisation de cette thèse.

Je souhaite remercier Monsieur Garcia-Diaz, directeur de thèse, pour son investissement tout au long de cette thèse pour ses précieux conseils, ses orientations et sa disponibilité pour toutes les tâches administratives.

J'exprime ma plus profonde gratitude à Monsieur Bulteel, enseignant-chercheur à l'Ecole des Mines de Douai pour la qualité de son encadrement, ses conseils et sa disponibilité, même avec la dernière énergie durant ces trois années.

Je suis très reconnaissant à Messieurs Rivard et Cyr de m'avoir fait l'honneur d'être rapporteurs de cette thèse.

J'adresse mes remerciements à Messieurs Potdevint du Laboratoire Géosystème de l'Université de Lille 1 et Hammerschalg de la direction de Holcim Suisse pour avoir accepté d'examiner ce travail.

Mes remerciements vont à l'endroit de Monsieur Eggimann de Holcim group support Ltd pour tout son investissement dans le suivi de ce projet. Je ne manquerai pas de remercier les autres collaborateurs du projet à savoir Messieurs Kruspan et Mercenier pour leur participation active durant ces trois années.

Je souhaite aussi remercier Monsieur Dégrugilliers affectueusement appelé « Papy », enseignant-chercheur à l'Ecole des Mines de Douai, pour toute l'aide apportée dans ce travail que ce soit pour la géologie ou pour les « bonnes blagues » sur l'autoroute France-Suisse !
Je tiens à exprimer tous mes remerciements auprès des différents laboratoires ayant participé à ces travaux :

- L'équipe de Messieurs. Beauvalat et Cuchet du Laboratoire des matériaux de Holcim group Ltd ;
- M. Recourt du Laboratoire Géosystème de l'Université de Lille ;
- Messieurs Louis et Bétrancourt, chargés des Analyses Physiques à l'Ecole des Mines de Douai.

Je souhaite remercier tout particulièrement les techniciens, Dominique, pour la bonne humeur, Guillaume, Michael et Christophe, pour leur aide précieuse durant ces trois ans. Votre expérience et l'ambiance que vous suscitez au sein du laboratoire ont été très précieuses pour moi. Je n'oublierai pas Guillaume Lemaitre qui m'a aidé pendant son stage à effectuer des travaux expérimentaux assez lourds. Comment ne pas penser à Jacqueline et Carole, les secrétaires irremplaçables du département toujours présentes en cas de soucis. Un grand merci à mes compagnons doctorant et post-doctorant « Hajj Momo » ou Mohammad, Younes, Mohamed, Caroline, Nathalie, Nassim, Donxing, Erwan, et Thomas. Les pauses café, les repas du midi et le goûter du lundi ont été des moments « très scientifiquement décontractant ».

Je tiens à exprimer mes remerciements les plus chers à mon père qui m'a initié déjà tout jeune dans les travaux du génie civil, à ma mère qui a fait tant de sacrifices pour mes études, à mes deux sœurs Denise et Rosine, première docteur de la famille, à mon frère Eric qui m'ont toujours soutenus sans oublier toute la famille « élargie », du Gabon, à Baposso en particulier et ailleurs, qui s'est investi pour ma formation.

Merci également à ceux qui m'ont toujours encouragé durant ces trois années dans le ch'nord à savoir le pasteur Giscard et son épouse Aurora, Wilfried et Prudence, mes amis et frères de l'Eglise et ceux de la Chorale « Situenda ».

Enfin, tout ma reconnaissance à ma tendre épouse Alix Dania qui a toujours supporté mes grosses journées et m'apporte au quotidien son amour et son aide.

Cette thèse vous est tous dédiée.

SOMMAIRE

INTRODUCTION GENERALE	15
CHAPITRE I : SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE	19
I. 1. La réaction alcali-silice (R.A.S)	19
I.1.1 La silice « réactive » du granulats	20
I. 1.1.1. Réactivité des granulats	20
I. 1.1.2. Nature des phases siliceuses du granulats	20
I. 1.1.3. Facteurs de réactivité	25
I.1.2. Les ions hydroxydes et alcalins dans la solution interstitielle	25
I.1.2.1. Evolution de la solution interstitielle du béton	25
I.1.2.2. Influence de la teneur initiale en alcalins sur le processus	26
I.1.2.3. Source des alcalins dans le béton	27
I.1.2.4. Rôle des alcalins dans le mécanisme	28
I.1.2.5. Teneur en alcalins et effet pessimum	30
I.1.3. Rôle de la chaux	33
I.1.3.1. Un réservoir en ions hydroxydes	33
I.1.3.2. Formation d'une barrière de diffusion	34
I.1.4. Paramètres influençant la réaction alcali-silice (R.A.S)	34
I.1.4.1. Influence de la granulométrie	34
I.1.4.2. L'eau	35
I.1.4.3. La température	36
I.1.5. Conclusion	36
I.2. Mécanismes réactionnels	36
I.2.1. Le processus topochimique	36
I.1.2.1. Mécanisme de Dent-Glasser et Kataoka	37
I.1.2.2. Mécanisme de Pool	37
I.1.2.3. Mécanisme de Wang et Gillot	38
I.2.2. Le processus de dissolution-précipitation	38
I.2.3. Hypothèses sur l'origine du gonflement	39

I.2.3.1. Gonflement engendré par la double couche électrique	39
I.2.3.2. Gonflement résultant de la pression osmotique	39
I.2.3.3. Gonflement par pression de cristallisation	40
I.2.3.4. Gonflement granulaire	40
I.3. Synthèse sur le mécanisme de la réaction alcali silice	42
I.4. Mesures préventives pour se prémunir de la RAS	43
I.4.1. Le critère analytique	43
I.4.2. Le critère de performance	44
I.4.2. Les additions minérales inhibitrices	44
I.5. La réaction alcali-silice au Département Génie Civil et Environnemental	44
I.5.1. Suivi de la R.A.S dans le cas d'un granulats de type silex	45
I.5.1.1. Le milieu réactionnel modèle	45
I.5.1.2. Principaux résultats du milieu réactionnel modèle	45
I.5.1.3. Le modèle d'endommagement	45
I.5.2. Suivi de la RAS dans le cas des granulats calcaires siliceux	46
I.5.2.1. Le milieu réactionnel modèle adapté au calcaire siliceux	46
I.5.2.2. Principaux résultats	46
I.6. Conclusion	50
CHAPITRE II : METHODOLOGIE	51
<hr/>	
II.1. Classification de la réactivité des granulats	51
II.2. Détermination de la silice libre et de la silice libre réactive	51
II.2.1 Notion de silice libre et de la silice libre réactive	51
II.2.2. Détermination du taux de la silice libre	52
II. 2.2.1. Identification des phases minérales	52
II. 2.2.2. Proportion des phases dans le granulats brut	53
II.2.3. Détermination du taux de la silice libre réactive	56
II. 2.3.1. Mécanisme réactionnel prise en compte	56
II. 2.3.2. Milieu réactionnel modèle	57
II. 2.3.3. Variable d'avancement chimique	59
II. 1.3.3. Avancement de la réaction et silice libre réactive	62
II.2.4. Synthèse du suivi de la silice libre en milieu réactionnel modèle	63

II.3. Application béton : suivi de l'expansion	64
II.3.1. Composition des bétons	65
II.3.2. Formulations étudiées au cours de tests à 60 et à 20°C	65
II.3.3. Les formulations étudiées au cours de tests à 38 et à 20°C	66
II.3.4. Déroulement des essais et suivi de l'expansion des éprouvettes	66
II.3.5. Critère de réactivité vis-à-vis du gonflement	66
II.3.6. Synthèse sur le suivi de l'expansion des bétons	67
II.4. Caractérisation des bétons en lien avec le gonflement : paramètres mécaniques et physico-chimiques	68
II.4.1. Réalisation des essais mécaniques sur les bétons testés	69
II.4.2. Analyse de la solution interstitielle extraite des éprouvettes de béton	69
II. 4.2.1. Extraction sous haute pression	70
II. 4.2.2. Analyse de la solution interstitielle	70
II.4.3. Extraction du granulats altéré et détermination des avancements physico-chimiques	70
II. 4.3.1. Pré-traitement mécanique des éprouvettes 7x7x28,2 cm	70
II. 4.3.2. Attaque chimique sur la poudre de béton	71
II. 4.3.2. Variables volumiques	71
II.4.4. Analyse de la microstructure des bétons	72
II. 4.4.1. Préambule	72
II. 4.4.2. Critères de dégradation microscopique de la réaction alcali-silice	73
II. 4.4.3. Suivi de la répartition des alcalins	74
II. 4.4.4. Vérification des analyses semi-quantitatives obtenues en EDS	74
II. 4.4.5. Différents stades de dégradation dus à la RAS	76
II.4.5. Synthèse sur la caractérisation des éprouvettes de béton en lien avec le gonflement	77
II.5. Précision des mesures	77
II.6. Conclusion	78
CHAPITRE III : CARACTERISATION DES MATERIAUX	79
III.1. Présentation des granulats	79
III.1.1. Le granulats silex de Conchil le Temple	79

III.1.2. Le calcaire du Boulonnais	79
III.1.3. Le calcaire siliceux du Tournaisis	79
III.1.4. Le calcaire siliceux de Brunnen	80
III.2. Classification de la réactivité des granulats vis-à-vis de la R.A.S. selon l'essai « microbar »	80
III.2.1. Test « microbar » sur le calcaire non réactif du Boulonnais	80
III.2.2. Test « microbar » sur le granulat silex de Conchil le Temple	80
III.2.3. Test « microbar » sur les calcaires siliceux	81
III.3. Composition chimique	81
III.4. Identification des phases par diffraction des rayons X	82
III.4.1. Les phases cristallines des granulats de Conchil le Temple	82
III.4.2. Les phases cristallines du calcaire siliceux du Tournaisis	83
III.4.2.1. Phases cristallines principales	83
III.4.2.2. Autres phases identifiées après traitement à l'acide chlorhydrique	83
III.4.2.3. Précision du cortège argileux dans le calcaire siliceux du Tournaisis	85
III.4.3. Les phases cristallines du calcaire siliceux de Brunnen	86
III.4.3.1. Phases cristallines majeures	86
III.4.3.2. Autres phases identifiées après traitement à l'acide chlorhydrique	86
III.4.3.3. Précision du cortège argileux	86
III.5. Analyses pétrographique et minéralogique	88
III.5.1. Pétrographie des granulats de Conchil le Temple	89
III.5.2. Pétrographie du calcaire siliceux du Tournaisis	90
III.5.2.1. La matrice carbonatée	90
III.5.2.2. Les diverses formes de silice	90
III.5.2.3. Les phases accessoires	90
III.5.3. Pétrographie du calcaire siliceux du de Brunnen	94
III.5.3.1. Aspect général	94
III.5.3.1. La matrice carbonatée	94
III.5.3.2. Les diverses formes de silice	94
III.5.3.3. Les phases accessoires	94

III.5.4. Réactivité et proportion relative des formes de silice	96
III.5.5. Analyse EDS des formes de silice	98
III.5.5.1. Analyses EDS des phases siliceuses du granulat de Conchil le Temple	98
III.5.5.2. Analyses EDS des phases siliceuses du calcaire siliceux du Tournaisis	99
III.5.5.3. Analyses EDS des phases siliceuses du calcaire siliceux de Brunnen	100
III.5.6. Synthèse des analyses chimique, pétrographique et minéralogique	100
III.6. Pourcentage de silice libre et silice libre réactive	101
III.6.1. Détermination de la silice libre	101
III.6.1.1. Composition chimique et minéralogie des résidus insolubles	101
III.6.1.2. Phases minérales prises en compte au cours de la recombinaison minéralogique	102
III.6.1.3. Bilan minéralogique	103
III.6.1.4. Minéralogie du résidu insoluble	104
III.6.1.5. Minéralogie des granulats	105
III.6.1.6. Composition du taux de CO ₂ obtenu par recombinaison minéralogique et mesure thermogravimétrique	106
III.6.2. Détermination de la silice libre réactive	107
III.6.2.1. Le granulat de Conchil le Temple	107
III.6.2.2. Le calcaire siliceux du Tournaisis	109
III.6.2.3. Le calcaire siliceux de Brunnen	111
III.6.3. Synthèse de l'évolution des variables d'avancement	112
III.7. Conclusion	113
 CHAPITRE IV : EVOLUTION DU COMPORTEMENT EXPANSIF DES BETONS	 115
 IV.1. Résultats du test à 60 et à 20°C	 115
IV.1.1. Expansion de la formulation à base du calcaire non réactif	115
IV.1.2. Expansion de la formulation à base de granulats de Conchil le Temple	116

IV.1.3. Expansion de la formulation à base du calcaire siliceux	117
IV.2. Résultats du test à 38 et à 20°C	118
IV.2.1. Expansion de la formulation à base du calcaire siliceux du Tournaisis à 38° C	119
IV.2.2. Expansion de la formulation à base du calcaire siliceux de Brunnen à 38° C	120
IV.3. Comparaison des expansions à 60 et à 38°C	121
IV.4. Mise en évidence de l'effet pessimum en fonction de la silice libre réactive	122
IV.4.1. Détermination de la silice libre réactive par formulation	123
IV.4.2. Effet de la température sur l'observation de l'effet pessimum	123
III.4.2.1. Comportement pessimal à 60° C	124
III.4.2.2. Absence de comportement pessimal à 38° C pour les calcaires siliceux	126
IV.4.3. Synthèse du comportement expansif à 60° C	126
IV.4.2. Synthèse du comportement expansif à 38° C	126
IV.5. Conclusion	128
CHAPITRE V : PROPRIETES MECANIQUES ET ANALYSES PHYSICO-CHIMIQUES DES BETONS	
129	
V.1. Evolution mécanique en fonction de l'avancement de la RAS dans les éprouvettes de béton	129
V.1.1. Résistance à la compression uniaxiale	129
V.1.2. Résistance à la traction par flexion	130
V.1.3. Synthèse sur l'évolution des propriétés mécaniques en fonction de l'expansion	132
V.2. Composition chimique des solutions extraites des éprouvettes à base de calcaires siliceux	132
V.2.1. Consommation des réactifs et dissolution de la silice	133
V.2.2.1. Découpe du réseau siliceux au cours de la période de forte expansion	133
V.2.2.2. Obtention de l'asymptote de gonflement par l'arrêt de la réaction	134
V.2.2. Synthèse sur l'évolution de la solution interstitielle	136

V.3. Evolution des variables physico-chimique d'avancement de la RAS dans les éprouvettes de béton	136
V.3.1. Evolution des paramètres d'avancement de la R.A.S. au cours du suivi des éprouvettes de béton	137
V.3.2. Relation entre variables d'avancement de la R.A.S et expansion	142
V.3.2.1. Application aux bétons à base de sable réactif et gravillons non réactifs	143
V.3.2.2. Application aux bétons à base de sable non réactif et gravillons réactifs	143
V.3.2.3. Application aux bétons à base de sable et gravillons réactif	144
V.3.3. Synthèse sur l'évolution des avancements physico-chimiques au cours du suivi de l'expansion	145
V.3. Conclusion	146
CHAPITRE VI : FACIES D'ALTERATION ET REPARTITION DES ALCALINDANS LES BETONS	147
<hr/>	
VI.1. Caractérisation de l'altération des bétons à base de granulats de Conchil le Temple	147
VI.1.1. La formulation nC	148
VI.1.1.1. Faible endommagement à 20° C accompagnant une faible expansion	148
VI.1.1.2. Endommagement marqué à 60° C accompagnant une forte expansion	149
VI.1.2. La formulation cN	157
VI.1.2.1. Importance de la dégradation	157
VI.1.2.2. Répartition des éléments chimiques impliqués dans la RAS	157
VI.1.3. La formulation cC	159
VI.1.3.1. Faible niveau de dégradation	159
VI.1.3.2. Répartition des éléments chimiques impliqués dans la RAS	159
VI.1.4. Teneur en alcalins en fonction de la dégradation	162
VI.1.4.1. Formulation nC	162
VI.1.4.2. Formulation cN	169

VI.1.4.3. Formulation cC	173
VI.1.5. Synthèse	179
VI.2. Caractérisation de l'altération des bétons à base de calcaire siliceux du Tournaisis	182
VI.2.1. Importance de la microfissuration	182
VI.2.2. Faciès d'altération et répartition des alcalins et du calcium dans la silice	183
VI.2.2.1. Les formes de silice les moins dégradées	183
VI.2.2.2. Les formes de silice les plus dégradées	187
VI.2.2.3. Produits de réaction remplissant les fissures	207
VI.2.4. Synthèse	207
VI.3. Conclusion	209
CHAPITRE VII : MECANISMES IMPLIQUES DANS LE COMPORTEMENT EXPANSIF DES BETONS	
VII.1. Bilan des expansions et comportement pessimal	211
VII.1.1. Influence de la réactivité de la silice	211
VII.1.2. Effet pessimum et calcaire siliceux dans les bétons traités à 38°C	213
VII.1.2.1. Evolution du comportement expansif en fonction de la quantité de silice libre réactive	213
VII.2.2.2. Cas des calcaires siliceux « pauvres » en silice libre réactive	214
VII.2. Mécanismes à l'origine du comportement expansif des bétons	216
VII.2.1. Neutralisation des alcalins par les silanols initiaux	216
VII.2.2. Formation des produits expansifs à l'origine du gonflement	218
VII.3. Changement de mécanisme à l'origine des modifications de l'expansion des bétons à base de calcaires siliceux « pauvres » en silice libre réactive	221
VII.3.1. Hypothèse 1 : Hausse de la température à l'origine de la lixiviation et de la baisse du gradient de concentration en alcalins	222
VII.3.2. Hypothèse 2 : Compétition entre neutralisation des	

alcalins et altération des phases siliceuses au travers d'un écart de diffusion.	223
VII.4. Conclusion	225
CONCLUSION GENERALE	227
BIBLIOGRAPHIE	231
ANNEXES	241

INTRODUCTION GENERALE

La réaction alcali-silice (RAS) qui implique une réaction entre certaines phases de silice contenues dans les granulats, les hydroxydes alcalins de la solution interstitielle et la chaux, le tout favorisé par un milieu à forte humidité relative. Le développement de cette réaction est responsable de l'expansion du matériau béton conduisant à la dégradation des ouvrages : fissuration des parements, écaillage, exsudations, éclatements ponctuels en peau d'ouvrage et éventuelles déformations des structures. A l'heure actuelle, plusieurs ouvrages d'art sont atteints en France (près de 400 en 1995), principalement dans le Nord et l'Ouest du territoire [Le Roux, 1999]. Certains pays de l'hémisphère nord ont des taux d'ouvrages atteints très importants (environ 30% des barrages du Québec mais également en Norvège et aux Etats-Unis...). Les coûts engendrés par les réparations sont également très importants (environ 22 M€ ces dernières années sur le barrage du Chambon en France d'après l'entreprise OXAND).

De nombreuses recherches ont été menées dans le but de comprendre le phénomène, d'apporter des solutions aux ouvrages déjà atteints et de répondre au problème de l'emploi de granulats susceptibles de contribuer à cette réaction dans de futurs ouvrages. Si ces recherches ont fait l'objet d'un consensus relatif au mécanisme réactionnel, le processus d'expansion n'est pas clairement identifié à ce jour.

C'est dans cet élan qu'un certain nombre de recommandations dans le domaine de la prévention ont été établies pour qualifier les granulats et se prémunir au maximum de tout risque futur [LCPC, 1994]. Cependant, les granulats classés « potentiellement réactifs » vis-à-vis de la réaction alcali-silice apparaissent pénalisés par ces directives. En effet, leur emploi implique de prendre des précautions parfois très contraignantes pour les producteurs comme pour les maîtres d'ouvrages. Or il n'y a souvent pas d'autre choix socio-économique que d'utiliser ce type de granulats. D'où la nécessité de trouver des voies de valorisation pour ces granulats « potentiellement réactifs ». Pour cela une meilleure connaissance de l'origine de l'expansion et du mécanisme alcali-réactif s'avère nécessaire pour optimiser leur utilisation.

Dans ce contexte, et depuis plus de douze ans, cette thématique est devenue un axe de recherche prioritaire au département Génie Civil et Environnemental de l'Ecole des Mines de Douai. Les premiers travaux ont permis de disposer d'une méthodologie capable de mesurer

des avancements chimiques spécifiques à la réaction alcali-silice sur la base d'un milieu réactionnel modèle [Bulteel, 2000]. Le mécanisme d'expansion mis en évidence dans le cas d'un granulats de type silex qualifié de « potentiellement réactif à effet de pessimum » est issu d'un gonflement structural de la silice [Riche, 2003].

Les travaux les plus récents ont porté sur deux lots spécifiques de calcaires siliceux du Tournaisis qui contiennent 3 à 6% de « silice réactive ». Le lot de calcaire siliceux « riche » en silice réactive présentait également un comportement pessimal marqué similaire à celui identifié sur les granulats silex [Monnin, 2005]. Ce résultat est d'une grande importance car l'exploitation de cet effet pessimum permettrait de réduire l'expansion des bétons à l'image de ce qui peut être fait avec des granulats silex.

Fort de ces travaux, de nouvelles perspectives portent d'une part sur une exploitation de l'effet pessimum dans le but de mettre au point des formulations de béton présentant un risque faible d'expansion avec des granulats calcaires siliceux dits « potentiellement réactifs » et d'autre part de proposer un modèle descriptif permettant une meilleure compréhension du comportement expansif des bétons. C'est ainsi que le Département Génie Civil et Environnemental de l'Ecole des Mines de Douai a initié en janvier 2007 un travail de thèse en collaboration avec HOLCIM group support Ltd avec pour objectifs :

- d'identifier les formulations à base de granulats réactifs qui présentent une réduction de l'expansion basée sur un comportement pessimal ;
- d'étudier l'altération du squelette granulaire siliceux afin de préciser les phases les plus réactives des différents granulats et comment elles participent à l'expansion ;
- de suivre la répartition des alcalins dans le squelette granulaire réactif afin d'avoir une meilleure compréhension du mécanisme de gonflement.

Pour atteindre ces objectifs deux calcaires siliceux reconnus comme étant potentiellement réactifs vis-à-vis de la RAS seront étudiés à savoir le calcaire siliceux du Tournaisis en provenance de Belgique et celui de Brunnen en Suisse. Par ailleurs, à cause de la complexité de la minéralogie de ces matériaux, il s'est avéré nécessaire de se doter d'un granulats siliceux de référence de type silex originaire de Conchil le Temple en France dont la réactivité est très importante et présente un comportement pessimal.

Le premier chapitre du mémoire sera consacré à une synthèse bibliographique qui permettra de rappeler les différents réactifs qui interviennent dans la RAS. Nous traiterons également des modèles de gonflement et synthétiserons les travaux réalisés au sein du

département Génie Civil et Environnemental qui ont aboutit à la proposition d'un mécanisme de gonflement structural.

Dans le deuxième chapitre, nous décrirons la méthodologie mise en place d'une part pour déterminer les formes de silice et la quantité de silice libre réactive de chaque granulat et d'autre part pour suivre l'expansion des éprouvettes de béton mises en œuvre avec les granulats étudiés avant de présenter les différentes analyses réalisées sur ces éprouvettes.

Le troisième chapitre présente les résultats de la caractérisation des granulats dans le but de connaître d'un point de vue minéralogique et physico-chimique l'état du réseau siliceux des granulats bruts.

Les chapitres quatre, cinq et six seront consacrés au suivi de l'expansion et aux études mécanique, physico-chimique et microscopique des bétons mis en œuvre avec les granulats. L'analyse des bétons permettra de suivre des paramètres d'avancement de la RAS en fonction de l'expansion des éprouvettes et surtout de décrire l'altération des phases siliceuses en fonction de la répartition des alcalins.

Enfin, nous montrerons, dans le dernier chapitre, que la pertinence des données de cette étude permet de mettre en évidence l'existence d'un seuil de neutralisation des alcalins par la silice au-delà duquel apparaît l'endommagement. Ce dernier semble s'accorder avec le modèle de gonflement granulaire. Grâce à ces résultats nous pourrions alors préciser les conditions dans lesquelles un calcaire siliceux « potentiellement réactif » peut montrer en réalité un comportement type « potentiellement réactif à effet pessimum » mais surtout de pouvoir envisager des formulations qui respectent le seuil en alcalins dans les granulats calcaires siliceux et donc d'obtenir des bétons durables.

CHAPITRE I : SYNTHÈSE BIBLIOGRAPHIQUE

La réaction alcali-silice appartient à une famille de réactions connue sous le nom de « Réactions Alcali-Granulats (RAG) » traduction de l'expression anglaise « alkali-aggregate reactions » [Stanton, 1941].

En 1993, Hornain classa ces réactions en trois catégories distinctes [Hornain, 1993] :

- la réaction alcali-silice : les granulats incriminés comportent ou sont constitués par des formes de silice mal cristallisée comme l'opale, la calcédonite, la cristobalite;
- la réaction alcali-silicate : Dans ce cas, les granulats réactifs présentent des formes de silicates variés tels que les minéraux argileux et les feldspaths;
- la réaction alcali-carbonate (appelée aussi dédolomitisation) : la dolomite contenue dans la roche est susceptible de réagir avec les bases alcalines.

L'étude bibliographique s'attachera à présenter la réaction alcali-silice et les réactifs impliqués. Nous présenterons en fin une synthèse des recherches menées au sein du Département Génie Civil et Environnemental de l'Ecole des Mines de Douai dont la démarche a permis de proposer un mécanisme d'endommagement basée sur les mesures d'avancements chimiques et de variations volumiques.

I.1. La réaction alcali-silice

La réaction alcali-silice fait intervenir les trois constituants du béton : le squelette granulaire, la pâte de ciment hydratée et la solution interstitielle. La réaction a lieu lorsque certaines formes de silice dites silice « réactive », aléatoirement localisées dans le granulat, réagissent avec les ions hydroxyles et alcalins de la solution interstitielle du béton, en présence de portlandite de la pâte de ciment dans un environnement suffisamment humide (70 à 80% d'humidité relative). Cette réaction entraîne la formation des produits expansifs qui contribuent au gonflement du béton. Comme nous le verrons ci-après, il existe un consensus sur les mécanismes réactionnels locaux. En revanche, en ce qui concerne l'origine du gonflement engendré par la réaction, différentes théories sont proposées pour expliquer le phénomène.

I.1.1. La silice « réactive » du granulat

I.1.1.1. Réactivité des granulats

Les granulats sont issus de roches meubles (alluvions) ou de roches massives (calcaire, granite par exemple). Le type de granulats à une grande influence sur la cinétique et l'amplitude du gonflement généré par la réaction alcali-silice. Un exemple de courbes d'allongement d'éprouvettes similaires, fabriquées avec différents granulats, est présenté par la figure I.1 [Sibbick, 1992]. L'allongement varie entre 0,02 et 0,28% pour des mesures réalisées entre 1 et 12 mois. La cinétique initiale varie entre 0,005%/mois à 0,06%/mois environ. Ainsi, en fonction de sa minéralogie un granulat pourra induire une cinétique rapide ou lente de la réaction alcali-silice [Ponce et Batic, 2005].

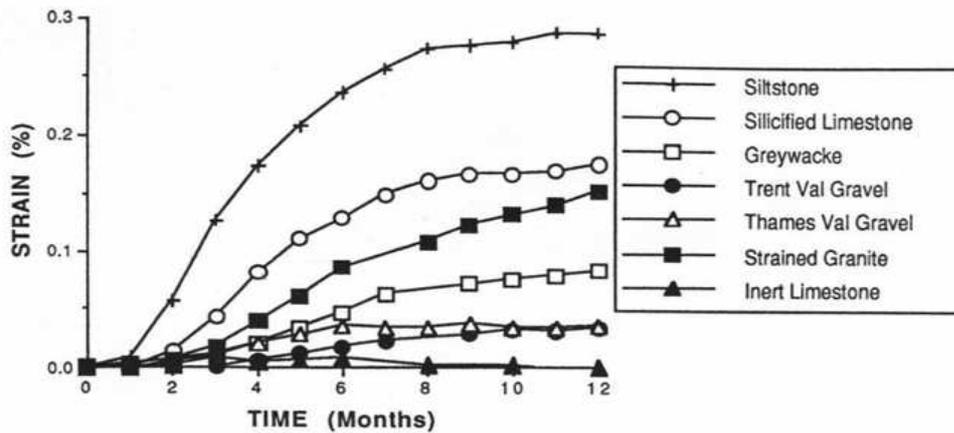


Figure I.1 : Influence du type de granulat sur le gonflement généré par la réaction [Sibbick, 1992].

I.1.1.2. Nature des phases siliceuses du granulat

Dans la nature, la silice est une phase minérale que l'on retrouve dans de nombreuses roches dont Le Roux a synthétisé l'origine (Tableau I.1). Il y fait aussi apparaître les minéraux sensibles à l'alcali-réaction [Le Roux et al., 1999].

ROCHES		MINÉRAUX SENSIBLES EN MILIEU ALCALIN
MAGMATIQUES	Granites, Granodiorites. Rhyolites, Dacites, Andésites, Trachyandésites, Basaltes Obsidiennes, Tufs volcaniques, Rétinites.	Quartz à réseau déformé, présentant une extinction ondulante. feldspaths altérés, joints de grains ouverts. Présence de verres siliceux ou de verres basaltiques plus ou moins dévitrifiés, présence de tridymite, cristobalite, d'opale. Verres riches en silice, plus ou moins dévitrifiés, souvent microfissurés.
METAMORPHIQUES	Gneiss, Micaschistes. Quartzites, Cornéennes.	Quartz à extinction ondulante. Micro quartz de seconde génération; joints de grains ouverts, minéraux feldspatiques et micacés altérés. Quartz associés à un ciment quartzeux et opalin. Présence de micro quartz de seconde génération. Présence de phyllosilicates. Présence de quartz à extinction ondulante ou de quartz microfissurés.
SEDIMENTAIRES	Grès, Quartzites. Grauwackes, Silités, Schistes quartzeux. Chailles, Silex. Calcaires, Calcaires dolomitiques, Dolomies.	Ciment siliceux mal cristallisé, joints de grains élargis Minéraux phylliteux associés. Présence d'opale, de quartz microcristallins. Présence de calcédoine, d'opale. Présence de silice de type opale en micronodules ou diffuse en réseau, associée ou non à des sulfures sédimentaires et des phyllites

Tableau I.1 : Principales roches réactives [Le Roux et al., 1999]

a) Nomenclature structurale de la silice

La silice a une charpente tridimensionnelle faite de tétraèdres SiO₄ liés les uns aux autres par leurs sommets, chaque atome d'oxygène étant commun à deux tétraèdres ; la formule générale est donc SiO₂. Ces tétraèdres correspondent à un enchainement de motifs de type « Q_n » où l'indice « n », compris entre 4 et 0, indique le nombre de liaisons siloxanes (-Si-O-Si-) existant par atome de

silicium. Par exemple, le type Q_4 correspond à un tétraèdre SiO_2 constitué de 4 liaisons siloxanes (figure I.2). De même, en fonction du pH, les oxygènes non pontants des tétraèdres peuvent être sous forme ionique $Si-O^-$ (en milieu basique) ou sous forme hydroxylée $Si-OH$ encore appelée silanol. Ainsi, le tétraèdre Q_3 est constitué de 3 liaisons siloxanes et d'un atome d'oxygène non pontant. Et ainsi de suite jusqu'au tétraèdre Q_0 correspondant à la silice dissoute sous forme de monomère avec 4 oxygènes non pontants. En milieu basique, plusieurs monomères Q_0 sont à distinguer en solution : $H_3SiO_4^-$ ou $H_2SiO_4^{2-}$ selon la valeur du pH.

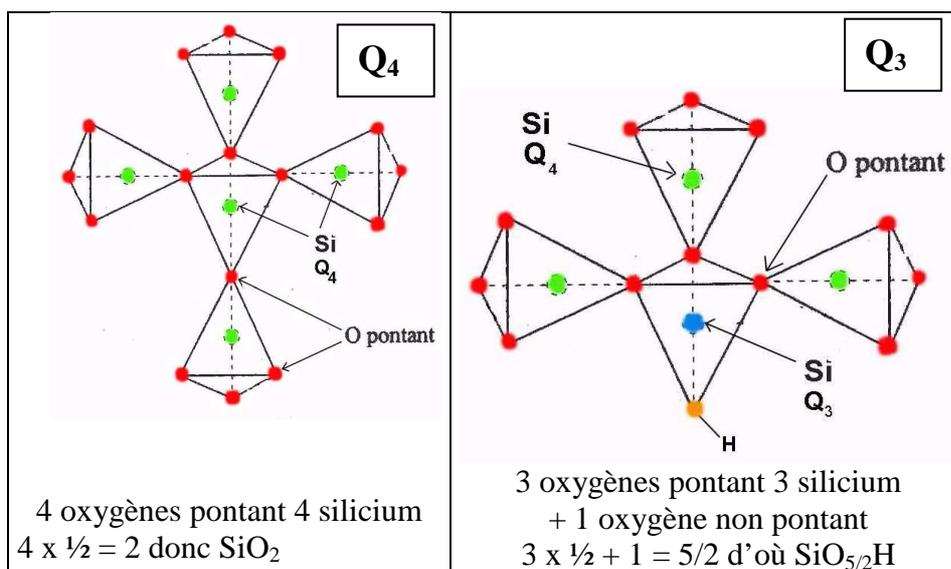


Figure I.2 : Définition de la nomenclature Q_3 et Q_4

b) Différentes formes de silice

La silice existe sous plusieurs formes cristallines mais toutes ont la même formule « SiO_2 ». Les phases siliceuses se présentent sous formes plus ou moins amorphisées dans lesquelles des proportions variables d'impuretés peuvent être observées [Graetsch, 1994 ; Broekmans, 2004]. Les formes amorphisées généralement considérées comme des silices hydratées de formules structurales $SiO_2 \cdot nH_2O$ [Pelto, 1956 ; Frondel, 1982].

L'eau peut être présente sous trois formes (figure I.3) :

- (1) les groupements silanols $Si-O-H$ interagissent en surface avec les molécules d'eau adsorbées (silanols de surface)
- (2) les protons se substituent à un atome de silicium pour former deux silanols vicinaux ;
- (3) l'occupation d'un site vacant en silicium par quatre silanols ou par une molécule d'eau.

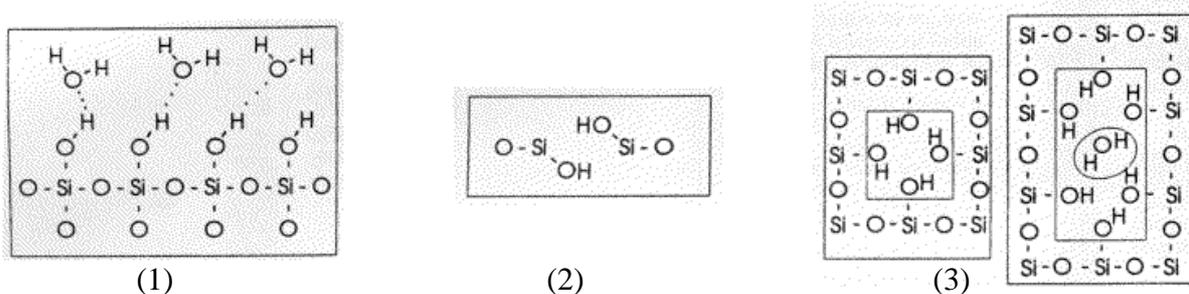


Figure I.3 : Différents modèles d'incorporation de l'eau dans la silice

L'oxyde de silicium le plus courant et le plus connu est le quartz. Cependant, la molécule élémentaire « SiO₂ » est également à la base de l'organisation d'autres types de silice comme l'indique le tableau I.2 [Fröhlich, 1999 ; Broekmans, 2004].

Forme de silice	Formule structurale
(i) le quartz	SiO ₂
(ii) le quartz "onduleux"	SiO ₂ -nH ₂ O
(iii) les quartz microcristallins et la calcédoine	
(iv) l'opale	
(v) les verres et les opales non-cristallines	

Tableau I.2 : Différentes formes de silice

▪ (i) Le quartz

Le domaine de stabilité du quartz est considérable. Il est pratiquement inaltérable et de ce fait se trouve aussi bien dans les roches sédimentaires que dans les roches magmatiques et métamorphiques. Il est constitué de tétraèdres Q₄. Plusieurs études ont montré que sa solubilité est la plus faible de toutes les formes de silice [Broekmans, 2004].

▪ (ii) Les quartz onduleux

L'examen d'un cristal de quartz qui s'est développé dans un milieu liquide non soumis à des contraintes montre en lame mince la présence de quatre positions d'extinction totale à 90° les unes des autres. Par contre, l'effet des forces tectoniques de compression va contribuer à la déformation du quartz. De ce fait, son extinction devient progressive : elle est dite « onduleuse » ou « ondulante » selon les auteurs [Le Roux., 1999 ; Hornain, 1993 ; Ponce et Batic, 2005]. Il y a passage du quartz en cristaux millimétriques à des cristallites de dimension avoisinant les 20 µm. Ce type de cristaux augmente considérablement les contacts quartz/solution interstitielle et par là même est un facteur de réactivité [Michel et al., 2003]. Notons, par ailleurs que ce caractère ondulant peut apparaître, mais de façon moins marquée, dans le cas de certains grains de quartz formés dans le granite. En

effet, dans cette roche, le quartz est le dernier minéral à cristalliser. Il est donc soumis aux contraintes exercées par les minéraux voisins. De ce fait, son extinction pourra finalement être progressive et « ondulante » [Michel et al., 2003].

- (iii) le quartz microcristallin et les calcédoines

Ils sont principalement caractérisés par une faible taille des cristallites ainsi que des défauts planaires structuraux. La famille des calcédoines a une structure atomique analogue à celle du quartz, mais toutes sont constituées par des fibres dont chacune est formée par un empilement de cristallites de quartz de taille voisine de 0,15 μm . C'est ainsi que la quartzine est formée par l'imbrication de sphérolites et d'éventail de fibres courtes, alors que dans la calcédonite, elles sont longues et dans la lutécite groupées en faisceaux. A la limite des fibres, les cristallites de quartz en contact présentent de grandes irrégularités de leur réseau cristallin. C'est dans ces zones, à fort pourcentage de désordres, que vont se loger l'eau et les ions étrangers [Michel et al., 2003]. La calcédoine contient entre 0,5 et 1,4% en masse d'eau et entre 0,2 et 0,9% en masse de silanol [Flörke et al., 1982 ; Graetsch et al., 1987]. De plus, la densité et l'indice de réfraction des calcédoines sont plus faibles que ceux du quartz. Toutes ces propriétés permettent d'expliquer la forte réactivité chimique des calcédoines.

- (iv) Les opales cristallines ayant un désordre tridymite/cristobalite (CT) :

L'opale a longtemps été considérée comme un minéral amorphe, dérivant par durcissement d'un gel de silice. L'apport des rayons X et de la microscopie électronique à balayage a permis de montrer que la plupart des opales correspondent à des assemblages présentant beaucoup de désordres et constitués de cristaux de cristobalites BT (basse température), parfois mêlés à de la trydymite BT [Michel et al., 2003]. On y observe de petites particules d'environ 100 Å qui peuvent avoir une zone perturbée de 50% de leur volume. Cette zone perturbée est le lieu d'élection des liaisons avec l'eau et quantité d'ions étrangers [Flörke, 1982]. Suivant la taille des particules, le degré d'organisation sera très variable. Il s'agit d'un état qui n'est ni l'état cristallin, ni l'état amorphe pour lequel Millot a donné le nom d'état « cryptocristallin » [Millot, 1964]. La présence d'eau, d'ions étrangers dans les zones perturbées et l'état cryptocristallin de surface contribuent à rendre ce minéral fortement réactif vis-à-vis de la solution interstitielle du béton.

- (v) les verres et les opales non-cristallines

Dans les verres et les opales non-cristallines la concentration en molécules d'eau est de l'ordre de 4 à 8 % massique. Il faut distinguer dans ce groupe les opales non-cristallines de type gel amorphe (AG) et les opales non cristallines de type verre amorphe (AN). Les opales AG contiennent des molécules d'eau interstitielles alors que les opales AN sont des verres de silice

hydratée. Concernant les silanols, leur quantité est importante dans l'opale AN. Dans les opales, la majeure partie de l'eau est perdue en dessous de 400°C avec un maximum de déshydratation est observé vers 200°C [Jones et al., 1964 ; Langer et Flörke, 1974].

I.1.1.3. Les facteurs de réactivité

a) Réactivité et structure

La réactivité d'une forme de silice semble être liée à sa cristallinité par le biais de défauts structuraux type silanol (Q_3H). Ainsi, les formes « mal cristallisée » riches en silanols internes sont potentiellement très réactives [Couty et Fernandez, 1996 ; Barisone et Restivo, 2000]. Par ailleurs, les quartz onduleux qui ont subi des contraintes d'ordre mécanique conduisant à une déformation du réseau cristallin sont généralement considérés comme des formes réactives [Hornain, 1993].

b) Réactivité et texture

Les facteurs principaux qui caractérisent la texture sont la granularité, la microporosité et la microfissuration. Tous ces paramètres influent sur la surface réactionnelle. En effet, plus le granulat offre de surface d'échange, plus son taux de réaction est important [Jones, 1988 ; Maso et al., 1992].

I.1.2. Les ions hydroxydes et alcalins dans la solution interstitielle

I.1.2.1. Evolution de la solution interstitielle du béton

La solution interstitielle correspond à l'eau de gâchage inutilisée lors de l'hydratation du ciment et l'humidité relative de son environnement. C'est un paramètre clé car c'est par son intermédiaire que les réactifs vont pouvoir entrer en contact avec la silice réactive. Sa composition elle-même peut influencer le comportement de la réaction alcali-silice. Longuet a montré que la solution interstitielle présente une forte basicité résultant de la présence de bases alcalines dont le pH est compris entre 13,1 et 13,7 [Longuet et al., 1973]. Après un mois de durcissement, le système maintient en équilibre d'une part les ions hydroxydes et alcalins de la solution interstitielle des pores d'autre part de la portlandite (tableau I.3).

En analysant la solution des bétons à base du calcaire argileux siliceux de Spratt (SP), et du grès de Postdam (PO) après une conservation à 38° C, Rivard a montré que l'alcalinité de la solution des pores diminue en fonction de l'évolution de la réaction (figure I.4) mais cette baisse est aussi due en partie à des conditions environnementales favorisant un lessivage des alcalins. La diminution observée peut atteindre 48% par rapport à la concentration initiale dans le cas du calcaire siliceux et 38% pour le grès. Dans ce même exemple l'auteur a montré également que la

concentration des ions OH⁻ obtenue par titrage était en équilibre avec celle des alcalins [Rivard et al., 2007].

Concentration en mmol/kg de solution extraite	Ciment Portland ; E/C=0.5 ; conservation à 25°C en sacs étanches				
	5 heures	2 jours	7 jours	28 jours	3 mois
Na ₂ O	14,7	36,1	57,4	80	66,5
K ₂ O	127,7	176,7	251,6	278	266
CaO	13,8	2,6	2,3	2,1	3,1
SiO ₂	0,26	-	-	-	0
pH	13,1	13,5	13,7	13,45	13,2

Tableau I.3 : Evolution des teneurs de certains oxydes dans la solution interstitielle [Longuet et al., 1973]

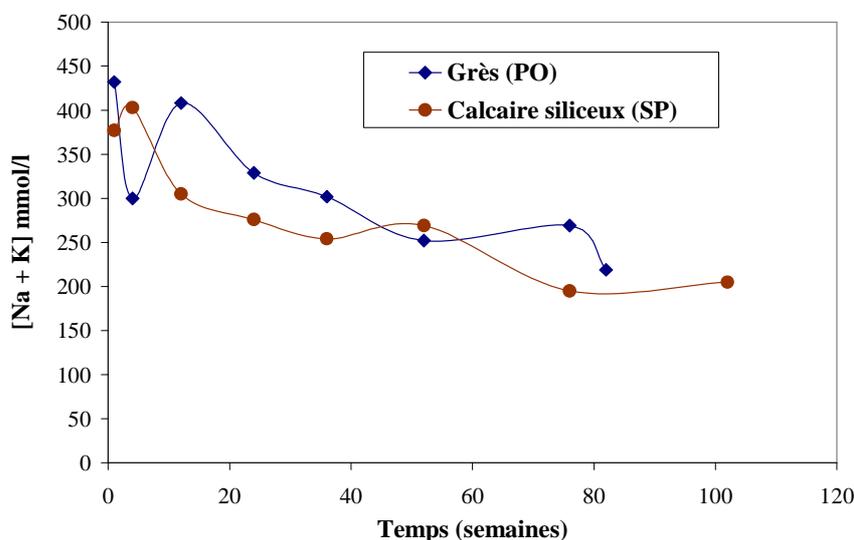


Figure I.4 : Variation en fonction du temps de l'alcalinité de la solution des pores des prismes de béton conservés à 38° C d'après les résultats de [Rivard et al., 2007].

I.1.2.2. Influence de la teneur initiale en alcalins sur le processus

La teneur en alcalins est exprimée sous forme d'alcalins équivalents (Na₂O équivalents) selon la formule suivante:

$$Na_2O_{\text{éq}} = Na_2O + 0,658 \times K_2O \quad [I-1]$$

Cette teneur en alcalins est alors exprimée soit en Kg de Na₂O éq/m³ de béton, soit en pourcentage de la masse du ciment.

Pour la plupart des auteurs, les alcalins ne deviennent nocifs qu'au dessus d'une valeur critique initiale. Mais ce seuil ne peut être défini comme une limite « absolue » [Sibbick, 1992]. Il

se situe en général entre 1,5 et 5 Kg/m³ de béton selon que les granulats employés soient très réactifs ou pas [Hobbs, 1988 ; Nixon et Blackwell, 2000]. Hobbs a estimé ce seuil initial en alcalin à 4 Kg/m³. Ainsi, de la nature du granulat va dépendre le seuil d'alcalins susceptible de provoquer des désordres dans le béton. Il faut cependant ajouter le fait que la migration et la concentration locale des alcalins peut accélérer la réaction et entraîner des effets délétères localisés, même si le seuil de départ est faible [Berra et al., 1999].

I.1.2.3. Source des alcalins dans les bétons

Les alcalins peuvent provenir du clinker et des additions. Les alcalins dans le clinker de ciment Portland peuvent être présents, d'une part sous forme de sulfates alcalins (langbeinite Ca₂K₂(SO₄)₃, arcanite K₂SO₄ ou aphaltalite K₃Na(SO₄)₂), d'autre part sous forme de solutions solides dans le réseau des silicates et aluminates de calcium (principalement dans le C₃A pour K₂O et Na₂O) [Carles-Gibergues et Hornain, 2008]. Ils peuvent aussi provenir des adjuvants, de l'eau et des granulats. Enfin, il ne faut pas oublier les possibles apports extérieurs comme les alcalins de l'eau de mer par exemple [LCPC, 1994].

a) Les alcalins dans la pâte de ciment hydratée

Initialement présents dans les phases anhydres sous la forme de sulfates, les alcalins se dissolvent pour donner les bases (KOH) et (NaOH) lors de l'hydratation. Ils s'accumulent alors dans la solution interstitielle ou sont fixés par les hydrates du ciment [Dron et al., 1998 ; Hong et Glasser, 1999].

Les deux principaux produits d'hydratation du ciment portland dans les bétons ordinaires sont :

- les C-S-H (silicates de calcium hydratés) qui constituent les produits d'hydratation les plus nombreux. Ils occupent environ 70% de la pâte de ciment durcie [Black et al., 2006] ;
- la portlandite qui est une phase cristalline de formule Ca(OH)₂.

Dans la structure des C-S-H, les tétraèdres de silicates portent un oxygène à chacun de leur sommet. Si ces oxygènes ne sont pas engagés pour connecter deux tétraèdres ou pour coordiner un ion calcium, ils portent des protons et forment des groupes silanols Si-OH [Richardson, 2008]. En milieu basique, comme c'est le cas dans la pâte de ciment, les groupes silanols de la surface sont ionisés selon :



Les ions Na^+ et K^+ vont alors se fixer sur ces sites ionisés. Cette fixation dépend du rapport C/S comme le démontre Hong et Glasser. Les C-S-H de faible rapport C/S (inférieur à 1,5) fixe d'avantage d'alcalins que ceux qui présentent un rapport C/S plus élevé, typique des ciments portland ordinaires [Hong et Glasser, 1999]. Cette fixation implique des faibles liaisons et pourrait être attribuée à un processus de sorption [Sugiyama, 2008], d'où la formation de produit de type C-N-S-H ou C-K-S-H dans la pâte de ciment.

b) Les alcalins des granulats

Certains auteurs pensent que les feldspaths alcalins constituent des phases qui peuvent être également qualifiées de réactives par la possibilité qu'elles ont de libérer des alcalins dans la solution interstitielle et d'alimenter de ce fait la R.A.S. [Bérubé et al., 2002]. Cependant, les ions K^+ et Na^+ contenus dans des minéraux tels que les feldspaths doivent parcourir de longues distances et franchir de nombreux obstacles avant d'atteindre le site réactif [Hornain, 1993]. De plus, la teneur en alcalins totaux des granulats ne dépasse pas en général 1%. Leur contribution à l'enrichissement en alcalins dans le béton est relativement faible (moins de $0,2 \text{ kg/m}^3$), comparé aux autres sources que sont le ciment et les adjuvants [Le Roux et al., 1999].

I.1.2.4. Rôle des alcalins dans le mécanisme

L'ensemble des données actuelles confirme le rôle majeur des alcalins dans l'initiation et l'évolution de la R.A.S.. Il est donc indispensable de rappeler leur comportement diffusif depuis la solution interstitielle vers les sites actifs dans le réseau siliceux et l'endommagement qu'ils peuvent générer.

a) Diffusion des alcalins de la pâte de ciment vers le granulat

Les ions alcalins sont transportés dans la solution interstitielle vers les phases siliceuses par le biais de leur porosité [Pool, 2004]. De plus, d'après Shomglin la diffusion des alcalins est plus importante dans les formes de silice présentant le plus de défauts internes [Shomglin et al., 2002].

Même si leur implication dans le mécanisme est facilement mise en évidence, la distinction entre différents comportements diffusifs attribuables à chaque alcalin demeure encore peu comprise. En effet, la mesure des coefficients de diffusion du sodium et du potassium dans différentes éprouvettes de bétons par Poole a montré que ceux-ci dépendent du béton employé [Pool, 2004].

La capacité de diffusion de chaque cation intervenant dans la réaction dépendrait de la taille du rayon hydraté (Tableau I.4). Ceci pourrait justifier l'abondance de potassium observé dans les gels et le fait que la diffusion des alcalins à l'intérieur du granulat soit plus aisée que celle des ions calcium [Pool, 1992 ; Shomglin et al., 2002 ; Poole et al., 2004].

	Na ⁺	K ⁺	Li ⁺	Ca ²⁺
Rayon ionique (nm)	0,095	0,133	0,068	0,099
*Rayon hydraté (nm)	0,360	0,330	0,380	0,410

Tableau I.4: rayons ioniques et hydratés des principaux alcalins et du calcium [Poole, 1992 ; Shomglin et al., 2002]

*L'ion est dit solvaté lorsqu'un certain nombre de molécules du solvant, l'eau en général, se placent à son contact et forment une "couche d'hydratation" plus ou moins liée à l'ion. L'ion en solution a un rayon « hydraté » nettement supérieur à celui de l'ion « nu » ce qui a des conséquences sur la stabilité dynamique des électrolytes.

D'autre part, le sodium aurait une plus grande capacité de diffusion par rapport au lithium d'où l'absence d'expansion observée avec ce dernier [Feng et al., 2008]. Cependant, ce ralentissement de la pénétration du lithium pourrait également s'expliquer par la formation de produits de réaction non expansifs, probablement à l'origine d'une barrière de diffusion qui empêcherait l'altération de se poursuivre [Feng et al., 2005; Bulteel et al., 2008].

b) Rôle des alcalins dans le mécanisme d'altération de la silice

Le processus de découpe des liaisons siloxanes par les ions hydroxyles induit la formation de sites ionisés (équation I-3).

Ces sites vont être neutralisés par les alcalins (équation I-4) [Dent-Glasser et Kataoka, 1981; Wang et Gillo, 1991 ; Poole, 1992].



En fonction du type d'alcalin utilisé un gonflement des bétons sera ou non observé. Ainsi, le gonflement est constaté avec le sodium et le potassium alors qu'il est absent en présence de lithium [McCoy et Caldwell, 1951]. D'après Shomglin le lien entre neutralisation par les cations des espèces $SiO_{5/2}^-$ et l'expansion des éprouvettes correspond à la taille du rayon hydraté du cation concerné (tableau I.4). Ainsi, le sodium avec un rayon hydraté de 0,36 nm conduit à des gonflements plus importants que dans le cas du potassium avec un rayon hydraté de 0,33 nm [Shomglin et al., 2002]. D'autre part, Hou a montré que les cations sodium et potassium ont un comportement similaire mais que la vitesse de dissolution de la silice est plus importante en présence de potassium [Hou et al., 2004].

D'autres études ont montré qu'en présence de lithium, l'espèce Q_3 est absente et aucune expansion n'est observée. A contrario, en l'absence de lithium, l'espèce Q_3 est présente et un gonflement est mesuré [Mitchell et al., 2004, Bulteel, 2008].

Ainsi, la différence de comportement entre potassium et sodium dans le mécanisme est difficile à mettre en lumière. En revanche, comme le montre la plupart des auteurs, ces deux cations contribuent à l'altération de la silice et au gonflement observé. Le lithium, par contre, ne favoriserait pas la mise en place d'une réaction délétère.

I.1.2.5. La teneur en alcalins et l'effet pessimum

a) Mise en évidence de l'effet pessimum

D'après les premiers travaux de Stanton, le gonflement d'éprouvettes de mortier est lié au ratio $SiO_2/Na_2O_{\text{éq}}$ représentant la silice du granulat sur la quantité d'alcalins équivalents dans le ciment [Stanton, 1941]. Pour une quantité fixe d'alcalins, il existe une teneur en silice réactive induisant une expansion maximale.

En dehors de ce point critique, l'expansion est moindre. Ce point d'endommagement maximum est appelé « pessimum ». La quantité $Na_2O_{\text{éq}}$ traduit la quantité d'oxydes de sodium et de potassium présente essentiellement dans le ciment.

Michel distingue trois classification possible pour un granulat [Michel et al., 2000]. Ces classifications sont reprises sur le diagramme présenté dans la figure I.6.

- granulat NR : si l'expansion de l'éprouvette est inférieure au seuil admis et si le granulat ne présente pas d'effet pessimum alors il est dit non réactif ;
- granulat PR : si l'expansion de l'éprouvette est supérieure au seuil admis et si le granulat ne présente pas d'effet pessimum alors il est dit potentiellement réactif ;
- granulat PRP : si en fonction de la teneur en silice potentiellement réactive, l'expansion de l'éprouvette dépasse le seuil admis et peut passer par un maximum alors le granulat est dit potentiellement réactif à effet de pessimum.

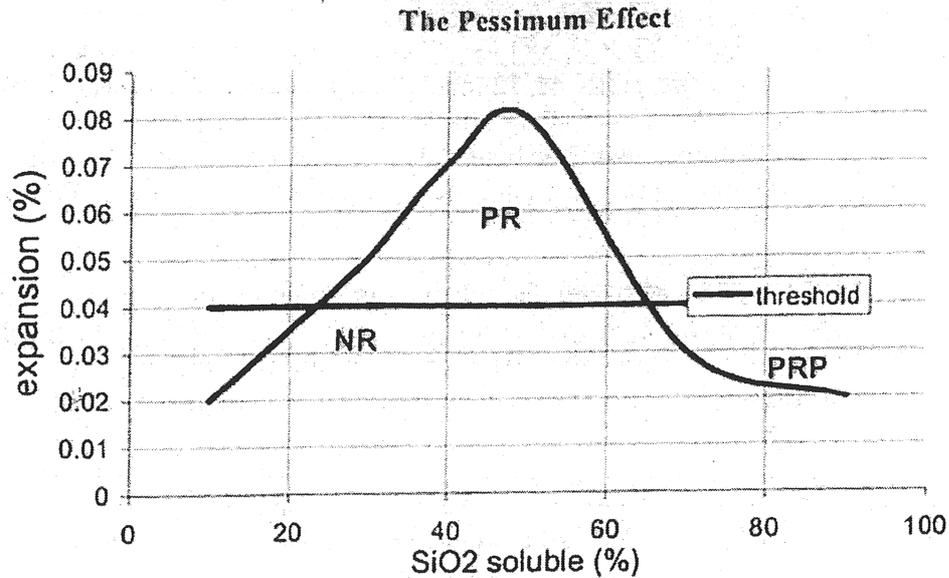


Figure I.6 : Représentation de l'effet pessimum selon [Michel et al., 2000]

b) Interprétation de l'effet pessimum

L'étude de l'effet pessimum a conduit à une décomposition du phénomène en 4 régions schématisées sur la figure I.7 [Hobbs, 1988] :

- région A : il n'y a pas assez de produits formés induisant des contraintes suffisantes pour entraîner une expansion du béton ;
- région B : la teneur en alcalins est en excès et la composition des produits de la réaction est probablement indépendante du rapport alcalins sur silice réactive. Le gonflement est à priori proportionnel à la quantité de silice réactive ;
- région C : la teneur en silice réactive est en excès. Le gonflement cesse lorsque les alcalins contenus dans la solution interstitielle sont insuffisants pour poursuivre la réaction ;
- région D : la teneur en silice réactive est si élevée et la réaction si rapide par rapport au temps de durcissement du béton que la proportion de gel formée est trop limitée pour induire une fissuration.

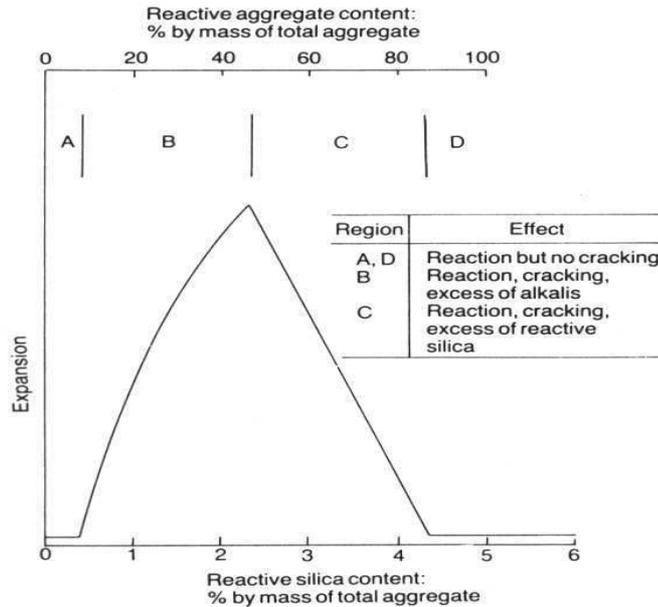


Figure I.7: Comportement pessimum, teneur en alcalins de 6 kg/m^3 ; ratios eau/ciment et granulats/ciment respectivement de 0,4 et 2,75 [Hobbs, 1988]

c) Effet pessimum et réactivité des granulats

L'effet pessimum, très accentué pour les opales, est également observé pour beaucoup de granulats. Barisone et Restivo ont montré que des expansions maximales sont obtenues pour 3,5% et 7% respectivement d'opale et de silex [Barisone et Restivo, 2000]. A cet effet, la figure I.8 montre que l'allure des courbes avec pessimum varie beaucoup d'un granulats à l'autre, aussi bien par la position du pessimum que par le rayon de courbure. Selon les types de granulats, il existe tous les types de comportements intermédiaires depuis le pessimum, très accentué, situé à des concentrations très faibles, jusqu'au comportement de proportionnalité entre taux de minéral et taux d'expansion [Carles-Guibergues et Hornain, 2008].

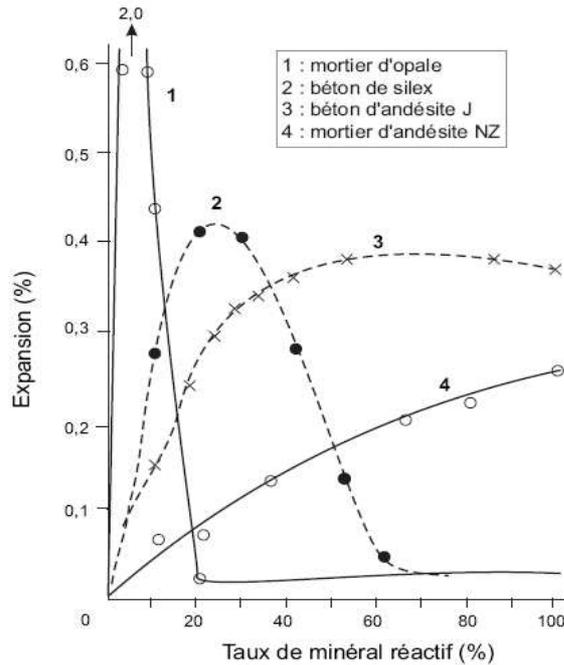


Figure I.8 : Effet pessimum et réactivité des granulats
[Carles-Guibergues et Hornain, 2008]

I.1.3. Le rôle de la chaux

La chaux est un acteur important dans la réaction et dans la littérature elle est considérée comme :

- un réservoir à ions hydroxydes ;
- un réservoir à ions calcium favorisant la formation de produits tels que C-S-H et/ou C-N-S-H et/ou C-K-S-H.

I.1.3.1. Un réservoir à ions hydroxydes

La réaction alcali-silice consomme des ions hydroxydes pour rompre les liaisons siloxanes. Le déficit en ions hydroxydes qui en résulte va être comblé par la solubilisation de la chaux. Toutefois la solubilité de la chaux dépend de paramètres importants comme la concentration en alcalins et la température. Wang et Gillott ont montré l'influence de la basicité de la solution alcaline sur la solubilité de la chaux (figure I.9). Il apparaît que plus la solution est riche en base alcaline moins la concentration en ions calcium est importante [Wang et Gillott, 1991]. Enfin, contrairement à bien des espèces, la solubilité de la chaux diminue avec la température. Ces observations montrent que les équilibres chimiques dans la solution interstitielle sont complexes et que la température et la basicité de la solution vont directement agir sur les espèces en solution.

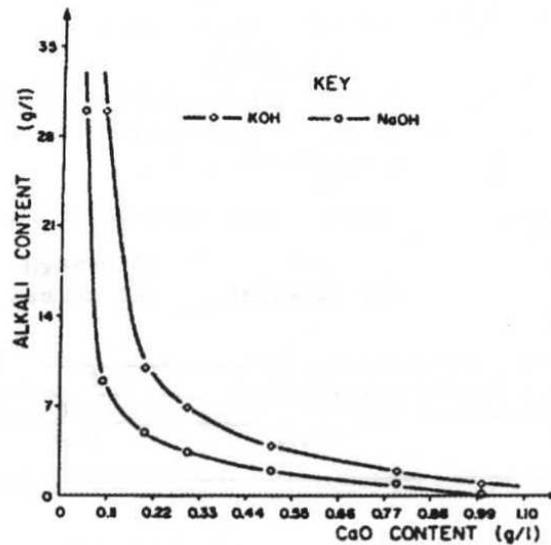


Figure I.9 : Solubilité de la chaux en fonction du taux d'alcalins [Wang et Gillott, 1991].

I.1.3.2. Formation d'une barrière de diffusion

Les ions Ca^{2+} apportés par la chaux pourraient être responsables de la formation d'une barrière constituée de C-S-H et/ou C-N-S-H et/ou C-K-S-H autour de la silice comme l'ont suggérée certains auteurs [Chatterji et Thaulow, 2000 ; 2000 ; Hou et al., 2004 ; Ishikawa, 2009].

Chatterji a attribué un rôle important à cette barrière dans son influence sur le gonflement de silice. La formation de cette barrière autour des grains limite la diffusion de la silice dissoute vers la solution interstitielle. Par contre, les bases alcalines, moins sensibles à cette barrière, peuvent pénétrer à l'intérieur des grains pour poursuivre l'attaque de la silice, ce qui est à l'origine de leur gonflement [Chatterji, 2000].

I.1.4. Paramètres influençant la R.A.S.

Les bétons de laboratoire sont grandement influencés par trois principaux paramètres que sont la granulométrie, l'humidité et la température. Toutefois, cette influence peut être plus ou moins marquée en fonction des contraintes que subit l'ouvrage en béton dans son environnement.

I.1.4.1. Influence de la granulométrie

Plusieurs recherches ont mis en avant l'influence de la distribution granulométrique des granulats réactifs dans l'expansion d'éprouvettes de mortiers [Zhang et al., 1999 ; Monnin, 2005 ; Cyr et al., 2009 ; Multon et al., 2009 ; Ishikawa, 2009].

a) Effet de granulats de grande taille sur l'expansion

Il apparaît pour certains auteurs que, pour une classe granulométrique donnée, plus la taille d'un granulat réactif augmente plus l'expansion diminue. D'après Zhang, ce comportement est observé pour une granulométrie comprise entre 0,15 et 10 mm lors des essais en autoclave [Zhang et al., 1999]. Monnin a observé ce comportement en comparant les expansions de bétons à base de sable réactif (0 à 5mm) et gravillons non réactifs (5 à 20mm) à celles de bétons à base de sable (0 à 5mm) et gravillons réactifs (5 à 20mm). Les gravillons neutraliseraient une partie des alcalins selon un processus de surface non expansif. Les alcalins neutralisés par les gravillons ne seraient plus disponibles pour faire gonfler la silice du sable d'où la baisse d'expansion observée [Monnin, 2005].

b) Réduction de l'expansion par les particules fines

L'emploi de particules réactives de taille inférieure à 0,80µm a permis d'observer une réduction de l'expansion. Celle-ci est d'autant plus efficace que la poudre employée provient d'un granulat très réactif tel qu'une opale [Moisson 2005 ; Cyr et al., 2009].

Plusieurs explications sont proposées pour expliquer la diminution de l'expansion avec la taille des particules réactives. Pour Multon, le gel qui se forme au cours de la R.A.S. migre ensuite dans la porosité du granulat et entraîne le gonflement de ce dernier. Le volume de chaque grain réagissant étant faible le gonflement de l'ensemble s'en trouve réduit [Multon et al., 2008 ; Cyr et al., 2009]. D'autre part, ce processus peut s'expliquer par le fait que la réduction de la granulométrie va entraîner l'augmentation de la surface totale induisant une forte consommation des alcalins et surtout du Ca^{2+} nécessaire à la création de la barrière diffusionnelle décrite au paragraphe I.1.3.2. La réaction serait alors complète pour les grains de petite taille, mais très peu avancée pour les grains de grande taille au sein desquels la formation de la barrière diffusionnelle induit de fortes pressions de gonflement intragranulaire [Ishikawa et Miura 2007 ; Ishikawa, 2009].

Il apparaît donc que, même si la granulométrie a un rôle important dans le processus expansif du béton, la réactivité du granulat reste une condition majeure pour que l'effet de taille des grains soit marqué.

I.1.4.2. L'eau

L'eau est un élément important de la réaction puisque c'est le vecteur de transport des bases alcalines, de la silice dissoute et de la chaux. Il a été établi qu'en deçà d'un degré d'hygrométrie externe aux éprouvettes de 70 à 80%, la réaction alcali-silice a peu de chance de se produire [Hornain, 1993]. Pour que la réaction puisse se dérouler, l'eau doit nécessairement atteindre la porosité interne des granulats.

I.1.4.3. La température

Thermodynamiquement, la température joue un rôle incontestable notamment sur l'activation et l'accélération de la réaction alcali-silice. Au cours du suivi de la réaction en milieu modèle, Bulteel a constaté que l'augmentation de la température accélèrait la vitesse de dissolution de la silice sans modifier son mécanisme réactionnel [Bulteel, 2000].

Toutes les études de laboratoire indiquent qu'une élévation de température accélère le démarrage et la vitesse initiale de l'expansion [Larive, 1997 ; Dehaut, 2002].

Tout ouvrage extérieur dans son environnement subit des variations de température imposées par le climat. Ceci peut provoquer dans le béton un certain niveau de microfissuration à même de le rendre encore plus vulnérable face à des agressions telles que la réaction alcali-silice [Carles-Guibergues et Hornain, 2008].

I.1.5. Conclusion

Dans cette première partie de l'étude bibliographique nous avons présenté les réactifs impliqués dans le déroulement de la réaction alcali-silice et les paramètres qui conditionnent sa mise en place. Ainsi, la solution interstitielle joue le rôle de vecteur de bases alcalines qui vont réagir avec la silice du granulats. La diffusion des alcalins vers les sites réactionnels dépend de la température et du potentiel chimique mais surtout de la structure et de la texture des formes de silice au sein desquelles ils sont mobilisés. De plus, en fonction de la base alcaline utilisée, le gonflement des éprouvettes semble promu (Na, K et Ca^{2+}) ou inhibé (Li ou absence de Ca^{2+}). Enfin, l'observation de l'effet pessimum permet d'identifier des intervalles de composition du squelette granulaire pour lesquels le gonflement est réduit.

I.2. Mécanismes réactionnels et modèles d'expansion

Deux modèles existent dans la littérature pour classer les différents mécanismes réactionnels qui décrivent la destruction du réseau siliceux et l'évolution des produits de réaction dans le matériau. Dans le premier modèle la R.A.S. est décrite comme un processus topo-chimique et dans un second modèle comme un processus de dissolution précipitation.

I.2.1. Le processus topo-chimique

La réaction est dite topo-chimique car elle consiste en la découpe du réseau siliceux par les ions hydroxydes sans passer nécessairement par la mise en solution de la silice.

I.2.1.1. Mécanisme de Dent-Glasser et Kataoka

Initialement le réseau siliceux se compose de liaisons silanols (élément $\equiv\text{Si} - \text{OH}$) et de ponts siloxanes ($\equiv\text{Si} - \text{O} - \text{Si} \equiv$). Son attaque par les ions OH^- se décompose en deux phases [Dent-Glasser et Kataoka, 1981] :

- L'ionisation des groupements silanols :



- La rupture des ponts siloxanes :



Les charges négatives, engendrées par l'ionisation des groupements silanols et la rupture des ponts siloxanes, sont neutralisées par des alcalins (Na^+ ou K^+) :



Ces réactions conduisent à la découpe du réseau siliceux, à la formation d'un gel silico-alcalin et au passage en solution de la silice réactive sous la forme de $\text{H}_2\text{SiO}_4^{2-}$ ou H_3SiO_4^- selon la valeur du pH.

Toutefois le modèle de Dent-Glasser et Kataoka ne fait pas intervenir la chaux qui semble jouer un rôle important dans la réaction.

I.2.1.2. Mécanisme de Poole

Le mécanisme proposé par Poole s'inspire de celui de Dent-Glasser et Kataoka mais cette fois le double rôle des ions calcium est pris en compte [Poole, 1992] :

- un rôle régénérateur en substituant le sodium par le calcium dans les produits formés :



- un rôle de réservoir d'ions hydroxydes pouvant remplacer ceux consommés par la réaction :



La chaux entretient donc la réaction en régénérant les ions sodium et en comblant le déficit en ions hydroxydes.

I.2.1.3. Mécanisme de Wang et Gillott

D'après Wang et Gillott le mécanisme réactionnel se déroule en quatre étapes [Wang et Gillott, 1991]:

- Etape 1 :

L'échange cationique a lieu en surface du granulat entre les protons des groupes silanols et les cations (K^+ , Na^+ , Ca^{2+});

- Etape 2

Les liaisons siloxanes sont rompues par l'attaque des ions hydroxyles. Dans le même temps, la chaux dissoute libère des ions hydroxyles en quantité suffisante pour permettre la poursuite de la découpe ;

- Etape 3

L'échange cationique entre les protons des silanols et les alcalins forme des complexes alcali-silice expansifs susceptibles d'absorber l'eau. Deux raisons peuvent être invoquées pour expliquer une meilleure diffusion des ions alcalins par rapport aux ions calcium. La solubilité des hydroxydes alcalins est bien plus importante que celle de la chaux ce qui les rend plus disponibles. Le rayon hydraulique affectant la diffusion des cations vers les sites réactionnels est plus petit pour les alcalins que pour le calcium (tableau I.4) ;

- Etape 4

L'échange cationique entre les alcalins et les ions calcium se déroule une fois l'expansion réalisée. En effet, l'espace créé après gonflement accroît la possibilité pour les ions calcium de diffuser vers les sites des complexes alcali-silice. Les alcalins sont ainsi régénérés dans le milieu et la réaction peut se poursuivre.

I.2.2. Le processus de dissolution-précipitation

Dans la littérature, le principal modèle est celui de Dron qui débute par la mise en solution de la silice issue de la rupture des liaisons siloxanes par les ions hydroxyles [Dron, 1990]. Les ions siliceux et les ions calcium vont précipiter dans le milieu riche en base alcaline. Dron s'appuyant sur une approche thermodynamique, a établi le diagramme des potentiels chimiques du système $CaO-KOH-SiO_2-H_2O$ (figure I.10). En fonction de la concentration en ions siliceux, calcium et potassium, les produits formés sont du type C-S-H et/ou C-K-S-H, [Dron, 1990 ; Dron et Brivot, 1993; 1998].

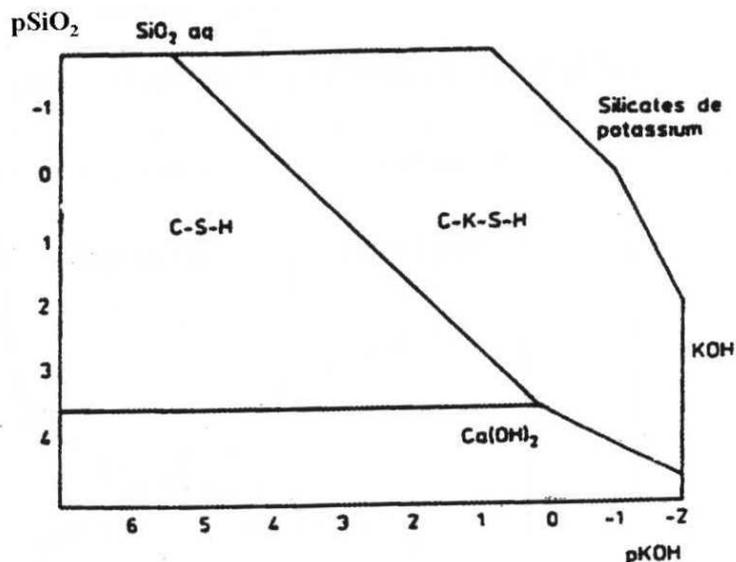


Figure I.10 : Potentiels chimiques du système CaO-KOH-SiO₂-H₂O [Dron, 1990]

I.2.3. Hypothèses sur l'origine du gonflement

S'il existe un consensus sur les mécanismes réactionnels locaux, il n'en existe pas en revanche en ce qui concerne l'origine du gonflement engendré par la réaction. Nous faisons ici un rappel de quelques modèles d'expansion rencontrés dans la littérature.

I.2.3.1. Gonflement engendré par la double couche électrique

L'attaque du réseau siliceux engendre la création de charges négatives qui sont compensées par les cations disponibles localement (alcalins et ions calcium). Selon Prezzi ce phénomène conduit à la formation d'une double couche ionique située à la surface des grains (« double layer »). Le gonflement serait alors engendré par les forces de répulsion électrique entre les couches. Les efforts dépendent des ions, du pH et des forces ioniques [Prezzi et al., 1997 ; Chatterji et al.,-2000].

I.2.3.2. Gonflement résultant de la pression osmotique

La théorie de la pression osmotique ou pression d'imbibition est initialement proposée par Dent-Glasser, puis par d'autres auteurs dont Diamond [Dent-Glasser, 1979, 1980, 1981 ; Diamond, 1989 ; Poole, 1992]. Cette théorie est liée au mécanisme topo-chimique (§ I.2.1). L'attaque des groupements silanols et des ponts siloxanes par les ions hydroxyles produit une altération du granulat et la formation de gels accompagnées par l'apparition de charges négatives. Afin de respecter l'électroneutralité, des ions alcalins solvatés diffusent dans les gels. L'eau contenue dans les gels ayant un potentiel chimique plus faible que l'eau de la solution environnante, une pression d'imbibition produit une migration de l'eau vers les gels. Cette absorption d'eau par les gels serait à

l'origine du gonflement dans le cas où les contraintes générées seraient localisées dans un milieu confiné comme le granulats et la pâte de ciment.

I.2.3.3. Gonflement par pression de cristallisation

Dron s'est basé sur une approche thermodynamique. Selon lui, la pression de cristallisation générée par la formation des produits de la réaction (C-S-H /C-K-S-H) issus du processus de dissolution-précipitation est à l'origine du gonflement. La pression induite par la précipitation des C-S-H /C-K-S-H est donnée par la formule de Riecke :

$$P = \frac{-\Delta G}{V_{mol}} \quad [I-10]$$

où ΔG est la variation d'enthalpie libre de la réaction de précipitation et V_{mol} le volume molaire du précipité [Dron et al., 1990 ; 1993 ; 1998].

I.2.3.4. Gonflement granulaire

Le modèle de gonflement granulaire fait l'objet de trois approches à savoir :

- un mécanisme basé sur le bilan matière au sein du granulats [Chatterji et al., 1984,1986, 1987, 1988];
- un processus de gonflement structural [Garcia-Diaz et al., 2006];
- la formation de gels hydratés expansifs conditionnée par l'existence d'une barrière semi-perméable [Ichikawa et Miura, 2007 ; Ichikawa, 2009].

a) Gonflement et bilan matière au sein du granulats

Ce mécanisme d'expansion est initialement l'œuvre de Chatterji [Chatterji et al., 1984,1986, 1987, 1988]. Il est fondé sur la coexistence de deux flux de matière opposés :

- un flux « entrant » dans le grain réactif constitué d'ions alcalins, d'ions hydroxyles et de molécules d'eau. Ces ions neutralisent les silanols internes des granulats et contribuent à la formation des ions siliceux par découpe des liaisons siloxanes ;
- un flux « sortant » du grain réactif constitué d'ions siliceux provenant de la dissolution interne de la silice des granulats.

Si le flux « entrant » d'ions est supérieur au flux « sortant », il y a accumulation d'espèces au sein du granulats réactif conduisant à son expansion [Chatterji et Thaulow, 2000]. Les ions siliceux précipitent pour former en périphérie du grain une barrière de diffusion constituée de C-S-

H et/ou C-N-S-H et/ou C-K-S-H. Lorsque l'épaisseur de la barrière de diffusion sera suffisante, la diffusion des ions siliceux vers l'extérieur sera ralentie.

b) Gonflement structural

Ce modèle est décrit par Garcia-Diaz [Garcia-Diaz et al., 2006]. D'après l'auteur le processus réactionnel est constitué des étapes suivantes:

- Etape 1 : neutralisation des silanols par les alcalins :



- Etape 2 : rupture des ponts siloxanes par les ions hydroxyles



- Etape 3 : dissolution de la silice due à la poursuite de l'attaque des Q₃ par les ions hydroxyles et formation des ions siliceux dans la solution des pores du béton :



Il a été montré que l'étape 2 du processus forme des produits silico-alcalins constitué d'abondants tétraèdres Q₃ à l'origine de l'augmentation du volume granulaire dans un milieu modèle et au sein d'une matrice de type mortier [Garcia-Diaz et al., 2006].

c) Formation de gels hydratés expansifs conditionnée par l'existence d'une barrière semi-perméable

Le mécanisme de gonflement décrit par Ichikawa est illustré par la figure I.11 [Ichikawa, 2009]. D'après l'auteur la réaction [I-13] conduit à la précipitation de deux types de phases C-S-H et/ou C-K-S-H à la surface du grain de silice:

- des silicates alcalins hydratés « matures » directement en contact avec la pâte de ciment ;
- des silicates alcalins hydratés « immatures » entre les C-K-S-H « matures » et le grain de silice formant ainsi une barrière fine et rigide.

Le gonflement va dépendre de la formation d'une barrière semi-perméable constituée de silicates alcalins hydratés « immatures ». Celle-ci tolérerait la diffusion des alcalins et des ions hydroxyles dans le grain réactif afin de poursuivre l'étape 2 du mécanisme réactionnel illustrée par l'équation [I-12], mais limiterait leur extrusion du grain attaqué. Par la suite, l'accumulation de gels hydratés expansifs issus de la réaction 2 permettrait de générer une augmentation de la pression dans le granulat. La pression générée serait à l'origine du gonflement et de la fissuration [Ichikawa et Miura, 2007 ; Ichikawa, 2009].

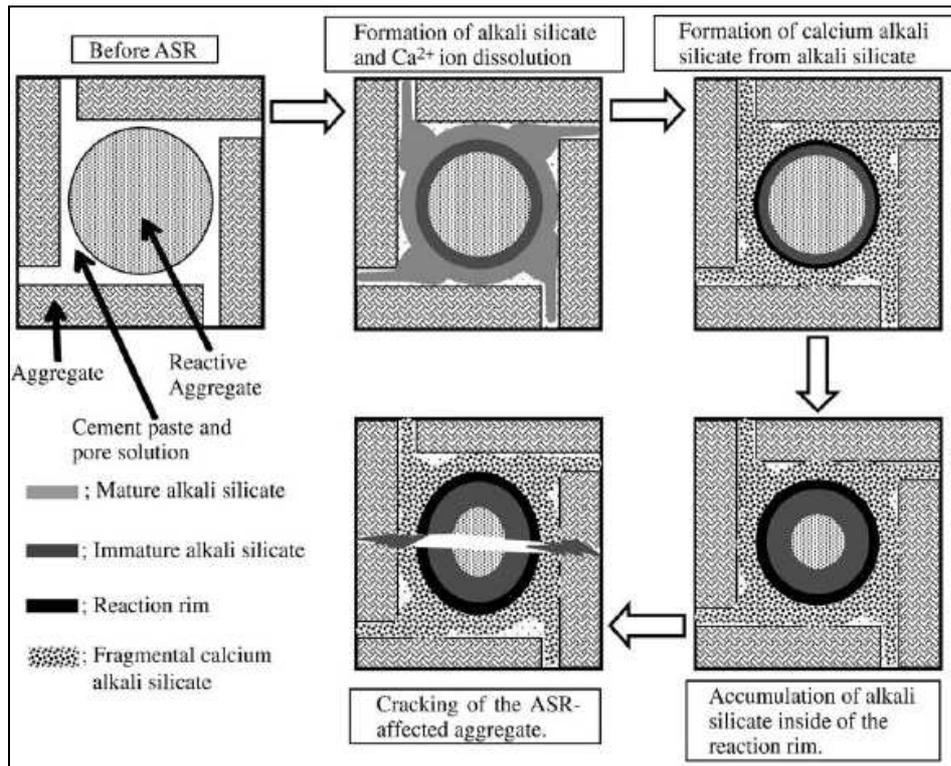


Figure 1.11 : Modèle de gonflement dû à la R.A.S. [Ichikawa et Miura, 2007]

I.3. Synthèse sur le mécanisme de la réaction alcali-silice

Comme nous venons de le voir la réaction alcali-silice est un processus complexe. Les mécanismes de gonflement et de fissuration qu'elle entraîne font encore l'objet de controverse alors que le mécanisme réactionnel est bien adopté par l'ensemble des chercheurs. Nous pouvons le résumer de la façon suivante :

- Etape 1 : Formation des tétraèdres Q_3 par l'attaque des ions hydroxyles sur les tétraèdres Q_4 :



La rupture d'une liaison siloxane induit la formation de deux tétraèdres Q_3 . En fonction du pH, les sites Q_3 sont soit sous forme ionisée soit sous forme protonée:

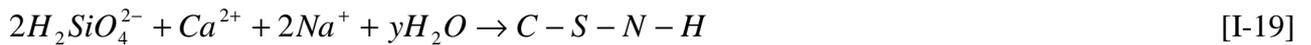


- Etape 2 : Dissolution des tétraèdres Q_3 sous la forme de tétraèdres Q_0 suite à la poursuite de la découpe des liaisons siloxanes par les ions hydroxyles:





- Etape 3 : La silice dissoute peut diffuser dans la solution interstitielle et former avec les alcalins et la chaux des silicates de calcium hydratés et/ou des silicates calco-sodiques hydratés :



I.4. Mesures préventives pour se prémunir de la réaction alcali-silice

La première étape pour se prémunir des effets néfastes de la R.A.S consiste à savoir si un granulats est, ou non, potentiellement réactif. Pour cela, il faut pratiquer un certain nombre d'essais [LCPC, 1994 ; Carles-Guibergues et Hornain, 2008] tels que :

- Les méthodes pétrographiques couplant diagnostique macroscopique, examen de lames minces et analyse chimique dans le but final d'estimer qualitativement voire quantitativement les phases minérales réactives à la solution alcaline;
- L'essai de cinétique chimique, dans lequel est mesurée l'évolution des concentrations en SiO_2 et Na_2O d'une solution alcaline renfermant le granulats à tester.

Actuellement les démarches préventives prises pour lutter contre la R.A.S. fixent des critères de performance à atteindre. Ces critères constituent des indicateurs de durabilité du matériau. Les recommandations du LCPC [LCPC, 1994] ou les spécifications de la Rilem rentrent dans ce cadre.

L'objectif de ces recommandations est de définir, en fonction de l'environnement et du type d'ouvrage, un niveau de prévention (A, B ou C) à atteindre pour lequel il faudra s'orienter vers le ou les critères d'acceptation appropriés. Les principaux critères qui peuvent être contrôlés lors de l'utilisation des granulats réactifs sont :

- le critère analytique ou bilan en alcalin ;
- le critère de performance relié aux essais de gonflement ;
- les additions minérales inhibitrices en proportion suffisante.

I.4.1. Le critère analytique

La détermination de ce critère demande de calculer, à partir de la composition chimique et du dosage de chacun des constituants du béton, le taux d'alcalins actifs dans le béton. Ce taux doit être inférieur à une valeur limite. D'après les recommandations du LCPC le seuil ne doit pas

dépasser 3,3% d'alcalins équivalents dans la formulation. Cependant, Il y a lieu de relativiser la valeur obtenue car la migration et la concentration locale des alcalins peut accélérer la réaction et entraîner des effets délétères localisés même si le seuil de départ est faible [Hornain, 1993 ; Berra et al., 1999].

I.4.2. Le critère de performance

Il consiste à tester la formulation correspondant à celle mise en œuvre sur chantier par des essais accélérés en laboratoire. Ces essais permettent de vérifier la stabilité dimensionnelle des éprouvettes de bétons et de valider ainsi la formulation choisie lorsque son expansion ne dépasse pas le seuil admis. Cependant, ces essais sont souvent longs : au moins 3 mois pour l'essai accéléré à 60° C et 9 mois en moyenne pour l'essai à 38° C.

I.4.2. Les additions minérales inhibitrices

Le remplacement d'une partie d'un ciment par des substances minérales aux propriétés pouzzolaniques et inhibitrices vis-à-vis de la R.A.S. peut permettre la réduction de l'expansion. Ce sont essentiellement les cendres volantes, les laitiers de Haut fourneau, les fumées de silice et récemment les poudres de granulats réactifs [Moisson, 2005]. Ces substances minérales peuvent être introduites soit par le biais d'un ciment composé, soit ajoutées lors de la fabrication du béton. Cependant, l'efficacité et le mode d'emploi de ces additions sont encore controversés [Couty, 1999]. En effet, l'utilisation de fumée de silice mal dispersée [Shayan, 1994 ; Gudmundsson et Olafsson, 2004] ou l'emploi de certaines cendres volantes [Thalmann et al., 2004], s'est avéré inefficace.

D'un point de vue mécanistique, les additions minérales forment des C-S-H « pouzzolaniques » de faible rapport C/S qui neutralisent par le biais des silanols des quantités accrues d'alcalins de la solution interstitielle, abaissant donc son alcalinité et réduisant ainsi son agressivité vis-à-vis des granulats [Carles-Guibergues et Hornain, 2008].

I.5. La réaction alcali-silice au Département Génie Civil et Environnemental de l'Ecole des Mines de Douai

La réaction alcali-silice fait partie des thématiques majeures du Département Génie Civil et Environnemental de l'Ecole des Mines de Douai. Ces recherches ont été menées en partenariat avec plusieurs industriels depuis une quinzaine d'année. Les études se sont articulées autour d'une méthodologie capable de suivre l'évolution de la R.A.S. [Bulteel, 2000]. Cette méthodologie a été appliquée et validée sur un granulats silex [Riche, 2003] puis récemment sur des calcaires siliceux [Monnin, 2005]. Les différentes études ont montré qu'il était possible de suivre l'avancement

chimique de la réaction alcali-silice par la mesure de paramètres physico-chimiques en milieu réactionnel modèle et en milieu matriciel (mortier et béton) dans le cas d'un granulats siliceux et d'un calcaire siliceux. Un modèle de gonflement a été établi pour expliquer les expansions observées.

I.5.1. Suivi de la R.A.S. dans le cas d'un granulats de type siliceux

I.5.1.1. Le milieu réactionnel modèle

Le suivi de la R.A.S. s'effectue grâce au milieu réactionnel modèle développé au cours des thèses de David Bulteel et de Jérémie Riche [Bulteel, 2000; Riche, 2003]. Le milieu réactionnel reprend les principaux réactifs intervenant dans la réaction alcali-silice à savoir : le granulats siliceux, la chaux et les ions hydroxydes alcalins (KOH ou NaOH). La mise en présence de ces éléments dans un autoclave permet de suivre la réaction au cours du temps dans des conditions de température et de pression fixées.

I.5.1.2. Les principaux résultats du milieu réactionnel modèle dans le cas du siliceux

L'étude du siliceux par le milieu réactionnel modèle a permis de montrer que sur la base du mécanisme présenté au paragraphe I.3 l'étape de formation des tétraèdres Q₃ l'emporte sur le processus de consommation de ces derniers. Ceci entraîne l'accumulation de produits amorphes à l'intérieur du granulats. Ces phases amorphes apparaissent moins denses et occupent un volume molaire plus important que la silice initiale. La mesure des variables d'avancement réactionnel telles que la variation de la quantité des tétraèdres Q₃ et celles des volumes absolu et poreux a permis de caractériser ces produits. La mise en relation de ces variables avec le gonflement a permis de proposer un mécanisme de gonflement structural.

I.5.1.3. Modèle d'endommagement

Sur la base de l'évolution des variables d'avancement chimique et de la variation volumique des éprouvettes de mortier autoclavé à 80° C et dopé en alcalins, un modèle d'endommagement a été proposé pour le granulats siliceux [Garcia-Diaz et al, 2006]. Ce modèle d'expansion a permis d'établir une relation directe entre le gonflement des granulats siliceux constituant le squelette granulaire et la variation volumique des éprouvettes [Riche, 2003 ; Garcia-Diaz et al., 2006]. Cette relation a été définie à partir de la figure I.12 selon la formule :

$$\left(\frac{DV}{V_0}\right)_{\text{Béton}} = r \times \left(\frac{DV}{V_0}\right)_{\text{Squelette granulaire}} \quad [\text{I-20}]$$

$$\text{où: } V = V_{\text{absolu}} + V_{\text{poreux}}$$

« r » est le facteur d'amplification du gonflement du squelette granulaire par la matrice ciment. Dans ce cas précis, il est de l'ordre de 3.

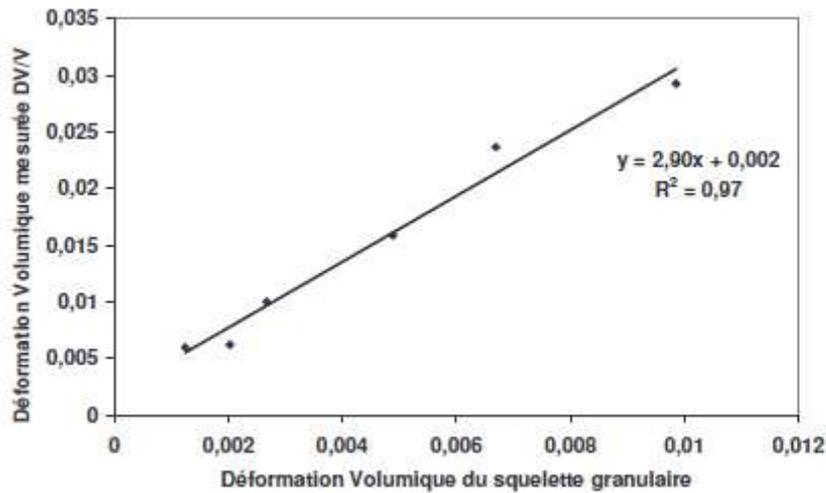


Figure I.12: Relation entre l'expansion volumique du squelette granulaire et la matrice cimentaire [Riche, 2003]

I.5.2. Suivi de la R.A.S. dans le cas de calcaires siliceux du Tournaisis

I.5.2.1. Un milieu réactionnel modèle adapté aux calcaires siliceux

Comme pour le silex, le réacteur chimique initial est constitué de chaux vive, d'une solution de soude et du calcaire siliceux. Contrairement au cas du silex, la quantité de silice libre n'est pas connue a priori ; ceci a demandé un certain nombre d'aménagements de la méthodologie pour tenir compte de la complexité de ces roches. Pour obtenir 1g d'équivalent silice par exemple, on s'appuie sur le pourcentage massique de silicium traduit en oxyde $\%_{Fluorescenc\ X}^m(SiO_2)$ obtenu par la fluorescence des rayons X pour déterminer la masse de granulat.

La soude est préférée à la potasse de part la présence de potassium dans les argiles et les silicates. La mise en présence de ces éléments dans un autoclave permet de suivre la réaction au cours du temps dans des conditions de température et de pression fixées.

I.5.2.1. Principaux résultats

a) Le gonflement granulaire

L'attaque alcaline en présence de portlandite et de la silice des calcaires siliceux conduit à une découpe du réseau siliceux s'accompagnant d'une accumulation de tétraèdres Q_3 dans le réseau $[Q_4-Q_3]$ initial. Cette accumulation de tétraèdres Q_3 s'accompagne d'une augmentation du volume absolu de $9\text{ cm}^3/\text{mol}$ et du volume poreux de $4,7$ à $8,4\text{ cm}^3/\text{mol}$ de la silice libre réactive. Elle

traduit le mécanisme d'expansion interne de la silice libre réactive du calcaire siliceux [Monnin, 2005].

L'ensemble de ces résultats a montré que le gonflement des composites particulières calcaires siliceux est un gonflement intragranulaire induit par l'expansion des particules de silice libre réactive dispersées dans la matrice carbonatée.

b) Le mécanisme d'expansion du béton

Le gonflement du matériau béton utilisant les calcaires siliceux comme éléments du squelette granulaire peut être décrit à plusieurs échelles :

▪ A l'échelle du réseau siliceux constitutif de la silice libre réactive :

A cette échelle, c'est la formation de tétraèdres Q₃ suite à la coupure des liaisons siloxanes par les ions hydroxyles qui est responsable du gonflement de la silice libre réactive.

$$\left(\frac{DV}{V}\right)_{\text{Silice libre}} = \left(\frac{DV}{V}\right)_{Q_3} \times DFMQ_3 \quad [I-21]$$

avec:

- DFMQ₃ : variation positive de la fraction molaire en Q₃,
- $\left(\frac{DV}{V}\right)_{Q_3}$: dilatation chimique induite par la formation d'une mole de tétraèdres Q₃

▪ A l'échelle du granulat calcaire siliceux :

A l'échelle du granulat, c'est l'amplification du gonflement par la matrice calcaire qui est responsable du gonflement du sable ou gravillon calcaire siliceux.

$$\left(\frac{DV}{V}\right)_{\text{sable ou gravillon}} = (a_{\text{matrice calcaire}}^{\text{silice libre}}) \times (\%V_{\text{sable ou gravillon}}^{\text{silice libre}}) \times \left(\frac{DV}{V}\right)_{\text{silice libre}} \quad [I-22]$$

- $a_{\text{matrice calcaire}}^{\text{silice libre}}$: amplification par la matrice calcaire de l'expansion de la silice libre réactive,
- $\%V_{\text{sable ou gravillon}}^{\text{silice libre}}$: pourcentage volumique de silice libre réactive dans le granulat (sable ou gravillons).

▪ A l'échelle du béton :

A l'échelle du béton dont le sable ou le gravillon est réactif, le gonflement du matériau dépend du gonflement du sable ou du gravillon et de son amplification par la pâte de ciment durcie :

$$\left(\frac{DL}{L}\right)_{\text{béton}} = (a_{\text{matrice calcaire}}^{\text{pâte de ciment}}) \times (\%V_{\text{sable ou gravillon}}^{\text{béton}}) \times \left(\frac{DV}{V}\right)_{\text{sable ou gravillon}} \quad [\text{I-23}]$$

avec:

- $a_{\text{matrice calcaire}}^{\text{pâte de ciment}}$: amplification par la pâte de ciment durcie de l'expansion du sable ou du gravillon
- $\%V_{\text{sable ou gravillon}}^{\text{béton}}$: pourcentage volumique du sable ou du gravillon dans le béton.

Ainsi, vis-à-vis de la réaction alcali-silice, le gonflement d'un béton, dont le squelette granulaire contient des calcaires siliceux réactifs peut se décomposer à différentes échelles (figure I.13):

- la transition $Q_4 \rightarrow Q_3$ dans le réseau siliceux de ces calcaires est responsable d'un processus d'expansion de cette silice libre réactive ;
- le gonflement de la silice libre réactive induit un gonflement de la matrice carbonatée du calcaire siliceux se traduisant par un processus de micro et macro-fissuration ;
- le gonflement du composite particulaire calcaire siliceux induit un gonflement de la matrice poreuse cimentaire pouvant également se traduire par un niveau de fissuration dans le composite particulaire béton.

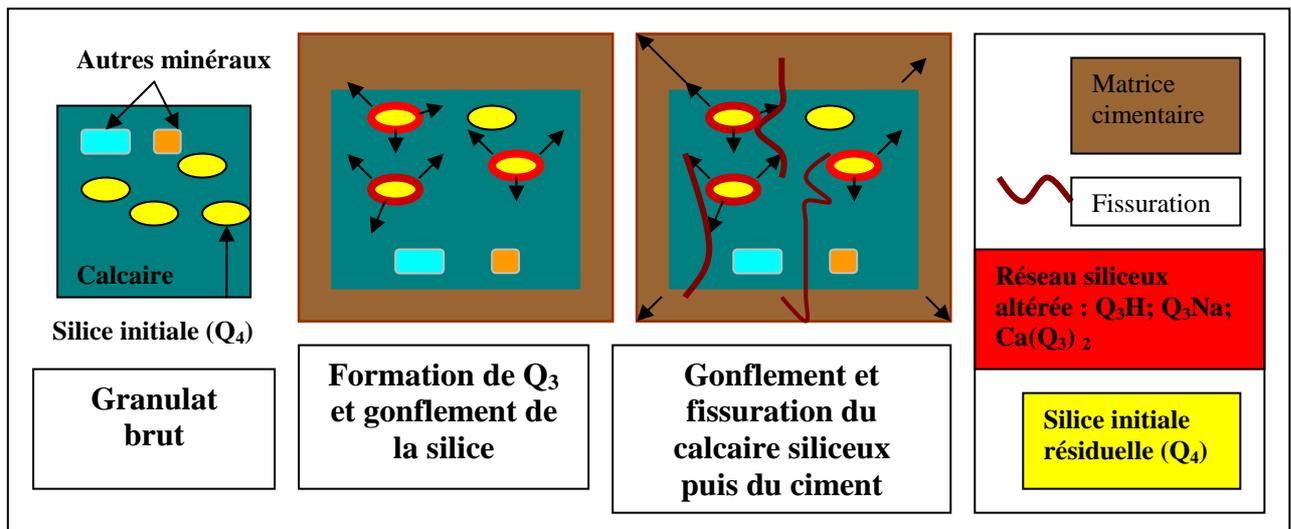


Figure I.13 : Modèle de gonflement granulaire d'un calcaire siliceux

c) Comportement pessimal des calcaires siliceux

Les résultats des essais ont montré, d'après Monnin, que l'ajout progressif de silice libre réactive par les gravillons induit une diminution importante de l'expansion des éprouvettes. A un taux d'alcalin constant, si la teneur en gravillons réactifs augmente par substitution d'un gravillon non réactif dans un béton dont le sable est un calcaire siliceux réactif, le gonflement du béton diminue. Ce type de comportement constitue bien un effet de pessimum puisque l'ajout de silice libre réactive diminue l'expansion (figure I.14).

d) Un modèle de neutralisation des alcalins

Monnin a proposé un modèle chimique pour expliquer la réduction de l'expansion (Figure I.15):

- 1 - les tétraèdres Q_3 initiaux apportés par les gravillons neutralisent une partie des alcalins selon un processus de surface non expansif;
- 2 - les alcalins neutralisés par les gravillons ne sont plus disponibles pour faire gonfler la silice du sable ;
- 3 - l'expansion due à la fraction sableuse diminue par manque d'alcalin.

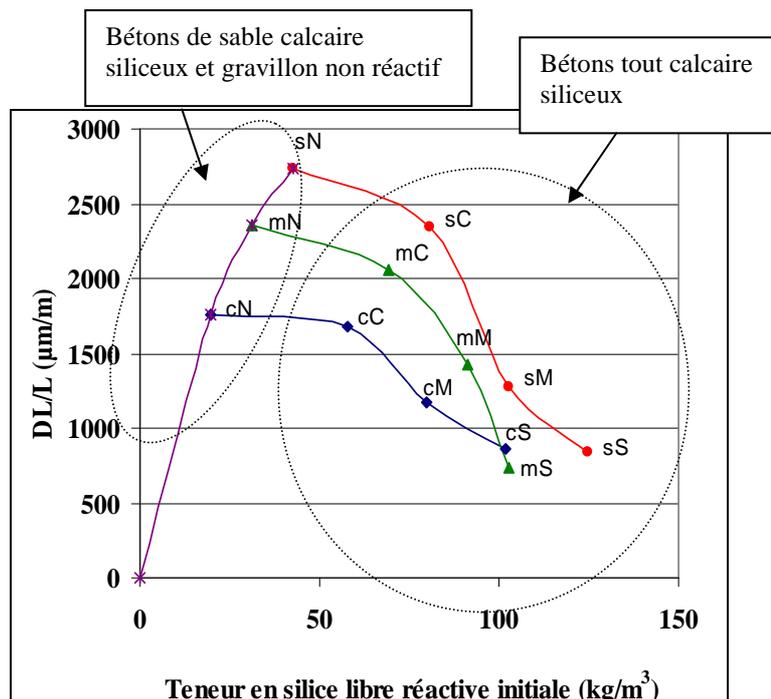


Figure I.14 : réduction de l'expansion à 35 semaines (essai 38°C) par ajout de silice libre réactive au travers des gravillons [Monnin, 2005]

s et S : sable et gravillons du calcaire siliceux « riche » en silice réactive (6%). c et C : sable et gravillons du calcaire siliceux pauvre en silice libre réactive (3%). m et M : sable et gravillon du mélange de 50% de s (ou S) et 50% de c (ou C) dans le squelette granulaire du béton.

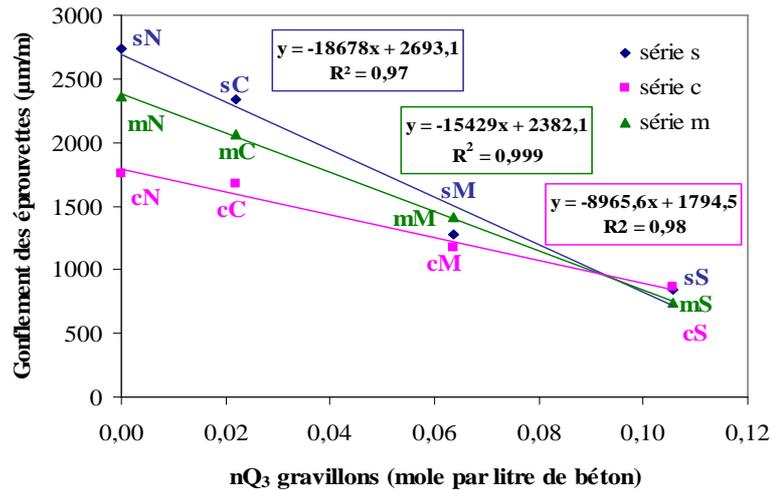


Figure I.15 : Réduction de l'expansion à 38°C des formulations de béton en fonction de l'apport en silanols initiaux (notés Q₃) apportés par les gravillons [Monnin, 2005]

I.6. Conclusion

Au travers de cette bibliographie, nous avons présenté le rôle des trois principaux agents impliqués dans le mécanisme de la réaction alcali-silice, à savoir le réseau cristallin de la silice, les hydroxydes alcalins et la pâte de ciment hydratée qui fournit le calcium. Il apparaît que la complexité du processus expansif a contribué à la définition de plusieurs modèles de gonflement. A cet effet, les résultats obtenus au département Génie Civil et Environnemental ont permis de suivre l'évolution de la réaction alcali-silice et la description de l'expansion qu'elle génère grâce à trois types de variables d'avancement physico-chimiques, à savoir le taux de silanols (ou fraction molaire de Q₃), ainsi que l'évolution des variations des volumes poreux et absolu massique. Ceci a permis d'élaborer un modèle d'expansion basé sur le gonflement granulaire. De plus, un effet pessimum pour des granulats calcaires siliceux a été mis en évidence en ajoutant par l'intermédiaire des gravillons de la silice libre réactive à des bétons à base de sable réactifs. Cette expérience permet d'envisager des recherches appliquées en ce qui concerne l'emploi des granulats classés potentiellement réactifs (PR). En effet, l'exploitation d'un comportement pessimal à la suite d'une caractérisation affinée des granulats calcaires siliceux classés « PR » semble une piste intéressante pour parvenir à formuler des bétons faiblement expansifs à base de ceux-ci. Pour ce faire, la définition d'une méthodologie adéquate a été mise en place.

CHAPITRE II : METHODOLOGIE

Le but de ce chapitre est de présenter la démarche expérimentale adoptée dans ce travail. Celle-ci consiste à suivre l'évolution de la silice depuis le granulats brut jusque dans le béton et la consommation des alcalins en relation avec le comportement expansif des différents bétons. Cette méthodologie sera ensuite appliquée sur trois types de granulats à savoir un silex et deux calcaires siliceux afin d'en identifier un possible effet pessimum.

II.1. Classification de la réactivité des granulats vis-à-vis de la R.A.S. selon l'essai « microbar »

Une première étape de caractérisation des granulats vis-à-vis de la réaction alcali-silice sera réalisée grâce à l'essai « microbar » selon la norme AFNOR XP 18-594. Ce test est réalisé au Laboratoire des Matériaux du Groupe Holcim Suisse à Eclépens. Il s'agit de mesurer les gonflements longitudinaux d'éprouvettes 1x1x4 cm de mortier soumises à des cures successives dans la vapeur d'eau, puis à l'autoclave à 150 °C dans une solution de potasse durant 24 heures. Les granulats employés sont broyés à une coupe granulométrique de 0,16/0,63 mm. Cette étude de gonflement permet de qualifier les granulats de NR (non réactifs), PR (potentiellement réactif) ou de PRP (potentiellement réactifs à effet de pessimum). L'essai « microbar » est réalisé pour des formulations à différents rapports ciment sur granulats (C/G) compris entre 2, 5 et 10.

Le diagnostic de qualification est «Potentiellement Réactif» (PR) lorsqu'au moins une valeur moyenne de l'expansion linéaire est supérieure au seuil de 0,11 %. L'échantillon est qualifié de Potentiellement Réactif à effet de Pessimum (PRP) lorsque la valeur moyenne correspondant au rapport C/G égal à 5 est supérieure de plus de 10 % à celle correspondant au rapport C/G égal à 2. En d'autre terme, ce comportement traduit une réduction de gonflement avec l'accroissement de la quantité de phases réactives au sein de l'éprouvette de mortier. Lorsque l'allongement est inférieur à 0,11 %, l'échantillon est qualifié de Non-Réactif (NR).

II.2. Détermination de la silice libre et de la silice libre réactive

II.2.1. Notions de silice libre et silice libre réactive

La synthèse bibliographique a permis de présenter le rôle des trois principaux acteurs qui participent à l'apparition de la R.A.S. à savoir la silice des granulats, les alcalins et la portlandite. Rappelons que l'état de cristallisation de la silice et les défauts structuraux, qu'elle peut contenir sont autant de facteurs qui favorisent la réaction avec les alcalins. Cependant, tout le silicium dosé lors d'une analyse chimique globale du granulats provient des différents silicates présents. La part de

silicium incluse dans les tétraèdres de silice (SiO_2) est à distinguer de celle qui est contenue dans la structure des autres phases silicatées telles que les argiles et les feldspaths. Ainsi, nous qualifierons de silice « libre » le pourcentage massique attribuable à l'ensemble des formes de silice (SiO_2) présentes dans le granulats et susceptibles de réagir avec la solution alcaline.

La silice « libre réactive » est un paramètre qui permet de caractériser chimiquement le taux de dégradation du granulats par la R.A.S. C'est la quantité maximale de silice libre qui peut être réellement consommée par la réaction.

II.2.2. Détermination de la silice libre

II.2.2.1. Identification des phases minérales

Grâce aux analyses chimiques, pétrographiques et minéralogiques nous allons pouvoir connaître l'ensemble des phases minérales de chaque granulats. Pour cela, nous avons d'abord employé la fluorescence des rayons X sur pastille pour déterminer leurs compositions chimiques. Ceci nous permet de connaître le pourcentage massique du silicium global dans chaque granulats.

a) Analyses cristallographiques par diffraction des rayons X

L'analyse des phases cristallines présentes dans les granulats se déroule en deux étapes :

➤ Identification des phases cristallines majeures

Le but de cette étape est d'identifier les phases majeures grâce au diffractomètre de type D8 Advance Brüker avec une anticathode au Cobalt. La longueur d'onde est de 1,78 Å. L'intensité est de 40 mA et la tension de 40 kV.

Les roches étudiées sont en majorité des calcaires siliceux. Elles sont en général plus riches en carbonates par rapport aux autres phases minérales. Les minéraux carbonatés tels que la calcite masquent la présence de ces dernières. Afin de les identifier, une attaque à l'acide chlorhydrique 1M est réalisée sur les granulats calcaires siliceux avec un rapport liquide sur solide de 20 dans un bain de glace pendant 2 heures pour éliminer la matrice carbonatée et concentrer les autres phases minérales. Au cours de cette attaque le mélange est maintenu 2 minutes sous ultrasons toutes les demi-heures.

➤ Cas particuliers des minéraux argileux

La seconde étape des analyses par diffraction des rayons X concerne l'identification des minéraux argileux présents dans les granulats. Cette étude spécifique a été réalisée en partenariat avec l'Unité Mixte de Recherche (UMR) Géosystèmes de l'Université de Lille 1

qui dispose d'un diffractomètre utilisant une anticathode au cuivre avec une longueur d'onde de 1,54 Å. Au cours de cette analyse le granulats broyé subit un traitement à l'acide chlorhydrique pour éliminer la matrice carbonatée et la fraction inférieure à 2 µm est récupérée par sédimentation. Une technique particulière permet alors d'orienter les feuillets argileux sur une lame de verre. Trois lames sont ainsi préparées et vont servir à l'identification des minéraux argileux par diffraction des rayons X aux petits angles : la première ne subit aucun traitement ; la seconde est traitée thermiquement à 490° C ; la troisième est mise en présence de vapeur de glycol.

b) Apport de la microscopie optique et électronique à balayage

Afin d'obtenir des informations sur la nature, la forme, la texture et les compositions chimiques des minéraux constitutifs des granulats, une caractérisation au microscope optique et au microscope électronique à balayage (MEB) a été réalisée. Celle-ci nécessite la confection de lames minces et des surfaces polies après imprégnation dans une résine époxy d'échantillons à étudier.

Une première série d'observations est menée en lumière transmise ou en lumière réfléchi sur un microscope optique Leica DMRXP équipé d'une caméra numérique Sony DC300. Ces observations sont complétées par des analyses au MEB de type « FEG-Hitachi S-4300SE/N ». Des analyses locales semi-quantitatives ont été menées grâce à la spectrométrie de photons X à dispersion d'énergie (EDS) au moyen d'un détecteur de type « Thermo » couplé au microscope à balayage. Ceci a permis également la réalisation de cartes de répartition des éléments chimiques ou image X des zones analysées.

Les observations au MEB et les analyses EDS nécessitent au préalable le dépôt d'un film de carbone à la surface des sections polies et des lames minces afin de les rendre conductrices.

Toutes les analyses au MEB ont été réalisées dans les mêmes conditions : une tension d'accélération des électrons de 20 KV, une distance de travail (WD) de 15 mm entre la sonde et l'échantillon au niveau duquel se maintient un courant de l'ordre de 3 nA et un temps mort (DT) de 20% en moyenne au détecteur EDS.

II.2.2.2. Proportion des phases minérales dans le granulats

La détermination de la silice libre nécessite de connaître les proportions des principales phases cristallines identifiées dans les granulats. Pour atteindre cet objectif, une méthodologie appliquée au granulats calcaire siliceux a été développée au cours des travaux de

Monnin [Monnin, 2005]. Il s'agit de la recombinaison minéralogique qui consiste en l'écriture d'un bilan matière par élément en fonction des différentes phases minérales du granulat.

a) Recombinaison minéralogique sur le résidu insoluble

Dans le cas des roches calcaire siliceux, ce bilan ne peut pas être établi sur des roches brutes car la prédominance de la calcite nuit à la précision des mesures. A cet effet, la matrice carbonatée est éliminée par un traitement à l'acide chlorhydrique (§ II.2.2.1). Un dosage des éléments chimiques par fluorescence des rayons X est ensuite réalisé sur le résidu insoluble. Ce résultat couplé à l'identification des phases minérales permet d'effectuer une première recombinaison minéralogique.

➤ *Notations*

Différentes notations vont être employées dans le calcul des pourcentages en phases minérales :

- n_X : le nombre de moles d'un élément X (par exemple Mg, Si...) dosé par fluorescence des rayons X et calculé suivant la formule :

$$n_X = \frac{\%_x^m}{M[X]} \quad \text{[II-1]}$$

où $\%_x^m$ est le pourcentage massique et $M[X]$ est la masse molaire d'un élément chimique donné.

- $n_{\text{minérale}}$: le nombre de mole de chaque minéral contenu dans le résidu insoluble

➤ *Ecriture du bilan minéralogique du résidu insoluble*

En fonction des phases minérales identifiées (en dehors des minéraux carbonatés) et du dosage en fluorescence des rayons X pour chaque granulat nous pouvons écrire un bilan matière de type :

$$\left. \begin{array}{l} L1 : n_{X1} = a_{(1,1)} \times n_{\text{minéral-1}} + a_{(1,2)} \times n_{\text{minéral-2}} + \dots + a_{(1,j)} \times n_{\text{minéral-j}} \\ L2 : n_{X2} = a_{(2,1)} \times n_{\text{minéral-1}} + a_{(2,2)} \times n_{\text{minéral-2}} + \dots + a_{(2,j)} \times n_{\text{minéral-j}} \\ \cdot \\ \cdot \\ \cdot \\ Li : n_{Xi} = a_{(i,1)} \times n_{\text{minéral-1}} + a_{(i,2)} \times n_{\text{minéral-2}} + \dots + a_{(i,j)} \times n_{\text{minéral-j}} \end{array} \right\} \quad \text{[II-2]}$$

Le nombre (i) de ligne du système d'équation est donné par la liste des éléments dosés par fluorescence des rayons X et celui des colonnes (j) est déterminé par le nombre des phases minérales identifiées et décrites dans chaque granulats.

Les coefficients $a_{(i,j)}$ correspondent à la stoechiométrie des éléments chimiques présents dans chaque phase minérale. Pour l'orthose de formule $KAlSi_3O_8$, par exemple, les différents éléments chimiques dosés sont : X1=K ; X2=Al ; X3=Si. Leurs coefficients stoechiométriques correspondant sont : $a_{(1,1)} = 1$, $a_{(2,1)} = 1$ et $a_{(3,1)} = 3$.

La résolution de ce type de système nous conduit à l'obtention du nombre de mole de chaque minéral dans le résidu insoluble.

b) Ecriture du bilan minéralogique global

La recombinaison minéralogique effectuée sur le résidu insoluble a permis de calculer la proportion des phases non carbonatées. Pour que ce bilan minéralogique soit complet, il est nécessaire de recalculer la proportion de chaque phase dans le granulats brut en tenant également compte des proportions en calcite et en dolomite.

➤ Proportion de calcite et de dolomite

La détermination de la part de calcite et dolomite est effectuée en couplant la perte de masse de l'échantillon obtenue après l'attaque acide $\%^m_{perte}$ aux mesures réalisées par fluorescence des rayons X notamment celles du calcium et du magnésium. Dans les roches calcaires siliceux, le calcium se repartit majoritairement dans la calcite et la dolomite. D'où la relation II-3 :

$$nCa = n_{calcite} + n_{dolomite} \quad [II-3]$$

En termes d'équivalent massique la relation II-3 peut s'écrire sous la forme :

$$\%^m_{Ca} = \frac{M[Ca]}{M[calcite]} \%^m_{calcite} + \frac{M[Ca]}{M[dolomite]} \%^m_{dolomite} \quad [II-4]$$

Le magnésium est quant à lui présent dans la dolomite mais aussi dans les phases argileuses :

$$nMg = nMg_{dolomite} + nMg_{phases\ argileuses} \quad [II-5]$$

La quantité de magnésium attribuable aux phases argileuses se déduit simplement à partir de la quantité de magnésium dosée après attaque acide $\%^m_{Mg}(HCl)$ et la perte de masse

liée à la destruction des carbonates selon la relation suivante donnée en termes d'équivalent massique:

$$nMg(\text{phases argileuses}) = \frac{\%_{Mg}^m(HCl)}{M[Mg]} \times \frac{(100 - \%_{perte}^m)}{100} \quad [II-6]$$

A partir de la quantité de Mg globale $\%_{Mg}^m$ on estime la proportion de dolomite en termes d'équivalent massique grâce à la relation suivante :

$$\%_{dolomite}^m = \frac{M[dolomite]}{M[Mg]} \times \%_{Mg}^m - \frac{M[dolomite]}{M[Mg]} \times \%_{Mg}^m(HCl) \times \frac{(100 - \%_{perte}^m)}{100} \quad [II-7]$$

➤ **Proportion massique des phases minérales et de la silice « libre » dans le granulat brut**

L'attaque à l'acide chlorhydrique permet l'élimination des minéraux carbonatés (calcite et dolomite). En tenant compte de la perte de masse $\%_{perte}^m$ occasionnée par ce traitement et la proportion de chaque phase minérale dans le résidu insoluble $\%_{minéral}^{m\ insoluble}$, le pourcentage de chaque phase $\%_{minéral}^{m\ brut}$ dans le granulat brut peut être calculé selon l'équation :

$$\%_{minéral}^{m\ brut} = \%_{minéral}^{m\ insoluble} \times \frac{(100 - \%_{perte}^m)}{100} \quad [II-8]$$

La proportion de chaque phase minérale est ainsi estimée dans le granulat grâce à une répartition de chaque élément chimique dans différents réseaux cristallins. Partant de ce fait, la proportion de silice « libre » englobant l'ensemble des formes de silices telles que le quartz, la calcédonite présents dans le granulat peut être déterminée.

II.2.3. Détermination du taux de silice libre réactive

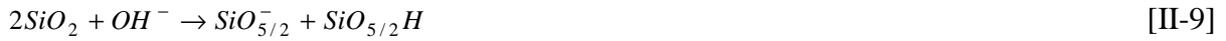
Le taux de silice libre et réactive, qui correspond à la quantité maximale de silice libre qui peut être réellement consommée par la réaction, est déterminé grâce à une méthodologie développée au cours des travaux de Bulteel [Bulteel, 2000] et Monnin [Monnin, 2005]. Celle-ci est basée sur des études en milieu réactionnel modèle dont le but est de suivre en termes d'avancement chimique l'évolution de la réaction alcali-silice pour un granulat donné. Nous reprenons ci-dessous les points essentiels de cette méthodologie.

II.2.3.1. Mécanisme réactionnel pris en compte

Le mécanisme réactionnel pris en compte est constitué de trois étapes :

▪ Etape 1 :

Formation des tétraèdres Q₃ par l'attaque des ions hydroxyles selon la réaction II-9 et neutralisation des sites ionisés par les alcalins selon la réaction II-10 :



La formation des tétraèdres Q₁ et Q₂ est négligée. En effet, grâce aux analyses en RMN du silicium, Bulteel a montré que ce type de tétraèdre n'était pas observé au sein du réseau siliceux [Bulteel, 2000].

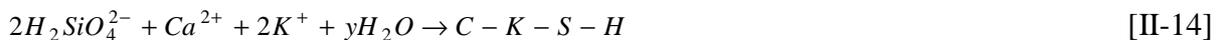
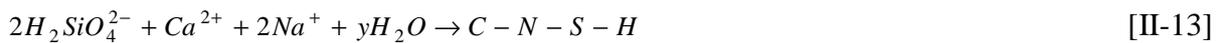
▪ Etape 2 :

Dissolution des tétraèdres Q₃ sous la forme de tétraèdres Q₀ en solution suite à la poursuite de la découpe des liaisons siloxanes. En considérant que seule l'espèce Q₀ est en solution et que la forme prépondérante retenue est H₂SiO₄²⁻ compte tenu de la forte concentration en OH⁻, la réaction de dissolution peut s'écrire sous la forme :



▪ Etape 3 :

Diffusion de la silice dissoute dans la solution interstitielle et formation avec des alcalins de silicates de calcium hydratés et/ou silicates calco-sodiques hydratés et/ou silicates calco-potassiques hydratés :



II.2.3.1. Milieu réactionnel modèle

Le milieu réactionnel a été mis au point pour simuler l'altération par la R.A.S. d'un granulats contenant des phases siliceuses au sein d'un béton. La mise en présence de chaux, de soude et du granulats étudié dans un autoclave constitue la base du milieu réactionnel modèle. La chaux et la soude jouent le rôle de la pâte de ciment hydratée et de la solution interstitielle très basique du béton.

a) Accélération de la réaction

Les fractions granulaires de départ 0/4 mm (pour la fraction sable) et 4/14 mm (pour la fraction gravillon) sont concassées et réduites à la granulométrie de 0,16/0,63 mm. La

température est portée à 80° C afin d'accélérer la cinétique de la réaction. Ces deux traitements permettent d'obtenir des temps d'essais raisonnables et des avancements de réactions importants.

b) Quantité de réactifs dans l'autoclave

L'équivalent de 1g de silice pour chaque granulat est introduit dans l'autoclave. En ce qui concerne le silex, le granulat est constitué entièrement de silice. Dans le cas des calcaires siliceux, la quantité réelle $m_g(0)$ de granulat introduite dans l'autoclave correspondant au 1g d'équivalent en silice, est obtenue en fonction du pourcentage massique de SiO₂ mesuré par la fluorescence des rayons X et déterminé selon l'équation II-15.

$$m_g(0) = \frac{100}{\% m_{SiO_2}} \quad \text{[II-15]}$$

avec $\% m_{SiO_2}$ le pourcentage massique de SiO₂ obtenu grâce à la fluorescence des rayons X.

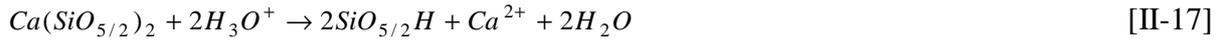
La quantité de chaux vive introduite est de 0,378g pour obtenir un rapport silice sur chaux de 2. Le milieu est alcalinisé par une solution de soude à 0,79M à hauteur de 10 mL afin d'immerger totalement les granulats. La soude est préférée à la potasse de par la présence de potassium dans les argiles et les feldspaths. Le mélange formé est ainsi autoclavé et suivi au cours du temps.

c) Extraction de la silice altérée

L'évolution de la réaction alcali-silice dans le milieu réactionnel modèle conduit à l'obtention d'un mélange de plusieurs phases à chaque échéance. Ce mélange va subir un traitement chimique afin d'en extraire la silice altérée. La première étape de ce traitement est l'attaque à froid du mélange obtenu par de l'acide chlorhydrique (250 mL dans le cas du silex et 300 mL dans le cas des calcaires siliceux). L'attaque acide permet :

- d'éliminer la chaux résiduelle ;
- d'éliminer la base alcaline restante et les tétraèdres Q₀ en solution ;
- de dissoudre les produits externes (C-S-H, C-N-S-H) ;
- de concentrer la silice libre par destruction de la matrice carbonatée (cas des calcaires siliceux);
- de protoner les tétraèdres Q₃Na et Ca(Q₃)₂ en Q₃H :





Finalement, après traitement acide, le résidu siliceux insoluble est constitué par :

- une fraction siliceuse sous forme de tétraèdres Q₄ et Q₃H ;
- des phases minérales non dissoutes telles que les feldspaths ou les minéraux argileux dans le cas des calcaires siliceux.

Le résidu insoluble est lavé et séché par passages successifs d'acétone et d'éther. Un stockage au dessiccateur permet d'éliminer les vapeurs restantes, la masse d'insoluble récupérée est ensuite pesée. Les variables d'avancement sur la silice extraite vont donc pouvoir être mesurées.

II.2.3.3. Variables d'avancement chimique

a) Détermination du nombre de mole de tétraèdres Q₃

Le nombre de moles de tétraèdres Q₃ présent à chaque instant dans le résidu de l'attaque acide est calculé à partir d'un traitement thermique entre 200 et 1100° C par thermogravimétrie. Dans le cas du silex, la valeur du nombre de mole de tétraèdres Q₃ est directe. En revanche, la perte de masse dans le cas des calcaires siliceux n'est pas uniquement liée aux tétraèdres Q₃. En effet, plusieurs phases minérales y contribuent notamment les minéraux argileux, les carbonates résiduels et la pyrite. Le résultat sera donc exprimé sous forme de variation absolue comme détaillée ci-après.

➤ *Cas du granulats silex*

Le nombre de mole de tétraèdres Q₃ est directement calculé à partir de la déshydroxylation des silanols suivant la réaction :



La perte d'eau mesurée au cours de cette réaction est proportionnelle au nombre des tétraèdres Q₃ selon la relation :

$$n_{Q_3} = \frac{2 \times \text{masse d' } H_2O \text{ perdue}}{M[H_2O]} \quad [II-19]$$

➤ *Cas des granulats calcaires siliceux*

▪ Contribution des phases minérales résiduelles

Le résidu insoluble extrait à chaque échéance du suivi de la R.A.S. dans le milieu réactionnel est constitué d'une fraction siliceuse (sous forme de tétraèdres Q₄ et Q₃H) et de

phases minérales non dissoutes telles que les feldspaths, les minéraux argileux et la pyrite. Ces derniers sont considérés comme stables vis-à-vis de la réaction. En effet des mesures en RMN du silicium et de l'aluminium ont montré que la structure des argiles et des feldspaths n'étaient pas modifiée. De même, il a été vérifié que la perte de masse %S₂ (lié au FeS₂) est constante au cours de l'étude [Monnin, 2005].

La dissolution de la calcite par l'attaque acide obéit à la réaction suivante :



L'analyse par fluorescence des rayons X permet de vérifier la présence de calcium et de chlore résiduels. Le traitement chimique ne permet pas toujours d'éliminer toute la calcite et le CaCl₂ formé au cours de la dissolution des carbonates par l'acide chlorhydrique. Les équations II-19 et II-20 permettent de déterminer les proportions de calcite résiduelle (équation II-19) et de CaCl₂ (équation II-20).

$$n_{Calcite\ résiduelle}(t) = n_{Ca}(t) - n_{CaCl_2}(t) \quad [II-21]$$

$$\text{Avec } n_{CaCl_2}(t) = \frac{n_{Cl}(t)}{2} \quad [II-22]$$

A partir des équations II-19 et II-20, il est également possible de déduire la proportion de CO₂ issue de la calcite résiduelle à chaque instant:

$$\% CO_2(t) = \frac{n_{calcite}(t)}{masse\ insoluble(t)} \times M[CO_2] \quad [II-23]$$

▪ La variation absolue en tétraèdres Q₃

La variation absolue du nombre de mole de Q₃ au cours de la réaction est obtenue selon l'équation II-24:

$$dn_{Q_3H}(t) = \frac{2 \times \Delta \% H_2O_{Q_3}(t)}{M[H_2O]} \times masse\ insoluble(t) \quad [II-24]$$

Le calcul de la variation de perte d'eau liée à la déshydroxylation des silanols ($\Delta \% H_2O_{Q_3}(t)$) est détaillé ci-dessous:

Initialement, la perte de masse mesurée par analyse thermogravimétrique entre 200 et 1100° C peut s'exprimer selon l'équation II-25 :

$$\% perte(0) = \% H_2O_{Q_3}^{initiale}(0) + \% H_2O_{argiles} + \% S_2 + \% CO_2(0) \quad [II-25]$$

où les tétraèdres Q_3 initiaux génèrent par condensation une perte de masse initiale notée $\%H_2O_{Q_3}^{initiale}(0)$.

A l'instant t , les tétraèdres Q_3 générés et les tétraèdres Q_3 initiaux participent à la perte de masse suivante :

$$\% \text{ perte}(t) = \% H_2O_{Q_3}^{\text{générés}}(t) + \% H_2O_{Q_3}^{\text{initiale}}(t) + \% H_2O_{\text{argiles}} + \% S_2 + \% CO_2(t) \quad [\text{II-26}]$$

avec $\%CO_2(t)$ la proportion de CO_2 issue de la calcite résiduelle à chaque instant (équation II-23). La variation absolue de perte de masse peut ainsi s'écrire :

$$\Delta\% \text{ perte}(t) = \% H_2O_{Q_3}^{\text{générés}}(t) - \% H_2O_{Q_3}^{\text{initiale}}(0) + \% H_2O_{Q_3}^{\text{initiale}}(t) + \Delta\% CO_2(t) \quad [\text{II-27}]$$

Le nombre de mole de tétraèdres Q_3 initiaux ne peut pas être estimé de façon directe. Nous travaillons alors en termes de variation absolue de perte d'eau attribuable au silanols générés au cours de la réaction en négligeant l'influence des silanols initiaux d'après la relation suivante :

$$\Delta\% H_2O_{Q_3}(t) = \Delta\% H_2O_{Q_3}^{\text{générés}}(t) - \% H_2O_{Q_3}^{\text{initiale}}(0) + \% H_2O_{Q_3}^{\text{initiale}}(t) \quad [\text{II-28}]$$

En réécrivant la relation qui a permis de définir la variation absolue de perte de masse II-27 et en tenant compte de l'équation II-28 on obtient :

$$\Delta\% \text{ perte}(t) = \Delta\% H_2O_{Q_3}(t) + \Delta\% CO_2(t) \quad [\text{II-29}]$$

Finalement, à partir de cette équation II-29 il est déduit la variation absolue de perte d'eau des silanols d'après la relation suivante:

$$\Delta\% H_2O_{Q_3}^{\text{générés}}(t) = \Delta\% \text{ perte}(t) - \Delta\% CO_2(t) \quad [\text{II-30}]$$

b) Détermination du nombre de mole de tétraèdres Q_4

➤ Cas du silex

Connaissant le nombre de moles des tétraèdres Q_3 dans le résidu insoluble récupéré à chaque échéance du milieu réactionnel modèle, nous pouvons en déduire le nombre de moles des tétraèdres Q_4 sur la base de l'équation II-31 :

$$n_{Q_4}(t) = \frac{\text{Masse insoluble}(t) - (n_{Q_3}(t) \times M[SiO_{5/2}H])}{M[SiO_2]} \quad [\text{II-31}]$$

➤ *Cas des calcaires siliceux*

A chaque échéance, nous établissons un bilan minéralogique pour quantifier la variation absolue du nombre de moles de Q_4 . La recombinaison minéralogique est similaire à celle présentée au chapitre II.2.3.2 mais elle intègre cette fois-ci les tétraèdres Q_3 dans la ligne réservée à la répartition du silicium dosé par fluorescence des rayons X. En effet, les principales phases constitutives de l'insoluble au cours de la réaction sont :

- la silice SiO_2 sous la forme de tétraèdres Q_4
- la silice $SiO_{5/2}H$ sous la forme de tétraèdres Q_3H
- la calcite résiduelle : $CaCO_3$
- d'éventuelles traces de chlorure de calcium : $CaCl_2$
- toutes les phases minérales identifiées lors de la détermination de la silice libre

(§ II.2.2.1.)

A partir de ces phases, un bilan minéralogique est établi dans le but de déterminer la variation absolue du nombre de mole de tétraèdres Q_4 à chaque échéance selon le système d'équations II-32 :

$$\left. \begin{array}{l} L1 : nX1 = a_{(1,1)} \times n_{minéral-1} + a_{(1,2)} \times n_{minéral-2} + \dots + a_{(1,j)} \times n_{minéral-j} \\ L2 : nSi = dn_{Q4} + dn_{Q3H} + \dots + a_{(2,j)} \times n_{minéral-j} \\ L3 : nX3 = a_{(3,1)} \times n_{minéral-1} + a_{(3,2)} \times n_{minéral-2} + \dots + a_{(3,j)} \times n_{minéral-j} \\ \cdot \\ \cdot \\ \cdot \\ Li : nXi = a_{(i,1)} \times n_{minéral-1} + a_{(i,2)} \times n_{minéral-2} + \dots + a_{(i,j)} \times n_{minéral-j} \end{array} \right\} \quad [II-32]$$

II.2.3.1. Avancements de réaction et silice libre réactive

Le schéma réactionnel considéré est constitué par trois étapes (§II.2.3.1). A partir de ces étapes réactionnelles, des variables d'avancement chimique ont été définies :

- la fraction molaire de tétraèdres Q_4 consommée par l'étape 1 :

$$DFMQ_4 = \frac{n_{Q_4}(0) - n_{Q_4}(t)}{n_{Q_4}(0) + n_{Q_3}(0)} \quad [II-33]$$

- la fraction molaire de tétraèdres Q_3 produite par l'étape 1 et consommée par l'étape 2 :

$$DFMQ_3 = \frac{nQ_3(t) - nQ_3(0)}{nQ_4(0) + nQ_3(0)} \quad [\text{II-34}]$$

- la fraction molaire de tétraèdres Q_0 produite par l'étape 2

$$DFMQ_0 = \frac{nQ_0(t)}{nQ_4(0) + nQ_3(0)} = DFMQ_4 - DFMQ_3 \quad [\text{II-35}]$$

Dans le cas des calcaires siliceux, il s'est avéré impossible de mesurer directement le nombre de moles initial des tétraèdres Q_3 . Ceux-ci sont alors négligés en considérant que toute la silice initiale n'est constituée que de tétraèdres Q_4 . C'est la raison pour laquelle nous exprimerons l'évolution des tétraèdres Q_4 et Q_3 en termes de variation relative comme l'avait déjà indiqué Monnin [Monnin, 2005]. Les équations II-33, II-34 et II-35 deviennent alors:

- pour la fraction molaire de tétraèdres Q_4 consommée par l'étape 1 :

$$DFMQ_4 = \frac{-dnQ_4(t)}{nQ_4(0)} \quad [\text{II-36}]$$

pour la fraction molaire de tétraèdres Q_3 produite par l'étape 1 et consommée par l'étape 2 :

$$DFMQ_4 = \frac{dnQ_3(t)}{nQ_4(0)} \quad [\text{II-37}]$$

- pour la fraction molaire de tétraèdres Q_0 produite par l'étape 2

$$DFMQ_0 = \frac{dnQ_0(t)}{nQ_4(0)} = DFMQ_4 - DFMQ_3 \quad [\text{II-38}]$$

Le taux de silice libre réactive est donné par la fraction molaire de tétraèdres Q_4 consommée au cours de la réaction entre le granulats et la solution alcaline en présence de chaux vive.

II.2.4. Synthèse du suivi de la silice libre en milieu réaction modèle

Le milieu réactionnel modèle a pour but de simuler et mesurer l'évolution de la silice libre soumise à la réaction alcali-silice. La figure II.1 résume le principe du milieu modèle et la composition de ce dernier après un certain temps de réaction. C'est à partir du résidu insoluble que vont être extraites les variables d'avancement de la réaction.

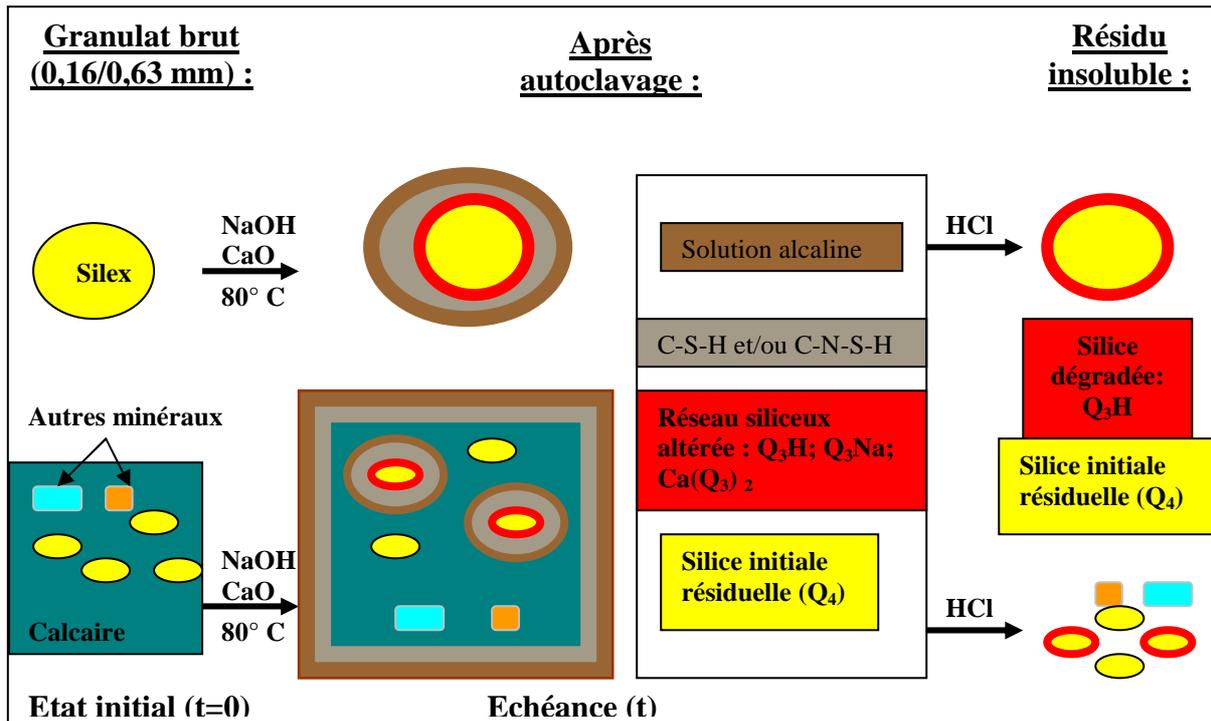


Figure II.1 : Simulation de la R.A.S. par le milieu réactionnel modèle dans le cas d'un silex et d'un calcaire siliceux

II.3. Application au béton : suivi de l'expansion

Nous avons précédemment décrit le suivi de la silice depuis le granulat, sous la forme de silice libre, jusqu'au milieu réactionnel modèle permettant ainsi de déterminer la silice libre réactive. Afin d'étudier sur béton les avancements physico-chimiques et l'évolution des propriétés mécaniques en lien avec la R.A.S., il est nécessaire de développer des formulations expansives voir susceptibles de révéler un comportement pessimal.

Le principe de cette étape du travail est d'étudier deux groupes de formulations : un premier groupe de formulations dites de référence dans lequel se distinguent des bétons aux comportements non expansifs à base de calcaire non réactifs et ceux aux comportements très expansifs à base de silex reconnu comme étant réactif à effet de pessimum. Le deuxième groupe de formulations concerne des bétons à base de calcaires siliceux pour lesquelles le comportement pessimal est à démontrer.

Les deux groupes de formulations ont été soumis à deux séries d'essais en fonction de la température de cure des éprouvettes de béton. La première série d'essais est réalisée à 60° C pour accélérer le processus de réaction et vérifier le caractère potentiellement expansif des bétons dans des courts délais à savoir trois à quatre mois. La deuxième série d'essais est réalisée à 38° C. Ceci permet de se rapprocher des comportements observés aux températures réelles avec des délais de suivi qui ne soient pas trop long, à savoir douze mois. Enfin, les

deux groupes de formulations ont été traités à une température de référence c'est-à-dire 20° C. Cette dernière série servira de témoin.

La mise en œuvre des essais de gonflement des différentes formulations de bétons est basée en grande partie sur la norme NF P 18-454 [AFNOR, 2004a].

II.3.1. Composition des bétons

Les bétons testés peuvent être décrits comme un composite particulière constitué :

- d'un squelette granulaire formé de sable (34 %) et de gravillons (66 %) des différents granulats;
- d'une matrice poreuse constituée par l'eau, le ciment et les alcalins ;

Les paramètres de la formulation sont un rapport gravillons sur sable (G/S) de 2 et un rapport eau sur ciment (E/C) de 0,47. L'alcalinité du béton a été portée à 5,125 kg/m³ grâce à un dopage en soude dans l'eau de gâchage malgré un apport en alcalins de 0,89 % en Na₂O_{eq} par le ciment. Les propriétés physiques et chimiques du ciment employé sont détaillées en annexe A.

II.3.2. Formulations étudiées au cours de tests d'expansion à 60 et 20° C

Les formulations testées sont présentées dans le tableau II.1. Les granulats employés au cours de ces essais sont:

- Le granulat à base de silex de Conchil le Temple : sable (c), gravillons (C) ;
- Le calcaire siliceux du Tournaisis : sable (t), gravillon (T) ;
- Le calcaire siliceux de Brunnen : sable (b), gravillon (B) ;
- Le calcaire non-réactif du Boulonnais : sable (n), gravillon (N).

Type de Granulat	Calcaire non réactif	Silex (Conchil le Temple)			Calcaire siliceux (Tournaisis)		Calcaire siliceux (Brunnen)	
		nN	cN	nC	cC	tN	tT	bN
Formulations								
Ciment (Kg/ m ³)	410	410	410	410	410	410	410	410
Eau (Kg/ m ³)	193	193	193	193	193	193	193	193
sable [0-4 mm] (Kg/ m ³)	607	593	607	593	607	607	607	607
gravillon [4-16 mm] (Kg/ m ³)	1215	1185	1215	1185	1215	1215	1215	1215

Tableau II.1 : Composition des formulations testées à 60 et 20° C

II.3.3. Formulations étudiées au cours de tests d'expansion à 38 et 20° C

Les essais à 38° C ont été réalisés pour se rapprocher de la réalité du comportement des bétons. Le tableau II.2 contient les dix formulations qui ont été définies et préparées pour ce test. Ce sont des formulations à base de granulats calcaires siliceux du Tournaisis, de Brunnen et du calcaire non réactif du Boulonnais. Le but est de décrire l'évolution du gonflement au fur et à mesure qu'augmente la proportion de gravillon calcaire siliceux réactif à partir d'une formule de type « xN » pour aboutir à une formule de type « xX » (où « x » et « X » sont respectivement le sable et les gravillons des calcaires siliceux du Tournaisis ou de Brunnen). Les quantités de matériau sont identiques à celles présentées dans le tableau II.1 pour les bétons à base de calcaires siliceux du Tournaisis et de Brunnen.

Calcaire siliceux du Tournaisis	tN	t 75 % N 25 % T	t 50 % N 50 % T	t 25 % N 50 % T	tT
Calcaire siliceux de Brunnen	bN	b 75 % N 25 % B	b 50 % N 50 % B	b 25 % N 50 % B	bB

Tableau II.2. : Les formulations testées à 38 et 20° C

II.3.4. Déroulement des essais et suivi de l'expansion des éprouvettes

Les essais de gonflement linéique ont été réalisés par l'équipe du Laboratoire des Matériaux de Holcim Groupe Support Ltd à Eclepens. Après le gâchage du béton, trois séries d'éprouvettes de dimensions 7 x7 x 28 cm sont confectionnées. Ces dernières sont ensuite conservées à 20° C et 100% d'humidité relative (HR) avant le démoulage qui intervient après

24 heures. Contrairement à la norme NF P 18-454, une étape supplémentaire est introduite à savoir les prismes obtenus sont recouverts d'un film plastique et conservés pendant 7 jours à 20° C et 100% HR pour assurer un temps de durcissement suffisant avant le début des essais en bain marie aux températures choisies c'est-à-dire 20, 38 ou 60° C. Le traitement à 20 et 38°C correspond également à une autre étape non spécifiée dans la norme NF P 18-454 mais important pour connaître le comportement des éprouvettes de béton en fonction de la température. La mesure du gonflement linéique initial réalisé à l'aide d'un rétractomètre au bout des 7 premiers jours de conservation puis aux différentes échéances choisies.

II.3.5. Critère de réactivité vis-à-vis du gonflement

D'après le fascicule FD P 18-456 [AFNOR, 2004b] la formule de béton est considérée non-réactive si les deux critères suivants sont respectés :

- le gonflement linéique moyen des trois éprouvettes est inférieur à 0,02% (limite moyenne) à 20 semaines et aucune valeur individuelle ne dépasse 0,025% (limite individuelle);
- au-delà de 20 semaines le gonflement linéique moyen des trois éprouvettes est inférieur à 0,03% (limite moyenne) et aucune valeur ne dépasse 0,035% (limite individuelle).

Donc dans le cas où l'un des critères ci-dessus n'est pas respecté le béton est dit réactif.

Au cours de cette étude seules les expansions linéiques obtenues à 20° C ont fait l'objet d'un suivi de trois éprouvettes par formulation. En effet, à 60° C comme à 38° C la mesure du gonflement linéique a été appliquée pour six éprouvettes par formulation, ce qui permet d'obtenir une moyenne assez représentative du gonflement. D'autre part, le seuil d'expansion généralement utilisé pour les essais à 38° C équivaut à 0,04% mais nous avons choisi pour toutes les campagnes d'essai de placer les barres limites de réactivité à des niveaux plus bas comme indiqué ci-dessus à savoir 0,02% à 20 semaines et 0,03% au-delà afin d'uniformiser les graphes.

II.3.6. Synthèse sur le suivi de l'expansion des bétons

Les résultats des tests de gonflement sur les éprouvettes de bétons ont été exprimés sous forme de courbes d'évolution de l'expansion en fonction du temps, comme schématisé par la figure II.2. Trois principales étapes (A, B, et C) apparaissent au cours du suivi de l'expansion : le point A correspond à l'état initial mesuré après une période de conservation à

20°C de 7 jours. Ces valeurs ainsi que celles mesurées sur des éprouvettes conservées à 20°C au cours du temps constituent des références pour toutes les formulations. Le point B correspond à une étape intermédiaire de l'expansion. Enfin, le maximum d'expansion à l'asymptote est matérialisé sur la figure II.3 par le point C.

Les éprouvettes prélevées aux points A et C vont servir pour la caractérisation mécanique et physico-chimique des bétons. A partir des points A, B et C, des prismes seront prélevés pour l'analyse des solutions interstitielles.

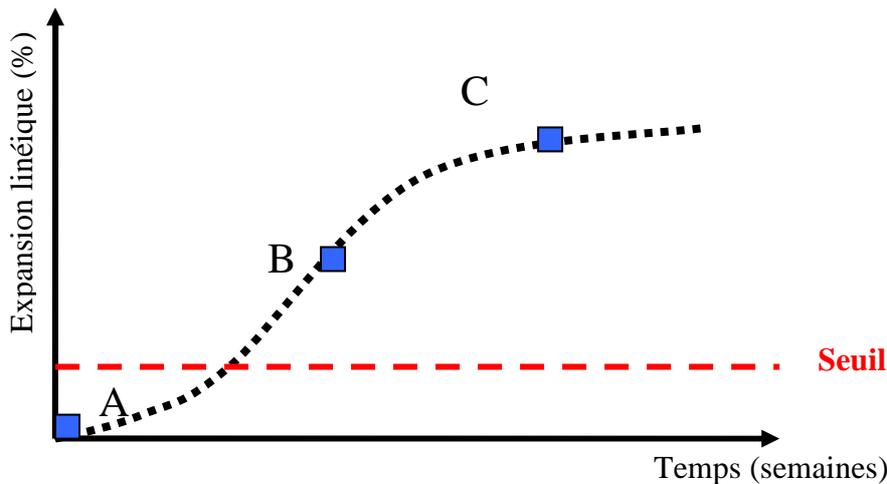


Figure II.2: Schéma de l'évolution de l'expansion linéique en fonction du temps

A) Etat initial après conservation de l'éprouvette à 20° C pendant 7 jours. B) Expansion intermédiaire. C) Expansion asymptotique

II.4. Caractérisation des bétons en lien avec le gonflement: paramètres mécaniques et physico-chimiques

Les essais d'expansion auront permis d'estimer en laboratoire le gonflement des bétons causé par la R.A.S. Afin de connaître le lien entre ce gonflement mesuré et les processus physico-chimiques et mécaniques qui l'accompagnent, plusieurs analyses ont été effectuées sur les éprouvettes testées. La figure II.3 présente les différents essais et analyses menés sur les bétons testés à 20, 38 et 60° C. Il s'agit notamment d'essais mécaniques, d'extractions de solutions interstitielles, d'études microscopiques (optique et électronique) et d'extraction de résidus siliceux insolubles à partir de poudres de bétons broyés. Les deux premiers groupes d'essais ont été réalisés au sein des laboratoires de Holcim Groupe Support Ltd à Eclepens et à Holderbank.

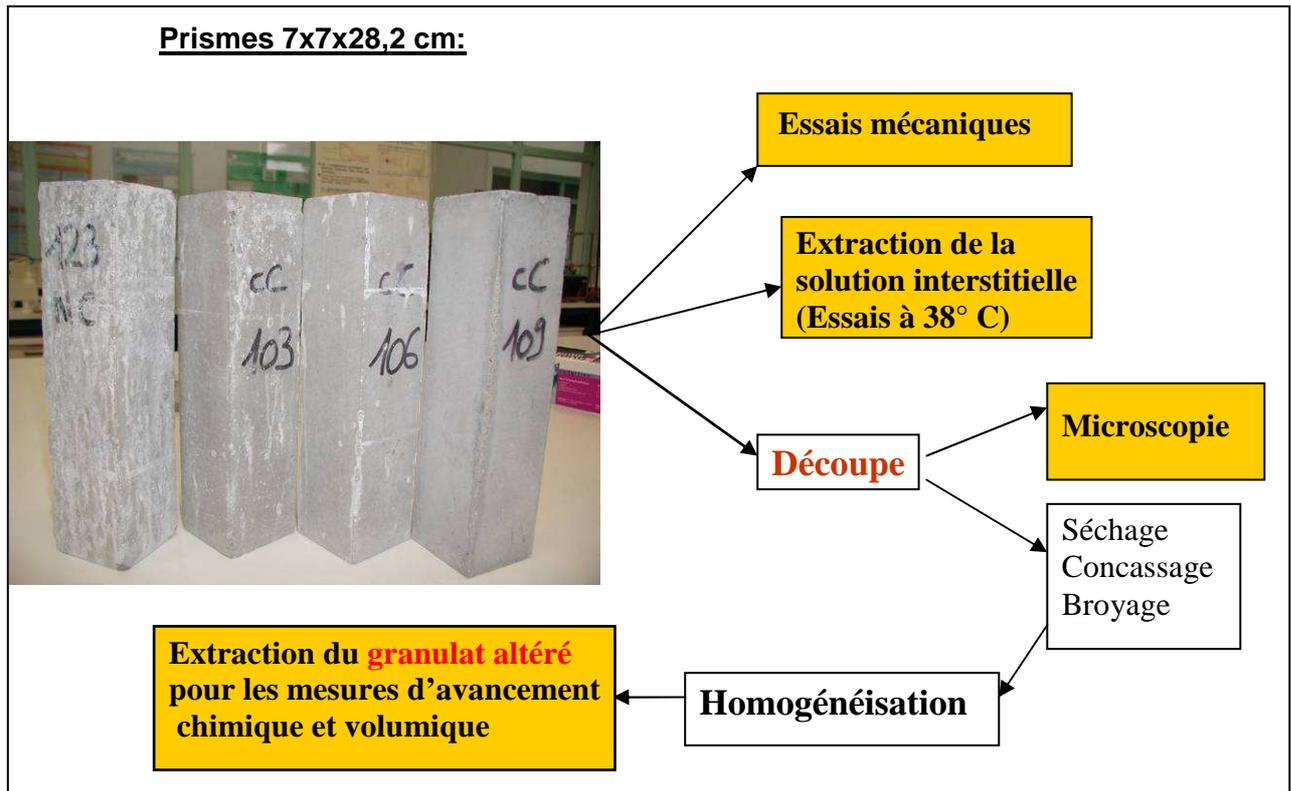


Figure II.3: Les différentes analyses pour la caractérisation des éprouvettes de béton après les tests d'expansion

II.4.1. Réalisation des essais mécaniques sur les bétons testés

Nous allons dans cette partie étudier quelques paramètres mécaniques accessibles par des essais classiques de laboratoire.

Les résistances en compression uniaxiale et en traction par flexion des bétons testés à 20, 38 et 60° C ont été déterminées sur les éprouvettes dont les expansions correspondent aux valeurs de référence (point A de la figure II.2) et à l'asymptote de la courbe d'expansion (point C de la figure II.2). Ces deux types essais ont été réalisés avec un pilotage en force jusqu'à la rupture des cubes de dimension 150,2x150,2x150 mm pour les essais de compression ou des prismes de dimension 70x70x280 mm pour les essais de traction par flexion.

Il s'agira de décrire et quantifier l'endommagement mécanique des éprouvettes en lien avec le comportement expansif des formulations.

II.4.2. Analyse de la solution interstitielle extraite des éprouvettes de béton

Les étapes qui ont permis l'obtention et l'analyse de solutions extraites des éprouvettes de béton testées essentiellement à 38° C sont décrites ci-après :

II.4.2.1. Extraction sous haute pression

Afin d'extraire la solution interstitielle des pores du béton, l'éprouvette (cylindre de 80 mm de longueur et 68 mm de diamètre) est placée dans un moule cylindrique en acier (annexe A). Un disque en téflon est ensuite inséré entre l'échantillon et le piston. A l'aide d'une presse hydraulique, la pression sur le piston est régulièrement augmentée avec une vitesse de 0,4 N/mm²/s jusqu'à 2400 KN. Un niveau de pression équivalent à 661 MPa est ainsi maintenu sur l'échantillon pendant 15 minutes au cours desquelles la solution interstitielle est recueillie dans un bécher puis filtrée à l'aide d'un filtre à 0,45 µm.

II.4.2.2. Analyse de la solution interstitielle

Toutes les solutions extraites sont analysées par ICP-OES afin de déterminer les concentrations en Al, Ca, Fe, K, Na, Mg, Si et S. Le Cl a été mesuré par chromatographie ionique (IC). Le but final est de déterminer l'évolution des principaux éléments chimiques qui interviennent dans la R.A.S. notamment la silice, les alcalins et le calcium. La concentration en ions hydroxydes est estimée sur la base de l'électroneutralité.

II.4.3. Extraction du granulat altéré et détermination des avancements physico-chimiques

Le granulat altéré correspond au résidu insoluble extrait du prisme de béton après une série de traitements chimiques. C'est un mélange de silice saine (tétraèdres Q₄) et dégradée (tétraèdres Q₃).

Le granulat altéré qui nous intéresse ne sera constitué que des tétraèdres Q₄ et Q₃ dans le cas des bétons à base de sable « c » et gravillon « C » constitués de silex. En ce qui concerne les bétons à base de granulats de type calcaire siliceux, le granulat altéré correspond au résidu insoluble qui sera constitué non seulement de tétraèdres Q₄ et Q₃ mais aussi de phases minérales stables vis-à-vis de la réaction alcali-silice et insolubles face aux traitements appliqués sur les éprouvettes.

L'extraction du granulat altéré se déroule en deux grandes étapes: un pré-traitement mécanique et une série d'attaques chimiques.

II.4.3.1. Pré-traitement mécanique des éprouvettes 7x7x28,2 cm

Chacune des éprouvettes est préalablement tronçonnée pour récupérer le cœur de l'éprouvette afin de s'affranchir des effets de bords. Ensuite ce dernier est séché à 105° C durant 24 heures. Un concassage permet de le réduire à une granulométrie inférieure à 200 µm.

II.4.3.2. Attaques chimiques sur la poudre de béton

Le but de ces extractions est de dissoudre les gels hydratés, la pâte de ciment et dans le cas des calcaires siliceux de soustraire la matrice carbonatée. Ces traitements vont conduire également à protoner les Q_3 formés après la découpe des liaisons « Si-O-Si » par la réaction.

Trois étapes sont nécessaires au cours de ces extractions, chacune étant précédée de 2 mn d'ultrasons et s'effectuant à froid dans un bain de glace :

- 1ère étape : attaque avec 300 mL d'acide chlorhydrique à 1M durant 1 heure pour les bétons à base de granulats siliceux et 2 heures pour les bétons à base de granulats calcaires siliceux suivi d'une filtration. Cette attaque permet de solubiliser la pâte de ciment, les produits externes ainsi que la calcite dans le cas des bétons à base de granulats calcaires siliceux ;
- 2e étape : traitement avec 100 mL d'une solution complexante en milieu basique durant 30 minutes. Ce traitement est ensuite suivi d'une filtration. Cette étape a pour but d'éliminer les impuretés apportées par le ciment (MgO , Fe_2O_3 ...) ;
- 3e étape : attaque avec 100 mL d'acide chlorhydrique à 1M durant 30 min, avant filtration et séchage à l'acétone-éther.

Cette dernière attaque permet d'enlever les impuretés résiduelles et de protoner tous les sites Q_3 formés.

Le résidu insoluble obtenu à l'issue de ces trois étapes représente le granulats altérés sur lequel nous allons effectuer les mesures d'avancements chimiques et volumiques. La variable d'avancement chimique correspond au taux de Q_3 directement suivi pour les bétons à base de granulats de Conchil le Temple et de façon indirecte au travers du pourcentage de perte de masse des silanols dans le cas des bétons mis en œuvre avec les calcaires siliceux du Tournaisis et de Brunnen. Les variations volumiques sont obtenues à partir de la mesure du volume absolu massique et du volume poreux massique selon les procédures décrites ci-après.

II.4.3.3. Variables volumiques

Le volume massique d'un matériau peut se définir comme la contribution du volume poreux massique « V_{por}^m » et du volume absolu massique « V_{abs}^m ». A partir de la mesure de ceux-ci, nous pourrions suivre les variations volumiques par unité de masse du résidu insoluble extrait des éprouvettes et avoir accès à l'évolution du volume apparent de la silice libre des granulats en fonction de l'expansion.

a) Mesure du volume absolu massique

Le volume absolu massique est l'inverse de la masse volumique absolue qui est mesurée par un pycnomètre à hélium Micromeritics AccuPyc 1330 selon le protocole suivant :

- dégazage de l'échantillon pendant deux heures en dessiccateur sous vide ;
- mesure de la masse de l'échantillon ;
- série de 80 mesures pour obtenir une moyenne fiable.

Le volume absolu massique est donné par la relation :

$$V_{abs}^m = \frac{1}{\rho_{abs}} \quad \text{[II-39]}$$

où ρ_{abs} est la masse volumique absolue.

b) Mesure du volume poreux massique

Les mesures sont réalisées par un analyseur Micromeritics 2010 ASAP (Accelerated Surface Area and Porosimetry) et basées sur les méthodes physiques d'adsorption et de désorption des gaz sur les solides. Celles-ci consistent à mesurer, à une température donnée, la quantité de gaz adsorbée en fonction de la pression du gaz au-dessus du solide. Deux types de courbe sont obtenus : les isothermes d'adsorption et de désorption.

Les mesures sont effectuées avec l'azote comme gaz adsorbable ($P_0 = 720$ Torr) et la température de travail est celle de l'azote liquide (77 K). A partir de l'isotherme de désorption d'azote, la méthode de calcul B.J.H. permet de déterminer la distribution volumique des pores de taille comprise entre 0,001 et 0,300 μm ainsi que le volume poreux spécifique du matériau dans cette gamme de pores [Barrett et al., 1951].

II.4.4. Analyse de la microstructure des éprouvettes de béton

II.4.4.1. Préambule

Afin de comparer les niveaux de dégradation des différentes éprouvettes nous avons procédé à des observations microscopiques en prenant en compte certains aspects de l'évaluation de l'endommagement d'une éprouvette de béton présentée par certains auteurs [Grattan-Bellew, 1995 ; Rivard et al., 2002 ; Rivard et Ballivy, 2005]. Pour chaque formulation de béton, un prisme a servi à la confection de 3 à 5 échantillons de type lame mince (40mmx20mm et 40 μm d'épaisseur d'échantillon) ou surface polie (40mmx20mm et 10mm d'épaisseur d'échantillon). Sur chaque échantillon est réalisé un quadrillage qui permet

d'obtenir 35 champs d'observation d'environ 5 mm de diamètre au grossissement de x50 en microscopie optique. Ceci représente au total plus d'une centaine de champs d'observation par prisme de béton ce qui permet d'estimer qualitativement la proportion de défauts dus à la R.A.S. pour chaque formulation. Ensuite, avec des grossissements plus importants au microscope optique puis au MEB, une description plus précise des faciès d'altération est réalisée.

II.4.4.2. Critères de dégradation microscopique la réaction alcali-silice sur les granulats

Nous avons sélectionné dans le tableau II.3 quatre types de dégradation majeure à l'échelle microscopique qui pourront servir à la comparaison du niveau de dégradation en fonction des taux d'expansion mesurés.

Défauts dénombrés
Gravillon (4/14mm) avec fissures et/ou gel (Gf)
Sable (0/4mm) avec fissures et/ou gel (sf)
Auréole de réaction et/ou zones en cours d'amorphisation dans les granulats (AA)
Pâte de ciment avec fissures remplies ou non de gel (Pf)

Tableau II.3 : Défauts pris en compte au cours de l'analyse microscopique des éprouvettes de béton

Pour caractériser cette dégradation, nous avons effectué un comptage du nombre de grains dans chaque fraction granulaire réactive (sable ou gravillons) qui présentent le défaut considéré. Ensuite une comparaison de la proportion du défaut entre les différentes formulations pour une même fraction granulaire réactive (sable ou gravillon) a été réalisée.

a) Amorphisation en bordure ou à cœur du grain (critère AA)

L'amorphisation correspond à une perte totale de périodicité de la structure cristalline dans les trois dimensions. L'ordre à grande distance de l'empilement atomique est perdu. Cette perte des propriétés cristallines se traduit au microscope optique par une absence de polarisation. La zone reste plus ou moins « éteinte » quel que soit le type de lumière utilisé en transmission. C'est sous cet aspect que l'on identifie l'auréole de réaction localisée en général en bordure du grain mais également, de façon aléatoire, au sein du grain lui-même.

Le critère de dégradation « AA » correspondra au nombre de sable ou de gravillons partiellement ou complètement amorphisés.

➤ ***Fissuration du squelette granulaire (critères Gf et sf)***

Les observations des bétons atteints d'alcali-réaction montrent une fissuration du sable et des gravillons. La présence de produits de réaction dans les fissures est considérée comme un signe typique de la R.A.S. [Grattan-Bellew, 1995 ; Rivard et al., 2002 ; Rivard et Ballivy, 2005]. Cependant, comme une fissure même vide de produit de réaction peut résulter d'un effet de propagation nous avons pris en compte l'ensemble des fissures remplies ou non de produit de la réaction.

Le critère de dégradation « Gf » correspondra au nombre de gravillons fissurés avec présence ou pas de gels de la R.A.S. Quant à « sf », il représentera le même critère de dégradation pour les sables.

➤ ***Fissuration de la matrice cimentaire.***

L'ultime critère de dégradation retenu correspond à la fissuration de la pâte de ciment. Les fissures formées sont remplies ou non par des produits. Cette caractéristique pétrographique influe grandement sur les propriétés mécaniques du béton. Le dénombrement des microfissures de la pâte de ciment s'est effectué de telle sorte que la microfissure prise en compte soit celle qui se localise entre deux grains (sable ou gravillon) consécutifs ou fissure intergranulaire. Ceci permettra d'estimer le nombre moyen de fissures intergranulaires sur l'ensemble des lames minces examinées.

II.4.4.3. Suivi de la fixation des alcalins dans le squelette granulaire réactif grâce aux analyses en EDS du MEB

Après la description de l'altération microstructurale des bétons nous avons tenté de suivre la répartition du sodium et du potassium dans le squelette granulaire réactif, notamment au travers des analyses chimiques au détecteur EDS du MEB. Celles-ci sont réalisées en mode cartographie afin d'avoir une vision globale de la répartition des éléments chimiques, puis en mode pointage utile pour l'estimation des pourcentages sur un spot de 2 à 5 μm^3 de volume.

Les conditions d'analyse en microscopie optique et électronique sont les mêmes que celles décrites au paragraphe II.2.2.1.

II.4.4.4. Vérification des analyses semi-quantitatives obtenues en EDS

Afin de vérifier l'influence de la préparation des lames minces et des surfaces polies sur les mesures chimiques locales, deux types d'opération ont été effectués. La première opération consiste à analyser en EDS la chimie de la résine durcie dans laquelle l'échantillon a été inclus. Les résultats de cette analyse sont présentés par le spectre de la figure II.4. Le

spectre montre que nous sommes en présence d'un composé organique constitué de carbone, d'oxygène et chlore. Ce qui est conforme à la composition chimique de la résine époxy synthétisée à partir du C_3H_5ClO (épichlorhydrine).

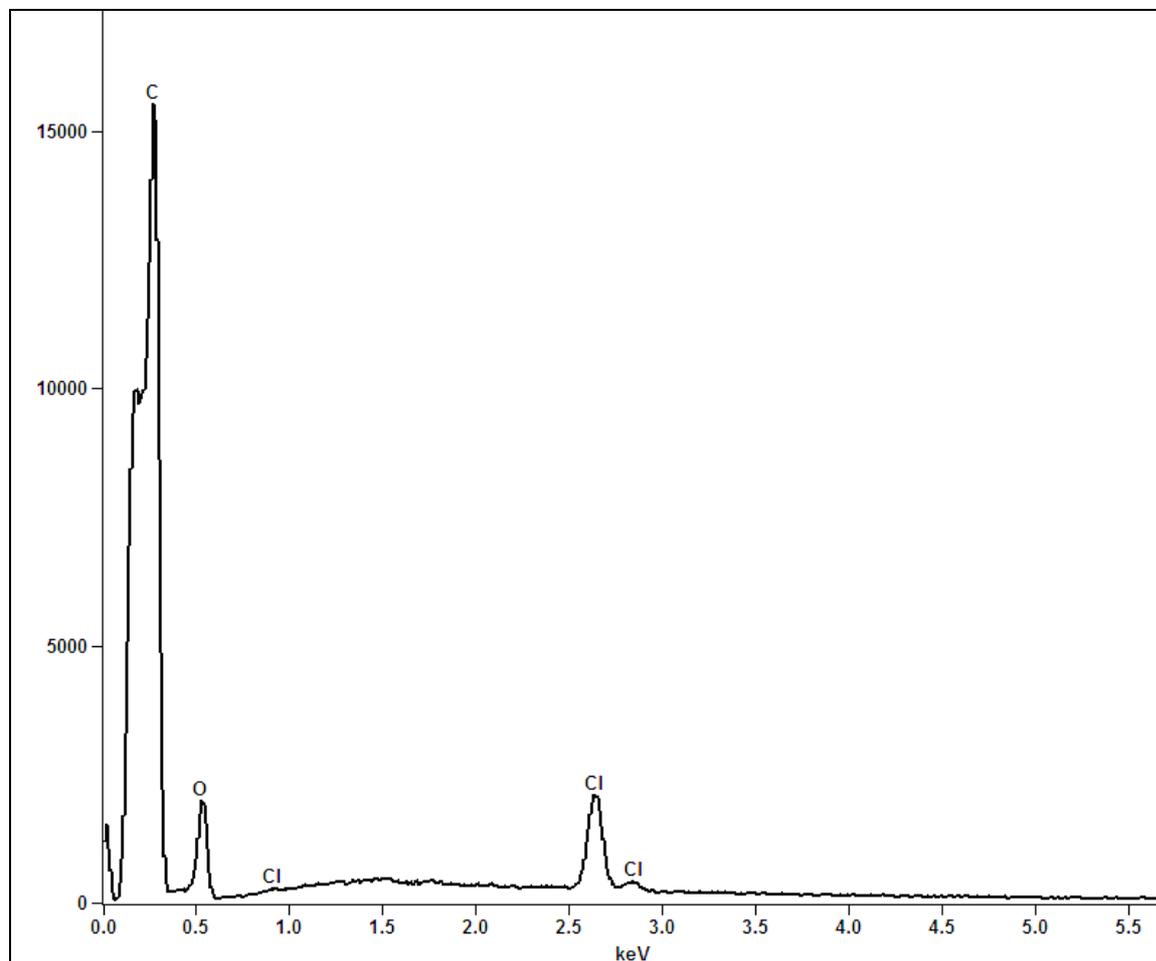


Figure II.4 : Spectre EDS obtenu après analyse de la résine. Il est caractéristique d'un composé organique constitué de C, O, Cl et H (élément très léger non détectable en EDS)

La deuxième opération de vérification consiste à analyser la composition d'un échantillon de quartz d'une pureté élevée fournis par la société SIFRACO (référence C7 dans le commerce). Le tableau II.4 présente le détail des analyses semi-quantitatives d'une dizaine de points sur des grains de quartz de l'échantillon C7. Ces analyses sont exprimées en pourcentage massique par oxyde. D'après ces mesures, les grains de quartz de cet échantillon montrent des pourcentages en SiO_2 de plus de 99% et aucune détection de potassium et de calcium (n.d. c'est-à-dire non détecté). Le sodium est présent à l'état de trace avec des pourcentages massiques en oxyde inférieurs à 0,1% dans la majorité des cas (7 spots sur 10).

Points analysés	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	P ₂ O ₃	SO ₃	K ₂ O	CaO	Fe ₂ O ₃
1	n.d.	n.d.	n.d.	99,2	0,5	0,3	n.d.	n.d.	n.d.
2	0,1	n.d.	n.d.	99,2	0,4	0,2	n.d.	n.d.	n.d.
3	n.d.	n.d.	n.d.	99,2	0,3	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
4	n.d.	n.d.	n.d.	99,2	0,6	0,1	n.d.	n.d.	n.d.
5	n.d.	n.d.	n.d.	99,5	0,4	0,1	n.d.	n.d.	n.d.
6	n.d.	n.d.	n.d.	99,4	0,4	0,1	n.d.	n.d.	0,1
7	0,2	0,1	n.d.	99,4	n.d.	0,2	n.d.	n.d.	0,1
8	0,2	0,1	n.d.	99,6	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
9	0,2	0,1	n.d.	99,3	0,1	0,1	n.d.	n.d.	0,1
10	n.d.	0,1	n.d.	99,5	0,3	0,2	n.d.	n.d.	n.d.

Tableau II.4 : Pourcentages relatifs des oxydes constituant les points analysés sur les grains de quartz. (n.d. pour non détecté)

Ces vérifications nous permettent de supposer que la diffusion puis la réaction des alcalins avec le réseau siliceux sont probablement mis en jeu si nous détectons dans les plages de silice au sein des bétons la présence d'alcalins (sodium et potassium) en proportion relative croissante et supérieure aux teneurs des granulats bruts. Cependant, il est à préciser que les différents pourcentages en éléments estimés ne sauraient être reconnus comme étant des valeurs absolues. Ils seront plutôt utilisés à titre de comparaison entre différents niveaux de concentrations relatives par rapport aux zones identifiées comme étant plus ou moins altérées par la R.A.S. dans les différentes formulations.

II.4.4.5. Différents stades de dégradation en fonction de l'importance des défauts dus à la R.A.S. et de la répartition des alcalins

Le but des études microscopiques sera de décrire les faciès d'altération identifiés sur la base de l'abondance ou non de défauts caractéristiques de la R.A.S. et surtout en relation avec la répartition des alcalins dans le squelette granulaire réactif. Pour cela, nous ferons appel à une définition qualitative de différents stades de dégradation qui caractérisent l'altération d'un grain type (sable ou gravillons) en fonction de l'importance des défauts dus à la R.A.S. Le granulat non dégradé correspondra au stade 0 et non enrichi en alcalins. Ce stade est caractéristique d'un granulat sain ayant gardé son aspect originel. Le granulat faiblement dégradé (stade 1) présente un faible niveau de fissuration et d'amorphisation alors que les stades 2 (dégradé) et 3 (très fortement dégradé) se caractérisent par une accentuation de l'amorphisation, de l'ouverture de la porosité aboutissant à une forte fissuration, et de l'enrichissement en alcalins

II.4.5. Synthèse sur la caractérisation des éprouvettes de béton en lien avec le gonflement

La mesure des pourcentages d'expansion des éprouvettes est suivie de leur caractérisation. Les éprouvettes dont la cure a été réalisée à 20° C et 60° C vont subir trois types d'analyse : des essais mécaniques classiques (compression et traction par flexion), des mesures d'avancement chimique et volumique et le suivi de l'évolution des teneurs en alcalin dans la microstructure. Les éprouvettes qui ont été traitées 20° C et 38° C vont non seulement être caractérisées sur la base des trois précédents essais, mais également par le suivi de l'évolution de la solution interstitielle extraite sous haute pression. L'ensemble de ces essais est résumé dans le tableau II.5.

	Expansions de référence (Etat initial et mesures à 20° C)	Expansions asymptotiques
Tests à 20 °C et 60 °C	1-Compression/Traction	1-Compression/Traction
	2-Avancements chimique et volumique	2-Avancements chimique et volumique
	3- Evolution des taux en alcalins	3- Evolution des taux en alcalins
Tests à 20 °C et 38 °C	1-Compression/Traction	1-Compression/Traction
	2-Extraction de solutions interstitielles	2-Extraction des solutions interstitielles
	3-Avancements chimique et volumique	3-Avancements chimique et volumique
	4- Evolution des taux en alcalins	4- Evolution des taux en alcalins

Tableau II.5 : Synthèse des analyses effectuées sur les éprouvettes de bétons après les tests d'expansion

II.5. Précision des mesures

La détermination des expansions, des fractions molaires des tétraèdres Q₄, Q₃ et Q₀, ou des avancements réactionnels est faite sur de multiples mesures. Ceci nous a conduit à calculer des erreurs standards à partir de la formule suivante :

$$ES = \frac{\text{Ecart - type}}{\sqrt{n-1}} \quad \text{[II-40]}$$

avec « n » le nombre d'échantillons

Les valeurs d'erreur standard seront représentées par des barres d'erreurs sur les différents graphes et permettront de prendre en compte la reproductibilité des différents essais plutôt que d'exprimer une incertitude calculée de façon classique.

II.6. Conclusion

Ce chapitre a permis de définir les techniques de mesure et les paramètres spécifiques capables de suivre l'évolution de la silice des granulats soumis à la R.A.S. L'ensemble de la démarche est résumé par la figure II.5. Trois grandes étapes apparaissent dans cette méthodologie. Il s'agit tout d'abord d'une caractérisation des granulats, de la mesure des expansions et de l'analyse des éprouvettes de bétons afin de comprendre le comportement expansif des formulations.

Les résultats obtenus grâce à cette méthodologie seront présentés dans la suite du rapport.

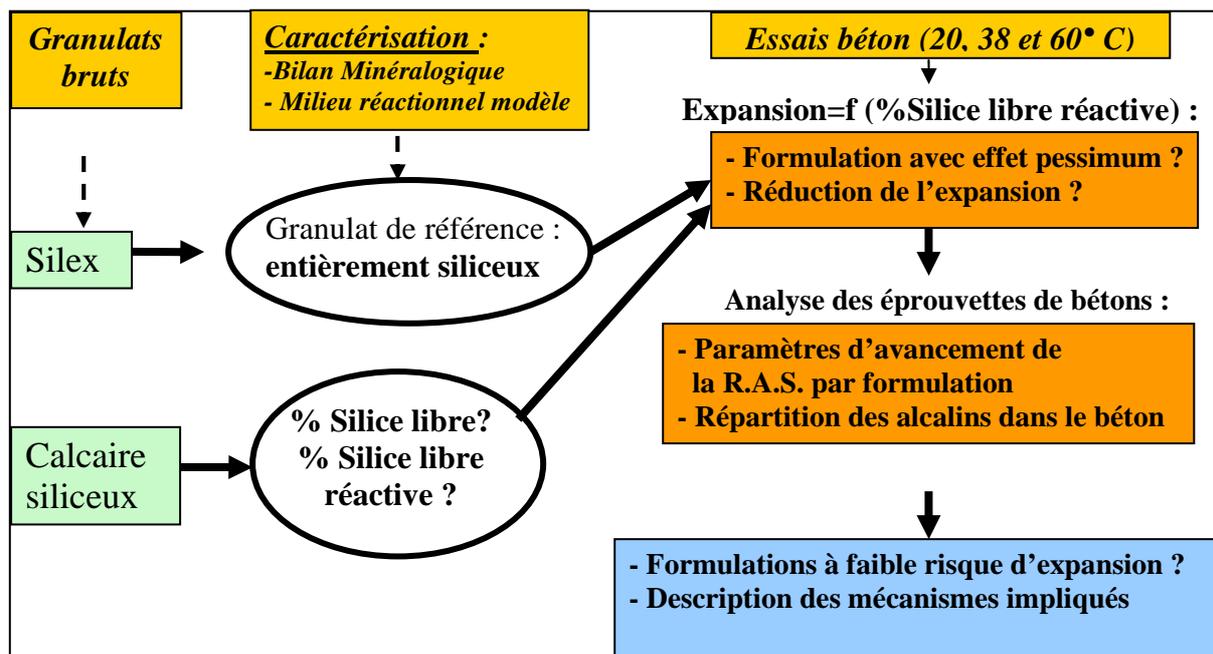


Figure II.5 : Synthèse de la méthodologie pour l'obtention de formulations à faible risque d'expansion et d'un modèle descriptif du gonflement

CHAPITRE III : CARACTERISATION DES GRANULATS

Les granulats consacrés à cette étude proviennent de carrières exploitées pour la production de matériaux du génie civil. De ce fait, l'étude de ces matériaux répond à une nécessité de trouver des moyens efficaces et moins onéreux permettant leur emploi sans risque d'expansion et de dégradation dans les ouvrages en béton. C'est dans ce contexte que deux calcaires siliceux reconnus comme étant potentiellement réactifs vis-à-vis de la R.A.S. ont été retenus. Par ailleurs, deux granulats de référence ont également été choisis : un granulats de type silex à forte réactivité et un calcaire non réactif vis-à-vis de la R.A.S.

La caractérisation de ces matériaux est réalisée suivant la méthodologie développée au chapitre II (§ II.1 à 2). Celle-ci va permettre de classer les granulats selon leur réactivité vis-à-vis de la R.A.S., de déterminer les espèces minérales à l'origine de celle-ci.

III.1. Présentation des granulats étudiés

III.1.1. Le granulats silex de Conchil le Temple

Ce granulats est extrait d'une formation littorale de galets de silex et de sable marin reposant sur un substratum crayeux à Conchil le Temple dans le Nord de la France. Nous disposons de deux fractions concassées et lavées : une fraction gravillon (4/14 mm) et une fraction sable (0/4 mm) respectivement symbolisées par « C » et « c » dans la suite de l'exposé. Le granulats de Conchil le Temple est constitué en grande partie de fragment de silex. Le silex est un matériau qui a fait l'objet de plusieurs études du fait de sa grande réactivité vis-à-vis de la réaction alcali-silice [Bulsteel, 2000 ; Riche, 2003]. Nous l'employons en tant que granulats réactif de référence.

III.1.2. Le calcaire du Boulonnais

Le calcaire du Boulonnais est également extrait dans le Nord de la France à partir de roches massives. Les blocs de calcaire sont réduits sous la forme d'une fraction gravillon (4/14 mm) notée « N » et d'une fraction sable (0/4 mm) notée « n ». Le calcaire du Boulonnais constitue la référence non réactive des granulats étudiés.

III.1.3. Le calcaire siliceux du Tournaisis

Le calcaire siliceux du Tournaisis que nous avons étudié fait partie d'un important gisement de calcaire dur silico-alumineux du Tournaisien constitué de différents niveaux d'exploitation en fonction des compositions chimique et minéralogique.

Les granulats calcaires siliceux étudiés ont été extraits d'une carrière située en Belgique. Le calcaire siliceux du Tournaisis a fait l'objet de nombreux travaux [LCPC, 2000 ; Monnin, 2005; Moisson, 2005]. Monnin, en particulier, a étudié des fractions provenant de deux niveaux bien distincts en fonction de la composition chimique. En revanche, dans notre cas, l'intérêt s'est porté sur un tout venant et non sur un banc spécifique. De plus, les granulats étudiés par cet auteur furent extraits d'une carrière voisine situé de l'autre côté d'un axe routier.

Nous disposons d'une fraction gravillon (4/14 mm) et d'une fraction sable (0/4mm) respectivement symbolisés par « T » et « t ».

III.1.4. Le calcaire siliceux de Brunnen

Ce granulat est extrait dans le nord de la Suisse au sein d'une carrière dans laquelle les formations géologiques se présentent sous forme de bancs inclinés de 40° environ suite à des déformations tectoniques. L'échantillon testé a été sélectionné parmi divers faciès de la carrière et réduit à une fraction 0/16 mm. Celle-ci a été séparée en une fraction 4/16 mm (gravillons noté « B ») et une fraction 0/4 mm (sable noté « b »).

III.2. Classification de la réactivité des granulats vis-à-vis de la R.A.S. selon l'essai « microbar »

Le déroulement de l'essai microbar est décrit au paragraphe II.1. Cet essai a permis de distinguer, dans le groupe des granulats choisis pour l'étude, lesquels sont classés non réactifs (NR), potentiellement réactifs (PR) ou potentiellement réactifs à effet pessimum (PRP).

III.2.1. Test « microbar » sur le calcaire non réactif du Boulonnais

Les résultats du test effectué sur le calcaire du Boulonnais sont présentés sur la figure III.1. Le calcaire du Boulonnais est, au regard de cet essai, un granulat non réactif (NR). Son expansion est bien inférieure au seuil de 0,11% tant pour le sable que pour les gravillons.

III.2.2. Test « microbar » sur le granulat silex de Conchil le Temple

Au vu des résultats présentés sur la figure III.1, la fraction gravillon « C » du silex peut être qualifiée de PRP car l'expansion diminue avec l'ajout de granulat. De plus, la valeur moyenne correspondant au rapport C/G égal à 5 est supérieure de près de 50 % à celle correspondant au rapport C/G égal à 2. Dans le cas de la fraction sable « c », l'expansion augmente avec le pourcentage de granulat ajouté. Cette évolution est typique d'un comportement PR.

D'autres études ont montré que le silex présente un comportement potentiellement réactif à effet de pessimum [Bulteel, 2000 ; Riche, 2003]. Dans notre cas, seule la fraction gravillon est potentiellement réactive à effet de pessimum, le sable étant potentiellement réactif. En effet, ce dernier n'a pas été obtenu à la suite du broyage de galet de silex mais correspond, comme nous le verrons ci-après grâce aux études pétrographiques, à un mélange hétérogène d'une part très importante de sable marin et de quelques fragments de silex.

III.2.3. Test « microbar » sur les granulats calcaires siliceux

D'après la figure III.1 les résultats des tests « microbar » effectués sur les calcaires siliceux montrent que le diagnostic de qualification pour l'ensemble de ces granulats est « PR » car au moins une valeur moyenne est supérieure au seuil de 0,11 %. Les courbes obtenues traduisent pour l'ensemble une augmentation du gonflement avec le pourcentage des granulats.

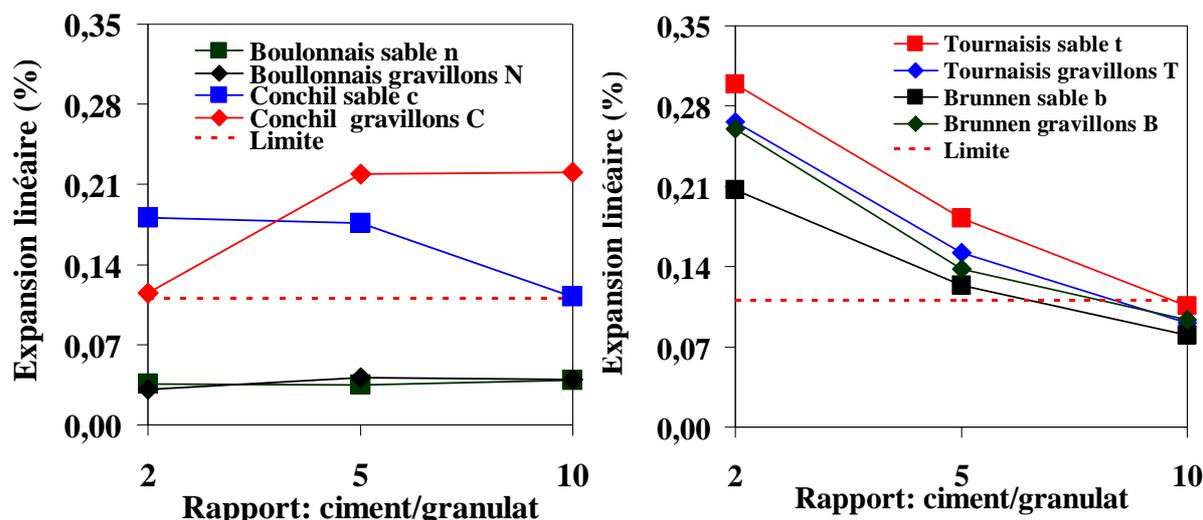


Figure III.1 : Expansion linéaire en fonction du rapport ciment/granulat

III.3. Composition chimique des granulats

Le tableau III.1 présente la composition chimique des granulats et les pourcentages de perte de masse en analyse thermogravimétrique (ATG). La composition chimique a été exprimée en pourcentage massique par oxyde à partir des données brutes obtenues par fluorescence des rayons X sur pastille (annexe B).

Les granulats « C » et « c » sont essentiellement constitués de silice. Le calcaire du Boulonnais contient plus de calcium que ceux du Tournais et de Brunnen. Ces derniers présentent entre 10 et 20% de SiO₂ à l'avantage du calcaire siliceux de Brunnen.

Ainsi, le granulat de Conchil le Temple est le plus riche en silice suivi du calcaire siliceux de Brunnen puis de celui du Tournaisis.

	Calcaire du Boulonnais		Granulats de Conchil le Temple		Calcaire siliceux du Tournaisis		Calcaire siliceux de Brunnen	
	n	N	c	C	t	T	b	B
Perte ATG	43,55	45,41	0,26	0,72	36,17	38,53	29,99	31,73
MgO	1,10	2,00	<0,16	<0,16	0,82	0,87	1,24	1,06
Al ₂ O ₃	0,65	0,20	1,11	<0,18	1,65	1,68	3,02	2,21
SiO ₂	2,11	0,60	96,98	97,95	13,21	10,26	20,04	17,28
SO ₃	0,13	0,13	1,09	0,57	0,58	0,44	0,26	0,26
K ₂ O	0,06	0,06	0,44	<0,12	0,43	0,40	1,15	0,89
CaO	51,97	51,52	<0,14	<0,14	46,05	46,86	40,23	43,44
Fe ₂ O ₃	0,37	0,09	1,00	0,67	0,62	0,49	2,43	1,98
Na ₂ O	<0,13	<0,13	0,46	0,87	<0,13	<0,13	<0,13	<0,13

Tableau III.1 : Composition chimique des granulats

III.4. Identification des phases cristallines par diffraction des rayons X

Les résultats des analyses par diffraction des rayons X ont été obtenus à partir des granulats bruts réduits en poudre par broyage.

III.4.1. Les phases cristallines du granulat de Conchil le Temple

Les diffractogrammes du sable et des gravillons sont identiques (figure III.2). La seule phase cristallisée identifiée dans le gravillon « C » et le sable « c » correspond au quartz (Qz). Les résultats de la diffractions des rayons X ne sont pas différents de ceux obtenus par Buldeel et Riche [Buldeel, 2000 ; Riche, 2003].

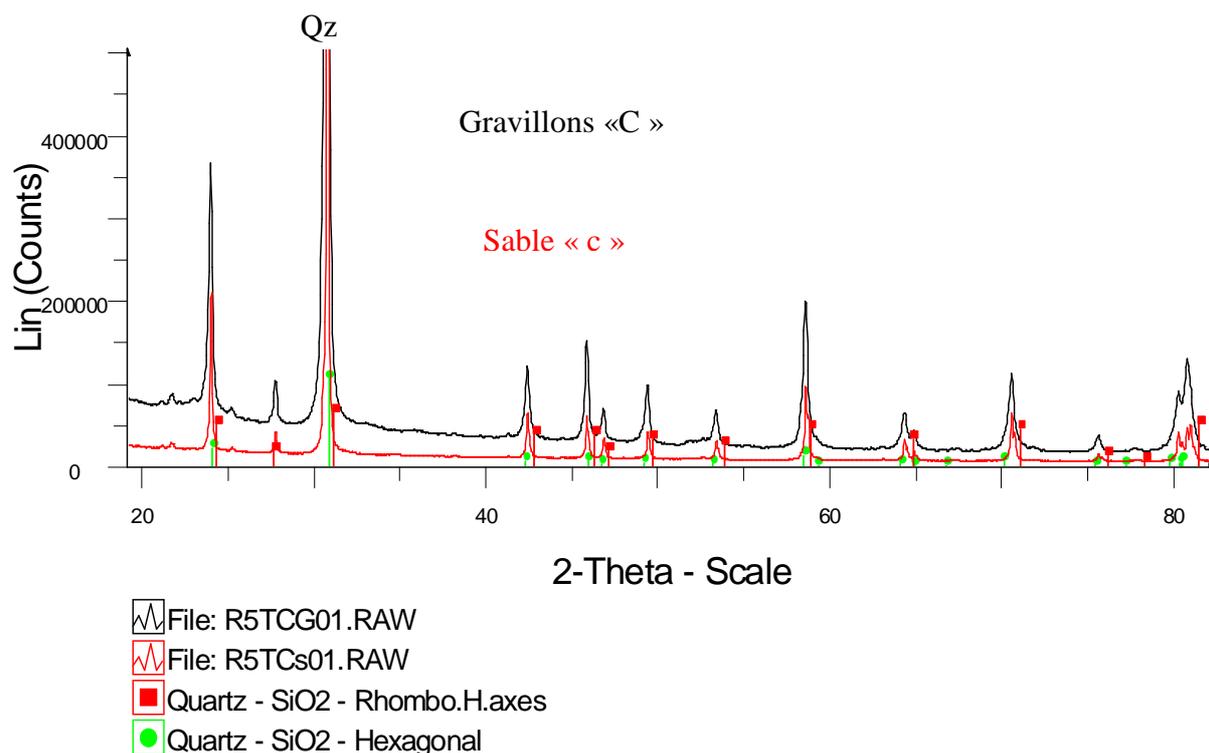


Figure III.2: Spectres de diffraction des rayons X du sable « c » et des gravillons « C »
 Résultats obtenus en utilisant une anticathode au cobalt avec une longueur d'onde de 1,78 Å.

III.4.2. Les phases cristallines du calcaire siliceux du Tournaisis

III.4.2.1. Phases cristallines majeures

Le sable et les gravillons présentent des spectres identiques (figure III.3). Ils sont donc constitués des mêmes phases cristallines essentielles. Les phases identifiées sont:

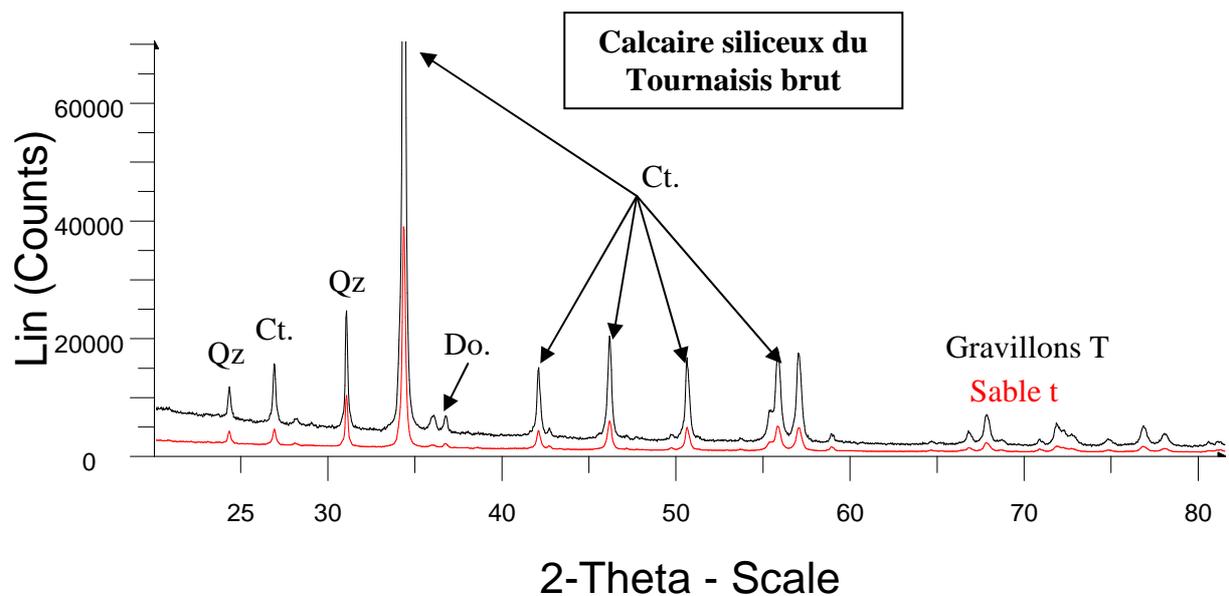
la calcite (Ct.) de formule CaCO_3 avec de nombreux pics très marqués ;

le quartz (Qz) de formule SiO_2 ;

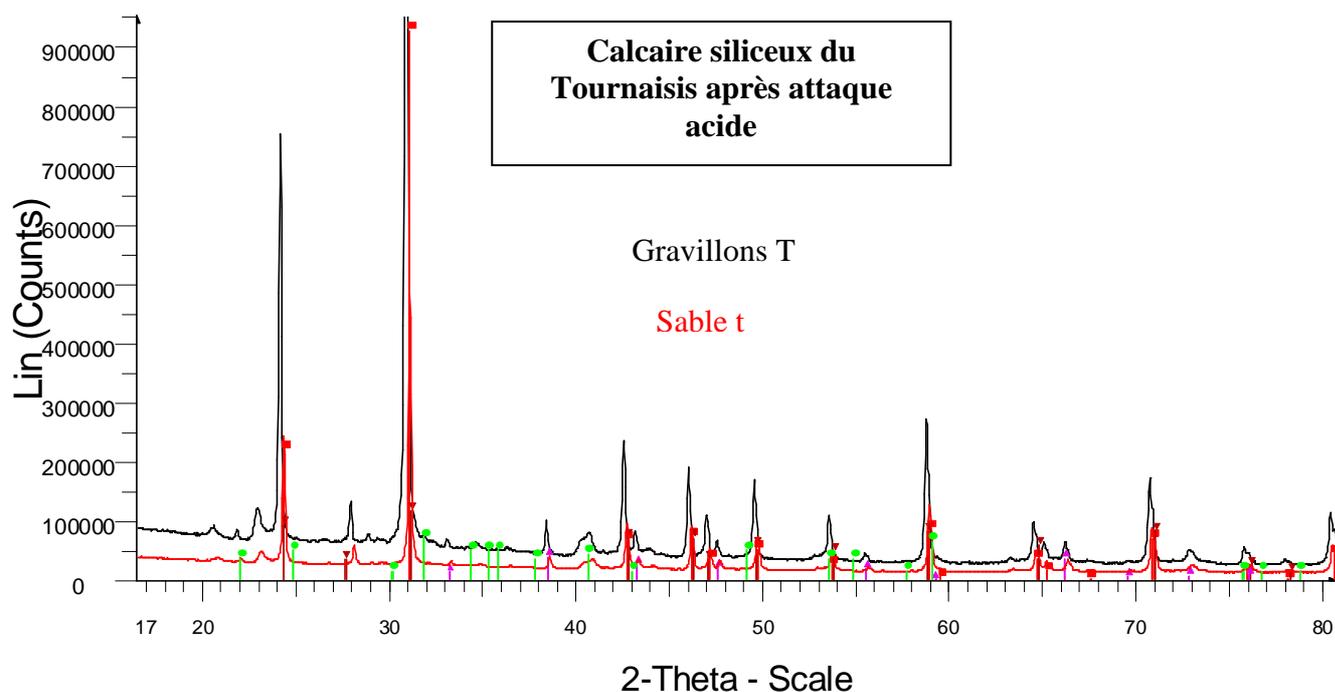
la dolomite (Do) de formule $\text{CaMg}[\text{CO}_3]_2$.

III.4.2.2. Autres phases identifiées après traitement à l'acide chlorhydrique

La prédominance de la calcite dans ces roches masque en partie les autres phases minérales. Il a été réalisé sur une fraction granulométrique 0,16/0,63 de sable « t » et gravillon « T » une attaque à l'acide chlorhydrique comme détaillé au paragraphe II.2.2.1. Les spectres de diffraction des rayons X après traitement sont présentés par la figure III.3. De nouvelles phases sont mises en évidence par rapport au spectre des granulats bruts: la pyrite et l'orthose.



D:\DIFFDAT1\phase\R5UTG01.RAW
 D:\DIFFDAT1\phase\R5UTs01.RAW



File: RBETG01 attaqué.RAW - Type: PSD fast-scan 00-002-0475 (D) - Orthoclase - Al₂O₃-K₂O-6SiO₂ - M
 File: S1Fts02.RAW - Type: PSD fast-scan
 01-086-2237 (A) - Quartz - SiO₂ - Hexagonal
 00-003-0419 (D) - Quartz - SiO₂ - Rhombo.H.axes
 01-071-0053 (N) - Pyrite - FeS₂ - Cubic

Figure III.3: Spectres de diffraction des rayons X du sable et des gravillons du calcaire siliceux du Tournaisis brut et après attaque à l'acide chlorhydrique

Résultats obtenus en utilisant une anticathode au cobalt avec une longueur d'onde de 1,78 Å.

III.4.2.3. Précision du cortège argileux dans le calcaire siliceux du Tournaisis

A partir des diffractogrammes la figure III.4, chaque phase argileuse est déterminée grâce à la position de ses pics de diffraction caractéristiques à l'état naturel, après chauffage ou après traitement aux vapeurs de glycol (§ II.2.2.1).

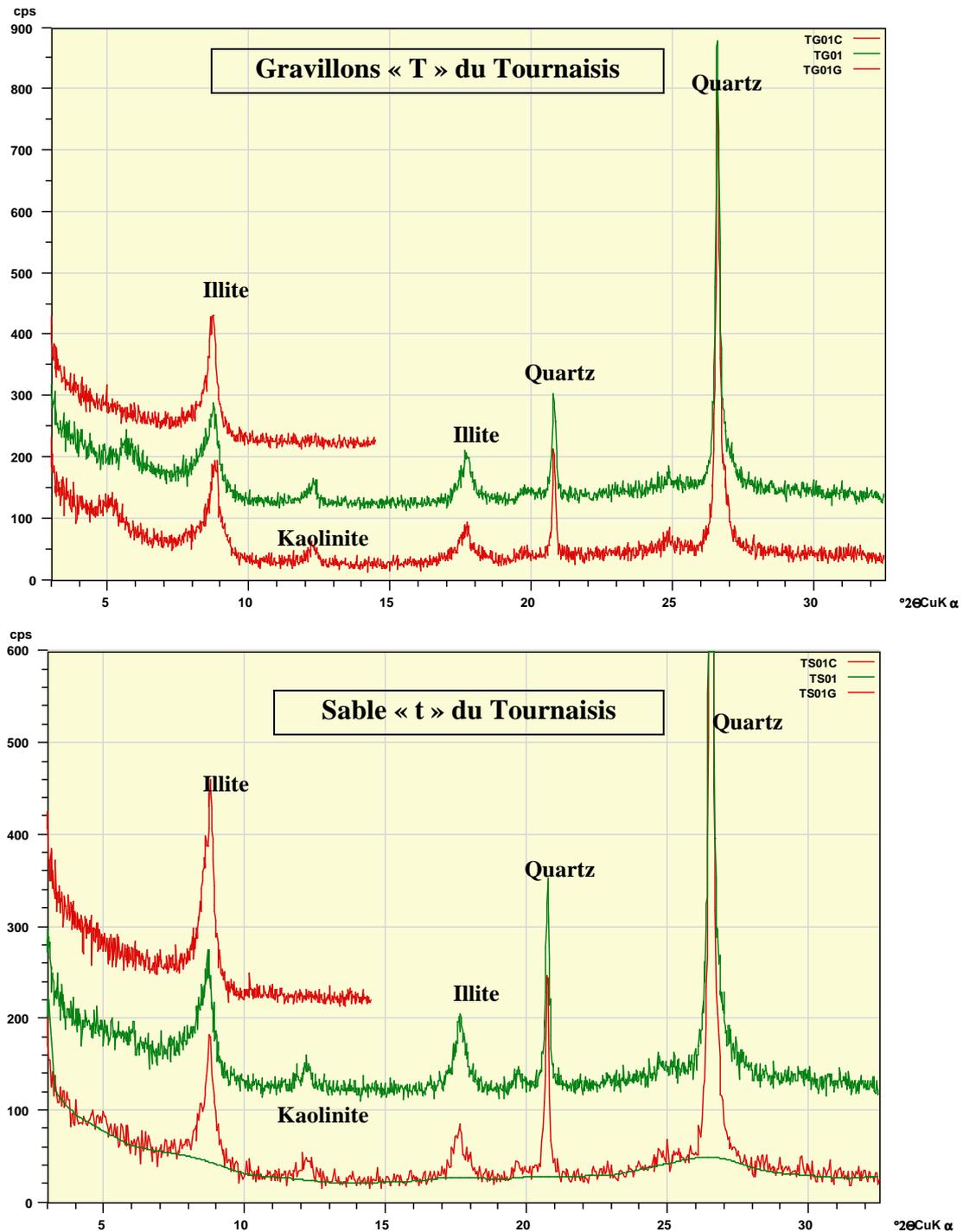


Figure III.4: Spectres de diffraction des rayons X sur la fraction 0/2µm issus des gravillons et du sable calcaire siliceux du Tournaisis

En rouge le matériau traité à 490° C. En vert le matériau brut. En noir le matériau traité aux vapeurs de glycol. Résultats obtenus en utilisant une anticathode au cuivre avec une longueur d'onde de 1,54 Å.

L'analyse des spectres permet de mettre en évidence la présence d'illite et de kaolinite. La présence de quartz est également bien marquée dans cette fraction inférieure à 2 µm.

III.4.3. Phases cristallines du calcaire siliceux de Brunnen

III.4.3.1. Phases cristallines majeures

Les spectres obtenus à partir du sable « b » et des gravillons « B » sont superposables (figure III.5). Cela montre que ces deux fractions contiennent les mêmes phases cristallines majeures. Les phases identifiées sont:

la calcite (Ct.) de formule CaCO_3 avec de nombreux pics très marqués ;

le quartz (Qz) de formule SiO_2 ;

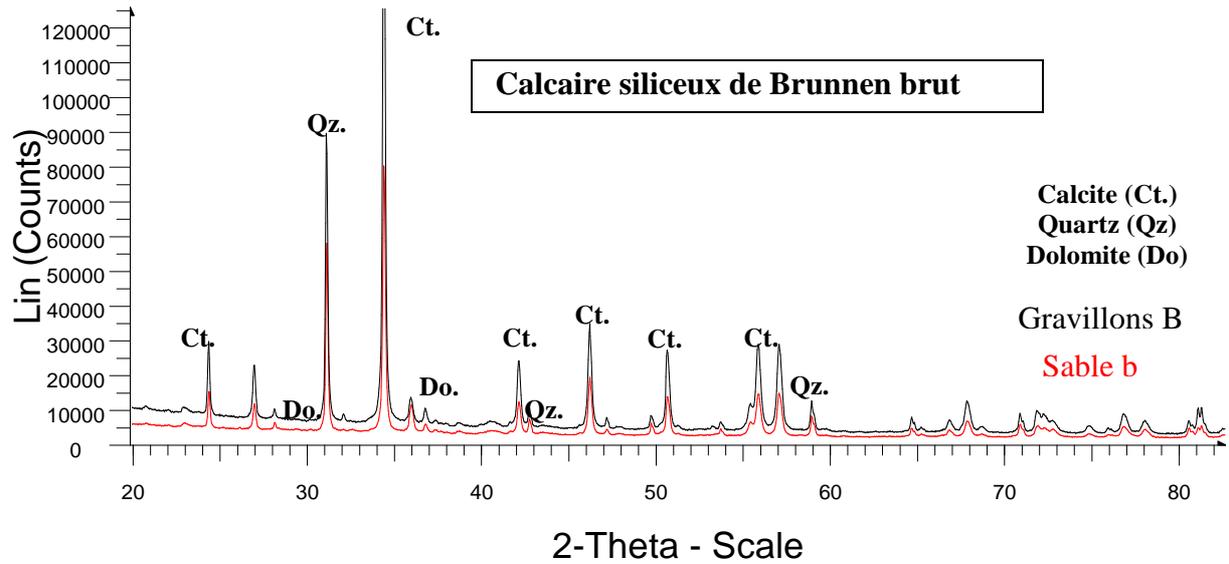
la dolomite (Do) de formule $\text{CaMg}[\text{CO}_3]_2$;

III.4.3.2. Autres phases identifiées après traitement à l'acide chlorhydrique

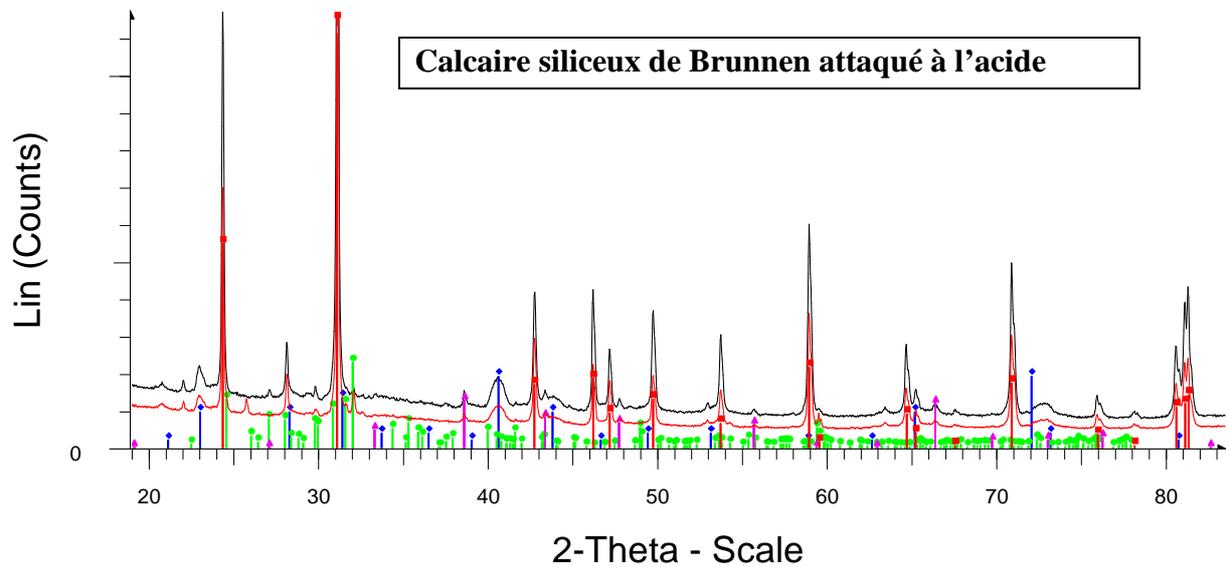
Les spectres de diffraction des rayons X après traitement des gravillons « B » et du sable « b » à l'acide sont présentés par la figure III.5. Les pics les plus intenses sont ceux du quartz. Les nouvelles phases mises en évidence grâce à ce traitement sont la glauconite, la microcline et la pyrite.

III.4.3.3. Précision du cortège argileux dans le calcaire siliceux de Brunnen

Les spectres de la figure III.6 mettent en évidence la présence d'illite, de kaolinite et de quartz. Il est à noter un faible pic correspondant à la présence d'une chlorite dans ce granulat.



D:\Diffdat1\phase\S1GBG01.RAW
 D:\Diffdat1\phase\S1Gbs01.RAW



D:\Diffdat1\phase\S3EBG02HCl.RAW Pyrite - FeS2
 D:\Diffdat1\phase\S3Hbs02HCl.RAW
 Quartz - SiO2
 Glauconite - (K,Ca0.5,Na)0.84(Al0.47Fe0.4)
 Microcline - KAlSi3O8

Figure III.5: Spectres de diffraction des rayons X du sable et des gravillons du calcaire siliceux de Brunnen

Résultats obtenus en utilisant une anticathode au cobalt avec une longueur d'onde de 1,78 Å.

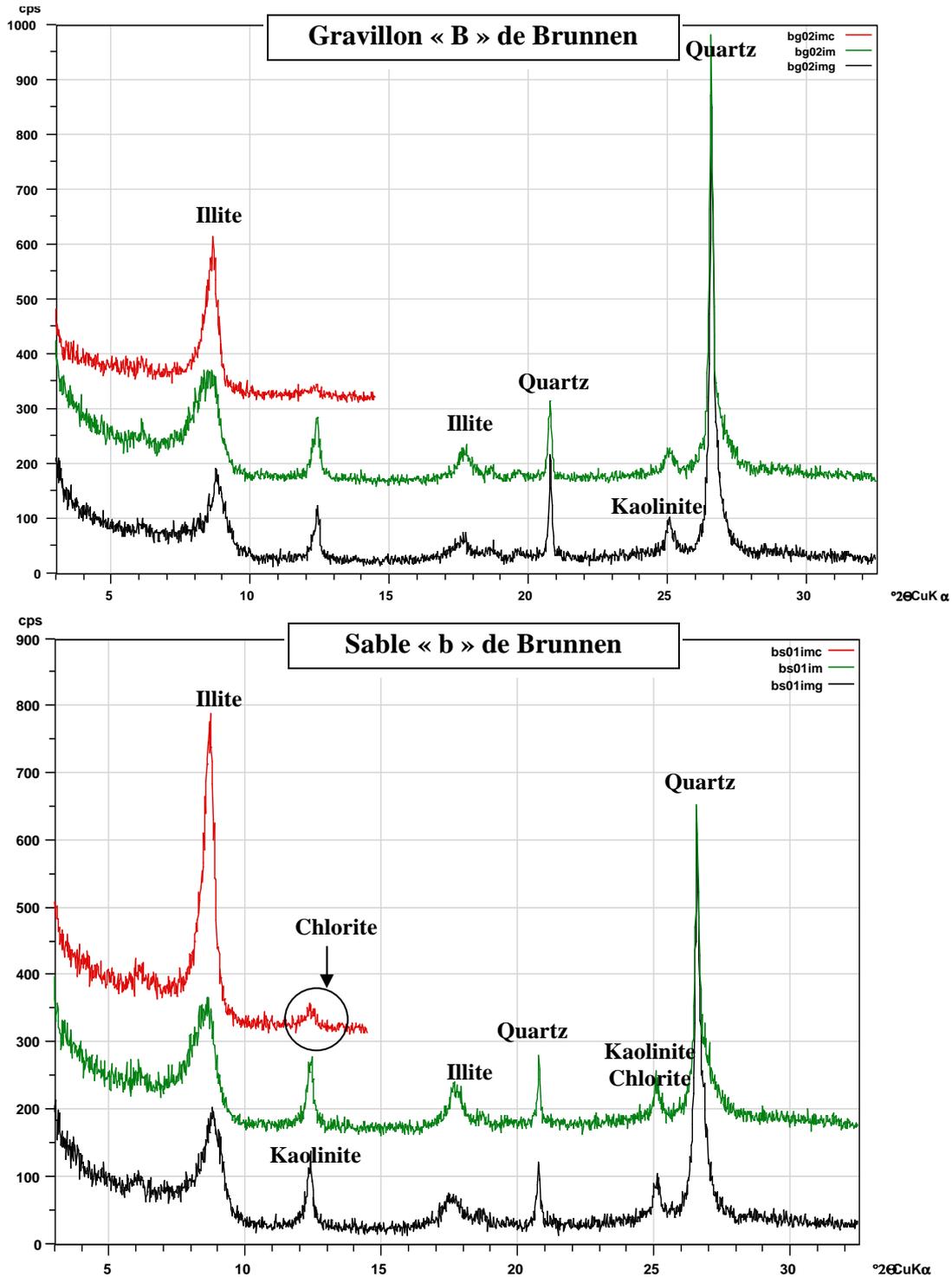


Figure III.6 : Spectres de diffraction des rayons X sur la fraction 0/2 µm du sable (i) et des gravillons (i) du calcaire siliceux de Brunnen

En rouge le matériau traité à 490° C. En vert le matériau brut. En noir le matériau traité aux vapeurs de glycol. Résultats obtenus en utilisant une anticathode au cuivre avec une longueur d'onde de 1,54 Å.

III.5. Analyses pétrographique et minéralogique

Afin de compléter les analyses par diffraction des rayons X, nous avons eu recours à la microscopie optique et à la microscopie électronique. L'objectif principal est d'identifier les

phases siliceuses susceptibles d'être réactives dans le cadre de la R.A.S. et de tenter d'évaluer leur abondance relative au sein des granulats. De plus, nous nous intéresserons à la composition chimique de ces phases dans le but de connaître leurs teneurs brutes en silicium, en alcalins et en calcium.

III.5.1. Pétrographie du granulat de Conchil le Temple

La fraction gravillon « C » est un assemblage de fragments de silex. Ces derniers sont essentiellement constitués de silice micro à cryptocristalline et de calcédonite (planche photos III.1, photos A et B). Le sable « c » a une composition différente de celle des gravillons « C ». En effet, dans cette fraction il s'agit de fragments de silex, identiques à ceux étudiés dans la fraction « C », associés à de nombreux grains de quartz détritiques (planche photos III.1, C.). A cet effet, le comptage au microscope optique au grossissement x50 montre que les grains de silex représentent environ de 15% par champ d'observation alors que les quartz détritiques représentent environ 85% au sein du sable « c ».

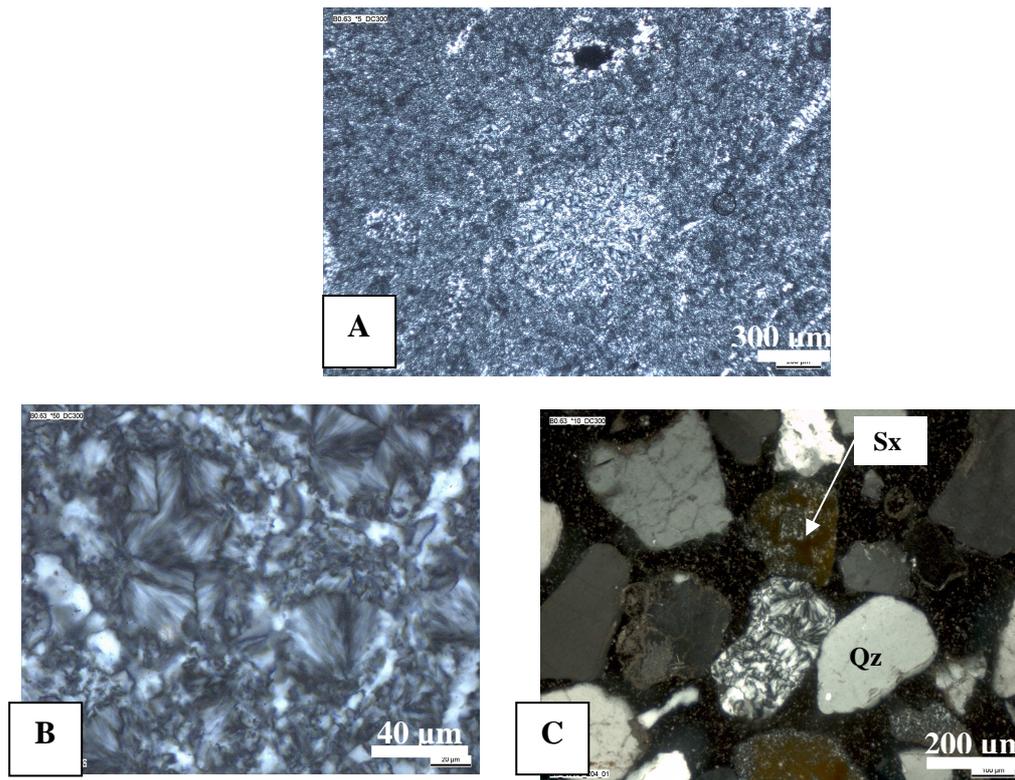


Planche photo III.1 : Etude pétrographique par microscopie optique du sable et des gravillons de Conchil le Temple

A) Photo en LPA du silex constitué d'une trame de quartz micro à cryptocristallins et d'amas de calcédonite. B) Amas de calcédonite observé en LPA à texture fibroradiaire. C) Photo en LPA du sable constitué de grains de quartz (Qz) et de silex (Sx) avec des traces d'oxydation de teinte rouille. A noter une plage de calcédonite (Cal.) au centre de la photo.

III.5.2. Pétrographie du calcaire siliceux du Tournaisis

III.5.2.1. La matrice carbonatée

Les fractions gravillon « T » et sable « t » du Tournaisis sont constitués majoritairement de calcite (planche photo III.2). Cette calcite se présente sous la forme de cristaux de diverses tailles. Les grains de taille inférieure à 4 µm sont qualifiés de calcite micritique (d'aspect brun foncé) et ceux caractérisées par des cristaux de taille supérieure à 10 µm sont qualifiés de sparite [Folk, 1959].

III.5.2.2. Les diverses formes de silice

La majeure partie de la silice observée est de type quartz de taille variable. Il s'agit d'une part de quartz sub automorphe définit ainsi à cause des formes polyédriques limitées par des faces sensiblement planes (photo A, planche III.3) et principalement de quartz xénomorphes (photo B, planche III.3) qui présentent des formes quelconques.

Le deuxième groupe de silice observé est constitué de calcédonite et de petits amas de quartz microcristallin assimilable à des cherts (photo C et D, planche photo III.3).

A ces deux groupes de silice s'associe un dernier type qualifié de silice diffuse ou silice diagénétique [LCPC, 2000] de taille micronique (4 à 10µm) dont l'identification ne peut pas s'effectuer facilement au microscope optique. Les images que nous avons obtenues au microscope électronique à balayage illustrent la répartition de cette forme de silice au sein du calcaire siliceux du Tournaisis (figure III.7).

III.5.2.2. Les phases accessoires

Ce sont les phases minérales les moins observées en lames minces (figure III.8). Il s'agit de la pyrite, la dolomite, des argiles et des feldspaths potassiques.

La nature des phases argileuses a été précisée grâce à la diffraction des rayons X (§ III.4.2.3). L'illite constitue la phase argileuse la plus abondante du sable et du gravillon calcaire siliceux du Tournaisis. D'autres minéraux accessoires, tels que la fluorite et l'apatite, sont également identifiés (figure III.8).

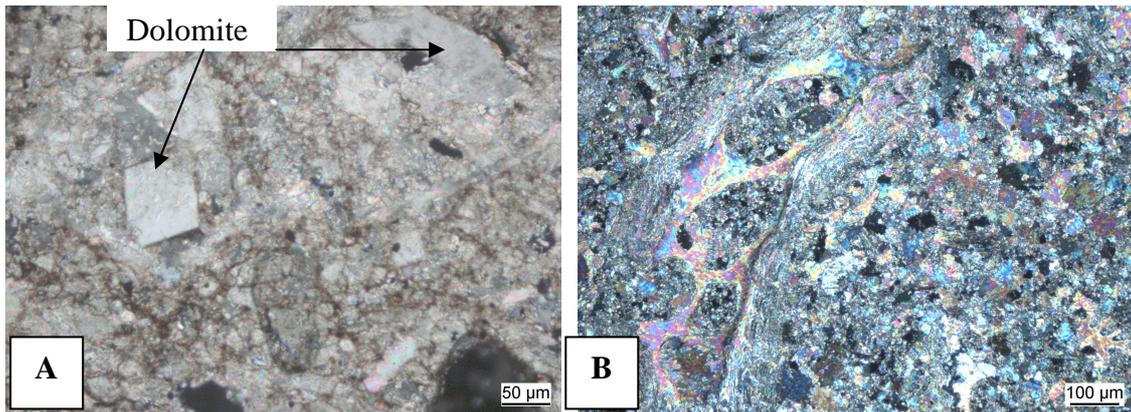


Planche Photos III.2 : Observations en microscopie optique de la matrice carbonatée du calcaire siliceux du Tournaisis.

A) Photo en LPA d'une plage de boue micritique dans laquelle sont identifiés des cristaux de dolomite. B) Observation en LPA de plusieurs plages de cristaux de sparite se développant à l'intérieur et à l'extérieur de débris fossilifères.

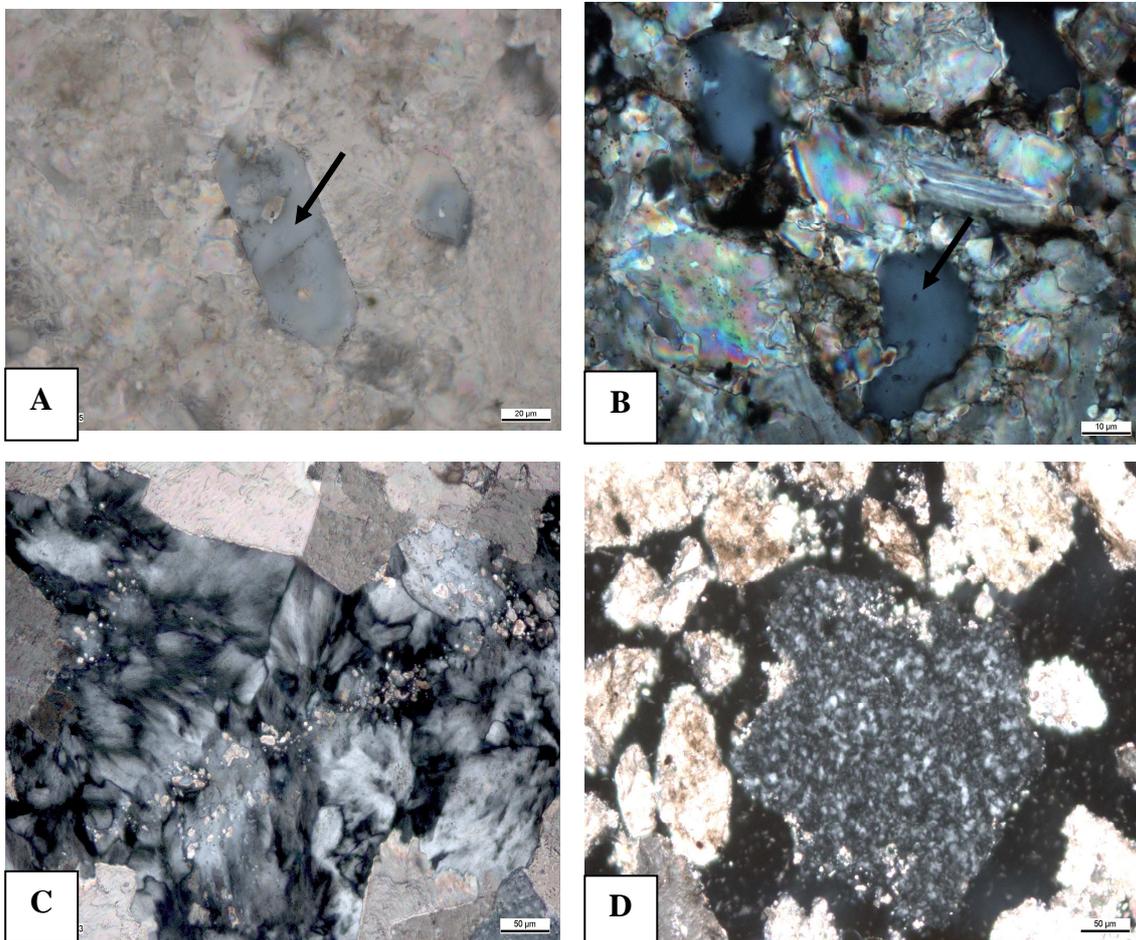


Planche Photos III.3 : Etude par microscopie optique des divers formes de silice du calcaire siliceux du Tournaisis.

A) Photo en LPA d'un grain de quartz xénomorphe. B) et C) formes de type calcadonite. D) Plage de quartz microcristallins semblables à ceux du silex (D). Il s'agit vraisemblablement de chert.

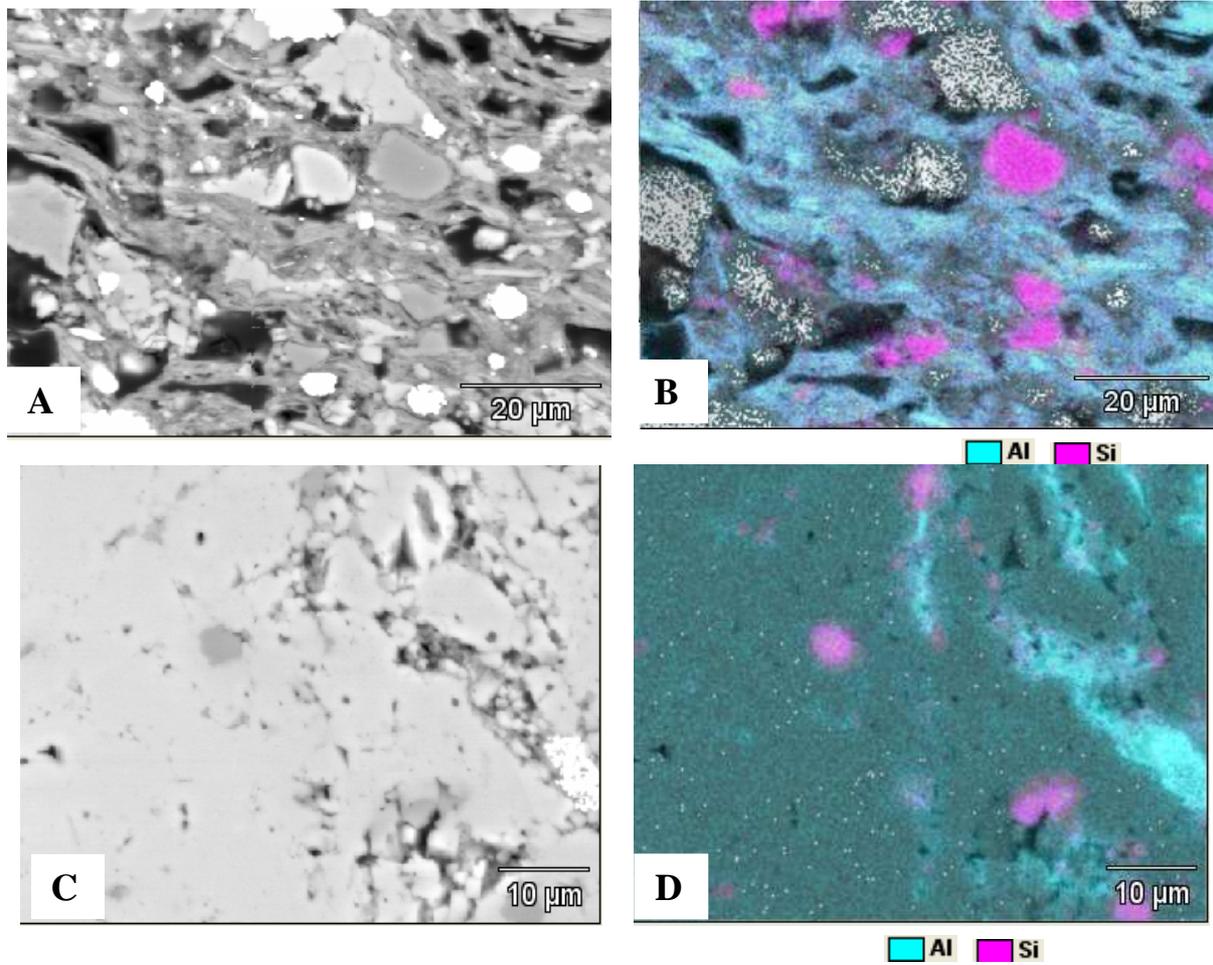


Figure III.7: Observation au MEB d'une surface polie du calcaire siliceux du Tournaisis et Cartographie EDS

Ces différentes cartes de répartition des éléments révèlent la présence de silice de forme et de taille variées et de minéraux argileux (A, B): la silice « libre » se présente sous forme de quartz xénomorphe et de grains de très petite taille qualifiée de silice micronique ou diffuse (C, D).

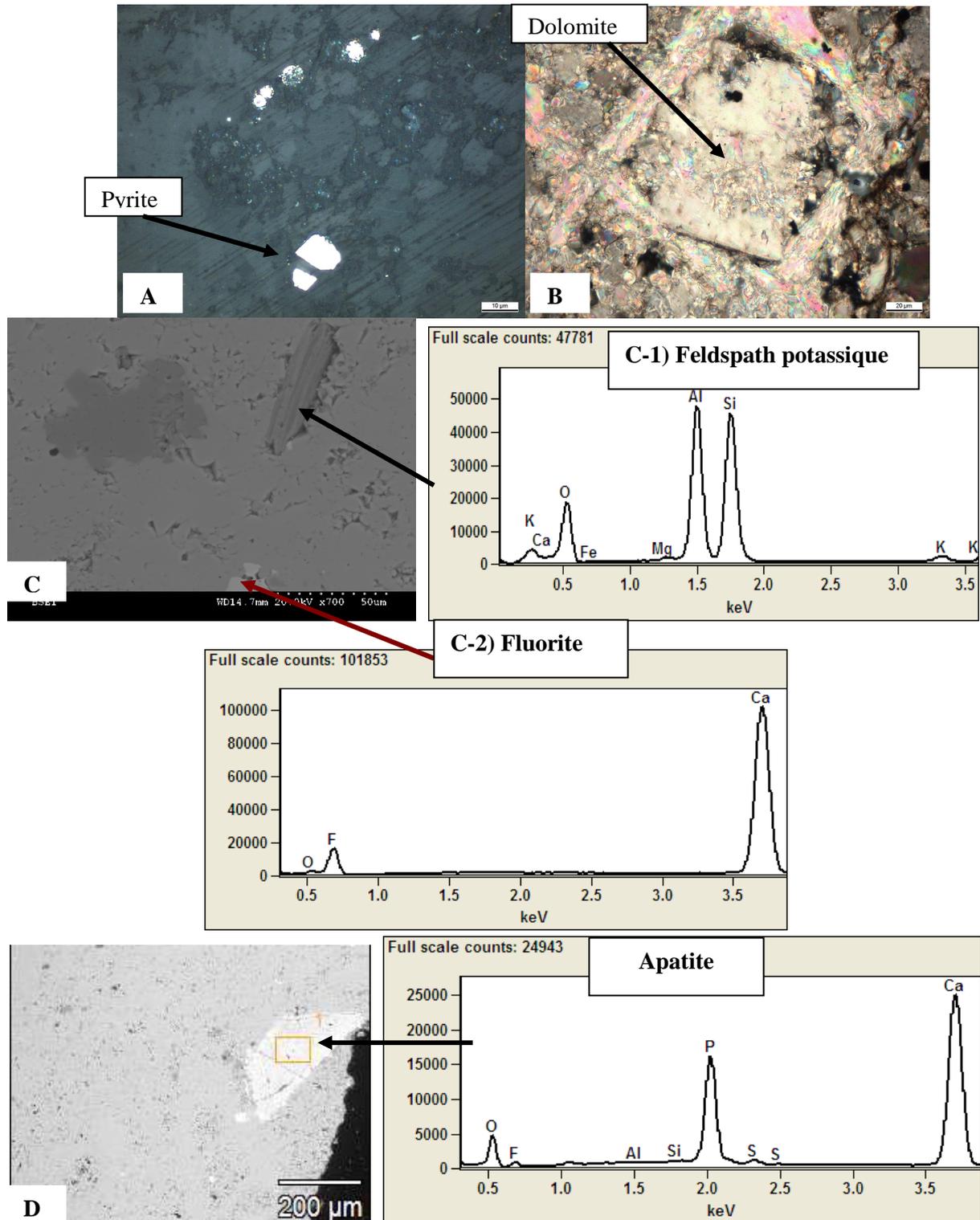


Figure III.8 : Minéraux accessoires du calcaire siliceux du Tournaisis

A) Plage de pyrite observée en lumière réfléchie au microscope optique. B) Rhomboèdre de dolomite observé en LPA. C-1) Feldspath potassique dans la matrice carbonatée identifié au détecteur EDS. C-2) Fluorite et spectre EDS associé D) Apatite et spectre EDS associé.

III.5.3. Pétrographie du calcaire siliceux de Brunnen

III.5.3.1. Aspect général

L'observation des granulats et des fragments rocheux du calcaire siliceux de Brunnen montre l'existence de deux types de faciès (planche III.4 photo A) :

Un faciès présentant une relative pauvreté en quartz et glauconite vis-à-vis de la matrice carbonatée (F1).

Un faciès qui se caractérise par une richesse en quartz, glauconite et en veines argileuses (F2). Dans ce faciès « F2 » ces phases minérales présentent une certaine orientation.

Les observations sur les blocs rocheux et les granulats montrent que le faciès F1 est largement le plus abondant dans le granulat. Le faciès F2 se présente sous la forme de filons qui se caractérisent visuellement par une teinte générale plus foncé.

III.5.3.2. La matrice carbonatée

Dans le faciès F1 la matrice carbonatée présente d'abondants cristaux de calcite sparitique alors que le faciès F2 est constitué majoritairement de micrite. Ces deux faciès sont associés à quelques plages de dolomite (planche photos III.4).

III.5.3.3. Les diverses formes de silice

Le calcaire siliceux de Brunnen (sable et gravillon) est constitué principalement de quartz xénomorphe présentant souvent des bords tourmentés ou anguleux avec, dans de nombreux cas, des extinctions ondulantes (photos A, planche photos III.5). Quelques plages de quartz microcristallin (photo C, planche photos III.5) ont été également identifiées.

III.5.3.4. Les phases accessoires

Les phases minérales accessoires observées dans ce calcaire siliceux sont la pyrite, la dolomite (planche III.3 photos A et B), un feldspath potassique de type microcline et des minéraux argileux dont l'illite constitue la phase la plus abondante (figure III.7). Des plages d'apatite ($\text{Ca}_5[\text{PO}_4]_3$), de rutile (TiO_2) et de pyrite (FeS_2) sont également identifiées dans ce granulat (figure III.9).

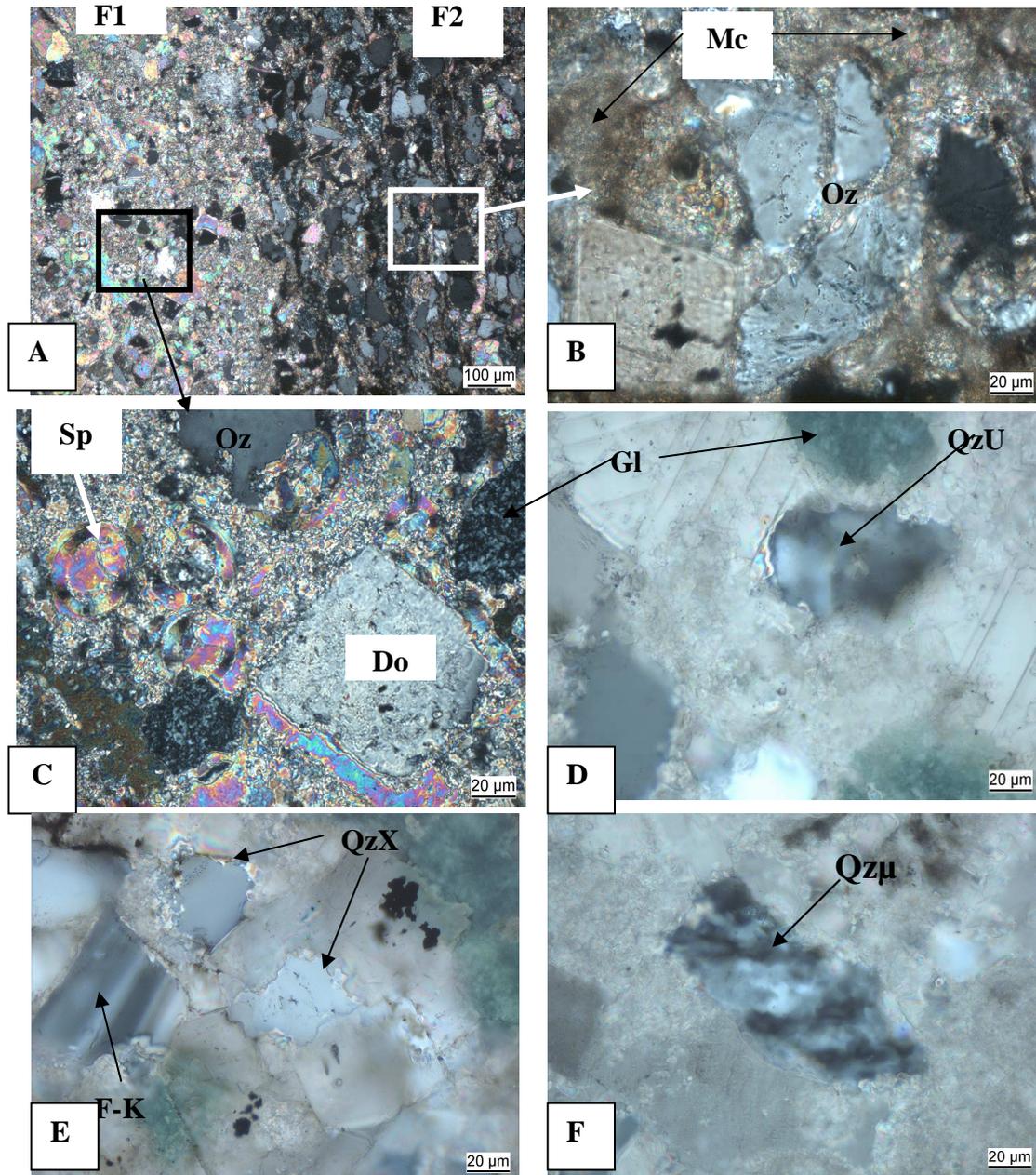


Planche Photos III.4 : Observations en microscopie optique en lumière polarisée analysée du calcaire siliceux de Brunnen

A-C) Faciès F1 : matrice carbonatée constituée en majorité de calcite sparitique et de dolomite (Do) avec peu de quartz (Qz) de glauconite. A-B) Faciès F2 : matrice carbonatée constituée majoritairement de micrite (Mc). Ces deux faciès sont associés à quelques plages de dolomite (planche photos III.4) associée à d'abondantes plages de quartz avec des bordures anguleuses (photo B-Qz). D) Quartz xénomorphe à extinction ondulante avec des bords tourmentés (QzU) et de la glauconite (Gl) dans la matrice carbonatée. E) Quartz xénomorphe (QzX) et une plage de feldspath potassique (F-K) dans la matrice carbonatée. F) plage de quartz microcristallin (Qz μ) isolé dans la matrice carbonatée.

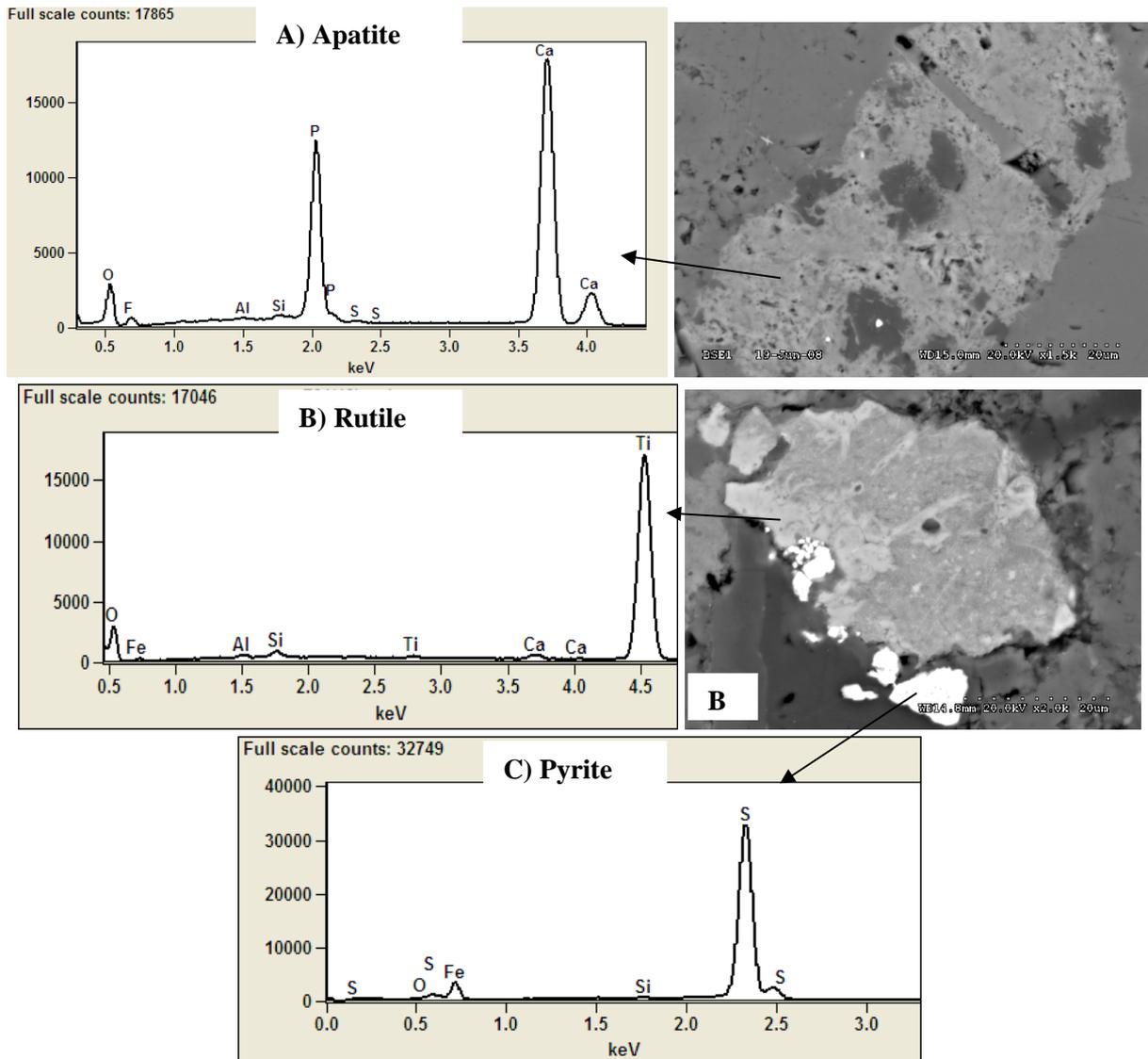


Figure III.9 : Minéraux accessoires du calcaire siliceux de Brunnen identifiés grâce au détecteur EDS du MEB

A) Plage d'apatite ($\text{Ca}_5[\text{PO}_4]_3$). B-1) Rutile (TiO_2). B-1) Pyrite (FeS_2). C)

III.5.4. Réactivité et proportion relative des formes de silices

Les différentes formes de silice observées dans les granulats ont été réparties selon leur abondance relative et leur réactivité potentielle dans le tableau III.2. Ce type de classification prend en compte les données fournies par Broekmans [Broekmans, 2004] et Le Roux [Le Roux et al., 1999] sur la réactivité potentielle de différentes formes de silice.

Le gravillon « C » de Conchil le Temple est un silex entièrement constitué de calcédonite et de quartz microcristallin. Ce sont des formes de silice très réactives. Dans le sable « c » la fraction silex est réduite de part la présence d'une fraction importante de quartz détritique présentant potentiellement une réactivité très faible. On note de façon très

accessoire la présence de quelque plage isolée de calcédonite et de quartz microcristallin réactifs.

Les formes de silice rencontrées dans le sable « t » et les gravillons « T » du calcaire siliceux du Tournaisis correspondent principalement à des quartz xénomorphe à sub automorphe avec une faible proportion de quartz microcristallin et de calcédonite.

En ce qui concerne le calcaire siliceux de Brunnen, la silice se présente majoritairement sous forme de quartz xénomorphe. Certains de ces quartz ont des extinctions ondulantes caractéristiques de déformations géologiques [Hornain, 1993 ; Broekmans, 2004 ; Ponce et Batic, 2005]. Des plages de quartz microcristallins sont quelque fois observées.

La silice diffuse (4 à 10µm) ou silice diagénétique est réputée pour sa forte réactivité face à la solution alcaline [LCPC, 2000]. Elle est surtout présente au sein du calcaire siliceux du Tournaisis. Les différentes formes de silice dans ce granulat semblent avoir été formées en même temps que la matrice carbonatée au cours de la diagénèse, contrairement calcaire siliceux de Brunnen, où la majorité des grains de quartz ont des bords tourmentés ou anguleux comme s'ils avaient déjà été mobilisés avant d'être cimenté par la matrice carbonatée.

Formes de silice	Réactivité potentielle	Conchil		Tournaisis		Brunnen	
		c	C	t	T	b	B
Quartz sub-automorphe	Faible	*Quartz détritique	x	xxx	xxx	x	x
Quartz xénomorphe	Faible		x	xxxx	xxxx	xxxx	xxxx
Quartz avec extinction ondulante	Importante	-	-	-	-	xxx	xxx
Calcédonite	Très Importante	x	xxxxx	x	x	-	-
Quartz microcristallin	Très Importante	xx	xxxxx	xx	xx	x	x
Silice diffuse	Très Importante			xxx		x	

Tableau III.2 : Réactivité potentielle des différentes formes de silice et leur abondance relative dans les granulats

(*) Les quartz détritiques, à la différence des quartz sub automorphes présentent des bords émoussés et tourmentés témoins d'une mobilisation antérieure au cours des processus sédimentaires.

III.5.5. Analyse EDS des formes de silice présentes au sein des granulats

La composition chimique locale des différentes formes de silice (quartz xénomorphe et microcristallin, calcédonite) identifiés en microscopie optique a été déterminée grâce aux mesures semi quantitatives au détecteur EDS. Ces analyses ont pour objectif de connaître le fond brut d'alcalin dans la silice saine.

III.5.5.1. Analyses EDS des phases siliceuses du granulat de Conchil le Temple

Le tableau III.3 contient les pourcentages massiques traduits sous forme d'oxydes à partir des données brutes obtenues grâce au détecteur EDS. Ces analyses concernent une dizaine de points en moyenne pour chaque forme de silice. Le détail des mesures est présenté en annexe B.

Dans le cas des gravillons « C », les pourcentages de silice des plages de calcédonite et de quartz microcristallin varie entre 96 et 97%. Le potassium et le calcium n'y sont pas détectés. En revanche, le sodium (Na_2O) montre des teneurs relatives de l'ordre de 0,3% dans toutes les phases siliceuses.

La fraction sable « c » est en majorité constituée de quartz détritique et de fragments de silex dont la plupart sont enrichis en oxyde de fer. Les grains de quartz et les zones de calcédonite montrent des pourcentages de SiO_2 qui sont en moyenne de 96% et des teneurs relatives en sodium de l'ordre 0,3%. En revanche, dans les fragments de silex enrichis en oxyde de fer, le pourcentage de silice est en moyenne inférieur à 95% avec des teneurs relatives en oxyde de sodium de 0,4%. Dans ce type de grains, le potassium et le calcium ne sont également pas détectés.

	Na_2O	MgO	Al_2O_3	SiO_2	P_2O_5	SO_3	K_2O	CaO	Fe_2O_3
Gravillons « C »									
Calcédonite	0,3	0,1	n.d.	96,4	3,0	0,1	n.d.	n.d.	n.d.
Quartz microcristallin	0,3	0,1	n.d.	97,9	1,5	0,2	n.d.	n.d.	n.d.
Sable « c »									
Calcédonite	0,3	0,1	n.d.	96,5	3,0	0,1	n.d.	n.d.	n.d.
Quartz détritique	0,3	0,1	n.d.	97,0	2,5	0,1	n.d.	n.d.	n.d.
Silex associés à Fe_2O_3	0,4	0,2	n.d.	92,2	3,2	0,2	n.d.	0,1	3,7

Tableau III.3 : Composition chimique des plages de silice dans les gravillons « C » et le sable « c » (n.d. pour non détecté)

III.5.5.2. Analyses EDS des phases siliceuses du calcaire siliceux du Tournaisis

Les moyennes des analyses ponctuelles effectuées sur les différentes formes de silice rencontrées dans le calcaire siliceux du Tournaisis sont présentées dans le tableau III.4 où elles sont exprimées en oxyde. Les gravillons « T » et le sable « t » contiennent les mêmes formes de silice. Ces dernières sont réparties aléatoirement et en faible proportion par rapport à la matrice carbonatée. Les mesures EDS sont obtenues sur 6 à 14 points de mesure pour chaque forme de silice (annexe B).

Les résultats de ces analyses montrent que certaines mesures ont subis l'influence de la matrice carbonatée. C'est la raison pour laquelle les taux de calcium sont supérieurs à 1% dans la plupart des cas. Cette influence peut jouer en faveur de la diminution du pourcentage de SiO₂ dans les formes de silice considérée. Deux facteurs principaux peuvent jouer sur la fréquence de ce type d'observation. Tout d'abord une très faible taille du grain de silice analysé peut faire en sorte que la poire d'analyse, à partir de laquelle les photons X captés au détecteur EDS sont émis, s'étende sur la matrice carbonatée environnante. Enfin, même si les surfaces analysées sont planes, les grains qui forment l'échantillon sont des objets à trois dimensions. Il peut donc exister une influence latérale et/ou en profondeur de la matrice carbonatée sur les zones analysées. Les résultats des analyses des grains de quartz xénomorphe et de la silice diffuse semblent en être des exemples. Cette influence se traduit par des pourcentages en SiO₂ dans ces formes de silice de l'ordre de 95%.

Le potassium n'est pas détecté dans l'ensemble des formes de silice analysées. Le pourcentage massique du sodium traduit en oxyde varie entre 0,2 et 0,4% dans l'ensemble avec une moyenne de 0,3%.

Formes de silice	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	P ₂ O ₅	SO ₃	K ₂ O	CaO	Fe ₂ O ₃
Quartz sub automorphe	0,2	0,1	n.d.	98,2	0,3	0,1	n.d.	1,0	n.d.
Quartz xénomorphe	0,2	0,1	n.d.	95,6	0,5	0,3	n.d.	3,2	n.d.
Calcédonite	0,4	0,1	n.d.	98,9	0,3	0,2	n.d.	n.d.	n.d.
Quartz microcristallin	0,3	0,2	0,1	98,6	0,2	0,2	n.d.	0,3	0,4
Silice diffuse (inférieure à 10µm)	0,2	0,1	0,1	94,6	0,5	0,1	n.d.	4,4	n.d.

Tableau III.4 : Composition chimique des formes de silice du calcaire siliceux du Tournaisis (n.d. pour non détecté)

III.5.5.3. Analyse EDS des plages de silice du calcaire siliceux de Brunnen

La moyenne des résultats des analyses ponctuelles, exprimée en oxyde, effectuées sur les grains de quartz xénomorphes rencontrés dans le calcaire siliceux de Brunnen est présentée dans le tableau III.5. La teneur en SiO₂ est à plus de 98%. Le pourcentage de sodium est en moyenne de 0,3% dans les grains de quartz xénomorphes avec ou sans extinctions roulantes. Le potassium n'est pas détecté par la mesure alors que la teneur en calcium est négligeable.

Type de silice	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	P ₂ O ₅	SO ₃	K ₂ O	CaO	Fe ₂ O ₃
Quartz xénomorphe	0,3	0,1	n.d.	98,8	0,6	0,1	n.d.	n.d.	0,1
Quartz xénomorphe avec extinction roulante	0,3	0,2	0,1	98,6	0,5	0,1	n.d.	n.d.	0,1

Tableau III.5 : Composition chimique de la silice du calcaire siliceux de Brunnen (n.d. pour non détecté)

III.5.6. Synthèse des analyses chimique, pétrographique et minéralogique

La fraction gravillon de Conchil le Temple est constituée essentiellement de quartz microcristallin et de calcédonite alors que le sable est constitué de fragments de silex (quartz microcristallins) et une forte proportion de quartz détritique.

Le calcaire siliceux du Tournaisis est constitué de calcite essentiellement. La silice libre se présente majoritairement sous forme de quartz xénomorphe avec une faible proportion de quartz microcristallin et calcédonite. La silice diffuse, de taille encore plus petite par rapport aux autres formes de silices, forme un fin réseau siliceux pouvant être associé ou non aux veines argileuses. La proportion de silice diffuse est difficile à estimer du faite des limites d'observation atteintes par nos moyens de mesures. Sa réactivité face à la solution alcaline reste par ailleurs très importante.

Le calcaire siliceux de Brunnen est également constitué en majorité de calcite. La microstructure de ce granulats est particulière étant donné la présence de filons plus riches en quartz et glauconite. Cette constitution pourrait influencer sur la réactivité du granulats dans le béton en créant par exemple des différences de comportements vis-à-vis de la solution interstitielle. Les formes de silice rencontrées dans « B » et « b » correspondent essentiellement à du quartz xénomorphe dont certains présentent une extinction ondulante.

L'analyse chimique des différentes formes de silice a montré que pour tous les granulats étudiés, le potassium et le calcium ne sont pas détectés. La présence de calcium, dans certains cas, est attribuable à l'influence de la mesure par la matrice calcaire. Toutes les analyses ont révélé la présence de sodium avec des pourcentages massiques comprises en moyenne entre 0,2% et 0,3% de Na₂O.

III.6. Pourcentage de « silice libre » et de « silice libre réactive »

La proportion de silice « libre » correspond au pourcentage massique attribuable à l'ensemble des formes de silice (SiO₂) présentes dans le granulat, en dehors des phases argileuses, des feldspaths, et susceptibles de réagir avec la solution alcaline. En revanche, la silice libre réactive se définit comme étant la quantité maximale de silice libre qui peut être réellement consommée par la réaction.

III.6.1. Détermination de la silice libre

Le granulat de Conchil le Temple est constitué essentiellement de silice sous les diverses formes que nous avons présentées précédemment. Son pourcentage de silice libre peut donc être considéré égal à près de 98% selon les valeurs de SiO₂ obtenues par fluorescence des rayons X.

La méthode employée pour déterminer le pourcentage de silice libre dans un granulat calcaire siliceux est détaillée au paragraphe II.2.2 du chapitre II. Nous présentons ci-dessous les résultats de cette détermination.

III.6.1.1. Composition chimique et minéralogique du résidu insoluble

Le dosage des éléments chimiques après attaque à l'acide chlorhydrique est réalisé par fluorescence des rayons X. Le tableau III.6 présente la composition chimique en pourcentage massique et molaire des résidus appartenant aux calcaires siliceux du Tournaisis et de Brunnen. L'attaque à l'acide chlorhydrique est efficace puisque la teneur en calcium est pratiquement nulle.

Tournaisis		K	Si	Al	Mg	Fe	S	Na	Ca	Ti	Cl	P
%m	T	2,0	37,9	4,7	0,6	1,5	1,1	<0,1	0,2	0,2	<0,1	<0,1
	t	2,0	38,7	4,7	0,6	1,5	1,0	0,1	0,2	0,2	0,1	<0,1
%n	T	2,9	79,9	10,1	1,8	1,8	2,4	0,1	0,6	0,2	<0,1	<0,1
	t	2,9	80,6	9,9	1,7	1,7	1,7	0,2	0,6	0,2	0,1	<0,1

Brunnen		K	Si	Al	Mg	Fe	S	Na	Ca	Ti	Cl	P
%m	B	2,6	36,2	4,0	1,1	2,9	0,5	<0,1	0,1	0,2	0,1	<0,1
	b	2,8	35,1	4,5	1,1	3,1	0,6	0,1	0,2	0,2	0,3	<0,1
%n	B	3,7	79,3	9,2	3,1	3,1	1,0	<0,1	0,2	0,2	0,2	<0,1
	b	4,3	77,6	9,9	2,5	3,1	1,1	0,2	0,3	0,2	0,6	<0,1

Tableau III.6 : Composition chimique des résidus insolubles après attaque acide des calcaires siliceux exprimés en pourcentage massique (%m) et en pourcentage molaire (%n)

III.6.1.2. Phases minérales prises en compte au cours de la recombinaison minéralogique

Au cours de la recombinaison minéralogique, nous désirons quantifier l'ensemble des phases minéralogiques en tenant compte de leurs formules structurales. L'ensemble des phases minérales retenues pour le calcul minéralogique sont celles qui constituent les phases majeures observées en pétrographie ou après analyse en DRX. En dehors des phases carbonatées (calcite et dolomite), l'ensemble des phases minérales à quantifier au cours de cette étape de l'étude sont présentés dans le tableau III.7.

S'agissant des feldspaths alcalins, les observations en pétrographie ont montré que le feldspath identifié était de l'orthose dans le granulat du Tournaisis « T » et « t » alors que dans le cas du granulat de Brunnen « B » et « b », il s'agit du microcline. Cette différence n'influe pas sur notre traitement puis que ces deux espèces cristallines ont la même formule structurale. Les autres feldspaths tels que l'albite ou l'anorthite n'ont pas été observés dans les calcaires siliceux étudiés. Cette constatation est confortée par la faible teneur en sodium (moins de 0,1%) et en calcium (moins de 0,2%) dosée par fluorescence des rayons X après attaque acide.

En ce qui concerne les minéraux argileux caractérisés par diffraction des rayons X spécifique les différents types pris en compte dans la recombinaison minéralogique sont l'illite et la kaolinite pour les deux calcaires siliceux. En effet, la chlorite est absente dans le calcaire siliceux du Tournaisis et présente un pic tellement faible par rapport aux autres phases argileuses du calcaire siliceux de Brunnen qu'elle a été négligée.

Certaines phases telles que l'illite et la glauconite sont caractérisées par des substitutions aux niveaux des sites tétraédrique et octaédrique qui constituent leur structure minéralogique. Pour tenir compte de cet aspect la formule chimique de la glauconite présente dans le calcaire siliceux de Brunnen a été estimée à partir des proportions massiques obtenues par analyse locale au détecteur EDS sur des grains isolés dans la matrice carbonatée. Le mode de calcul est inspiré de Dercourt et Paquet [Dercourt et Paquet, 1992] et détaillé en annexe B.

En ce qui concerne l'illite, présente dans les deux calcaires siliceux et associée à d'autres phases, les techniques employées n'ont pas permis d'obtenir des proportions massiques utiles à la détermination de la formule structurale. Nous avons donc retenu une formule sur la base des résultats de la littérature [Prost et Bruand, 1988] tout en précisant que l'écart obtenu sur la valeur de la silice libre avec différentes formules structurales de l'illite est très faible avec une erreur estimée à plus ou moins 0,1%.

Calcaire siliceux du Tournaisis		
Les phases minérales	Formules structurales	Masse molaire (g/mol)
Orthose	$KAlSi_3O_8$	278
Illite	$K_{0,5}(Al_{1,5},Fe_{0,2}Mg_{0,26})[Si_{3,5}Al_{0,5}]O_{10}(OH)_2$	383
Kaolinite	$Al_2Si_2O_5(OH)_4$	258
“Silice libre”	SiO_2	60
Pyrite	FeS_2	120

Calcaire siliceux de Brunnen		
Les phases minérales	Formules structurales	Masse molaire (g/mol)
Illite	$K_{0,5}(Al_{1,5},Fe_{0,2}Mg_{0,26})[Si_{3,5}Al_{0,5}]O_{10}(OH)_2$	383
Kaolinite	$Al_2Si_2O_5(OH)_4$	258
“Silice libre”	SiO_2	60
Pyrite	FeS_2	120
Microcline	$KAlSi_3O_8$	278
Glauconite	$Ca_{0,19}K_{0,69}[Mg_{0,35}Fe_{0,56}Al_{1,19}][Si_{3,75}Al_{0,25}]O_{10}(OH)_2$	210
Apatite	$Ca_5(PO_4)_3(F,OH)$	504

Tableau III.7 : Phases minérales et masses molaires calculées prises en compte pour la recombinaison minéralogique des calcaires siliceux

III.6.1.3. Bilan minéralogique

Le bilan minéralogique consiste en l'écriture d'un bilan matière par élément chimique exprimé en nombre de moles. Pour chacun des granulats nous pouvons écrire des bilans matières exprimés sous forme de systèmes d'équations III-1 et III-2 suivants :

Pour le granulat du Tournaisis (« T » et « t ») :

$$\left. \begin{array}{l} L1 : nK = n_{orthose} + 0,5 \times n_{illite} \\ L2 : nSi = 3 \times n_{orthose} + 3,5 \times n_{illite} + 2 \times n_{kaolinite} + n_{silice} \\ L3 : nAl = n_{orthose} + 2 \times n_{illite} + 2 \times n_{kaolinite} \\ L4 : nMg = 0,26 \times n_{illite} \\ L5 : nFe = 0,2 \times n_{illite} + n_{pyrite} \\ L6 : nS = 2 \times n_{pyrite} \end{array} \right\} \quad [III-1]$$

Pour le granulat de Brunnen (« B » et « b ») :

$$\left. \begin{array}{l} L1 : nK = n_{microcline} + 0,5 \times n_{illite} + 0,69 \times n_{glaucosite} \\ L2 : nSi = 3 \times n_{microcline} + 3,5 \times n_{illite} + 3,75 \times n_{glaucosite} + 2 \times n_{kaolinite} + n_{silice} \\ L3 : nAl = n_{microcline} + 2 \times n_{illite} + 1,44 \times n_{glaucosite} + 2 \times n_{kaolinite} \\ L4 : nMg = 0,26 \times n_{illite} + 0,35 \times n_{glaucosite} \\ L5 : nFe = 0,2 \times n_{illite} + 0,56 \times n_{glaucosite} + n_{pyrite} \\ L6 : nS = 2 \times n_{pyrite} \\ L7 : nCa = 5 \times n_{apatite} + 0,19 \times n_{glaucosite} \end{array} \right\} \quad [III-2]$$

III.6.1.4. Minéralogie du résidu insoluble

L'obtention du nombre de moles de chaque phase minérale passe par la résolution des systèmes d'équations III-1 et III-2. Le nombre de moles obtenu est traduit en pourcentage molaire qui multiplié par la masse molaire de chaque phase minérale nous donne le pourcentage massique de chacune. Cette étape nous a permis de déterminer la minéralogie du résidu insoluble. Celle-ci est présentée dans les tableaux III.8 et III.9. Le résidu insoluble est majoritairement constitué de silice libre. Les minéraux argileux présentent également une part non négligeable, surtout dans le cas de l'illite.

Calcaire siliceux du Tournaisis						
Minéraux	Nombre de mole (mmol)		Pourcentage molaire		Pourcentage massique	
	Gravillon	Sable	Gravillon	Sable	Gravillon	Sable
Orthose	3,3	2,5	0,3	0,2	0,9	0,7
Illite	94,9	94,9	8,1	7,9	35,6	35,2
Kaolinite	-	-	-	-	-	-
Silice « libre »	1061,2	1090,2	90,9	91,2	62,5	63,3
Pyrite	8,4	7,3	0,7	0,6	1,0	0,8

Tableau III.8 : Minéralogie des résidus insolubles du calcaire siliceux du Tournaisis

Calcaire siliceux de Brunnen						
Minéraux	Nombre de mole (mmol)		Pourcentage molaire		Pourcentage massique	
	Gravillon	Sable	Gravillon	Sable	Gravillon	Sable
Microcline	-	-	-	-	-	-
Illite	165,8	144,6	14,7	13,8	50,9	48,2
Kaolinite	-	-	-	-	-	-
Silice « libre »	935,9	865,8	82,9	82,4	45,0	45,2
Pyrite	7,8	9,4	0,7	0,9	0,7	1,0
Glauconite	19,7	30,9	1,7	2,9	3,3	5,7
Apatite	-	-	-	-	-	-

Tableau III.9 : Minéralogie des résidus insolubles du calcaire siliceux de Brunnen

	Tournaisis		Brunnen	
	Gravillon T	Sable t	Gravillon B	Sable b
% perte de masse globale dû à l'attaque HCl	86,7	82,7	72,0	69,6

Tableau III.10 : Pourcentage de perte de masse globale dû à l'attaque acide

III.6.1.5. Minéralogie des granulats bruts

Nous avons précédemment calculé la proportion des phases non carbonatée grâce au bilan matière effectué sur les résidus insolubles. A partir des pertes de masse obtenues suite l'attaque acide (Tableau 10), le pourcentage de chaque phase minérale dans le granulat brut est déterminé selon l'équation II-8 (§ II.2.2.2). Les résultats de cette détermination sont présentés dans le tableau III.11.

Dans le cas du calcaire siliceux du Tournaisis, la quantité de silice « libre » est de 8,4% pour les gravillons T et 10,9% pour le sable t. S'agissant du granulat de Brunnen les proportions de silice libre sont de 12,6% et 13,8% respectivement pour les gravillons « B » et le sable « b ».

	Tournaisis		Brunnen	
	Gravillon T	Sable t	Gravillon B	Sable b
Calcite	82,2	78,9	71,3	66,0
Dolomite	3,2	3,2	2,2	2,8
Feldspath potassique	0,1	0,1	-	-
Illite	4,8	6,1	14,3	14,6
Kaolinite	-	-	-	-
Silice « libre »	8,4	10,9	12,6	13,7
Pyrite	0,1	0,1	0,2	0,3
Glaucosite			0,9	1,7
Apatite			-	-

Tableau III.11 : Composition minéralogique des granulats bruts

III.6.1.6. Comparaison du taux de CO₂ obtenu par recombinaison minéralogique et mesure thermogravimétrique

La quantité théorique de « CO₂ » issue de la calcite et de la dolomite peut être calculée suivant la relation III-3:

$$\%^{m}_{CO_2} = \frac{M[CO_2]}{M[calcite]} * \%^{m}_{calcite} + \frac{2M[CO_2]}{M[dolomite]} * \%^{m}_{dolomite} \quad [III-3]$$

Par ailleurs, sous un flux de gaz inerte et une montée de 5°C/min, la perte de masse obtenue entre 650 et 1000° C par analyse thermogravimétrique (figure III.10) indique un départ de « CO₂ ». La comparaison entre cette perte de masse et le résultat de l'équation III-3 permet de vérifier la pertinence du calcul des proportions de calcite et de dolomite. Le tableau III.12 contient les valeurs mesurées et celles obtenues par calcul.

Ces deux valeurs sont proches pour les quatre fractions de granulats étudiés confortant ainsi la proportion de calcite et de dolomite calculée.

	Tournaisis		Brunnen	
	Gravillon T	Sable t	Gravillon B	Sable b
%CO ₂ (RM)	37,7	36,2	32,6	30,3
%CO ₂ (ATG)	37,4	34,7	29,8	28,1

Tableau III.12 : Comparaison des pourcentages de CO₂ estimés à partir des résultats de la recombinaison minéralogique (RM) et de l'analyse thermogravimétrique (ATG)

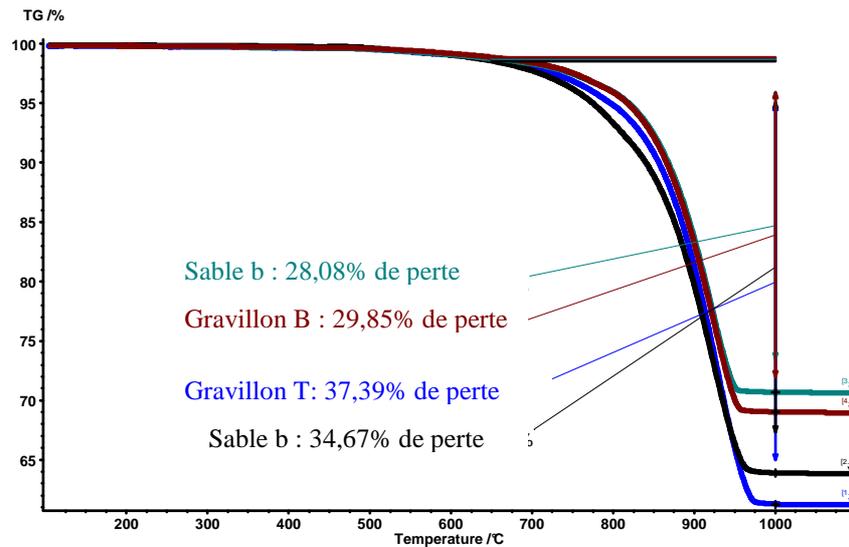


Figure III.10 : Analyse thermogravimétrique des granulats bruts

Différentes perte de masse mesurées entre 650 et 1000° C pour les deux calcaires siliceux.

III.6.2. Détermination de la teneur en silice libre réactive

La part de silice libre qui sera consommée par la réaction alcali-silice que nous avons qualifiée de teneur en silice libre réactive est déterminée en appliquant la méthodologie décrite au paragraphe II.2.3 du chapitre II. A partir de l'évolution des variables DFMQ₄, DFMQ₃ et DFMQ₀ présentée par les figures III.11 à III.13, la consommation de la silice libre au sein du milieu réactionnel modèle est décrite en fonction du temps. Au travers de ces résultats on en déduit la teneur en silice libre réactive des trois granulats. Celle-ci correspond à la fraction molaire maximale de tétraèdres Q₄ (DFMQ₄) consommée au cours de la réaction.

III.6.2.1. Le granulat de Conchil le Temple

a) Suivi des fractions gravillons « C » et sable « c » dans le milieu modèle

L'évolution des fractions molaires au cours du temps pour les gravillons « C » et le sable « c » de Conchil le Temple dans le milieu modèle est décrite par la figure III.11. Le

processus de la réaction entre la fraction gravillon « C » et la solution de soude en présence de chaux peut se schématiser en deux grandes étapes:

- De 0 à 96 heures: la consommation des espèces Q_4 s'accélère entraînant la formation des espèces Q_3 et l'apparition des Q_0 en solution;
- Au-delà de 96 heures, la réaction ralentit puis ne progresse plus. La réaction aura consommé en tout 87% de Q_4 et entraîné la formation de 38% de Q_3 et 49% de Q_0 .

Le suivi de la dégradation en milieu modèle de la fraction gravillon « C » montre que le taux de silice libre réactive est de 87% et que les tétraèdres Q_3 s'accumulent dans le milieu réactionnel. Le résultat obtenu est du même ordre de grandeur de celui de Riche qui, en utilisant la potasse à la place de la soude, a obtenu 81% de Q_4 consommés au bout de 120 heures avec un granulat de type silex [Riche, 2003].

En ce qui concerne le sable « c », il apparaît une consommation des Q_4 qui s'élève à 22,3% correspondant directement à la formation des Q_0 sous la forme d'ions siliceux $H_3SiO_4^-$ ou $H_2SiO_4^{2-}$ en solution. Le taux de silice libre réactive de cet échantillon est donc de 22,3%.

b) Différence de comportement du sable « c » et des gravillons « C » dans le milieu réactionnel modèle

Les fractions sable « c » et gravillon « C » de Conchil le Temple ne présentent pas un comportement identique dans le milieu réactionnel modèle. En effet, la consommation de la silice qui constitue chacune de ces fractions n'est pas la même (figure III.11). Ce résultat pourrait s'expliquer par les observations pétrographiques effectuées sur le sable « c » et les gravillons « C » (§ III.5.1). En effet, le sable « c » est constitué d'une proportion plus importante de quartz détritiques non réactifs et d'une faible proportion de phases très réactives (quartz microcristallin et calcédonite) alors que la fraction gravillons « C » est essentiellement constituée de quartz microcristallins et de calcédonite. Il apparaît donc que la proportion des phases siliceuses réactives, soit environ 15% des grains du sable « c » (III.5.1), est totalement transformée en Q_0 . Dans ce cas, il semble donc que tous les silanols (initiaux et formés) ne s'accumulent pas et sont transformés en silice dissoute.

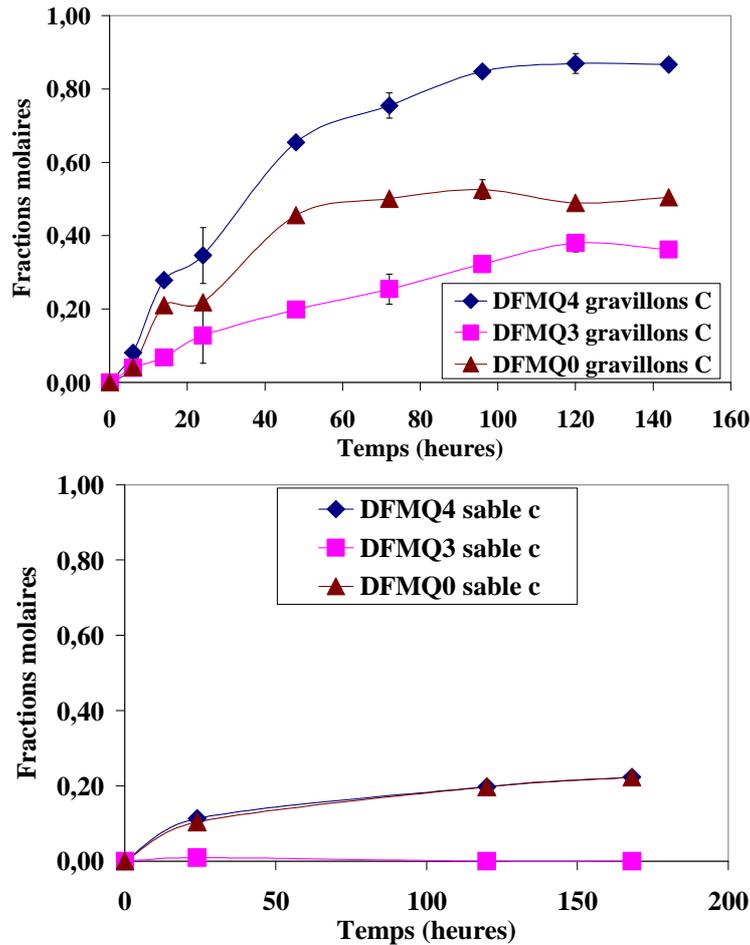


Figure III.11 : Fractions molaires des gravillons « C » et du sable « c »

III.6.2.2. Le granulat calcaire siliceux du Tournaisis

D'après la figure III.12 la réaction alcali-silice ralentit et ne progresse plus pour les deux fractions gravillons « T » et sable « t » au-delà de 72 heures. Au cours du suivi de la fraction gravillons « T », la réaction a consommé 50% de tétraèdres Q_4 et entraîné la formation de 31,1% de tétraèdres Q_3 et de 19% de tétraèdres Q_0 . Le taux de silice libre réactive des gravillons « T » est donc de 50%. En appliquant le même raisonnement pour le suivi de la fraction sable « t » dans le milieu modèle (figure III.12), il apparait que la consommation de 41,8% de tétraèdres Q_4 est à l'origine de la formation de 25,5% de tétraèdres Q_3 et 16,3% de tétraèdres Q_0 . Le taux de silice libre réactive du sable « t » est donc de 40,5%.

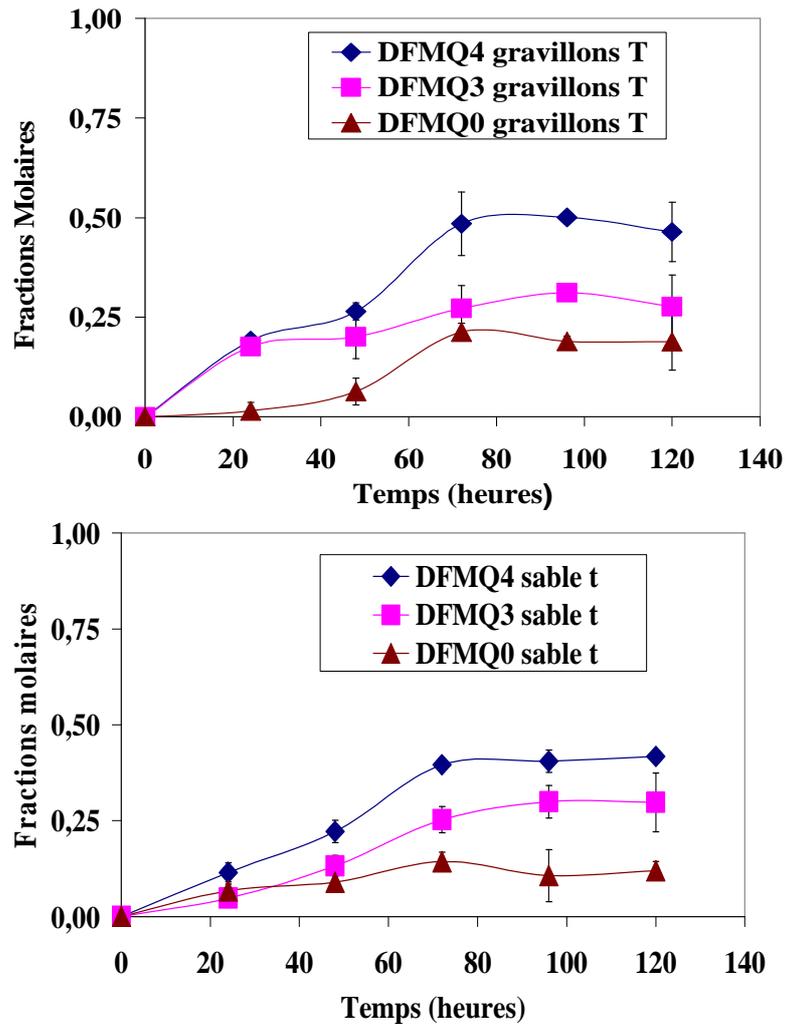


Figure III.12: Fractions molaires des gravillons « T » et du sable « t »

Les comportements des fractions sable « t » et gravillon « T » sont très proches dans le milieu réactionnel modèle. Dans les deux cas, les courbes d'évolution des fractions molaires sont à l'asymptote à partir de 72 heures (figure III.12). Le taux de silice libre réactive du calcaire siliceux du Tournaisis est donc compris entre 40,5% et 50%. Ces résultats sont en accord avec le fait que les fractions sable « t » et gravillon « T » résultent du même concassage. Par ailleurs, la réactivité de ce granulat est relativement inférieure à celle des granulats étudiés précédemment par Monnin. En effet, ce dernier a obtenu une consommation de 58% et 82% de tétraèdres Q₄ respectivement pour des calcaires siliceux « pauvre » et « riche » en silice suivis dans les mêmes conditions du milieu modèle [Monnin, 2005]. L'échantillon de notre étude semble plus proche du calcaire siliceux « pauvre » en silice de l'auteur.

III.6.2.3. Le granulat calcaire siliceux de Brunnen

L'évolution des fractions molaires Q_4 , Q_3 et Q_0 obtenue à partir du suivi en milieu modèle du calcaire siliceux de Brunnen semble indiquer que ce dernier présente une réactivité moins importante que les deux premiers granulats. En effet, d'après la figure III.13, l'avancement de la réaction entraîne une consommation de 24% de tétraèdres Q_4 pour une formation de 12% de tétraèdres Q_3 et 13% de tétraèdres Q_0 dans le cas des gravillons « B ». En ce qui concerne le sable « b » nous observons une consommation de 19,4% de tétraèdres Q_4 et la formation de 15% de tétraèdres Q_3 et 3% de tétraèdres Q_0 . Ainsi, les taux de silice libre réactive des gravillons « B » et du sable « b » sont respectivement de 24% et 19,4%. Ces valeurs sont cohérentes avec le fait que les fractions « b » et « B » résultent du même concassage.

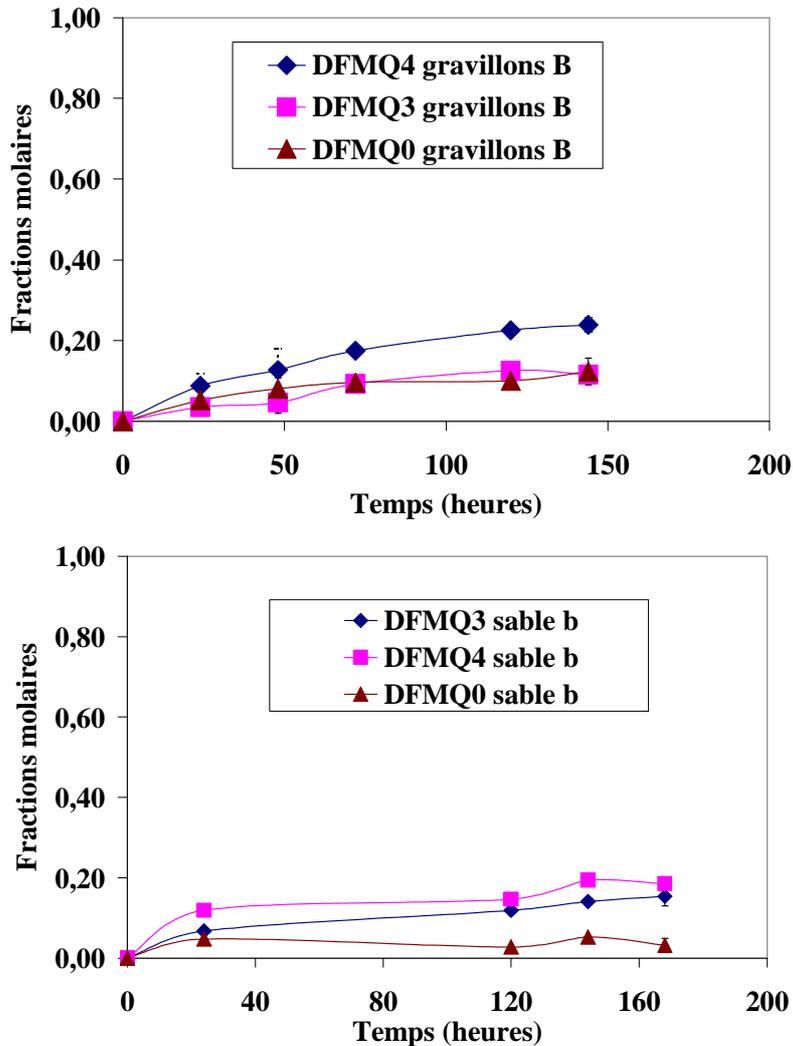


Figure III.13: Fractions molaires des gravillons « B » et du sable « b »

III.6.3. Synthèse de l'évolution des variables d'avancement de la réaction alcali-silice appliqués aux granulats de l'étude

La méthodologie appliquée pour suivre la silice du granulat a permis d'estimer la part de silice représentant les phases purement siliceuses par rapport à d'autres silicates. Cette proportion correspond à celle de la silice libre. D'autre part, la quantification de la fraction molaire de tétraèdres Q_4 consommés au sein d'un environnement simulant le matériau béton a permis d'estimer le taux de silice libre maximum pouvant potentiellement réagir avec les alcalins. Cette valeur traduit la réactivité de la silice contenue dans chaque granulat. Le tableau III.13 récapitule les estimations obtenues.

Les gravillons entièrement constitués de silex de Conchil le Temple présentent en même temps des pourcentages de silice libre et de silice libre réactive largement plus importants que toutes les autres fractions granulaires. En revanche, malgré le fait qu'il soit entièrement siliceux, le sable de Conchil le Temple ne présente qu'une faible proportion de silice libre réactive.

Par comparaison des deux calcaires siliceux, il apparaît qu'en dépit d'une forte teneur en silice libre initiale, le calcaire siliceux de Brunnen présente une proportion plus faible de silice libre réactive comparée à celle du Tournaisis.

	Conchil le temple		Tournaisis		Brunnen	
	Gravillons C	Sable c	Gravillons T	Sable t	Gravillons B	Sable b
Silice libre (%)	98	97	8,4	10,9	12,6	13,7
Réactivité de la silice (%)	87	22,3	50,0	41,8	24,0	19,4
Silice libre réactive du granulat (%)	85,3	21,6	4,2	4,6	3,0	2,7
DFMQ ₃ max (%)	38	0	31	26	0,1	0,1
DFMQ ₀ max %	49	22	19	16	0,1	0,0
Ratio DFMQ₃max / DFMQ₀max	0,8	0	1,6	1,6	0,9	5

Tableau III.13 : Pourcentages de silice libre et de silice libre réactive des granulats

Le rapport des fractions molaires des tétraèdres Q_3 et Q_0 permet également de différencier le comportement des granulats vis-à-vis du processus réactionnel (tableau III.13). Ainsi la réaction génère plus de tétraèdres Q_0 que de Q_3 en fin de réaction pour les granulats entièrement siliceux (Conchil le Temple) alors que dans le cas des calcaires siliceux les proportions de tétraèdres Q_3 sont au moins égale aux Q_0 . Ce constat semble mettre en

évidence le rôle de la matrice carbonatée dans le confinement d'une partie des tétraèdres Q_3 formés avant leur solubilisation en Q_0 . Dans le cas des silex, cette accumulation semble surtout dépendre de l'abondance du taux de silice libre réactive du granulat pour une même quantité d'alcalins.

III.7. Conclusions sur la caractérisation des granulats

Une caractérisation très approfondie des granulats utilisés par la suite dans diverses formulations de bétons a permis de relever deux aspects majeurs du comportement de ces derniers vis-à-vis de la réaction alcali-silice.

1) La réactivité des phases siliceuses

Le gravillon « C » de Conchil le Temple est un silex entièrement constitué de calcédonite et de quartz microcristallins. Ce sont des formes de silice très réactives. Dans le sable « c » la fraction silex est réduite de part la présence d'une fraction importante de quartz détritiques présentant potentiellement une réactivité très faible.

Les formes de silice rencontrées dans le sable « t » et les gravillons « T » du calcaire siliceux du Tournaisis correspondent principalement à des quartz xénomorphes à sub automorphe avec une faible proportion de quartz microcristallin et de calcédonite. Une autre forme de silice qualifiée de silice diffuse (inférieur à $10\mu\text{m}$) réputée pour sa forte réactivité est également présente.

En ce qui concerne le calcaire siliceux de Brunnen, la silice se présente majoritairement sous forme de quartz xénomorphe. Certains de ces quartz laissent apparaître des extinctions ondulantes en microscopie optique résultant probablement de déformations géologiques.

Les résultats des analyses pétrographiques et minéralogiques portant sur l'intensité de la réactivité des phases siliceuses et la proportion de ces dernières dans les différents granulats sont en accord avec l'estimation des taux de silice libre et de silice libre réactive. En effet, les gravillons entièrement constitués de silex de Conchil le Temple présente en même temps un pourcentage de silice libre et un pourcentage de silice libre réactive largement plus important que toutes les autres fractions granulaires. Malgré le fait qu'il soit entièrement siliceux, le sable de Conchil le Temple présente une faible proportion de silice libre réactive.

Pour les deux calcaires siliceux, il apparaît qu'en dépit d'une forte teneur en silice libre initiale, le calcaire siliceux de Brunnen présente une proportion plus faible de silice libre réactive comparée à celle du Tournaisis.

2) Les taux initiaux en alcalins dans les phases siliceuses

L'analyse de la composition chimique des différentes formes de silice a montré que pour tous les granulats, le potassium et le calcium ne sont pas détectés dans les phases siliceuses. La présence de calcium dans certains cas est attribuable à l'influence de la mesure par la matrice calcaire. Toutes les analyses ont révélé la présence de sodium avec des pourcentages massiques compris entre 0,2% et 0,3% de Na₂O. L'augmentation au-delà de ce fond initial en alcalins dans le réseau siliceux des granulats au sein du matériau béton nous permettra de caractériser la diffusion du sodium et du potassium voire du calcium consécutif à un développement de la R.A.S.

Avant d'étudier ces processus, une analyse du gonflement de différents bétons confectionnés avec les granulats qui viennent d'être décrits sera réalisée.

CHAPITRE IV : EVOLUTION DU COMPORTEMENT EXPANSIF DES BETONS

Dans ce chapitre nous allons décrire le comportement expansif des bétons confectionnés avec des granulats étudiés précédemment et ce à différentes températures. Pour ce faire, nous avons appliqué la méthodologie du suivi de l'expansion à 60°C, 38° C et 20° C détaillée dans la partie II.3 du chapitre II. Les résultats de cette étude devront permettre une caractérisation des expansions des bétons constitués d'un squelette granulaire soit partiellement réactif soit entièrement réactif afin d'identifier des comportements basé sur un l'effet pessimum.

IV.1. Résultats du test d'expansion aux températures de 20 et 60°C à 100% d'humidité relative

Le tableau IV.1 rappelle les huit formulations traitées à 20 et 60° C. Elles sont constituées de calcaire non réactif (gravillon « N » et sable « n ») servant de référence, de granulats constitués de silex (Gravillon « C » et sable « c ») en tant que référence réactive à effet pessimum (§ III.2) et enfin de calcaires siliceux potentiellement réactifs du Tournaisis (gravillon « T » et sable « t ») et de Brunnen ((gravillon « B » et sable « b »).

Type de Granulat	Calcaire du Boulonnais	Granulats de Conchil le Temple			Calcaire siliceux (Tournaisis)		Calcaire siliceux (Brunnen)	
Formulations	nN	cN	nC	cC	tN	tT	bN	bB

Tableau IV.1 : Rappel des formulations traitées à 20 et 60° C

Les variations des gonflements linéiques (DL/L) exprimées en pourcentage sont présentées sous forme de courbes d'expansion. Les mesures ont duré en moyenne 40 semaines comme le suggère Sanchez [Sanchez et al., 2008]. L'ensemble des données d'expansion est reporté en annexe C.

IV.1.1. Expansions de la formulation à base du calcaire non réactif du Boulonnais

L'évolution de l'expansion mesurée sur la formulation à base du granulat non réactif est décrite par la figure IV.1. La courbe d'expansion de cette formulation ne franchit pas le seuil de réactivité. Ce béton constitué d'un squelette granulaire de type « nN » est donc bien non expansif. Le lot de granulat du Boulonnais utilisé est bien conforme pour assurer la part

non réactive du squelette granulaire des autres formulations. L'observation de valeurs d'expansion bien que négligeables mais non nulles, pour ce type de granulats non réactifs, pourrait s'expliquer par l'apparition d'un léger gonflement résultant de la prise d'eau des éprouvettes favorisée par une humidité importante et des températures variant entre 20 et 60° C dans les conditions de suivi comme le font remarquer certains auteurs [Cyr et Carles-Gibergues, 2002].

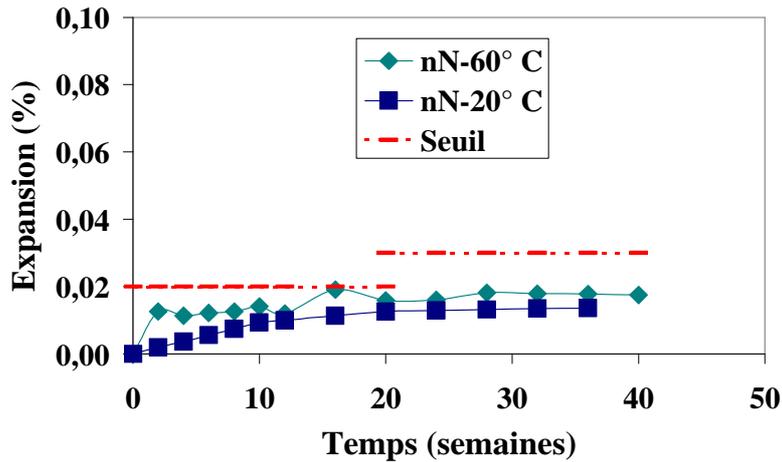


Figure IV.1 : Expansions linéiques à 60 et 20° C de la formulation à base de calcaire non réactif du Boulonnais.

IV.1.2. Expansions des formulations à base de granulats de Conchil le Temple

Les résultats des tests d'expansion sur les formulations à base de silex de Conchil le Temple sont présentés sur les figures IV.2 et IV.3.

Au bout de 6 semaines la courbe de gonflement de la formulation « nC » à 60° C a atteint l'asymptote (figure IV.2i). La valeur du gonflement maximum dépasse de 10 fois le seuil de réactivité. Nous sommes donc en présence d'une formulation très réactive. En revanche, la formulation « cN » se présente à 60° C en limite du seuil de réactivité (figure IV.2i). En effet, la courbe d'expansion de cette formulation est superposable au seuil de réactivité au cours des 20 premières semaines d'une part, puis au-delà de cette période elle se trouve juste en dessous de ce seuil.

Enfin, la formulation « cC » testée à 60° C est jugée non réactive car les valeurs d'expansion mesurées sont bien inférieures au seuil de réactivité.

Toutes les formulations (nC, cN et cC) conservées à 20° C et 100% HR présentent des niveaux d'expansion très faibles. A ces échéances, ces éprouvettes n'ont pas réagi donc elles

pourront être utilisées comme témoin pour chacune des formulations durant la période d'essai considérée.

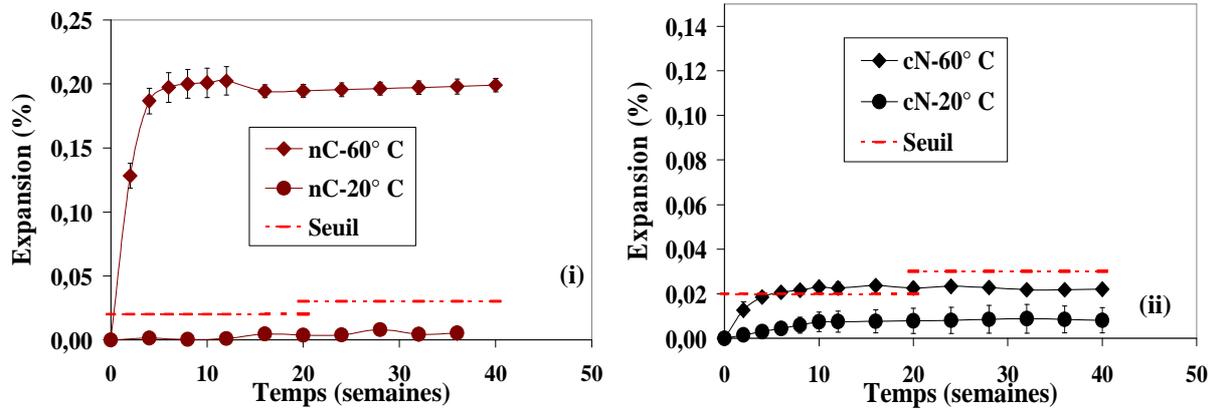


Figure IV.2 : Expansions linéiques à 60 et 20° C des formulations mixtes à base de gravillons « C » (i) et de sable « c » (ii) de Conchil le Temple et de calcaire non réactif (« n » pour le sable et « N » pour le gravillon)

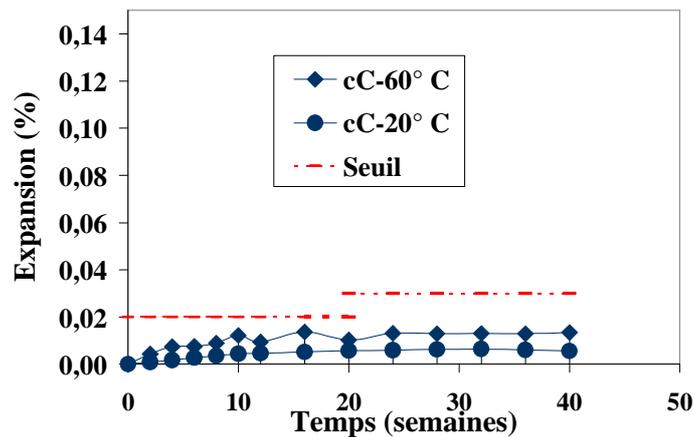


Figure IV.3 : Expansions linéiques à 60 et 20° C de la formulation uniquement à base de gravillons « C » et de sable « c » de Conchil le Temple

N.B : Les erreurs standards sont très faibles et masquées par l'épaisseur des points

IV.1.3. Expansions des formulations à base de calcaires siliceux

Les gonflements des formulations à base de calcaires siliceux du Tournaisis et de Brunnen sont présentés respectivement sur les figures IV.4 et IV.5. A 60° C, les expansions maximales des formulations « tN » et « bN » sont respectivement sept et cinq fois supérieures au seuil. En ce qui concerne les formulations « tT » et « bB » leurs expansions maximales sont d'environ trois fois supérieures au seuil et donc inférieures à celles des bétons « tN » et « bN ». Les éprouvettes à base de sable du Tournaisis et du gravillon non-réactif (tN) gonflent donc plus que celles à base du sable de Brunnen et du gravillon non-réactif (bN) à 60° C. Dans ces conditions de traitement, toutes les formulations sont jugées réactives.

Les expansions obtenues après une cure à 20° C ne sont pas significatives pour toutes ces formulations. Comme ces dernières sont non réactives à cette échéance, elles pourront ainsi être utilisées comme « témoin » pour chacune des formulations durant la période d'essai considérée.

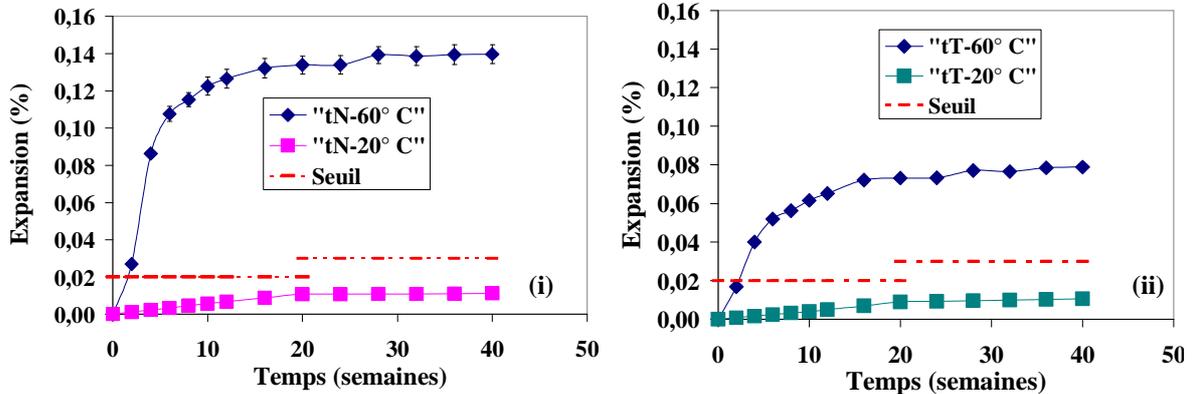


Figure IV.4 : Expansions linéiques à 60 et 20° C des formulations à base de sable « t » et de gravillons « T » du calcaire siliceux du Tournaisis

i) : Formulations constituées de sable « t » réactif et de gravillons « N » non réactif. ii) : Formulations constituées de sable « t » et de gravillons « T » réactifs.

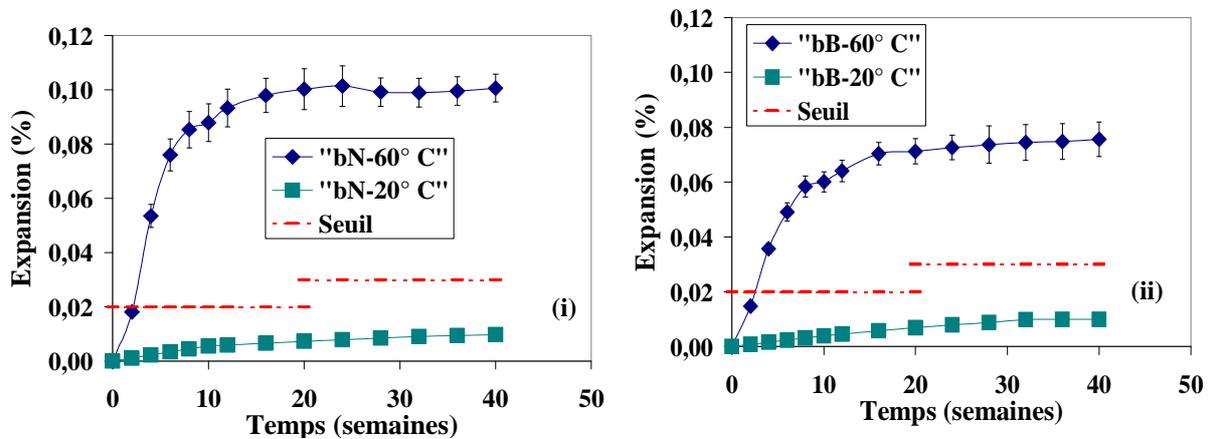


Figure IV.5: Expansions linéiques à 60 et 20° C des formulations à base de sable et de gravillons du calcaire siliceux de Brunnen

i) Formulations constituées de sable « b » réactif et de gravillons « N » non réactifs. ii) : Formulations constituées de sable « b » et de gravillons « B » réactifs.

IV.2. Résultats du test d'expansion aux températures de 20 et 38° C à 100% d'humidité relative

Le tableau IV.2 contient les dix formulations traitées à 20 et 38° C. Ce sont des formulations à base de granulats calcaires siliceux du Tournaisis, de Brunnen et du calcaire non réactif du Boulonnais. Le but est de décrire l'évolution du gonflement au fur et à mesure de l'augmentation de la proportion de gravillons calcaires siliceux réactifs dans le squelette

granulaire. Pour ce faire on part d'une formule de type « xN » pour aboutir à une formule de type « xX » où « x » et « X » représentent respectivement le sable et le gravillon des calcaires siliceux du Tournaisis ou de Brunnen.

Calcaire siliceux (Tournaisis)	tN100%	tN 75 % T25 %	tN50 % T50 %	tN25 % T75 %	tT100%
Calcaire siliceux (Brunnen)	bN100%	bN 75 % B25 %	bN50 % B50 %	bN25 % B75 %	bB100%

Tableau IV.2 : Rappel des formulations traitées à 20 et 38° C

L'évolution de l'expansion mesurée sur les éprouvettes de béton à base des deux calcaires siliceux et de la fraction gravillon « N » non réactif est décrite par les figures IV.6 et IV.7, sur la base des mesures d'expansions présentées en annexe B. Ces résultats montrent que la conservation à 20° C de l'ensemble des éprouvettes n'a pas donné lieu à des valeurs d'expansion significatives durant une période de mesure de l'ordre de 60 semaines. Ces éprouvettes qui n'ont pas réagi pourront être utilisées comme témoin pour chacune des formulations pour la période considérée.

VI.2.1. Expansions des formulations à base du calcaire siliceux du Tournaisis à 38° C

Les résultats de l'essai à 38° C montrent que l'ensemble des courbes d'expansion atteint l'asymptote à partir de la quarantième semaine (figure IV.6). Dès cette période, les valeurs d'expansion des différentes formulations sont comprises entre 0,15 et 0,22%. Elles sont donc largement au-dessus du seuil admissible.

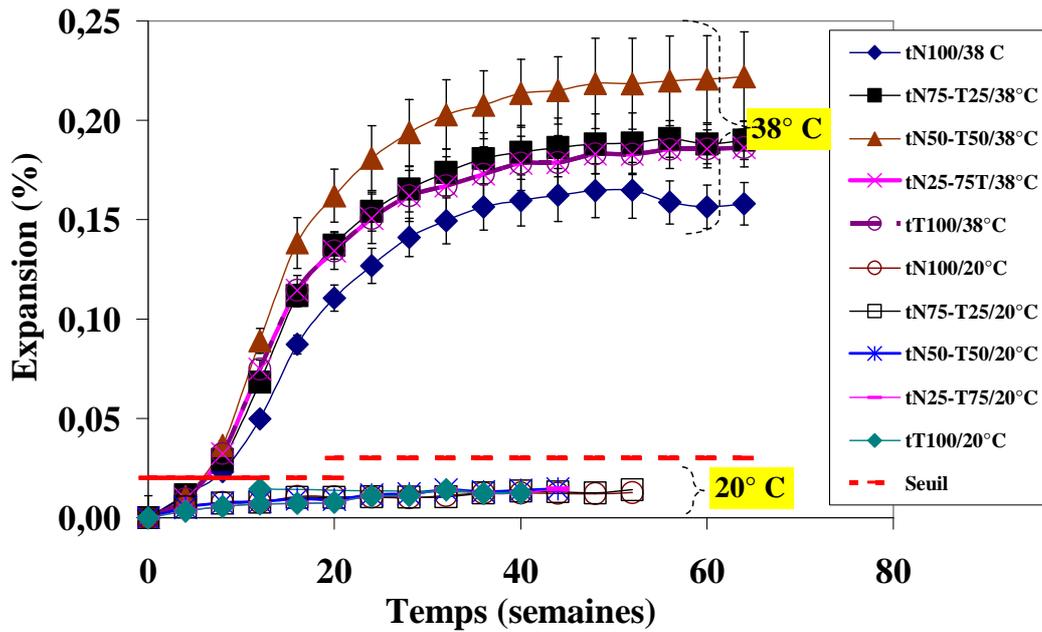


Figure IV.6: Expansions linéiques à 38 et 20° C des formulations à base de sable « t », de gravillons « T » du calcaire siliceux du Tournaisis et de gravillons non réactifs (N)

Les expansions des formulations « tN75%-T25% », « tN25%-T75% » et « tT » sont quasiment identiques. La formulation « tN50%-T50% » est caractérisée par une expansion plus élevée par rapport à toutes les autres alors que la formulation « tN » constitue la moins expansive de toutes. Toutes ces formulations traitées à 38° C sont réactives.

IV.2.2. Expansions des formulations du calcaire siliceux de Brunnen à 38° C

Comme dans le cas du calcaire siliceux du Tournaisis, les résultats de l'essai à 38° C montrent que l'ensemble des courbes d'expansion atteint l'asymptote à partir de la quarantième semaine (figure VI.7). Dès cette période, les valeurs d'expansion des différentes formulations sont comprises entre 0,12% et 0,22%. Elles sont aussi largement au dessus de la valeur seuil.

Nous remarquons que la formulation « bN » constitue la moins expansive de toutes et que les expansions des formulations « bN75%-B25% » et « bN25%-B75% » sont équivalentes car les courbes se superposent durant toute la période de mesure. De plus, les formulations « bN50%-B50% » et « bB », avec des expansions sensiblement identiques (0,22% et 0,21%) à l'asymptote sont celles qui gonflent le plus. Toutes ces formulations traitées à 38° C sont réactives.

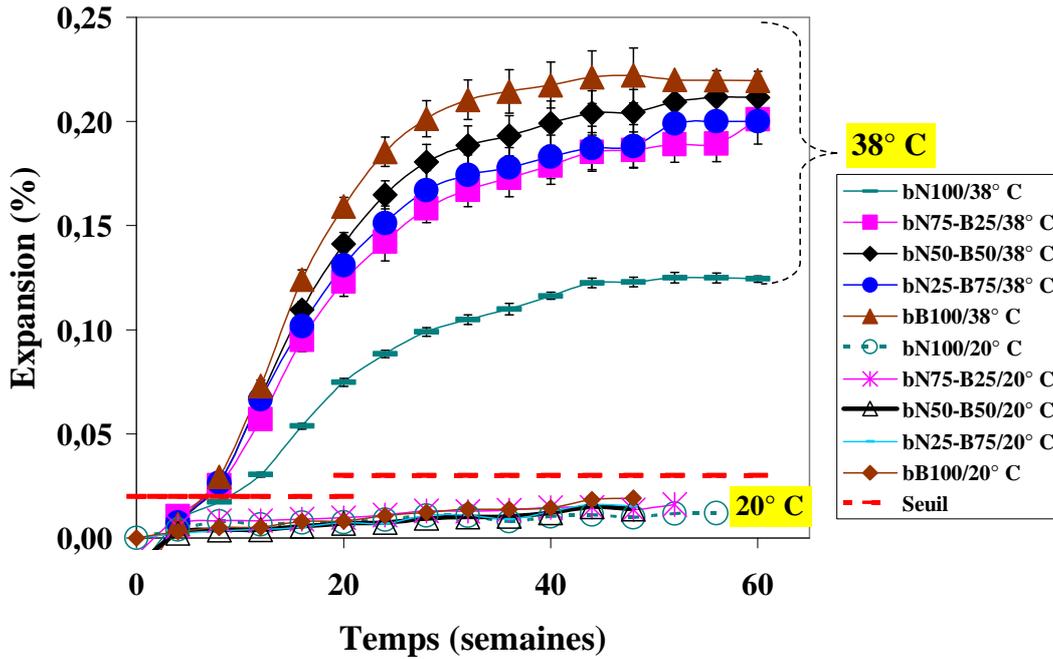


Figure IV.7: Expansions linéiques à 38 et 20° C des formulations à base de sable « b », de gravillons « B » du calcaire siliceux de Brunnen et de gravillons non réactifs (N)

IV.3. Comparaison des expansions à 60 et 38° C

Les figures IV.8 et IV.9 comparent les courbes de gonflement obtenues à 38° C et à 60° C pour chaque famille de granulat. Le comportement expansif est le même pour le calcaire siliceux du Tournaisis comme pour celui de Brunnen. Pour toutes ces formulations, la cinétique de gonflement à 60° C est plus élevée qu'à 38° C mais dans ce dernier cas les niveaux de gonflement sont plus importants. Ce résultat est conforme à ceux de certains auteurs [Larive, 1997 ; Dehaut, 2002 ; Ideker et al., 2008 ; Sanchez et al., 2008]. Le démarrage puis la stabilisation à l'asymptote de l'expansion à 60° C se déroulent très rapidement alors qu'à 38° C apparaît une période d'induction de deux à trois mois suite à laquelle les taux d'expansion deviennent supérieurs à ceux obtenus à 60° C. Deux hypothèses ont été proposées pour expliquer ces observations. La première concerne la possibilité d'une lixiviation accrue des alcalins à température plus élevée, c'est-à-dire à 60°C et donc une diminution de l'agressivité de la solution interstitielle. La deuxième raison fait appel à une baisse du pH et donc des ions hydroxydes suite à une augmentation des sulfates dans la solution interstitielle résultant de l'accroissement de la solubilité de l'ettringite dû à l'élévation de la température à 60°C. En effet, cette baisse des ions hydroxydes répond à la nécessité de maintenir l'électroneutralité de la solution interstitielle avec l'augmentation des ions sulfates [Fournier et al., 2004].

Par ailleurs, les courbes d'expansion à 38° C des bétons « tT » et « bB » sont respectivement supérieures à celles des bétons « tN » et « bN », à l'inverse des résultats du test d'expansion à 60° C. Il y aurait donc une inversion du classement de l'expansion, en diminuant la température de traitement. Ce résultat n'est pas mentionné par la plupart des auteurs.

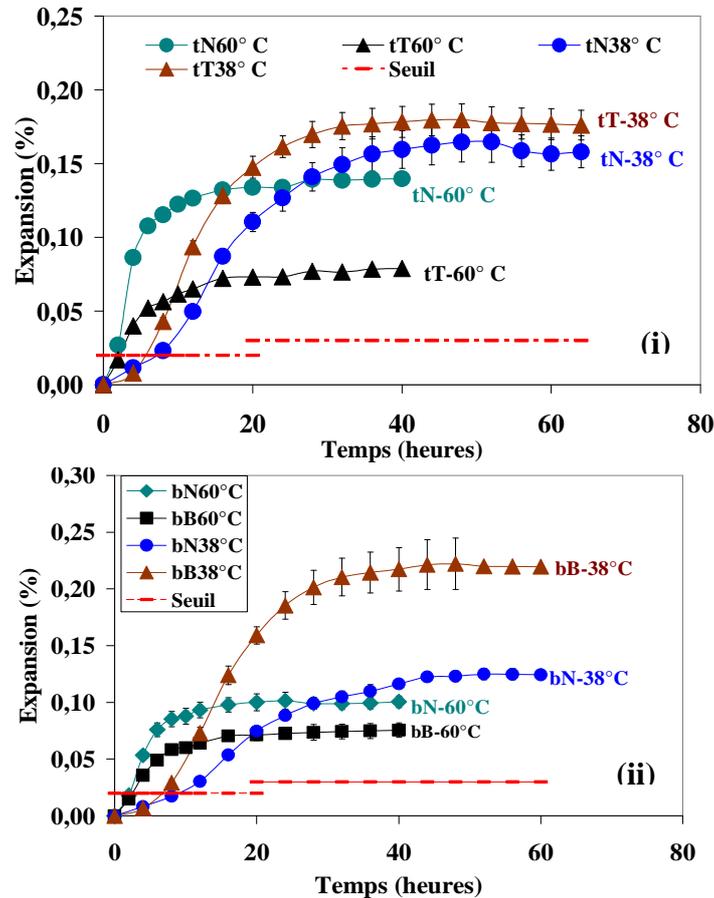


Figure IV.8: Comparaison entre expansions à 38 et 60° C des formulations à base de calcaire siliceux du Tournaisis (i) et de Brunnen (ii)

IV.4. Mise en évidence de l'effet pessimum au cours de l'expansion des éprouvettes en fonction de la silice libre réactive

Dans cette partie nous voulons mettre en évidence l'effet pessimum dans le comportement expansif des bétons en tenant compte de l'influence de la silice libre réactive initiale.

IV.4.1. Détermination de la silice libre réactive initiale par formulation

A partir de la quantité de sable et/ou de gravillons réactifs des formulations (Tableaux II.1 et 2) et des teneurs en silice libre réactive de chaque granulat (§ III.6), la quantité de silice libre réactive initiale a été déterminée pour chaque formulation (tableau IV.3).

Granulats constitué de silex	Formulations	nN	cN	nC	cC	
	SLR (Kg/m ³)	0	132	1044	1151	
	Expansions maximales à 60° C	0,017	0,023	0,200	0,014	
Calcaire siliceux du Tournaisis	Formulations	tN100%	t N 75 % T 25 %	t N 50 % T 50 %	t N 25 % T 75 %	tT100%
	SLR (Kg/m ³)	27	40	52	65	78
	Expansions maximales à 60° C	0,140	-	-	-	0,077
	Expansions maximales à 38° C	0,165	0,191	0,222	0,186	0,180
Calcaire siliceux de Brunnen	Formulations	bN100	b N75 % B 25 %	b N 50 % B 50 %	b N 25 % B 75 %	bB100
	SLR (Kg/m ³)	16	25	34	45	53
	Expansions maximales à 60° C	0,100	-	-	-	0,075
	Expansions maximales à 38° C	0,125	0,201	0,212	0,200	0,222

Tableau IV.3 : Quantité de silice libre réactive (SLR) initiale et expansions maximales des formulations traitées à 60 et à 38° C

IV.4.2. Effet de la température sur l'observation de l'effet pessimum

L'effet pessimum se traduit par l'existence d'une teneur en silice réactive induisant une expansion optimale pour une quantité fixe d'alcalins. En dehors de ce point critique, l'expansion est moindre (§ I.1.3.3). Afin d'identifier ce comportement, nous avons représenté l'expansion maximale obtenue à l'asymptote des courbes de gonflement en fonction de la teneur en silice libre réactive initiale, ceci pour l'ensemble des formulations traitées à 60 et 38° C sur la base des données du tableau IV.3.

IV.4.2.1. Comportement pessimal à 60° C

a) Cas des formulations à base de granulats de Conchil le Temple

La figure IV.9 présente les expansions maximales à 60° C des éprouvettes de bétons à base des fractions « c » et « C » en fonction de la quantité de silice libre réactive initiale dans la formule de béton. Nous observons une augmentation de l'expansion jusqu'à une valeur maximale au fur et à mesure de l'ajout de silice libre réactive puis une nette diminution. Ce comportement est typique de l'effet pessimum. Cet effet correspond à une réduction de l'expansion lorsque le squelette granulaire est entièrement constitué de granulats réactifs. Ainsi, la substitution de la fraction non-réactive des formules « cN » ou « nC » par une fraction réactive (respectivement « C » et « c ») conduit à une réduction de l'expansion en dessous du seuil admissible.

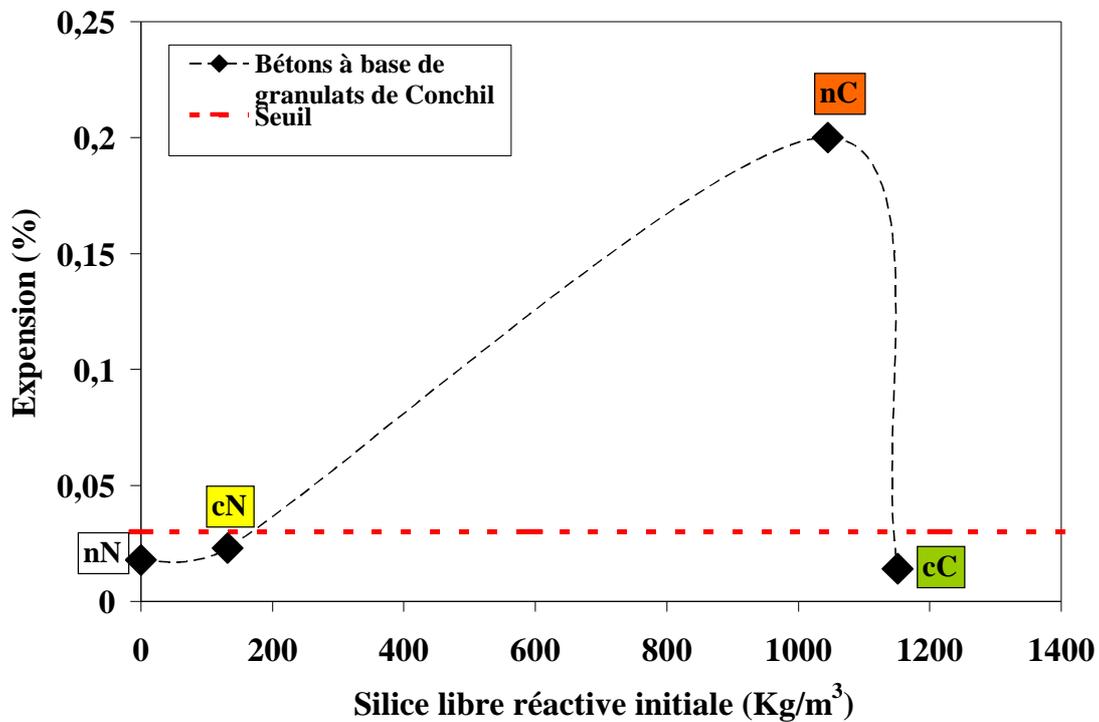


Figure IV.9: Expansions maximales à 60° C en fonction de la quantité initiale de silice libre réactive des formulations à base de granulats de Conchil le Temple et du calcaire non réactif

La formulation « cN » avec une expansion située presque au niveau du seuil de tolérance n'est constituée que 132 Kg/m³ de silice libre réactive sur les 593 Kg/m³ que représente la fraction sable « c » dans le béton. La faible quantité de silice libre réactive initiale conduit à un faible taux d'expansion.

b) Cas des formulations à base de calcaires siliceux

D'après les figures IV.10i et IV.10ii, la substitution du gravillon non-réactif « N » par un gravillon réactif « T » ou « B » respectivement dans les formulations « tN » et « bN » conduit à une réduction de l'expansion à 60° C. Celle-ci apparaît lorsque le squelette granulaire est entièrement constitué de granulats réactifs. La réduction du gonflement observée est plus importante dans le cas des calcaires siliceux du Tournaisis entre « tN » et « tT » par rapport à celui de Brunnen entre « bN » et « bB ».

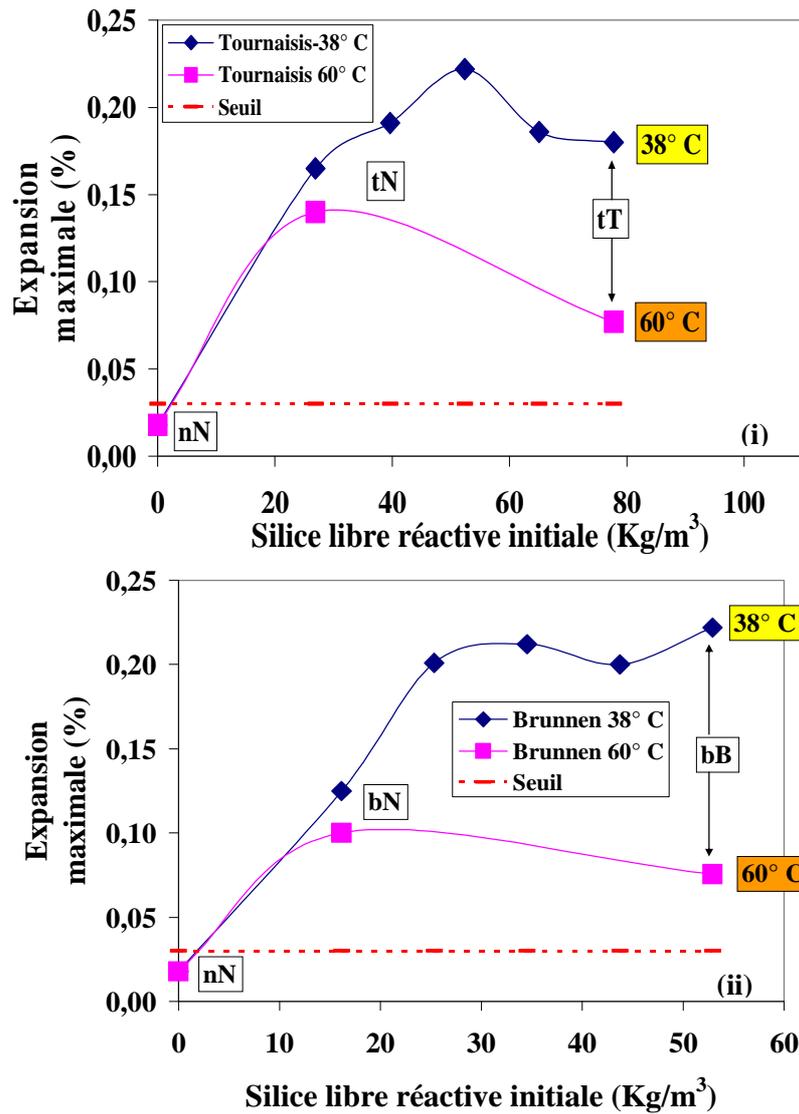


Figure IV.10: Expansions maximales en fonction de la silice libre réactive des granulats

A) Formulations à base de sable « t » et des gravillons « T » du calcaire siliceux du Tournaisis et du calcaire non réactif à 60 et 38 ° C. B) Formulations à base de sable « b » et des gravillons « B » du calcaire siliceux de Brunnen et du calcaire non réactif à 60 et 38 ° C.

IV.4.2.2. Absence de comportement pessimal à 38° C pour les calcaires siliceux

Le traitement à 38° C ne concerne que les formulations à base de calcaire siliceux du Tournaisis et de Brunnen. Les expansions des formulations « tT » et « bB » sont respectivement plus élevées que celles des formulations « tN » et « bN », surtout dans le cas du calcaire siliceux de Brunnen. Les expansions des formulations à base des granulats du Tournaisis sont du même ordre de grandeur même si à 52 Kg/m³ de silice libre réactive initiale il apparaît une valeur légèrement plus élevée.

L'enrichissement en silice libre réactive dans le cas des éprouvettes de béton traitées à 38° C ne met pas en évidence un comportement pessimal pouvant se traduire par une réduction du gonflement comme ce fût le cas pour le traitement à 60° C, que ce soit pour les formulations à base de calcaire siliceux du Tournaisis comme pour celui de Brunnen.

IV.4.3. Synthèse du comportement expansif à 60° C

Les résultats des essais réalisés à 60° C ont permis d'observer une réduction de l'expansion avec l'accroissement de la teneur en silice libre réactive. Cet effet de réduction du gonflement s'obtient en passant d'une formulation dont une des fractions granulaires est réactive à une formulation dont tout le squelette granulaire est réactif. L'effet pessimum est bien marqué pour le silex puisque ce dernier est constitué d'une silice majoritairement très réactive. Il apparaît une diminution de l'expansion beaucoup moins marquée dans le cas des calcaires siliceux. L'effet pessimum est toutefois légèrement supérieur dans le cas du Tournaisis par rapport à Brunnen vraisemblablement dû à la présence de formes siliceuses réactives comme nous l'avons décrit dans l'étude pétrographique (Tableau III.2) et les études en milieu modèle (Tableau III.13).

Ainsi, au-delà de l'optimum de l'expansion, plus la quantité de silice libre réactive initiale et la réactivité des formes de silice du granulat sont élevées plus l'effet de réduction du gonflement est important à 60° C.

IV.4.4. Synthèse du comportement expansif à 38° C

En ramenant la température de cure de 60° C à 38° C pour des formulations identiques et une même quantité d'alcalins, il apparaît une inversion du classement de l'expansion des bétons à base de calcaires siliceux du Tournaisis et de Brunnen. Ce changement, qui entraîne une augmentation de l'expansion de ces formulations, affecte énormément les bétons dont le sable et les gravillons sont calcaires siliceux. Or, au vu d'études précédentes certains calcaires siliceux du Tournaisis permettent l'observation d'un comportement pessimal à 38° C [LCPC,

2000 ; Monnin, 2005 ; Garcia-Diaz et al., 2008]. Il serait donc intéressant de comparer le comportement de nos matériaux avec ceux de Monnin en particulier.

Ces travaux antérieurs portent sur deux granulats calcaires siliceux du Tournaisis de référence « 1 » et « 2 » en provenance de certains bancs rocheux particuliers d'une carrière située à proximité de celle où ont été extraits les granulats de notre étude (t et T). Le granulat « 1 » a été identifié comme étant « riche » en silice libre réactive alors que le granulat « 2 », a été reconnu comme étant « pauvre » en silice libre réactive.

Les expansions maximales des éprouvettes confectionnées à base des granulats « 1 » et « 2 » sont comparées au travers de la figure IV.11 à celles que nous avons précédemment présentées dans notre étude.

Le comportement des bétons à base du granulat « 1 » montre un effet pessimum. Cet effet n'est pas observé dans le cas des deux calcaires siliceux de notre étude (Tournaisis et Brunnen) tout comme pour les formulations à base de sable « s12 » et gravillon « SL2 ». Il apparaît donc que pour des granulats non suffisamment riches en silice réactive le comportement expansif des bétons est modifié avec le changement de la température. Ceci indique un probable changement dans le mécanisme réactionnel responsable du gonflement.

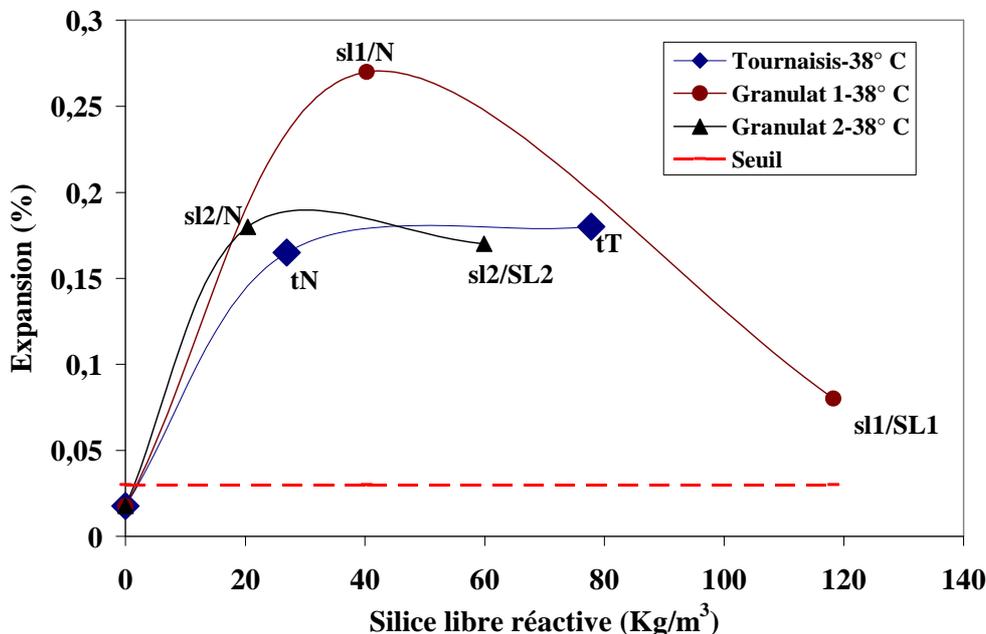


Figure IV.11: Comparaison des comportements expansifs à 38° C des bétons à base de calcaire siliceux du Tournaisis

Les granulats 1 et 2 sont constitués respectivement des fractions sable «s11» et «s12» puis de gravillons « SL1 » et « SL2 ». Le granulat 1 est qualifié de « riche » en silice libre réactive alors que le granulat 2 est qualifié de « pauvre » en silice libre réactive. Les fractions sable « t » et gravillon « T » appartiennent au calcaire siliceux du Tournaisis étudié dans cette thèse. N : gravillon non réactif.

IV.5. Conclusion

La réduction du gonflement basé sur un comportement pessimal est fonction de l'importance de la quantité de silice libre réactive initiale et de la réactivité des formes de silice du granulat. Cependant, pour des granulats non suffisamment riches en silice réactive correspondant aux calcaires siliceux de cette étude (Tournaisis et Brunnen), le comportement expansif des bétons est modifié avec l'augmentation de la température de 38 à 60° C, mettant en évidence un effet pessimum peu probable dans les conditions réelles. Ceci indique un possible changement dans le mécanisme réactionnel responsable du gonflement. La compréhension de ce dernier passe par une caractérisation des éprouvettes du point de vue mécanique, physico-chimique et microscopique.

CHAPITRE V : PROPRIETES MECANQUES ET ANALYSES PHYSICO-CHIMIQUES DES BETONS

Après avoir caractérisé les expansions des différentes éprouvettes de béton, nous allons dans ce chapitre présenter l'évolution des paramètres mécaniques et la composition chimique des solutions interstitielles au cours du suivi des bétons. De plus, des variables d'avancement physico-chimique de la réaction alcali-silice seront également étudiées en rapport avec l'expansion des éprouvettes.

V.1. Evolution des propriétés mécaniques en fonction de l'avancement de la R.A.S. dans les éprouvettes de béton

Les paramètres mécaniques étudiés sont la résistance en compression uniaxiale et la résistance en traction par flexion. Etant donné le nombre limité d'éprouvettes testées (deux échantillons par formulation) en vue d'obtenir l'évolution de ces deux paramètres, nous discuterons des résultats d'un point de vue qualitatif. Les tests ont été menés uniquement sur les bétons mis en œuvre avec les granulats calcaires siliceux suivis à 20 et 38°C.

V.1.1. Résistances à la compression uniaxiale au cours du suivi d'éprouvettes

Les valeurs de résistance en compression uniaxiale ont été mesurées à 28 jours puis à l'asymptote du gonflement selon la procédure décrite au paragraphe II.4.1. Pour l'ensemble des bétons, une augmentation de la résistance en compression est observée entre 28 jours et la date des essais surtout pour les bétons de référence suivis à 20° C (figure V.1). Cette évolution est consécutive à l'hydratation de la pâte de ciment favorisée par la forte humidité ambiante (100% HR).

Le passage des éprouvettes de 20° C à 38° C fait apparaître une perte des résistances à la compression comprise entre 4 et 7 MPa pour l'ensemble des bétons à base de calcaire siliceux du Tournaisis à l'exception de la formulation « tT » (figure V.1i) malgré une expansion importante mesurée sur cette éprouvette à 38° C (0,18%).

Concernant les éprouvettes à base de calcaire siliceux de Brunnen une perte de résistance en compression d'environ 5 MPa est observée entre 20 et 38° C pour la plupart des bétons à l'exception des formulations « bN » et bN25-B75 » (figure V.1ii).

Il apparaît donc qu'à quelques exceptions près la résistance en compression des bétons expansifs à base de calcaires siliceux étudiés connaît une perte en moyenne de

5 MPa soit environ 10% de perte probablement à cause des effets de la R.A.S. Il se peut également que la différence de température de conservation des éprouvettes ait un impact sur les écarts de résistance.

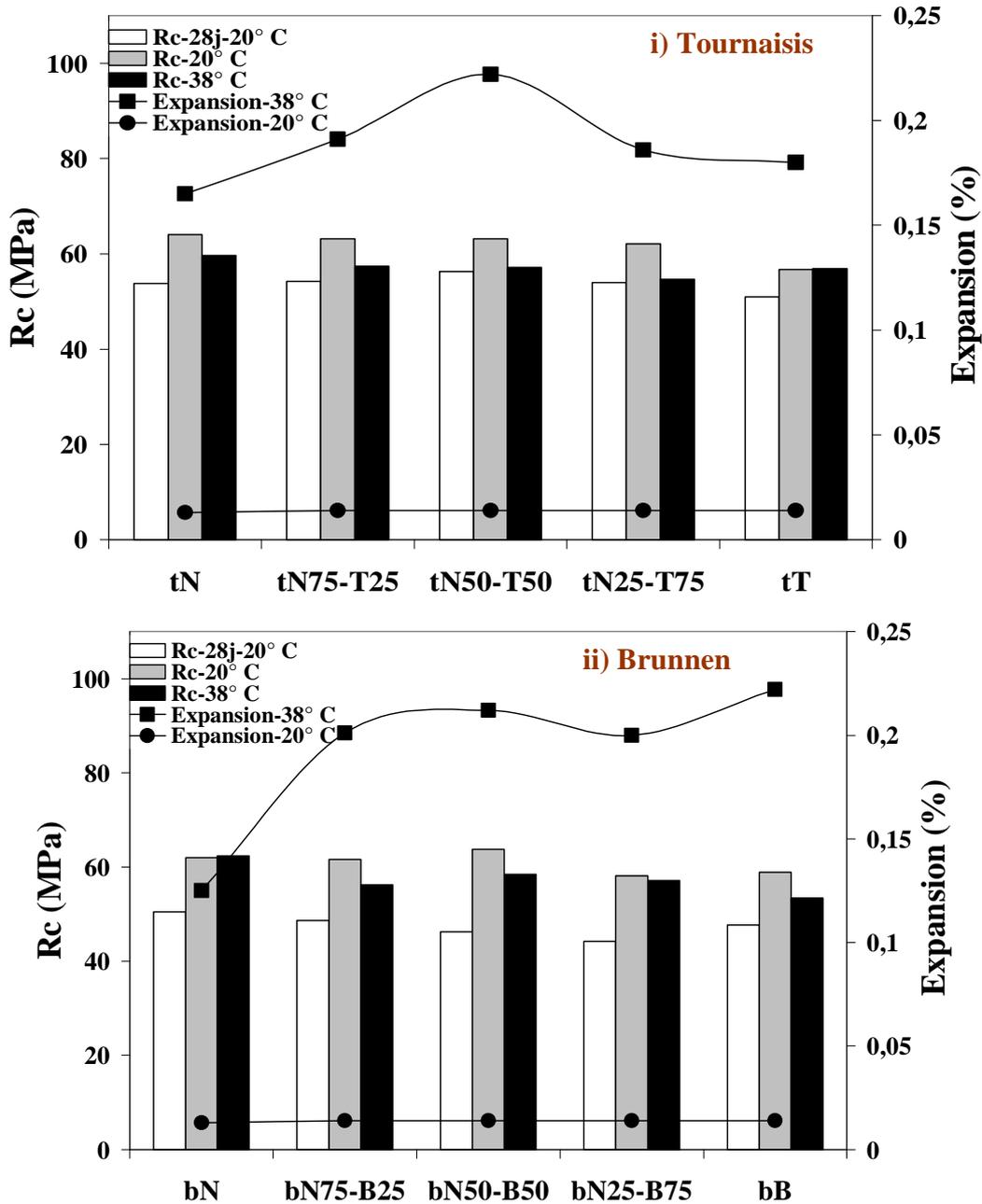


Figure V.1: Comparaison entre expansion et pertes de résistance à la rupture en compression uniaxiale des bétons à base de calcaire siliceux du Tournaisis (i) et de Brunnen (ii) testés à 20 et 38° C

V.1.2. Résistances à la traction par flexion au cours du suivi d'éprouvettes

L'évolution des résistances à la rupture en traction (R_t) obtenues sur les formulations à base du calcaire siliceux du Tournaisis suivies à 20 et 38° C est décrite par la figure V.2i. Ce

résultat montre une diminution du R_t comprise entre 1 et 2 MPa pour l'ensemble des formulations qui sont expansives à l'exception du béton « tN25-T75 » qui présente une perte de résistance en traction de seulement 0,3 MPa.

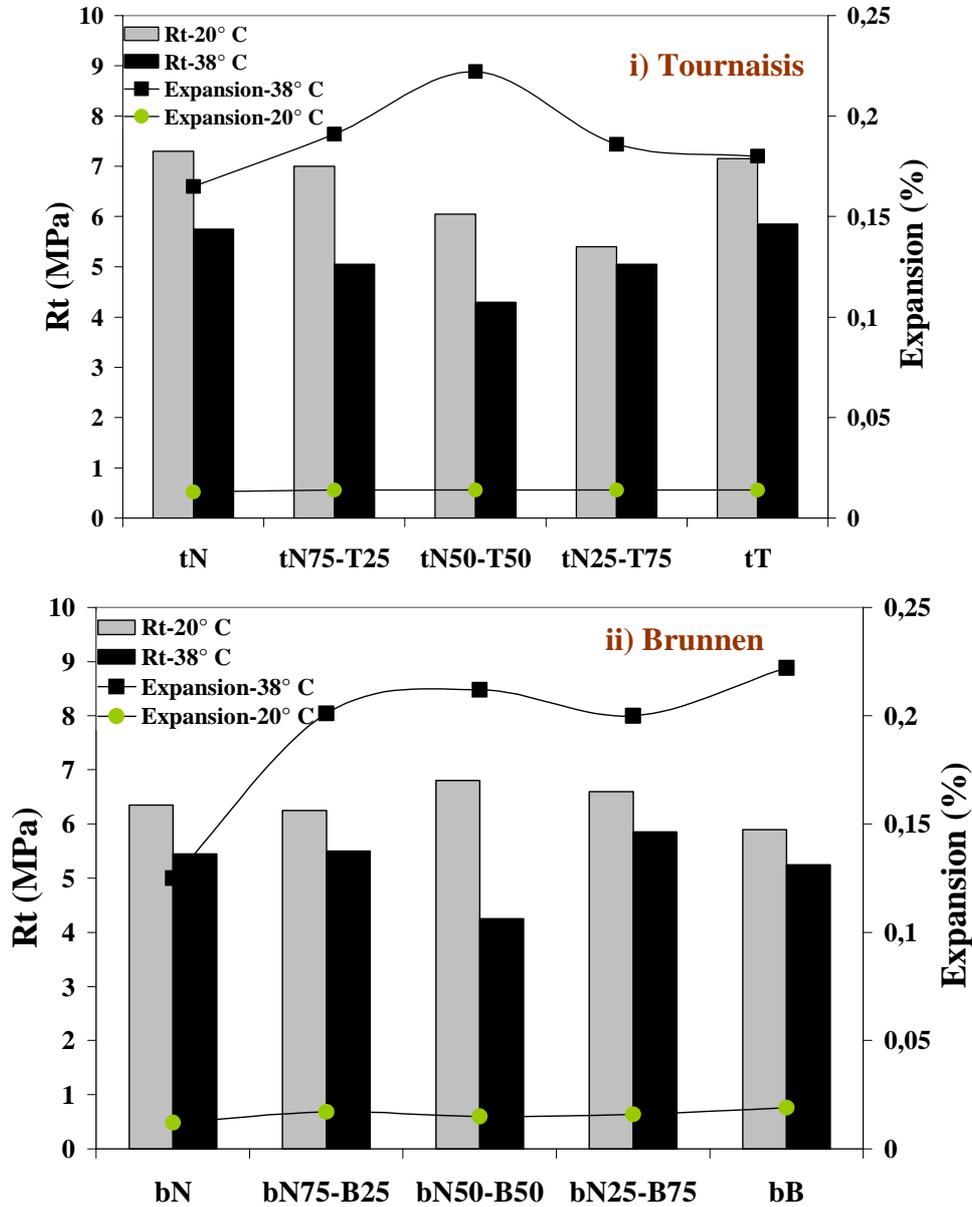


Figure V.2: Evolution des résistances à la rupture en traction par flexion comparée à l'expansion des bétons à base de calcaire siliceux du Tournaisis (i) et de Brunnen (ii)

Dans le cas des éprouvettes de béton à base du calcaire siliceux de Brunnen, la perte de résistances à la traction par flexion à 38° C par rapport au suivi des éprouvettes à 20° C est d'environ 0,7 MPa pour l'ensemble des formulations à l'exception du béton « bN50-B50% » (figure V.2ii) dont la baisse de résistance est plus élevée (2,5 MPa).

La baisse de résistance en traction de l'ensemble des bétons est du même ordre de grandeur compris entre 1 et 2 MPa (soit 10 à 40% de perte) et pourrait traduire la propagation de fissures dans les éprouvettes au cours de l'expansion de ces dernières [Dehaut, 2002 ; Carles-Gibergues et Hornain, 2008 ; Kubo et al., 2008]. Cette hypothèse pourra être vérifiée grâce aux observations microscopiques décrites au chapitre VI.

V.1.3. Synthèse sur l'évolution des propriétés mécaniques

D'après les résultats des essais mécaniques le lien entre l'expansion mesurée et la perte de performances mécaniques semble difficile à établir comme l'ont observé certains auteurs [Larive 1997, Giaccio et al., 2008] d'autant plus que nous n'avons pas les valeurs tout au long de l'expansion. Il apparaît que dans l'ensemble, les pertes de résistance en compression et en traction sont peu marquées et apparaissent du même ordre de grandeur pour les deux séries de formulations à base de calcaires siliceux du Tournaisis et de Brunnen. Cette légère baisse des propriétés mécaniques pourrait résulter des effets de la R.A.S. sans négliger la possibilité d'un impact des conditions de conservation notamment l'influence des températures élevées à long terme qui pourraient entraîner également une baisse des résistances.

V.2. Composition chimique des solutions extraites des éprouvettes de bétons à base de calcaires siliceux

Grâce à l'extraction sous haute pression (II.4.2) de la solution interstitielle des éprouvettes de béton, nous avons pu avoir accès à l'évolution des alcalins, du calcium et de la silice au cours du suivi à 38° C de l'expansion des bétons à base des calcaires siliceux. Les résultats sont détaillés dans l'annexe C. Les mesures ont été prises en fonction du gonflement des éprouvettes : une analyse à 7 jours avant la cure à 38° C puis deux autres respectivement à 32 semaines puis à la période du gonflement asymptotique. Celle-ci varie avec le comportement expansif de chaque formulation soit entre 43 et 53 semaines pour les formulations du calcaire siliceux du Tournaisis ou entre 52 et 58 semaines pour celles à base de calcaire siliceux de Brunnen. Les résultats obtenus seront interprétés d'un point de vue qualitatif car nous n'avons pu bénéficier que d'un seul point de mesure par formulation aux différentes échéances considérées. De plus, pour les formulations « bN » et « bN75-B25 » les analyses des éprouvettes à l'asymptote du gonflement n'ont pas été validées à cause de certains problèmes de mesures.

La figure V.3 rappelle l'évolution des expansions à 32 semaines et au cours de la période asymptotique.

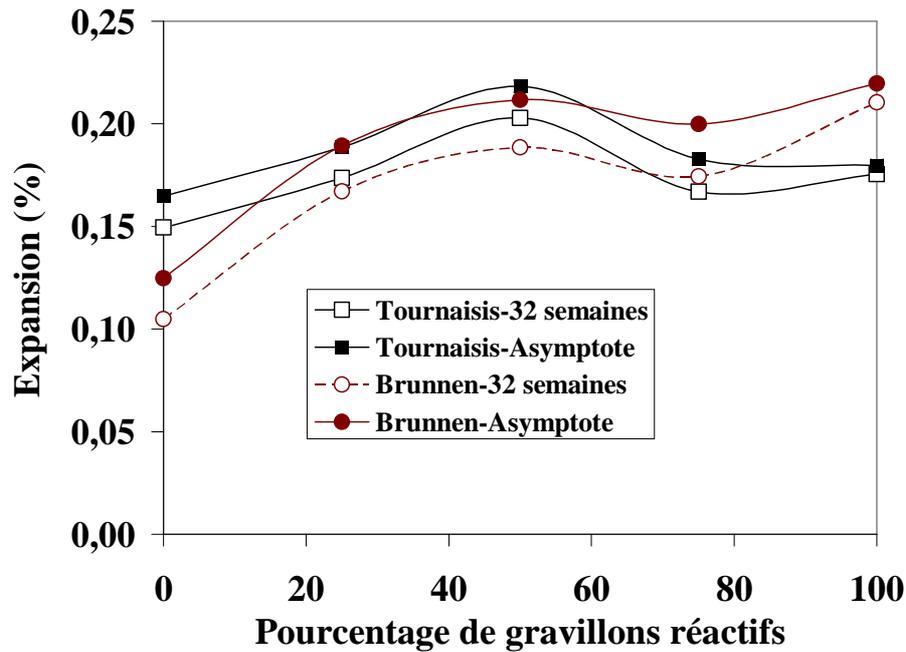


Figure V.3: Expansions à 38° C obtenues à 32 semaines et à l'asymptote des courbes de gonflement des bétons à base de calcaires siliceux

V.2.1. Consommation des réactifs et dissolution de la silice

Les graphes des figures V.4 à V.6 décrivent l'évolution des concentrations en ions hydroxyles et alcalins dans la solution extraite des éprouvettes de bétons alors que les figures V.7 et V.8 illustrent l'évolution du calcium et du silicium.

V.2.1.1. Découpe du réseau siliceux au cours de la période de forte expansion

Entre 1 et 32 semaines apparaît pour les deux séries de bétons une forte consommation des ions hydroxyles, des alcalins et du calcium (figures V.4 à V.7) accompagnée de la libération de la silice dissoute en solution (figure V.8). Cette évolution traduit le fait que la R.A.S. s'est développée et a conduit à une augmentation marquée de l'expansion (figure V.3). En effet, la consommation des ions hydroxyles vient de la découpe du réseau siliceux créant ainsi des sites ionisés (Q_3) (réaction V-1) et libérant des ions siliceux en solution (réaction V-3). Les alcalins sont consommés par la neutralisation des Q_3 (réaction V-2) et leur fixation dans la précipitation de gel de type C-N-S-H/C-K-S-H.



Le calcium présent en solution provient de la portlandite $\text{Ca}(\text{OH})_2$ issu de l'hydratation. Sa consommation résulte d'une participation aux possibles échanges cationiques Ca/Na (ou K) dans le réseau siliceux altéré mais surtout par la formation des produits de type C-S-H et C-N-S-H/C-K-S-H par précipitation des ions siliceux en solution.

V.2.1.2. Obtention de l'asymptote de gonflement par l'arrêt de la réaction

De 32 semaines jusqu'à la période asymptotique (figure V.3), la consommation des réactifs est fortement amoindrie à l'image de la faible expansion séparant ces deux échéances traduisant la fin de la réaction. Au cours de cette période, l'évolution de la concentration des ions hydroxyles et alcalins s'amenuise dans la solution interstitielle marquant un arrêt de la consommation des réactifs. Dans certains cas, une légère baisse de la concentration en silicium suggère une précipitation des ions siliceux dans les C-S-H et C-N-S-H/C-K-S-H avec le calcium restant en concentration très faible mais alimenté par la chaux. La formation de ces produits pourrait contribuer au remplissage des fissures générées par les fortes expansions du régime précédent et permettre ainsi l'auto-cicatrisation du béton.

La consommation des alcalins est du même ordre de grandeur malgré l'augmentation de la quantité de silice libre dans les différentes formulations. Les expansions obtenues sont également du même ordre de grandeur. Ainsi, la réaction semble limitée par les ions hydroxyles dont la concentration se réduit jusqu'à un seuil aux alentours de 200 mmol/L à l'asymptote du gonflement.

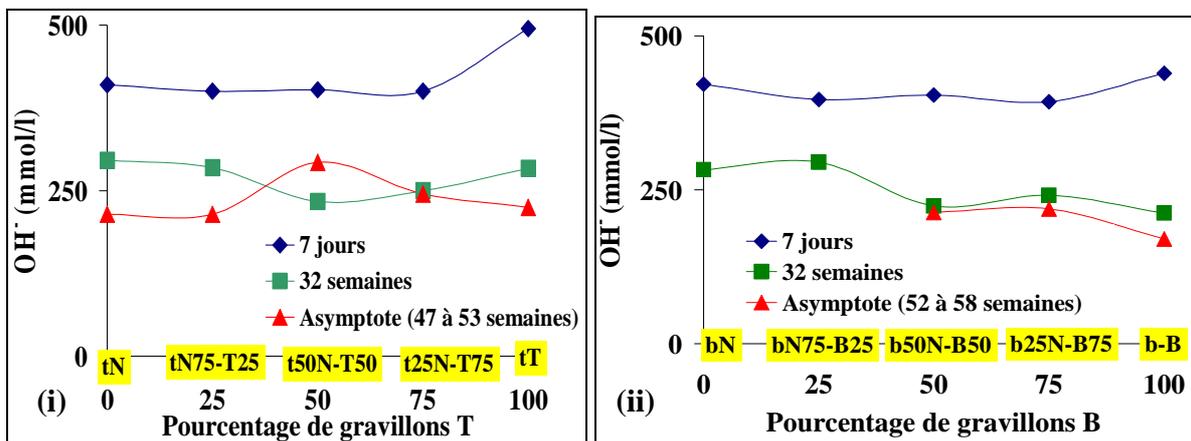


Figure V.4 : Evolution des ions hydroxyles au cours du suivi à 38° C des bétons à base de calcaire siliceux du Tournaisis (i) et de Brunnen (ii)

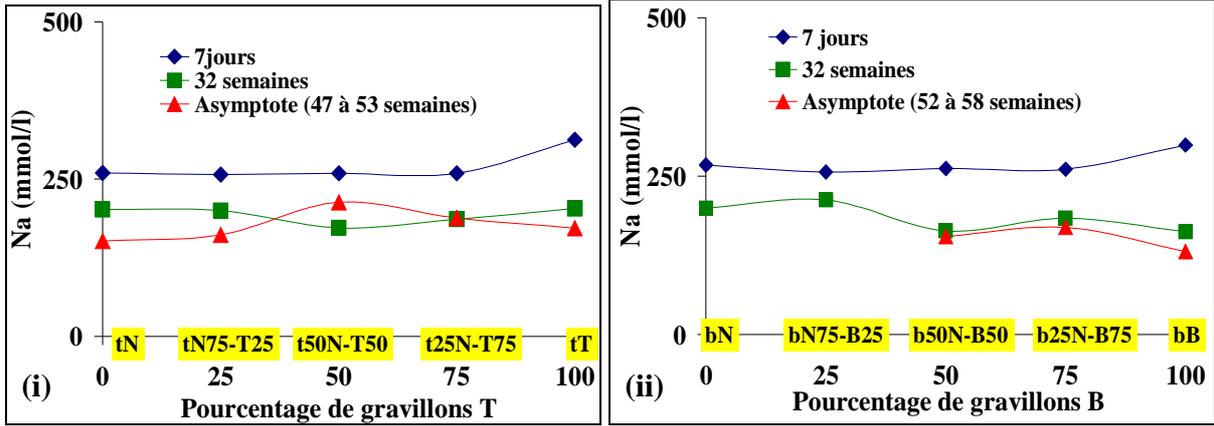


Figure V.5: Evolution du sodium au cours du suivi à 38° C des bétons à base de calcaire siliceux du Tournaisis (i) et de Brunnen (ii)

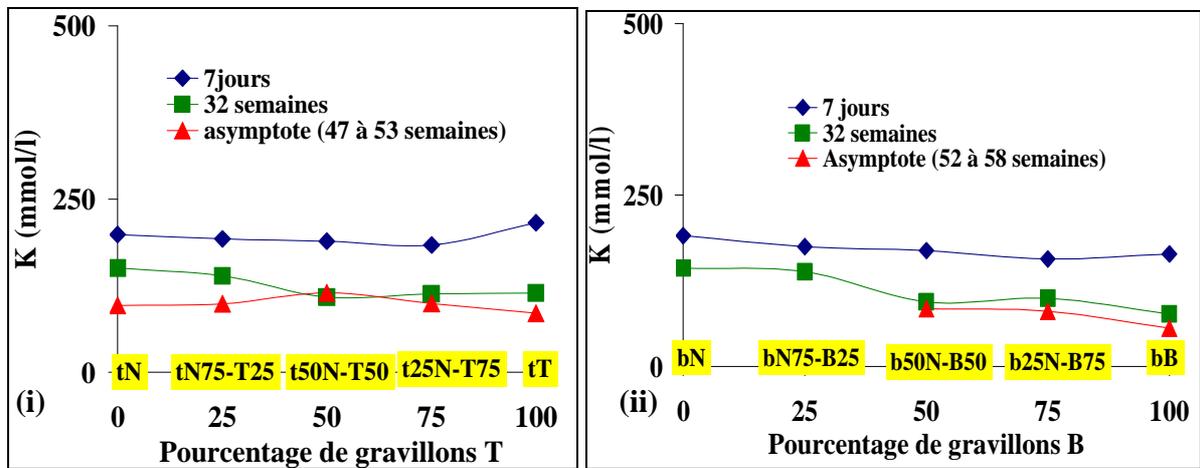


Figure V.6 : Evolution du potassium au cours du suivi à 38° C des bétons à base de calcaire siliceux du Tournaisis (i) et de Brunnen (ii)

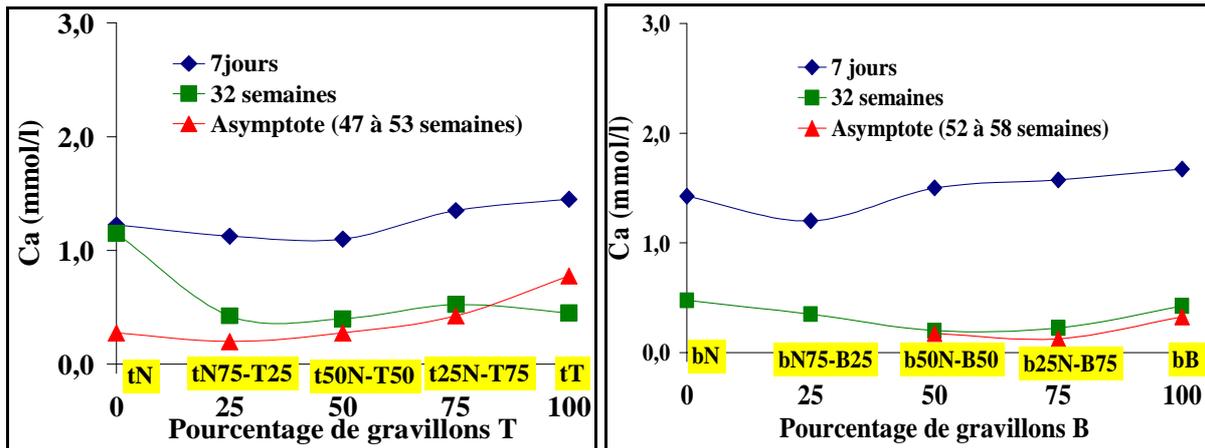


Figure V.7: Evolution du calcium au cours du suivi à 38° C des bétons à base de calcaire siliceux du Tournaisis (i) et de Brunnen (ii)

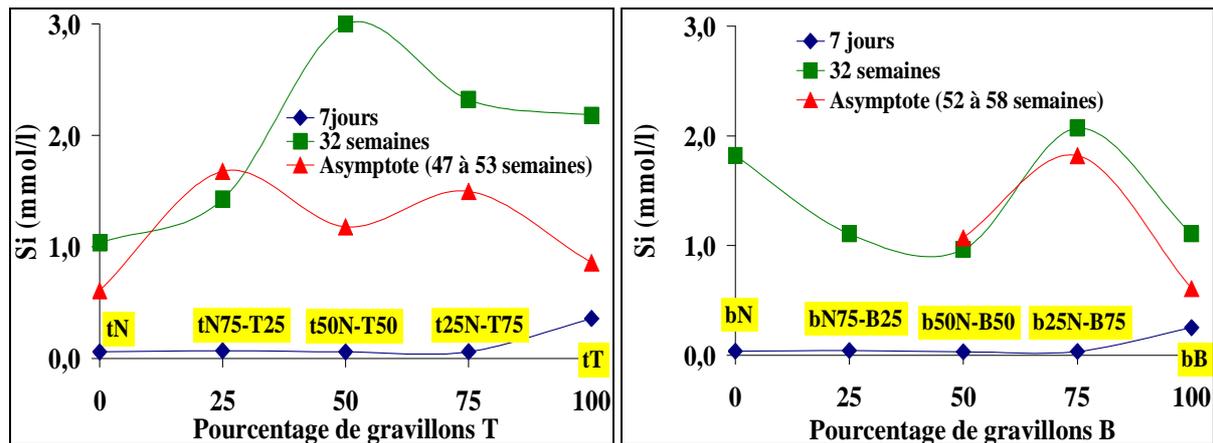


Figure V.8: Evolution du silicium au cours du suivi à 38° C des bétons à base de calcaire siliceux du Tournaisis (i) et de Brunnen (ii)

V.2.2. Synthèse sur l'analyse des solutions interstitielles des bétons à base de calcaires siliceux

L'analyse des solutions extraites des éprouvettes de béton à base des calcaires siliceux du Tournaisis et de Brunnen a permis de montrer l'existence d'un lien entre l'évolution des réactifs indispensables à l'observation de la R.A.S et l'expansion des éprouvettes. La période de forte expansion correspond à une forte consommation des hydroxydes alcalins entraînant l'altération du réseau siliceux allant jusqu'à une dissolution partielle à l'origine de l'apparition de silice dissoute.

La stabilisation du processus expansif pourrait correspondre à l'arrêt des processus de découpe et de dissolution du réseau siliceux. Seule la formation des produits de remplissage des fissures impliquant le calcium et la silice dissoute et éventuellement les hydroxydes alcalins peut s'opérer. De plus, l'arrêt de la consommation des réactifs pourrait également s'expliquer par l'absence de ceux-ci consécutive à leur forte consommation au cours du stade expansif précédent ou à la difficulté de ces derniers à diffuser suite au durcissement du béton. De ce fait, les gonflements atteignent alors l'asymptote.

V.3. Evolution des variables d'avancement physico-chimique de la réaction dans les éprouvettes de béton

Les différentes variables d'avancement de la R.A.S. ont été mesurées sur le résidu insoluble extrait du prisme de béton après une série de traitements chimiques détaillés au paragraphe II.4.3. Grâce aux analyses physico-chimiques sur ce résidu insoluble, les taux d'expansion mesurés seront confrontés à l'augmentation des tétraèdres Q_3 générés par la réaction et celle des volumes absolu et poreux massiques. La variation du taux de Q_3 est indirectement suivie grâce à la perte de masse d'eau obtenue par analyse thermogravimétrique

sur le résidu insoluble. Cette perte est attribuable à la déshydroxylation des silanols entre 200 et 1100° C.

V.3.1. Evolution des paramètres d'avancement de la R.A.S. au cours du suivi des bétons

La comparaison entre paramètres d'avancement de la réaction dans les bétons suivis à 60 et 38° C à l'asymptote du gonflement et leurs références à 20° C fait l'objet des figures V.9 et V.17. Pour l'ensemble des formulations sable et gravillons réactif, la valeur initiale du paramètre considéré (A_{xX}) est estimée en tenant de la contribution de chaque fraction granulaire (§ II.3.1) à savoir 1/3 pour le sable et 2/3 pour les gravillons d'après la relation suivante :

$$A_{xX}(0) = (1/3) \times A_{sable\ x}(0) + (2/3) \times A_{gravillons\ x}(0) \quad [V-4]$$

Avec :

$A_{xX}(0)$: l'avancement attribué à la formulation sable et gravillons réactifs bruts.

$A_{sable\ x}(0)$: l'avancement obtenu à partir du sable brut.

$A_{gravillons\ x}(0)$: l'avancement obtenu à partir des gravillons bruts.

Les pertes de masse obtenues à partir des bétons conservés à 20° C sont dans certains cas supérieures à celles des matériaux bruts. Cette remarque est aussi valable pour le volume absolu massique et pour le volume poreux massique. Ce constat semble attribuable à des problèmes de mesures ou à un début de réaction dû à un temps de conservation important dans un milieu humide.

Les valeurs des variables d'avancement de réaction (pertes de masse, volumes absolus et volumes poreux massiques), obtenues à la suite du suivi à 60 et 38° C sont plus importantes que celles de leurs références conservés à 20° C ou les matériaux bruts et ce pour toutes les formulations expansives (figures V.9 à V.17). Ainsi, les variables d'avancement augmentent lorsque l'expansion est importante. Ces trois paramètres sont donc de bons indicateurs de réaction.

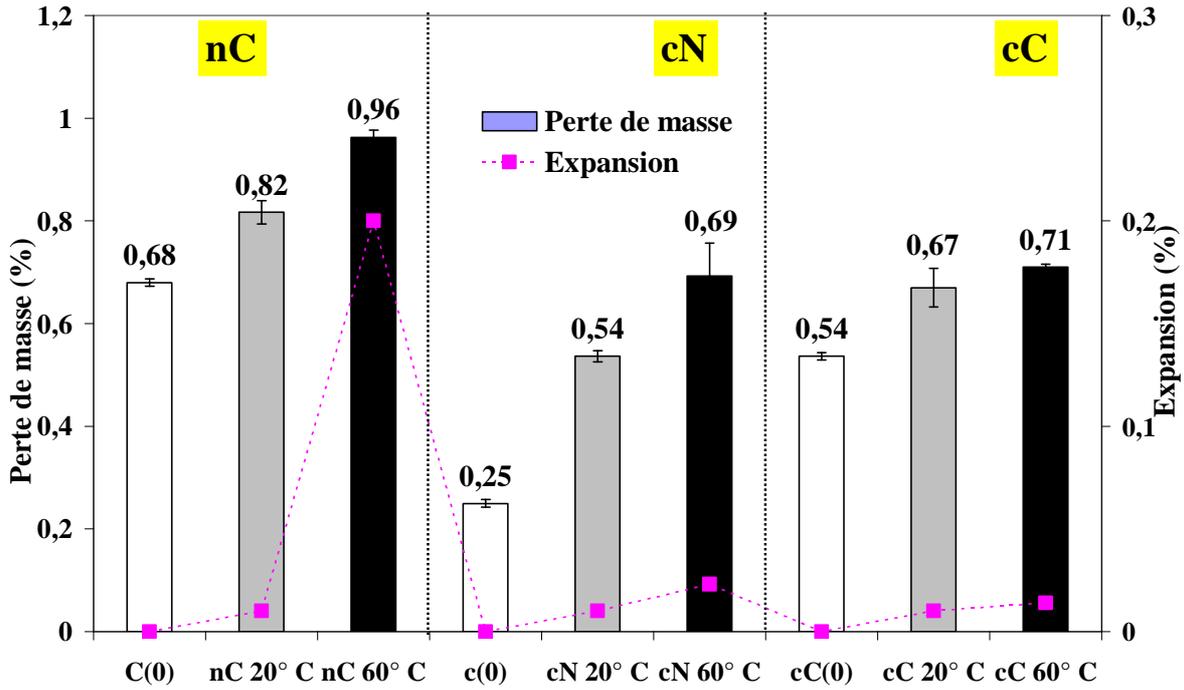


Figure V.9 : Evolution des pertes de masse obtenues à partir des résidus extraits des bétons à base de granulats de Conchil le temple

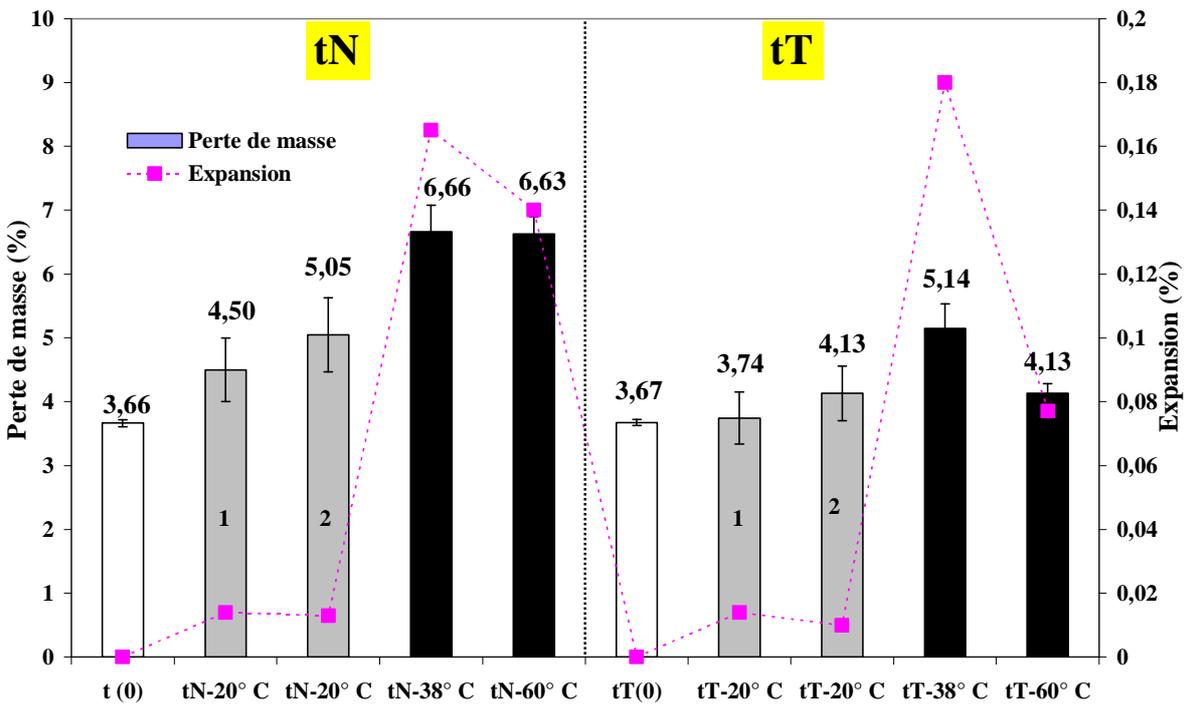


Figure V.10 : Evolution des pertes de masse obtenues à partir des résidus extraits des bétons à base de calcaire siliceux du Tournaisis

(1) référence à 20° C au cours du suivi à 60° C. (2) référence à 20° C au cours du suivi à 38° C.

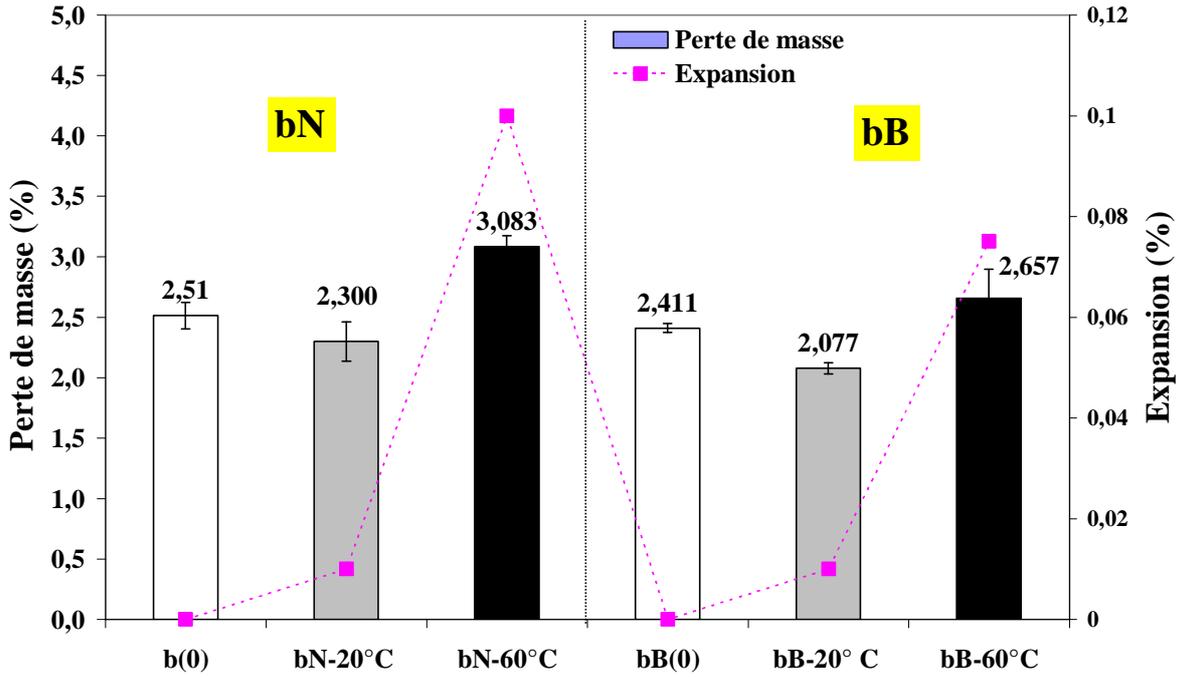


Figure V.11 : Evolution des pertes de masse obtenues à partir des résidus extraits des bétons à base de calcaires siliceux de Brunnen

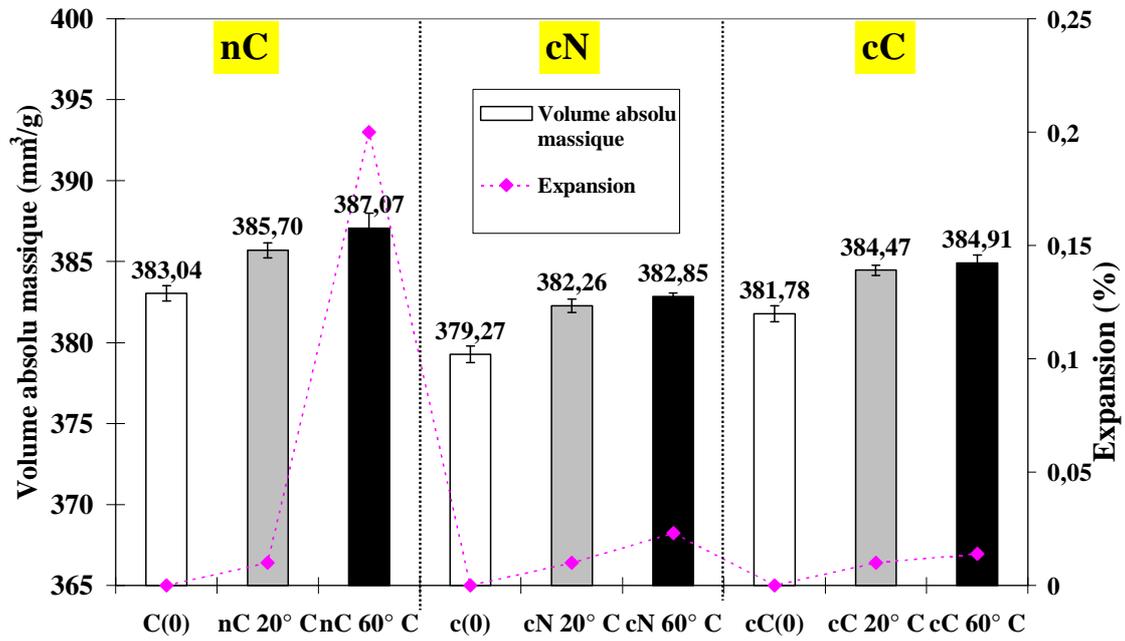


Figure V.12: Evolution du volume absolu massique obtenu à partir des résidus extraits des bétons à base de granulats de Conchil le Temple

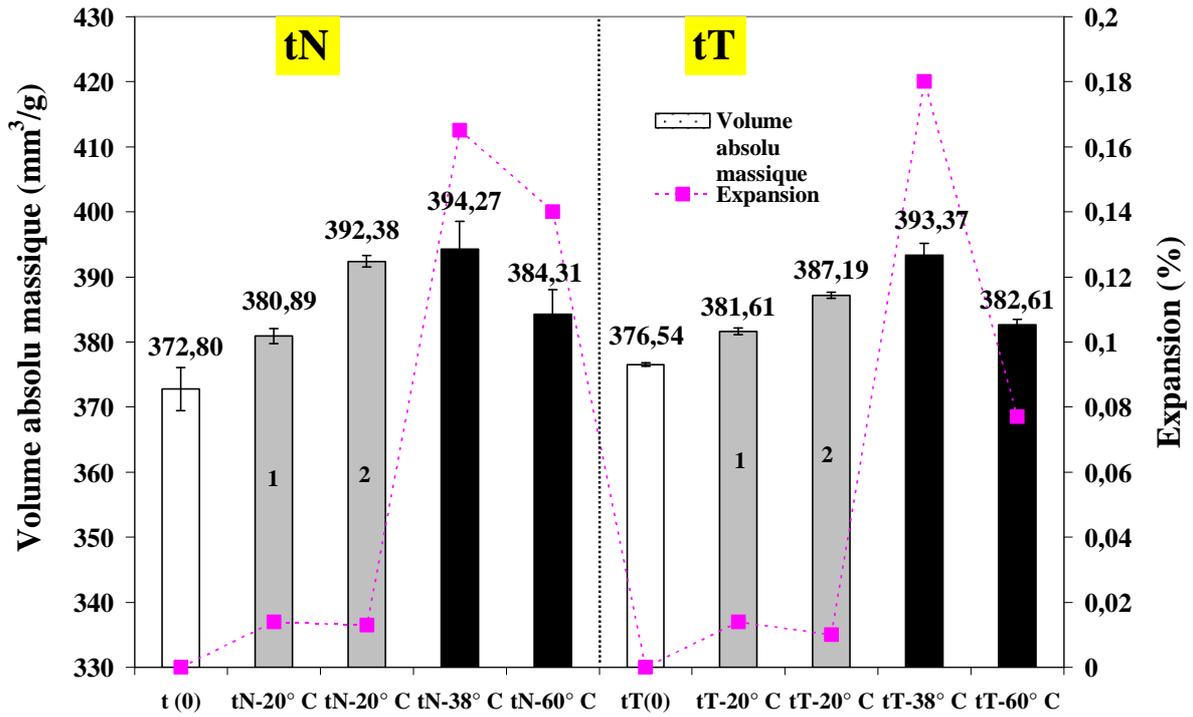


Figure V.13 : Evolution du volume absolu massique obtenu à partir des résidus extraits des bétons à base de calcaire siliceux du Tournaisis

(1) référence à 20° C au cours du suivi à 60° C. (2) référence à 20° C au cours du suivi à 38° C.

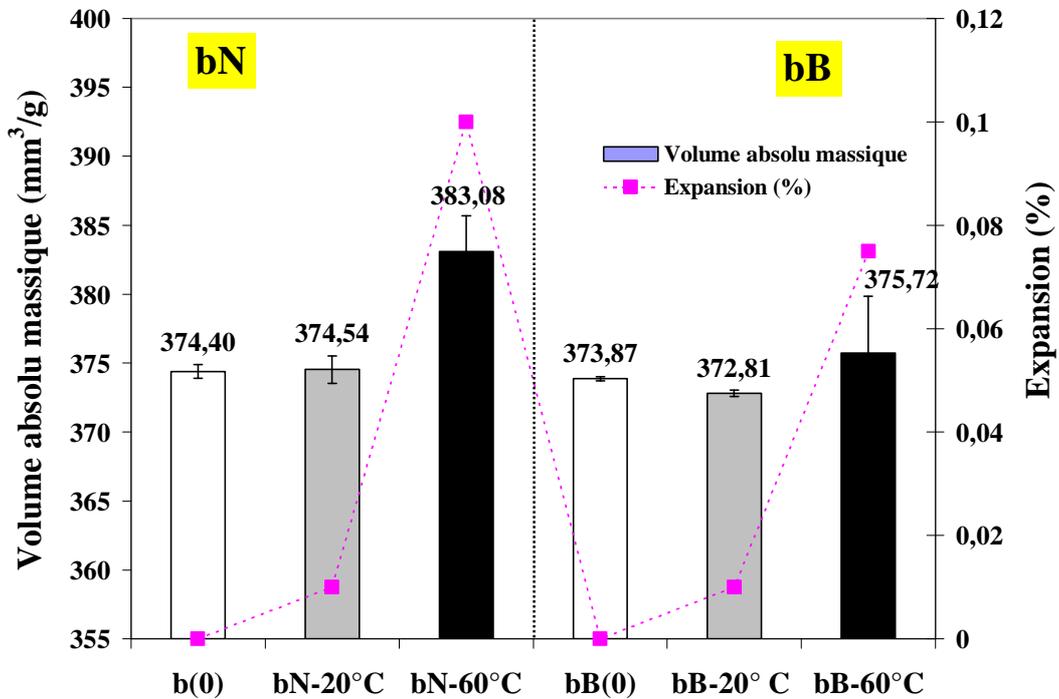


Figure V.14: Evolution du volume absolu massique obtenu à partir des résidus extraits des bétons à base de calcaires siliceux de Brunnen

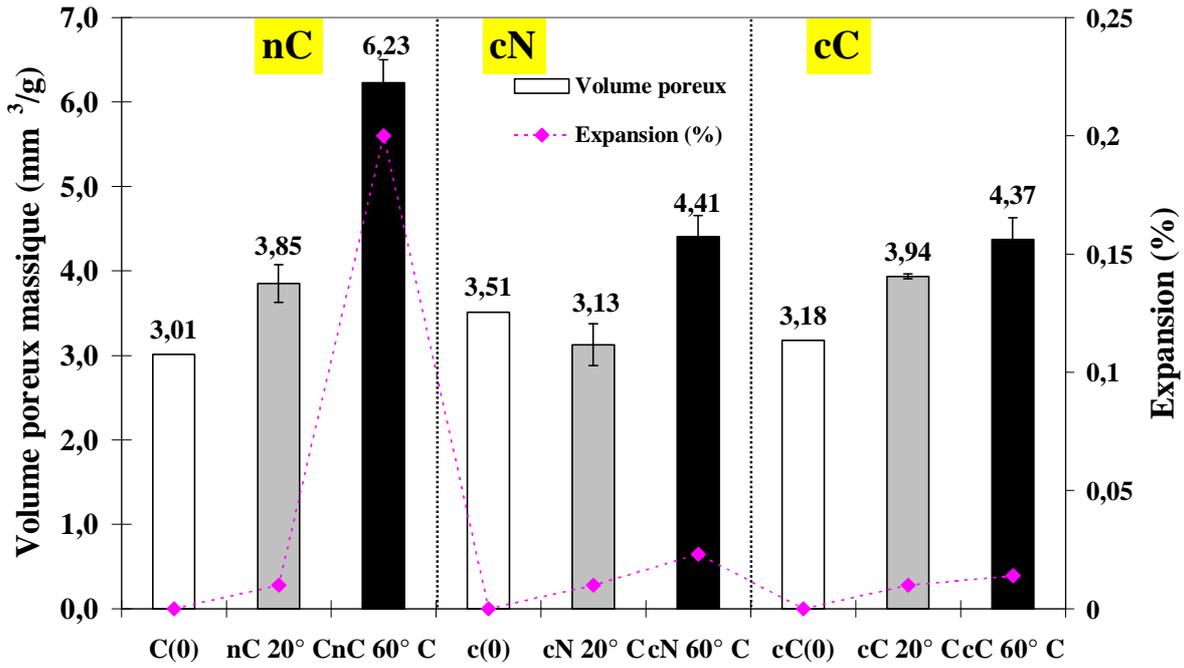


Figure V.15: Evolution du volume poreux massique obtenu à partir des résidus extraits des bétons à base de granulat de Conchil le Temple

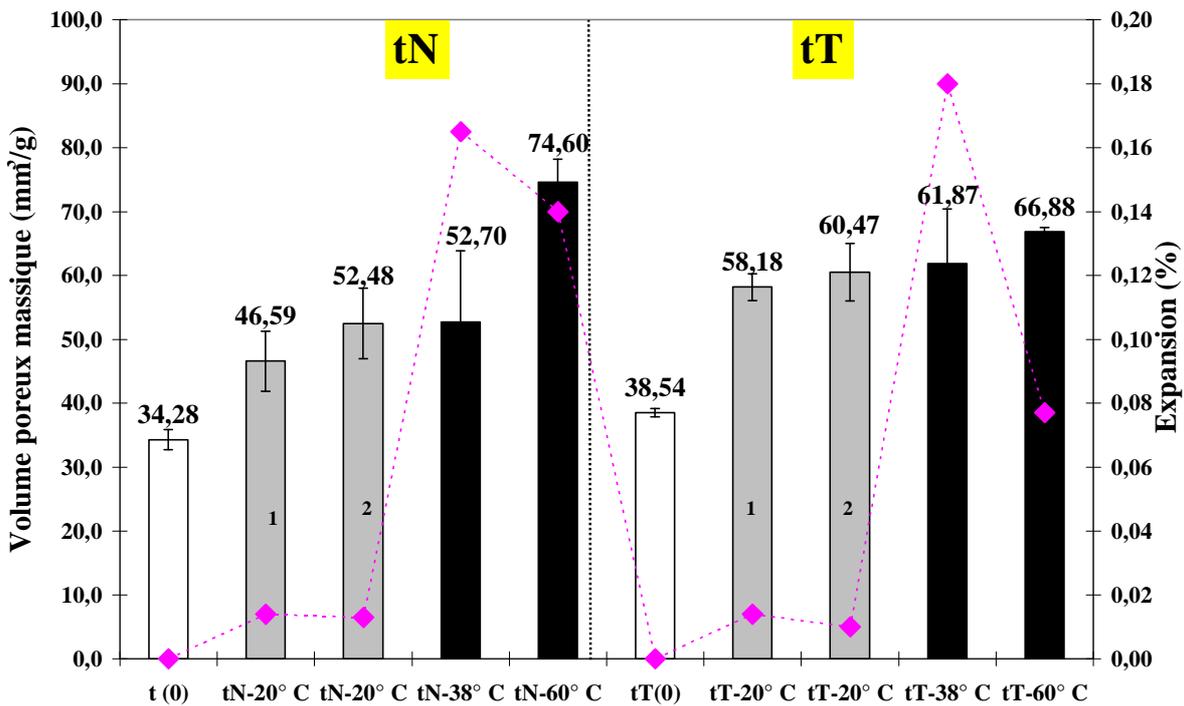


Figure V.16: Evolution du volume poreux massique obtenu à partir des résidus extraits des bétons à base de calcaire siliceux du Tournaisis

(1) référence à 20° C au cours du suivi à 60° C. (2) référence à 20° C au cours du suivi à 38° C.

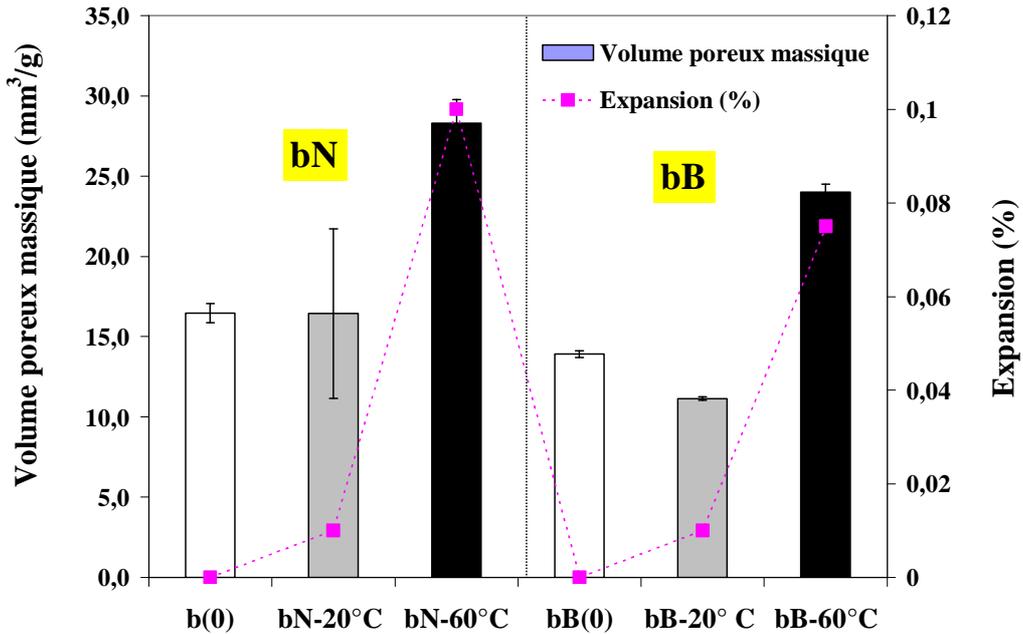


Figure V.17: Evolution du volume poreux massique obtenu à partir des résidus extraits des bétons à base de calcaires siliceux de Brunnen

V.3.2. Relation entre variables d'avancement de la R.A.S. et expansion des bétons

Afin d'étudier la relation entre les variables d'avancement de la R.A.S. et l'expansion les valeurs de pertes de masse et de volumes absolu et poreux massiques obtenues à 60°C et 38°C sont exprimées respectivement sous la forme de variation absolue de perte de masse (Dm) et variation relative du volume de la silice libre (DV/V) d'après les formules suivantes :

$$Dm = \text{perte}(t) - \text{perte}(0) \quad [V-5]$$

La perte de masse « perte (t) » est obtenue sur le résidu insoluble extrait des bétons traités à 60 ou 38° C. La perte de masse initiale « perte (0) » correspond à celle des granulats avant la mise en œuvre des bétons.

$$\frac{DV}{V} = \frac{V(t) - V(0)}{V(0)} \quad [V-6]$$

avec $V = V_{abs} + V_p$

V_{abs} et V_p sont respectivement les volumes absolu et poreux massiques des résidus insolubles obtenus à partir des bétons traités à 60 et 38°C à échéance (t) ou à l'état initial des granulats (0).

Afin de suivre l'évolution de l'expansion en relation avec ces variations d'avancement nous allons considérer trois familles de formulations : les bétons dont seul le sable est réactif puis ceux dont seuls les gravillons sont réactifs et enfin les bétons à sable et gravillons sont réactifs.

V.3.2.1. Application aux bétons à base de sable réactif et de gravillons non réactifs

Comme le décrit la figure V.18, pour ce type de formulation l'expansion augmente avec l'accroissement de l'avancement chimique (Dm) et des volumes absolu et poreux massique se traduisant par un accroissement de la variation volumique globale de la silice libre des granulats (DV/V). Cette augmentation n'est pas linéaire mais semble évoluer suivant une courbe logarithmique. La formation des produits réactifs type Q_3 à l'origine d'une augmentation du volume de la silice libre conduit à des expansions.

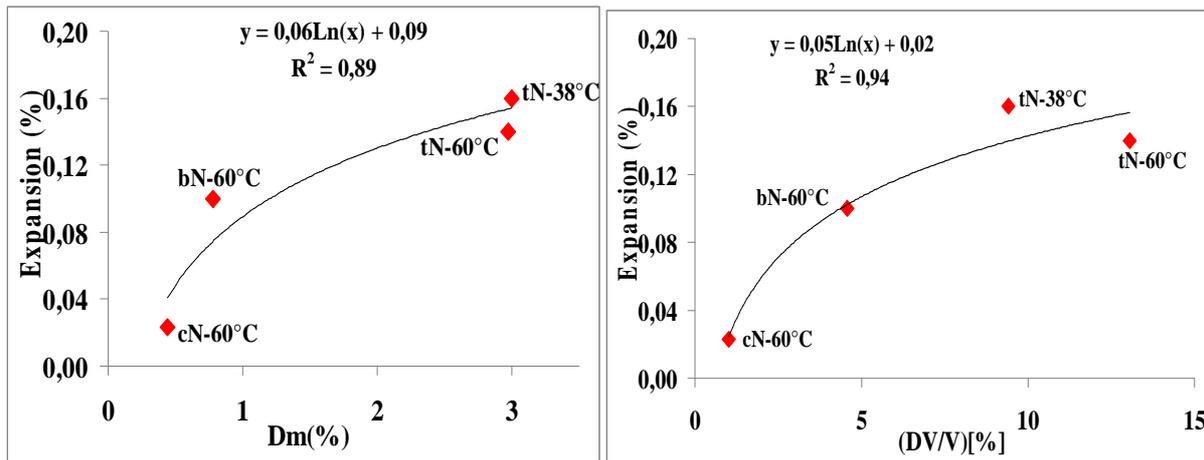


Figure V.18 : Corrélation entre expansion et variables d'avancement pour des bétons à sable réactif et gravillons non réactifs

V.3.2.2. Application aux bétons à base de gravillons réactifs et de sable non réactif

Afin de décrire le comportement d'une formulation à base de gravillons réactifs et de sable non réactif comme c'est le cas du béton « nC » nous avons fait appel aux résultats de Riche [Riche, 2003] sur le suivi pendant dix semaines d'une formulation de même type avec un granulat siliceux (nS). La figure V.19 présente une comparaison entre les résultats de l'auteur et celui que nous avons obtenus notamment en ce qui concerne la variation volumique. La valeur de ce paramètre obtenu à partir du béton « nC » semble s'ajuster sur celles obtenues par Riche. De plus, comme précédemment (§ V.3.3.1) la relation entre expansion et variable d'avancement n'est pas linéaire mais plutôt logarithmique ou en puissance. Le rendement de

la réaction sur le volume de la silice libre, bien que plus faible par rapport à la famille précédente des bétons, conduit à d'importantes expansions.

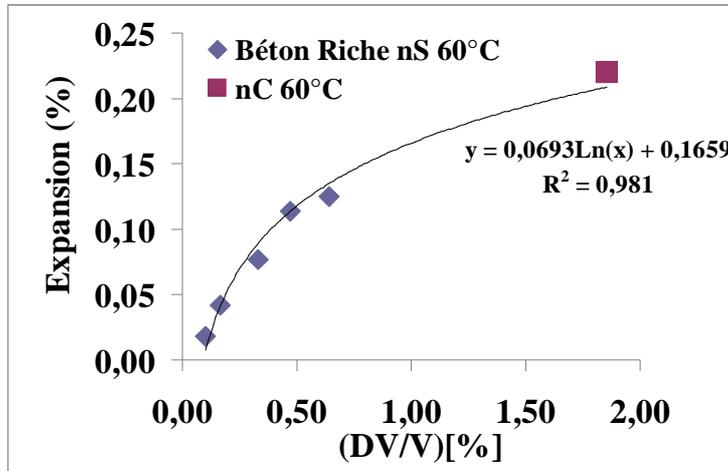


Figure V.19 : Corrélation entre expansion et variables d'avancement pour des bétons à base de gravillons réactifs et sable non réactif

V.3.2.3. Application aux bétons à base de sable et gravillons réactifs

La corrélation entre expansion et perte de masse suit la même loi de comportement logarithmique (figure V.20). Elle paraît peu significative dans le cas de variables volumique (DV/V). Pour ces dernières, seule une tendance à l'augmentation peut être notifiée au cours du processus expansif. L'ajout des gravillons réactifs dans les formulations où seul un sable réactif (§V.3.2.1) conduit à des observations similaires à savoir un avancement chimique important pour obtenir une expansion élevée.

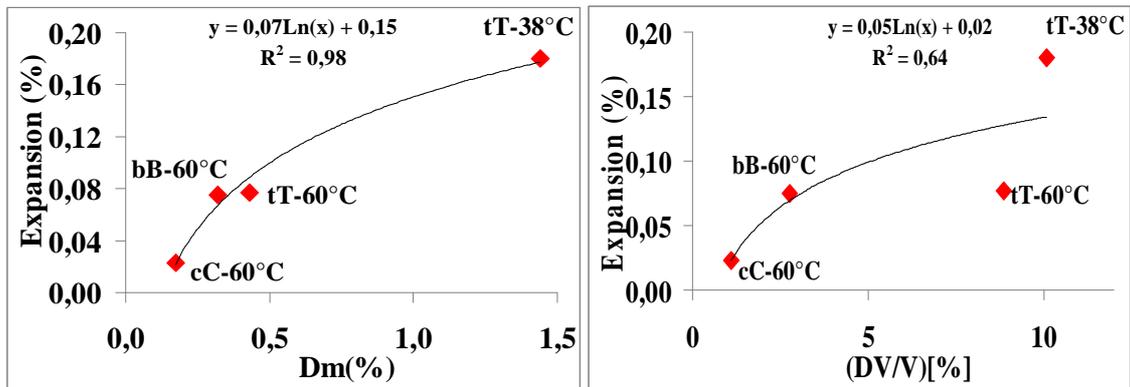


Figure V.20 : Corrélation entre expansion et variables d'avancement pour des bétons à sable et gravillons réactifs

V.3.3. Synthèse sur l'évolution des avancements physico-chimiques au cours du suivi de l'expansion

Les variables d'avancement sont de bons indicateurs de la réaction mais la corrélation entre variables d'avancement et expansion n'est vraie que pour le suivi d'une même formulation dans les mêmes conditions comme l'avait réalisé Riche [Riche, 2003]. Cependant, une tendance sur la base d'une relation logarithmique (figure V.21) apparaît si les bétons sont classés en deux familles : une famille avec au moins un sable réactif et une autre avec seul des gravillons réactifs. Ainsi, pour les bétons dont au moins le sable est réactif, l'impact de la physico-chimie est fort en début de processus expansif et devient moins prononcé lorsque l'expansion est devenue plus importante. En revanche, lorsque seul des gravillons réactifs sont impliqués, l'expansion augmente rapidement malgré de faible avancement de réaction.

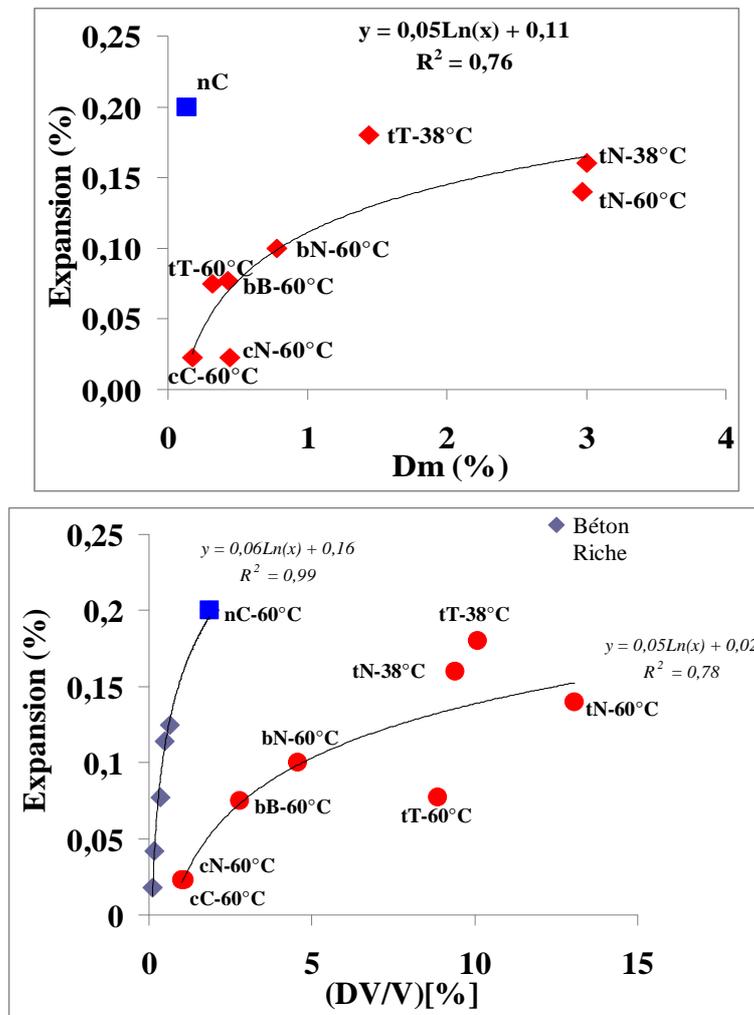


Figure V.21: Corrélation entre expansion et avancements réactionnels pour l'ensemble des bétons

V.4. Conclusion

Les propriétés mécaniques des bétons constitués de calcaires siliceux suivis à 38 et 20°C connaissent une faible diminution consécutive aux effets de la R.A.S. Les effets délétères dus au phénomène semblent opposer à d'autres processus tels que l'hydratation de la pâte de ciment et la possible cicatrisation des fissures par les gels formés au cours de la période asymptotique du gonflement. Ceux-ci entraînent la reprise de l'augmentation des résistances en traction et en compression. L'analyse des solutions interstitielles montre une forte consommation des réactifs tels que les hydroxydes alcalins responsables de la découpe et de la dissolution du réseau siliceux à l'origine de l'accumulation des tétraèdres Q_3 et Q_0 lors de la période de forte expansion. L'arrêt de la consommation des réactifs entraîne la stabilisation du gonflement à une valeur asymptotique. Seule la formation des produits de remplissage des fissures impliquant le calcium, la silice dissoute et éventuellement les hydroxydes alcalins peut s'opérer.

Les variables d'avancement augmentent seulement avec l'apparition de l'expansion des bétons, ce sont donc de bons indicateurs de réaction. Il a été observé que l'expansion augmente suivant une courbe logarithmique avec l'accroissement de l'avancement chimique (D_m) et du volume global de la silice libre des granulats (DV/V).

Le comportement des bétons dont au moins le sable est réactif nécessite d'important avancement de réaction pour obtenir des expansions élevées. En revanche, lorsque seul des gravillons réactifs sont impliqués, un avancement réactionnel moins important conduit à des fortes expansions.

Toutefois, ces variables d'avancement n'expliquent pas les différents comportements expansifs aboutissant ou non à un effet pessimum. Une description plus précise du mécanisme impliqué nécessite de procéder à d'autres analyses telles qu'une étude microstructurales des éprouvettes de bétons.

CHAPITRE VI : FACIES D'ALTERATION ET REPARTITION DES ALCALINS DANS LES BETONS

Afin de mieux comprendre le comportement expansif des éprouvettes de béton, une caractérisation microscopique a été réalisée sur ces éprouvettes. Celle-ci a permis d'identifier les différents faciès d'altération dus à l'effet de la réaction alcali-silice et de décrire la répartition des alcalins au niveau des granulats réactifs dans le béton. Cette étude a été réalisée sur les formulations à base de granulats de Conchil le Temple et du calcaire siliceux du Tournaisis.

VI.1. Caractérisation de l'altération des bétons à base de granulats de Conchil le Temple

Les faciès d'altération identifiés au sein des éprouvettes se caractérisent par l'abondance ou non de défauts caractéristiques de la R.A.S. que nous avons décrits au paragraphe II.4.4. Ces critères de dégradation ont permis de décrire l'altération d'un grain type (sable ou gravillons). Celui-ci apparaît dans le béton comme étant non dégradé et dégradé. Le granulats non dégradé correspondra au stade 0 et non enrichi en alcalins. Ce stade est caractéristique d'un granulats sain ayant gardé son aspect originel. Le granulats faiblement dégradé (stade 1) présente un faible niveau de fissuration et d'amorphisation alors que les stades 2 (dégradé) et 3 (très fortement dégradé) se caractérisent par une accentuation de l'amorphisation, de l'ouverture de la porosité aboutissant à une forte fissuration, et de l'enrichissement en alcalins

La proportion de chaque critère de dégradation par échantillon polie est présentée dans le tableau VI.1. Ces valeurs sont considérées à titre qualitatif pour comparer l'importance de la dégradation entre les bétons. Pour chaque formulation de béton, un prisme a servi à la confection de 3 à 5 échantillons de type lame mince (40mmx20mm et 40µm d'épaisseur d'échantillon) ou surface polie (40mmx20mm et 10mm d'épaisseur d'échantillon).

	Expansion (%)	Gf	sf	Pf	AA		« S _{total} »	« G _{total} » (4/14mm)
							(0,025/ 4 mm)	
							Sx+Qz	
nC-20° C	0,003	6	-	9	5		-	70
nC-60 °C	0,219	30	-	41	22		-	57
cN-20° C	0,008	-	15	3	33		3252	
cN-60 °C	0,026	-	72	5	84		3365	
					Gravillons	sable		
cC-20° C	0,006	n.d.	n.d.	n.d.	2	6	1338	19
cC-60 °C	0,012	5	n.d.	n.d.	3	35	4307	52

Tableau VI.1 : Proportion de défauts apparaissant au sein des éprouvettes de béton à base de granulats de Conchil le Temple traités à 20 et 60° respectivement pendant 20 et 24 semaines (n.d. non détecté)

Gf : nombre de gravillons fissurés. sf: nombre de grains du sable fissurés. Pf : nombre de fissures dans la pâte de ciment entre deux grains consécutifs. s_{total} : nombre total de grains du sable « c » observé. G_{total} : nombre total de grains des gravillons « C » observé. Sx pour silex et Qz pour quartz.

VI.1.1. La formulation « nC »

VI.1.1.1. Très faible endommagement à 20° C accompagnant un gonflement négligeable (moins de 0,02%): stade 0 à 1

A la température de 20° C le béton « nC » présente très peu de défauts caractéristiques de l'endommagement par la RAS. La majorité des gravillons silex constituant la fraction réactive « C » de ce béton appartiennent au stade 0. Quelques grains sont caractéristiques du stade 1 avec un faible niveau de fissuration et d'amorphisation. Les fissures observées ne sont pas remplies de produit de la réaction comme illustré sur la planche VI.1. Enfin, la pâte de ciment montre quelques rares plages fissurées alors que la fraction sable constituée de calcaire du Boulonnais ne présente pas de dégradation. Ces observations confirment la faible expansion mesurée sur le béton « nC » conservé à 20° C.

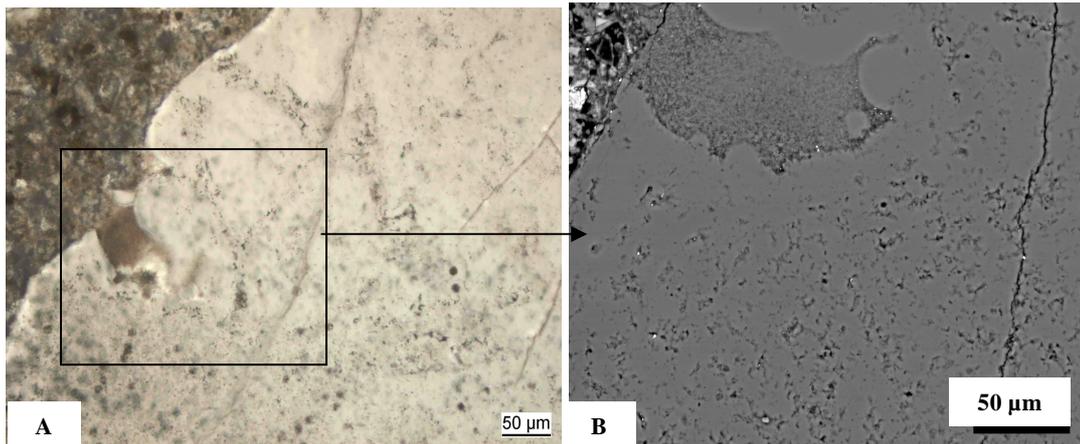


Planche photos VI.1 : Zone peu dégradée du gravillon « C » dans le béton « nC » à 20° C (stade 1)

A) Gravillon observé en lumière polarisée non analysée. B) Agrandissement d'une plage de la zone A et observation au MEB en mode électrons rétrodiffusés montrant une fissure non remplie par du gel et une plage poreuse.

VI.1.1.2. Endommagement marqué à 60° C accompagnant une forte expansion (0,2%)

Le suivi de la formulation « nC » à 60° C a induit une augmentation de défauts dans la microstructure des prismes de béton. Cette dégradation qui affecte la fraction gravillon constitué de silex (nombreux grains amorphisés et fissurés) entraîne une fissuration plus importante de la pâte de ciment de ce béton par rapport à toutes les autres éprouvettes (tableau VI.1). D'où une apparition de tous les stades de dégradation dans la microstructure de ce type d'échantillon :

Stade 0 et 1 : Faible niveau de dégradation

Tous les gravillons ne sont pas altérés dans cette éprouvette (tableau VI.1). Comme nous le montre la planche photos VI.2, la dégradation aux stades 0 et 1 concerne des grains qui présentent une très faible modification de l'état originel. En bordure du grain il apparaît une couche brune d'une quinzaine de microns qui correspondrait à des cristaux de portlandite (photo B, planche photos VI.2). De plus, la calcédonite de départ garde encore son état cristallin et sa forme fibroradiaire originels (photo C, planche photos VI.2). Cependant, la présence de zone plus poreuse et l'apparition de microfissures (photos C et D planche photos VI.2) font penser à un début d'altération par la réaction alcali-silice.

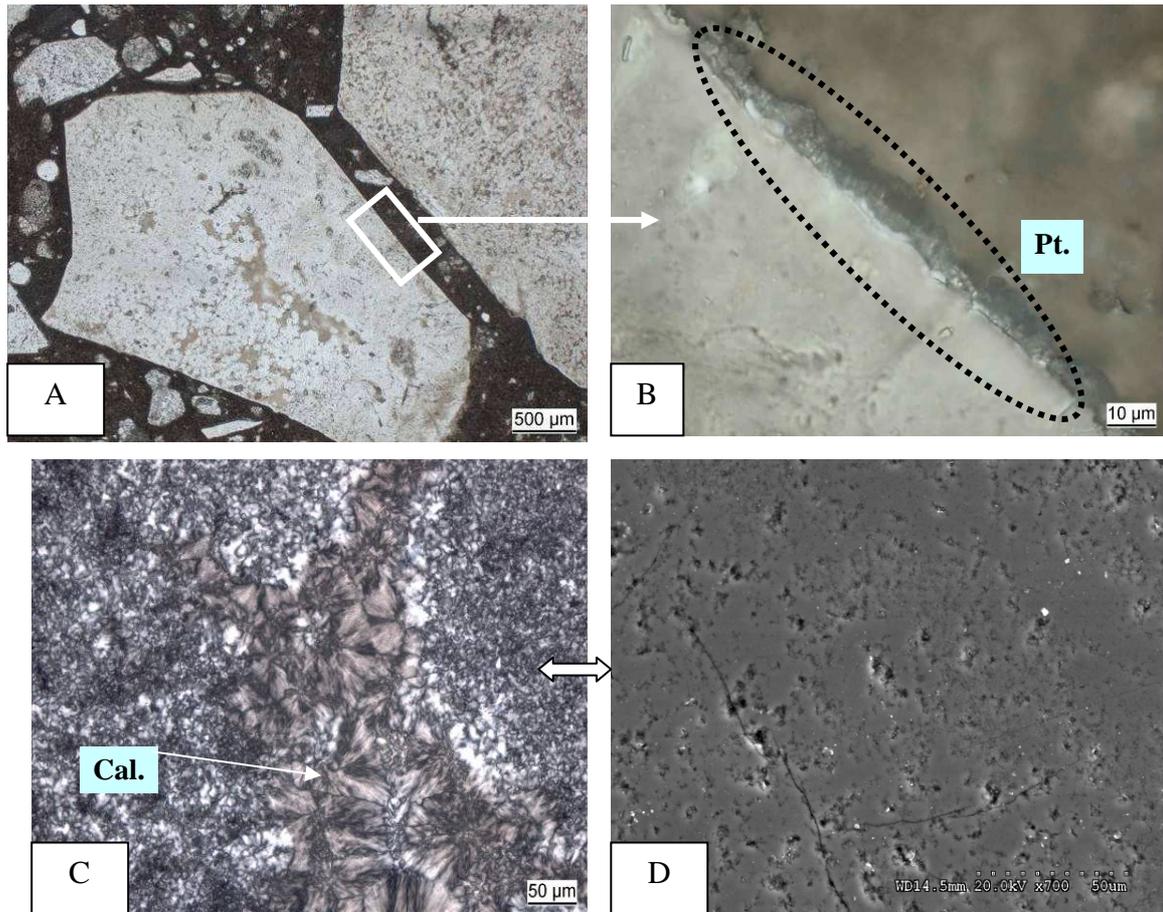


Planche photos VI.2 : Zone peu dégradée du gravillon « C » dans le béton « nC » à 60° C et à 12 semaines (stade 1)

A) Ensemble du grain dans la pâte de ciment observé en lumière polarisée non analysée. B) Bordure du grain sur laquelle on peut observer des cristaux de portlandite (Pt) C) plage de calcadonite (Cal.) entourée de quartz microcristallins observés au microscope optique en lumière polarisée analysée. D) plage (C) observée au MEB en mode électrons rétrodiffusés. C'est une zone poreuse avec début de microfissuration.

Stade 2 : Niveau de dégradation intermédiaire

Les grains qui présentent ce type de dégradation montrent peu de signes d'altération à la loupe binoculaire (photo A, planche VI.3). Ils présentent au microscope optique des zones d'amorphisation. Les observations au MEB montrent la présence de porosité plus ouverte par rapport aux grains sains avec l'apparition en bordure de plages « rongées » par l'altération (planche VI.3).

Une analyse chimique au détecteur EDS du MEB est illustrée par la planche VI.4. Celle-ci permet de voir que l'auréole d'altération observée au microscope est constituée de silice, de calcium et d'alcalins (sodium et potassium). Les cartographies chimiques des alcalins laissent apparaître une détection du sodium à plus de 250 µm à l'intérieur du grain, suggérant une grande capacité de diffusion alors que le potassium semble se concentrer dans

la zone la plus altérée sur une largeur d'environ 100 μm . Enfin, le calcium diffuse encore moins sur une largeur de 10 à 20 μm .

Stade 3 : Niveau de dégradation très avancée

Ce type de dégradation affecte la bordure et la zone interne des grains. L'altération à ce stade est caractérisée par la formation d'auréole d'altération consécutive au processus d'amorphisation (photos A, B planche VI.5 et B, planche VI.6). Comme le montre le tableau VI.1, un grand nombre de gravillons sont affectés par ces processus. Il apparaît également une ouverture très forte de la porosité dans laquelle se concentrent avec l'avancement de l'altération, les alcalins et le calcium (cartographies EDS du sodium, du potassium et du calcium, planche photos VI.5). Enfin, la dégradation montre un important réseau de fissures dans le squelette granulaire réactif et dans la pâte de ciment (tableau VI.1). Les fissures formées sont dans la plupart des cas remplies de produits de la réaction constitués de silicium, d'alcalins et du calcium (planche VI.7).

L'ensemble des cartographies EDS montre que le potassium et le calcium semblent se concentrer dans les zones marquées par une forte porosité et par de la microfissuration (planches VI.5 et 7). Le sodium, non seulement se retrouve dans ces zones mais également sur celles qui ne laissent pas apparaître à première vue une dégradation du grain. Il apparaît ainsi une pénétration plus rapide du sodium par rapport au potassium au cours de la diffusion de ces éléments indépendamment du processus d'altération de la silice. Ceci semble mettre en évidence l'importance du dopage en soude initial dans l'eau de gâchage. Ainsi, la concentration initiale en sodium, plus importante que celle du potassium entraîne un gradient de concentration favorable à une plus grande pénétration du sodium.

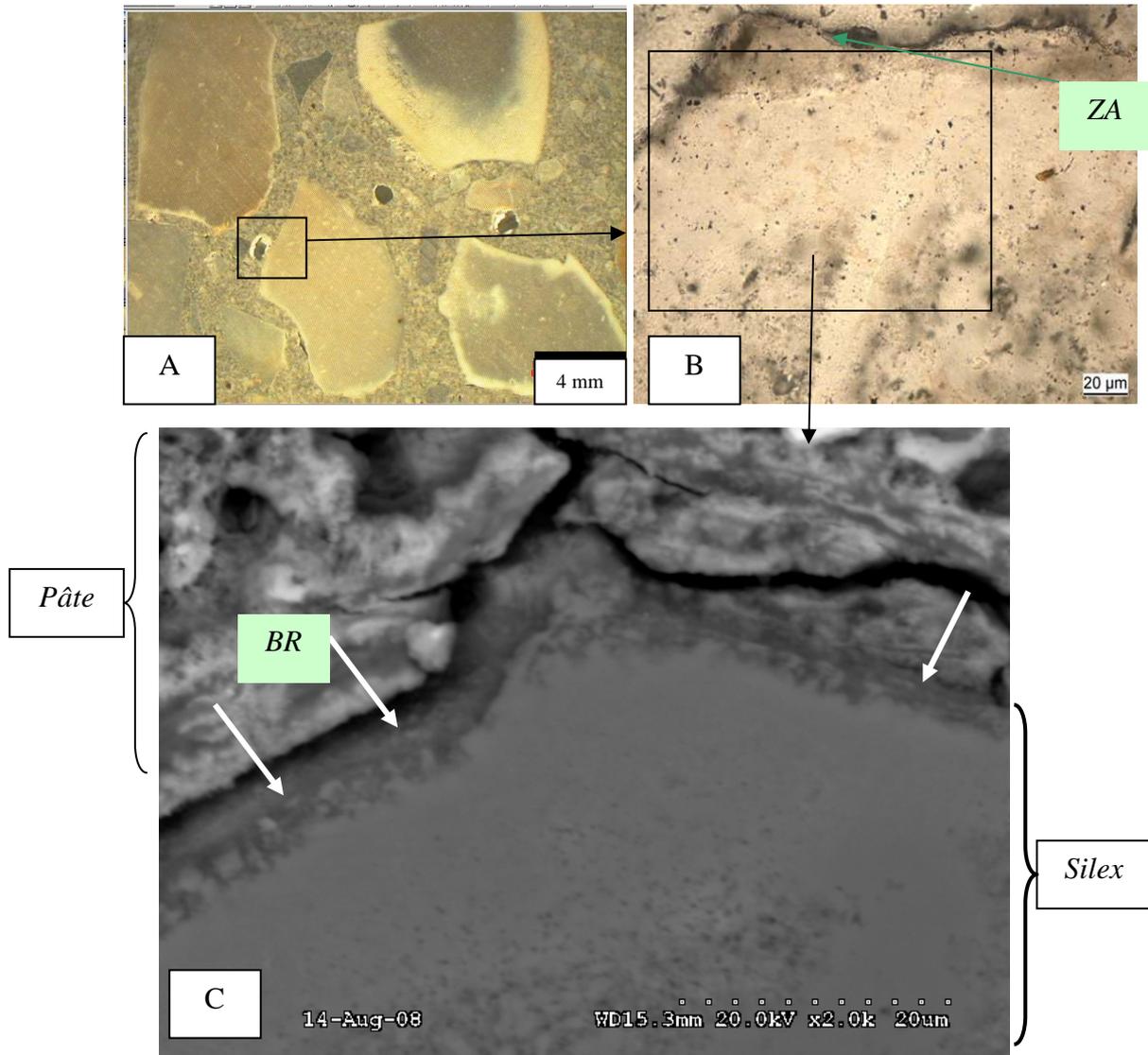


Planche photos VI.3: Niveau de dégradation modéré du gravillon « C » dans le béton « nC » à 60° C et à 12 semaines (stade 2)

A) Grains de silice présentant une auréole d'altération plus ou moins marquée observés à la binoculaire. B) Bordure d'un grain présentant une altération modérée avec début de formation d'une zone amorphisée (ZA). C) plage de la zone (B) agrandie au MEB en mode électrons rétrodiffusés montrant la bordure « rongée » (BR) et de la microfissuration à l'interface pâte/granulat puis dans la pâte de ciment.

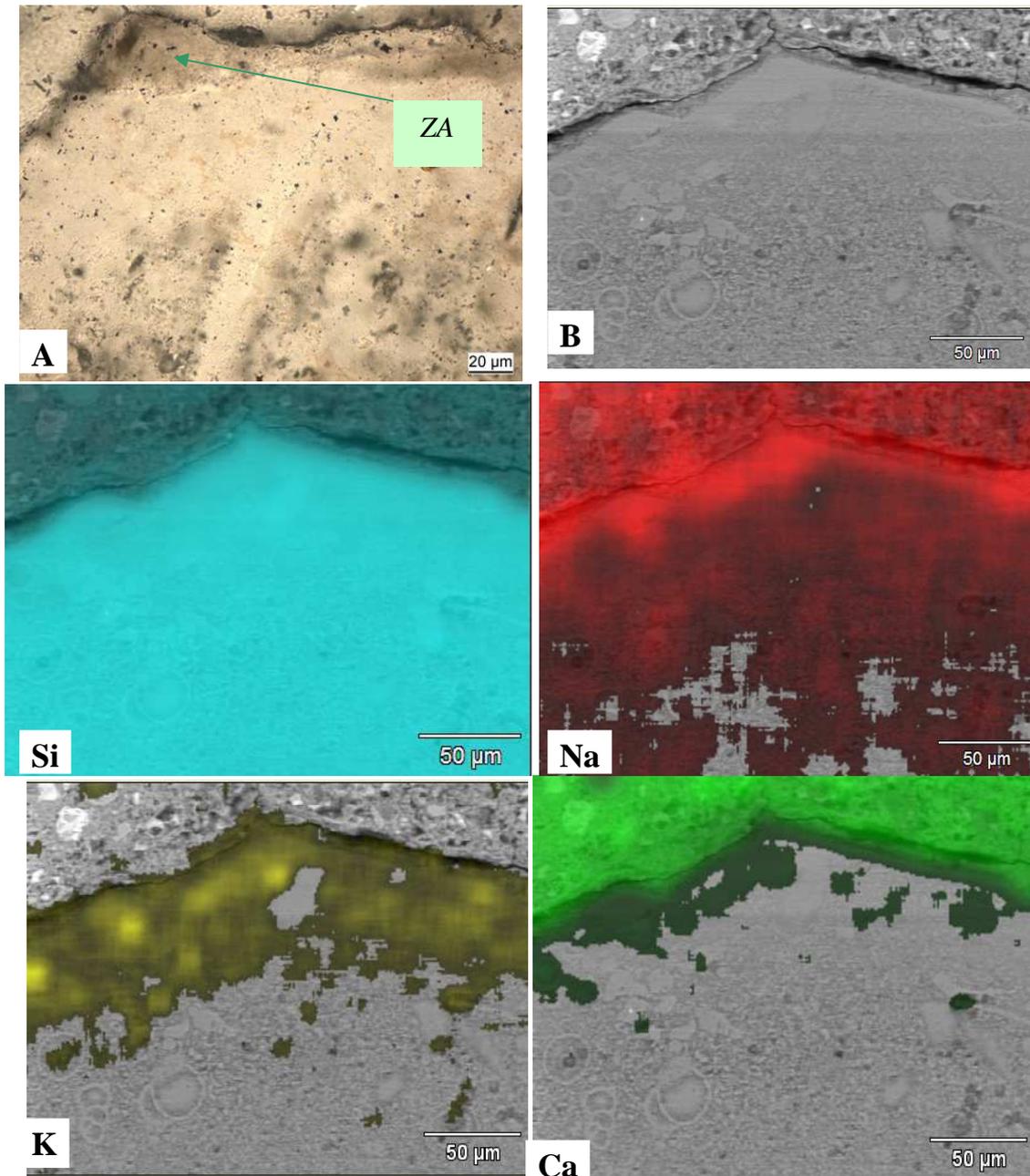


Planche photos VI.4: Répartition des principaux éléments impliqués dans la RAS au niveau de zones modérément dégradés dans le cas du gravillon « C » dans le béton « nC » à 60° C et à 12 semaines (stade 2)

A) Photo prise au microscope optique en lumière polarisée non analysée d'un grain de silex présentant une altération modérée avec début de formation d'une zone amorphisée (ZA). B) Plage (A) observée au MEB en mode électrons rétrodiffusés sur laquelle est identifiée des traces de fossiles caractérisés par de la porosité originelle. Cartographie en EDS du silicium (Si), du sodium (Na), du potassium (K) et du calcium (Ca).

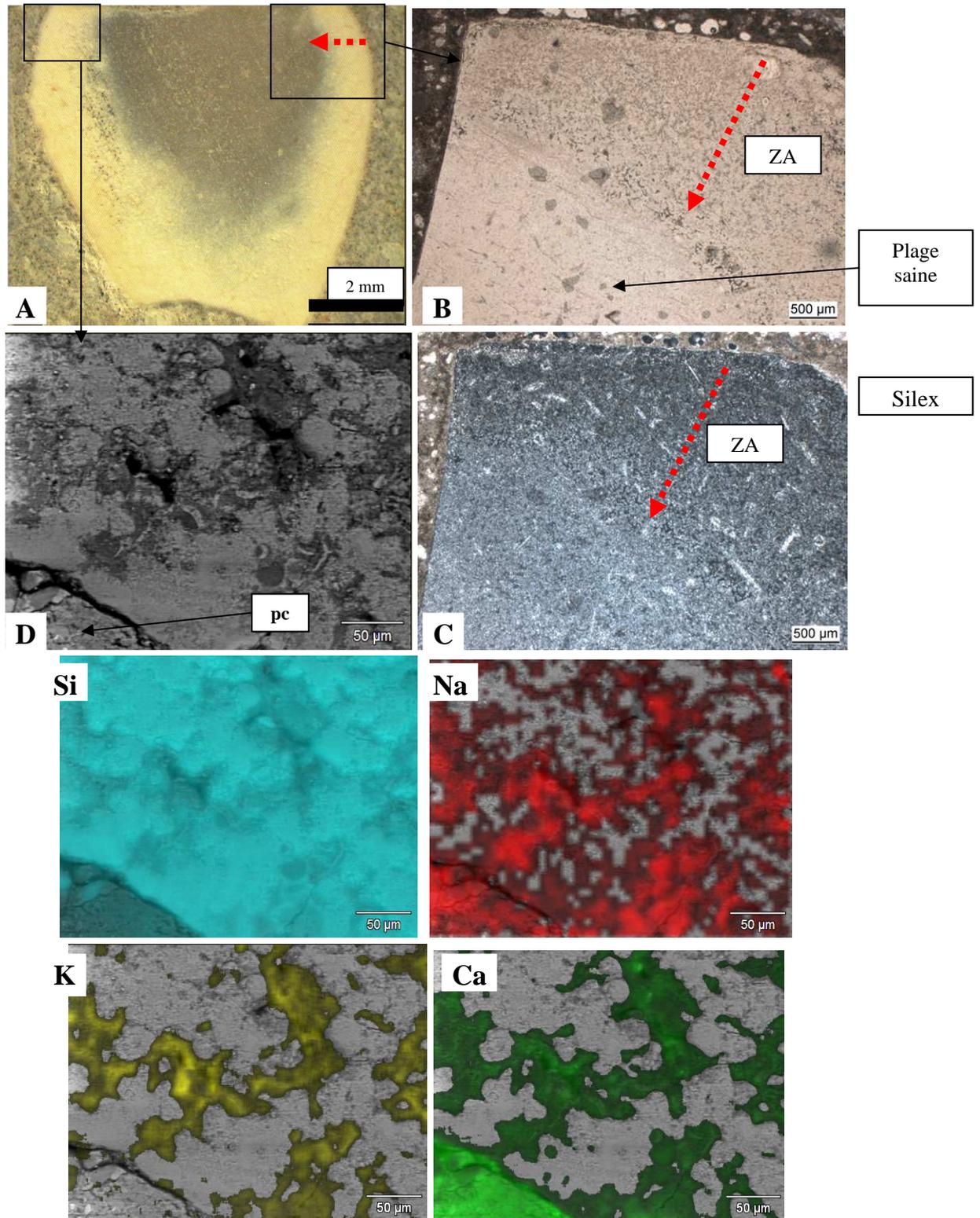


Planche photos VI.5: Gravillon « C » très dégradé dans le béton « nC » à 60° C et à 12 semaines (stade 3)

A) Photo prise à la loupe binoculaire d'un grain de silex présentant une zone amorphisée concentrique (ZA) d'altération (~1 mm) caractérisée par de l'amorphisation (voir photos au microscope optique en lumière polarisée non analysée (B) puis en lumière polarisée analysée (C)). D) Plages agrandie de la bordure amorphisée observées au MEB en mode électrons rétrodiffusés sur laquelle sont identifiées des zones très poreuses accompagnées de produits riches en silicium, alcalins et calcium illustrés respectivement par les cartographies EDS du Si, Na, K et Ca.

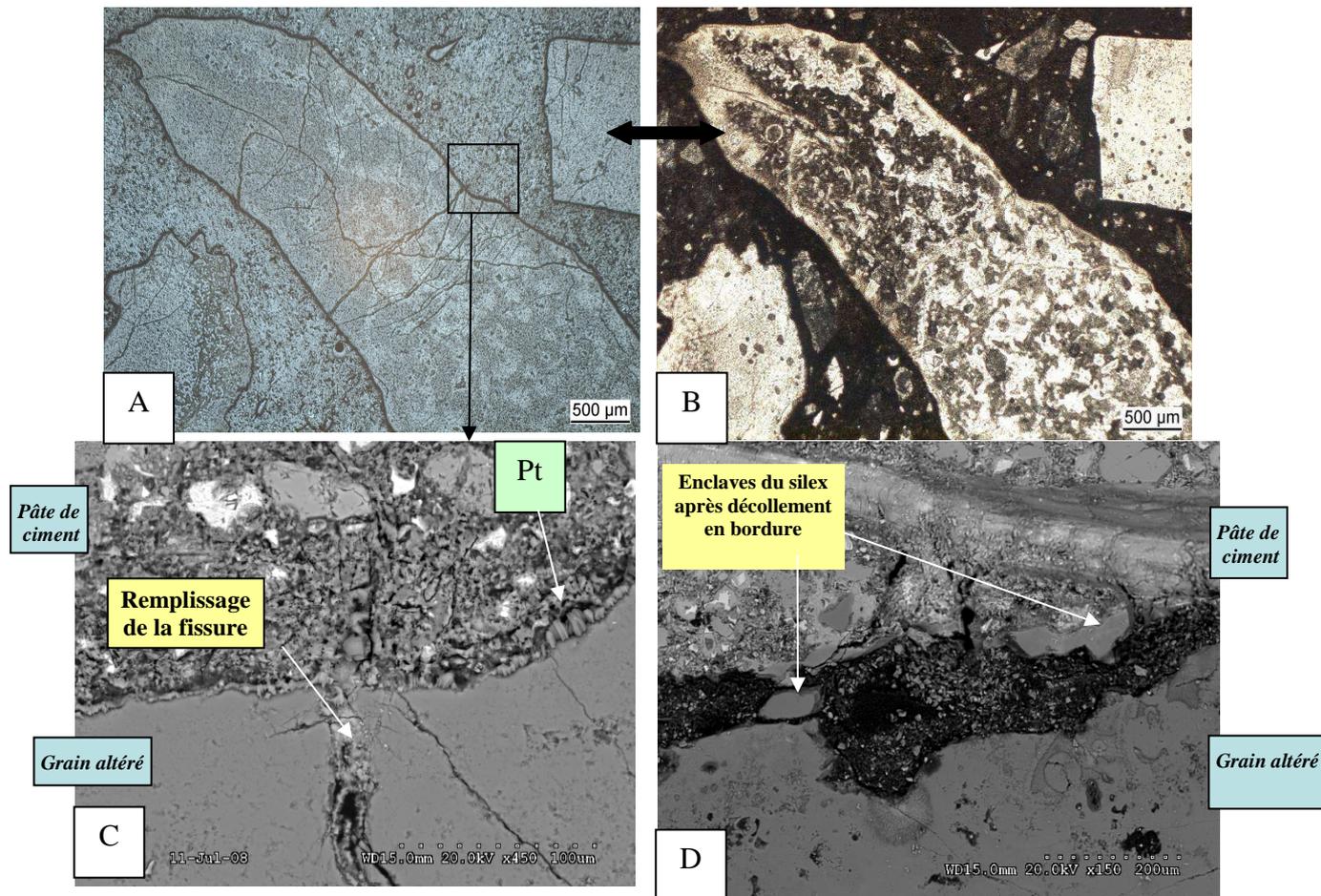


Planche photos VI.6: Zones très dégradées en bordure du gravillon « C » dans le béton « nC » à 60° C et à 12 semaines (stade 3)

A) Photo prise au microscope optique en lumière réfléchi d'un grain de silex présentant une très forte altération à cœur comme en bordure de grain. B) Grain de la photo (A) observé en lumière polarisée non analysée avec mise en évidence de plages amorphisées (teinte brune foncée) ou non (teinte plus claire). C) Proximité de la bordure du grain (A) observée au MEB en mode électrons rétrodiffusés sur laquelle sont observées des zones très poreuses et de la fissuration. D) Autre grain altéré caractérisé par une forte porosité et un décollement d'une partie de la bordure du grain.

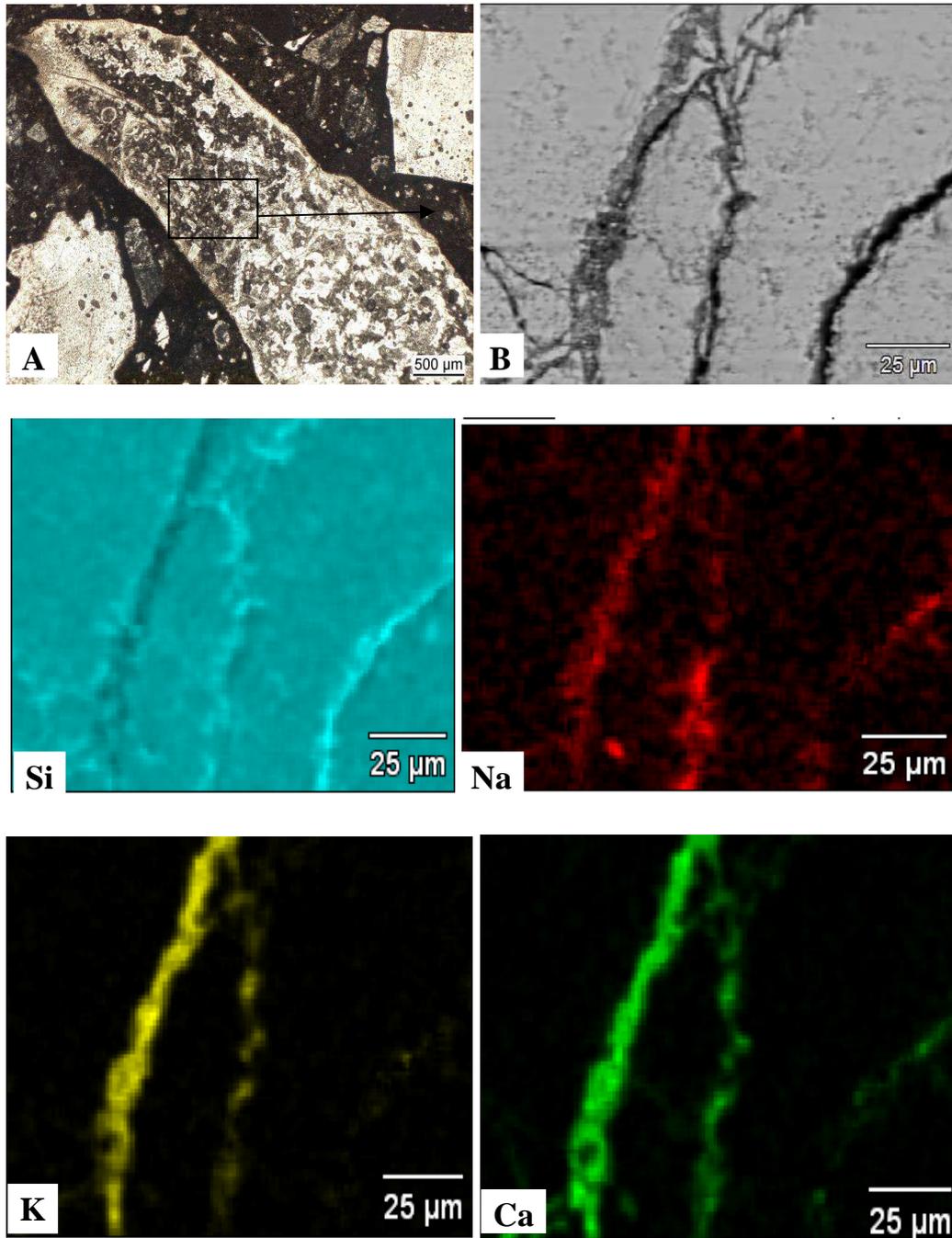


Planche photos VI.7: Répartition des principaux éléments impliqués dans la RAS au niveau de zones fortement dégradées dans le cas du gravillon « C » dans le béton « nC » à 60° C et à 12 semaines (stade 3)

A) Photo prise au microscope optique en lumière polarisée non analysée avec mise en évidence de plages amorphisées (teinte brune foncée) ou non (teinte plus claire). B) Agrandissement du centre du grain au MEB en mode électrons rétrodiffusés suivi des cartographies EDS du silicium, du sodium, du potassium et du calcium.

VI.1.2. La formulation « cN »

VI.1.2.1. Importance de la dégradation dans le béton « cN » : stades 0 à 3

L'étude pétrographique a montré que le sable « c » brut est constitué en majorité de grains de quartz accompagnés d'une proportion moins importante de silex. Les grains de silex représentent environ 15% par champ d'observation alors que les quartz détritiques représentent environ 85% au sein de la fraction « c » (III.5.2). Après le suivi de l'éprouvette à 20 comme à 60° C la fraction quartz détritique garde son état originel (photos A et B, planche VI.8). Les quartz détritiques sont donc considérés comme étant non dégradés (stade 0). En revanche, à 20° C quelques plages de silex (environ 1% de l'ensemble des grains étudiés) présentent une dégradation typique du stade 1. Au sein de cette même fraction de silex, il apparaît à 60° C des plages caractéristique du stade 3. Leur abondance est toutefois modeste par rapport au volume total du squelette granulaire (environ 2% de l'ensemble des grains étudiés) comme cela est décrit par les données du tableau VI.1 et illustré par la planche VI.8 (photos A et B). Par ailleurs, la pâte de ciment apparaît légèrement fissurée à la suite du traitement 60° C par rapport au traitement à 20°C (tableau VI.1).

La faible expansion du béton « cN » 60° C s'explique par la faible proportion de grains réactifs de type silex et par l'absence de dégradation des grains de quartz détritiques très majoritaires.

VI.1.2.2. Répartition des éléments chimiques impliqués dans la RAS

Dans la planche VI.8, le grain de silex dont la dégradation est caractéristique du stade 3 (amorphisation et microfissuration) montre une auréole d'altération de teinte sombre en lumière polarisée non analysée (photo B, planche VI.8) comme en lumière polarisée analysée (photos C et D, planche VI.8). L'intérieur du grain est caractérisé par des plages de teinte sombre (zones internes amorphisées) et d'autres de teinte plus ou moins éclairée caractéristiques du silex brut (photo C et D, planche VI.8). Dans les deux premiers cas (auréole d'altération et zones interne amorphisées), s'observe une bonne diffusion du sodium et du potassium. Le signal du calcium y semble faible à cause du contraste avec celui de la pâte de ciment (cartographies EDS de Na, K et Ca, planche VI.8).

Les enclaves du silex brut qui n'ont pas encore été dégradées se caractérisent par une absence de signaux des alcalins et du calcium (cartographies EDS de Na, K et Ca, planche VI.8). Ainsi, dans un même grain atteint d'alcali-réaction coexistent des zones siliceuses plus ou moins altérées et susceptibles d'être respectivement riches ou pauvres en alcalins.

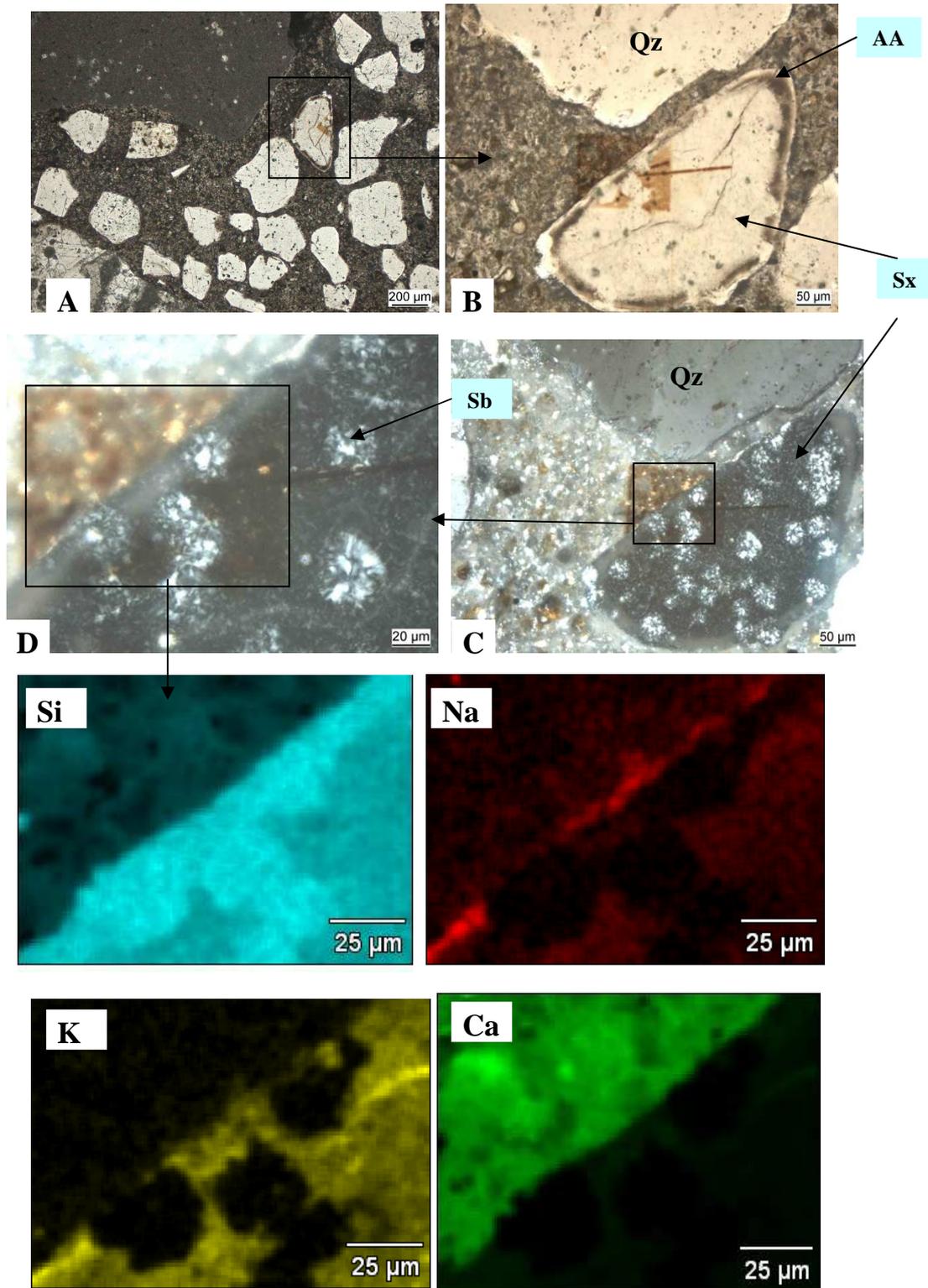


Planche photos VI.8: Silex très dégradé du sable « c » dans le béton « cN » à 60° C et à 24 semaines (stade 3)

A) Photo prise au microscope optique en lumière polarisée non analysée illustrant un grain de silex dégradée dans le sable « c » du béton « cN ». B-C-D : Identification d'un silex au stade 3 de la dégradation caractérisé par une zone amorphisée concentrique (ZA) et de la microfissuration observée en lumière polarisée non analysée au microscope optique (B). D) Plages amorphisées intragranulaire et « îlots » de silice brute identifiés (Sb) en lumière polarisée analysée au microscope optique suivi des cartographies EDS du silicium, du sodium, du potassium et du calcium.

VI.1.3. La formulation « cC »

VI.1.3.1. Faible niveau de dégradation associé à un gonflement peu marqué (moins de 0,02%): stades 0 et 1

La formulation « cC » est celle qui présente le moins de défauts. La plupart des grains observés à 20° C sont au stade 0 et quelquefois au stade 1 comme décrit dans le tableau VI.1 à savoir très peu de gravillons (tous silex) ou de silex du sable affecté par l'amorphisation et la fissuration. Enfin, cette éprouvette ne présente pas de microfissuration ni au niveau du squelette granulaire, ni dans la pâte de ciment.

A la suite du traitement à 60° C, certaines plages de silex du béton « cC » laissent apparaître dans certains cas une porosité légèrement plus marquée caractéristique du stade 1 de la dégradation (planche VI.9). Du reste, certains grains de silex du sable et de la fraction gravillon montrent un faible niveau de fissuration (tableau VI.1). Ainsi, la faible proportion de défauts caractéristiques de la RAS observés dans le béton « cC » semble donc se corrélérer aux faibles taux d'expansion mesurés à 20° C comme à 60° C par rapport aux bétons « nC » et « cN ».

VI.1.3.2. Répartition des éléments chimiques impliqués dans la RAS

Après le suivi à 20° C comme à 60° C, les alcalins, de même que le calcium ne présentent pas un signal important à l'intérieure de gravillons de silex non altéré. Le calcium semble surtout participer à la formation d'abondants cristaux de portlandite à la surface des grains (planches VI.9 à 10). Dans quelques rares cas, il apparaît une concentration en alcalins relativement élevée dans des plages de silex du sable à 60° C mais avec toujours une absence de calcium (planche VI.10). Cette description est typique d'une dégradation aux stades 0 et 1 pour lesquelles la majorité des grains présentent une très faible modification de l'état originel.

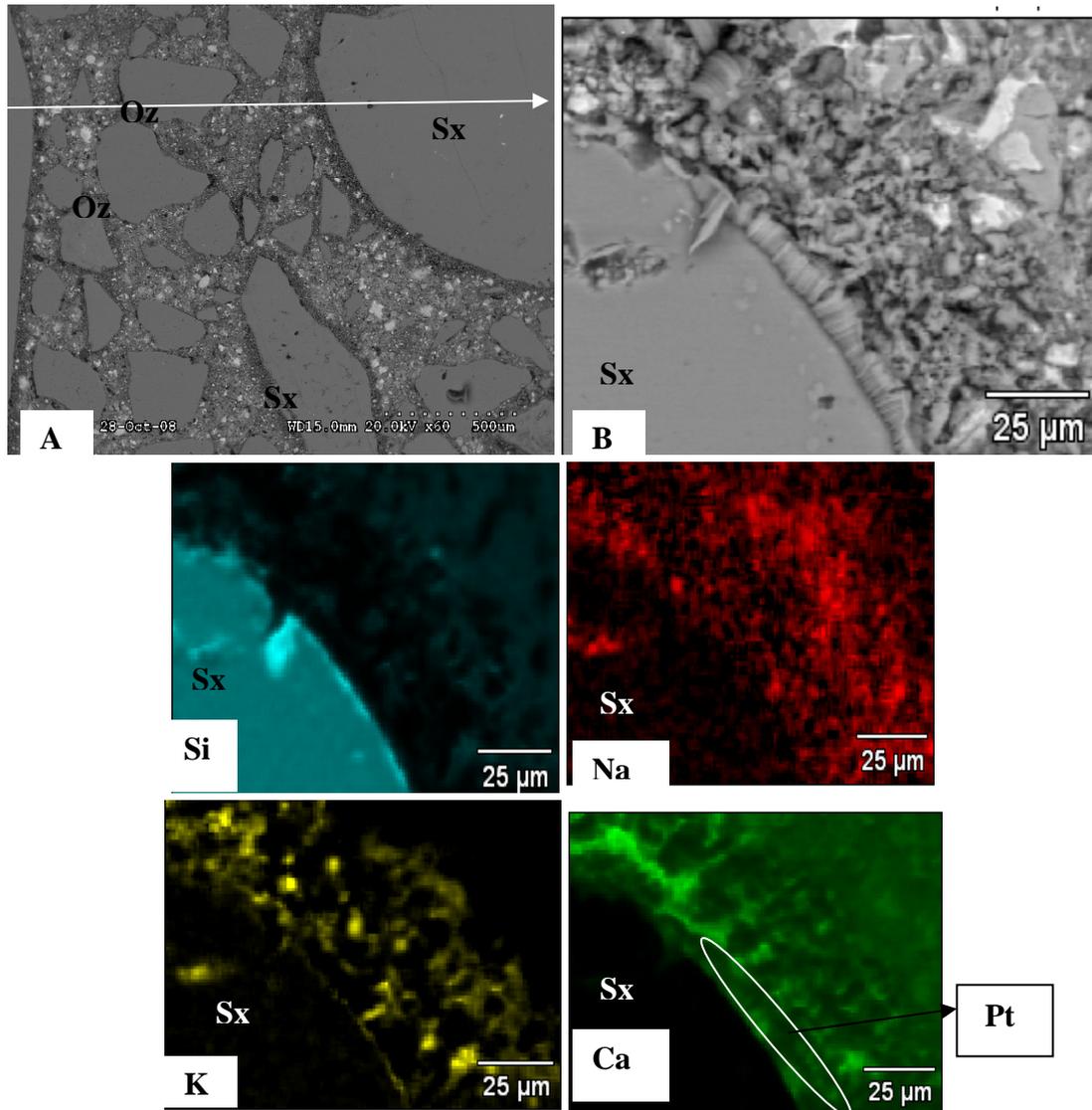


Planche VI.9: Vue d'ensemble des gravillons et sable du béton « cC » après le suivi à 20° C au bout de 20 semaines (stade 0 à 1)

A) Vue d'ensemble du sable « c » constitué de quartz détritique (Qz) et de silex (Sx) associé à la fraction gravillons « C » correspondant à des silex (Sx) dans le béton « cC » conservé à 20° C. l'image a été obtenue au MEB en mode électrons rétrodiffusés. B) Agrandissement d'une partie d'un gravillon silex non altéré caractérisé par la présence de portlandite en bordure. Sur cette plage ont été obtenues les cartographies de la répartition des éléments chimiques impliqués dans la RAS (Si, Na, K et Ca).

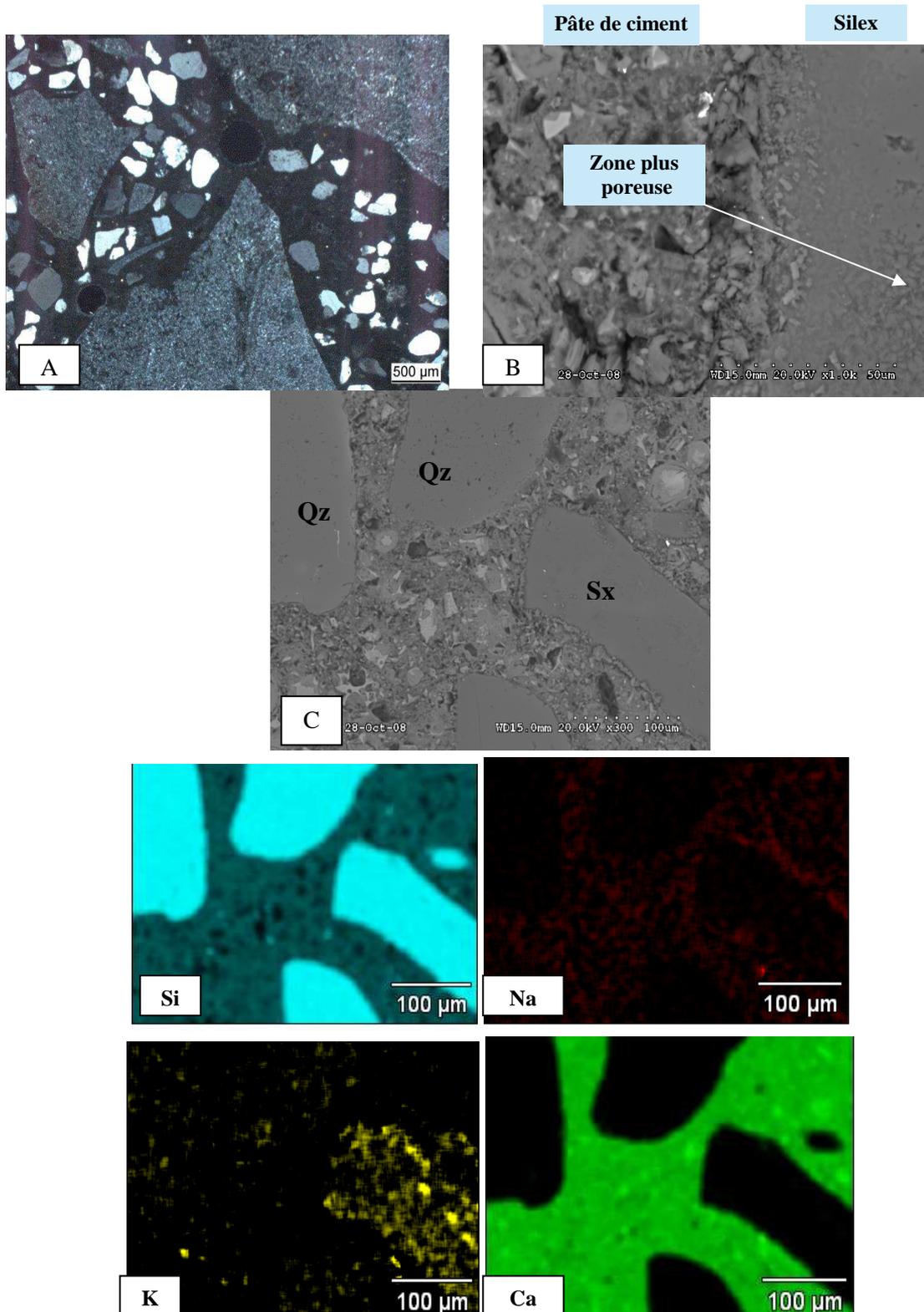


Planche VI.10: Vue d'ensemble des gravillons et sable du béton « cC » après le suivi à 60° C au bout de 24 semaines (stade 1)

A) Vue d'ensemble du sable « c » constitué de quartz détritique (Qz) et de silex (Sx) associé à la fraction gravillons « C » correspondant à des silex (Sx) dans le béton « cC » conservé à 60° C. B) Plage poreuse dans un gravillon. C) Image en mode électrons rétrodiffusés d'une fraction sable « c » constituée de quartz détritique (Qz) et de silex (Sx) présentant des plages de portlandite et particulièrement riche en potassium. Plages (C) analysée au MEB en mode cartographie de la répartition des éléments chimiques impliqués dans la RAS (Si, Na, K et Ca).

VI.1.4. Teneurs en alcalins en fonction de la dégradation dans le squelette granulaire siliceux des bétons à base de granulats de Conchil le Temple

Grâce aux mesures chimiques locales en mode pointage du détecteur EDS, nous avons estimé les teneurs relatives en alcalins en fonction du niveau de dégradation des plages siliceuses du squelette granulaire des formulations « nC », « cN » et « cC » suivies à 20 et 60° C. Le but final de cette étude est de pouvoir arriver à identifier à l'échelle du grain de silice un seuil en alcalins à partir duquel l'altération de ce dernier apparaît.

VI.1.4.1. Le béton « nC »

L'analyse des gravillons silex du béton « nC » après la conservation à 20° C a montré que ceux-ci ne présentent pas un endommagement lié à la réaction alcali-silice. La majorité des grains de silex, présentant le stade 0 de la dégradation ont une composition chimique comparable à celle des granulats brut (§ III.5.5.1). Comme illustré par la planche VI.11, le pourcentage massique de SiO₂ est d'environ 98% pour l'ensemble du gravillon. Les taux de sodium sont en moyenne de 0,3% dans les plages poreuses de calcédonite et 0,22% dans les plages de quartz microcristallin avec une absence de potassium dans les deux cas.

Au sein du béton « nC » à la suite du suivi à 60° C, bon nombre de gravillons ne sont pas altérés et sont donc considérés comme étant au stade 0 décrit ci-dessus. La répartition des taux en alcalin associés aux stades de dégradation de 1 à 3 rencontrés dans la fraction gravillons silex du béton « nC » testé à 60° C est la suivante:

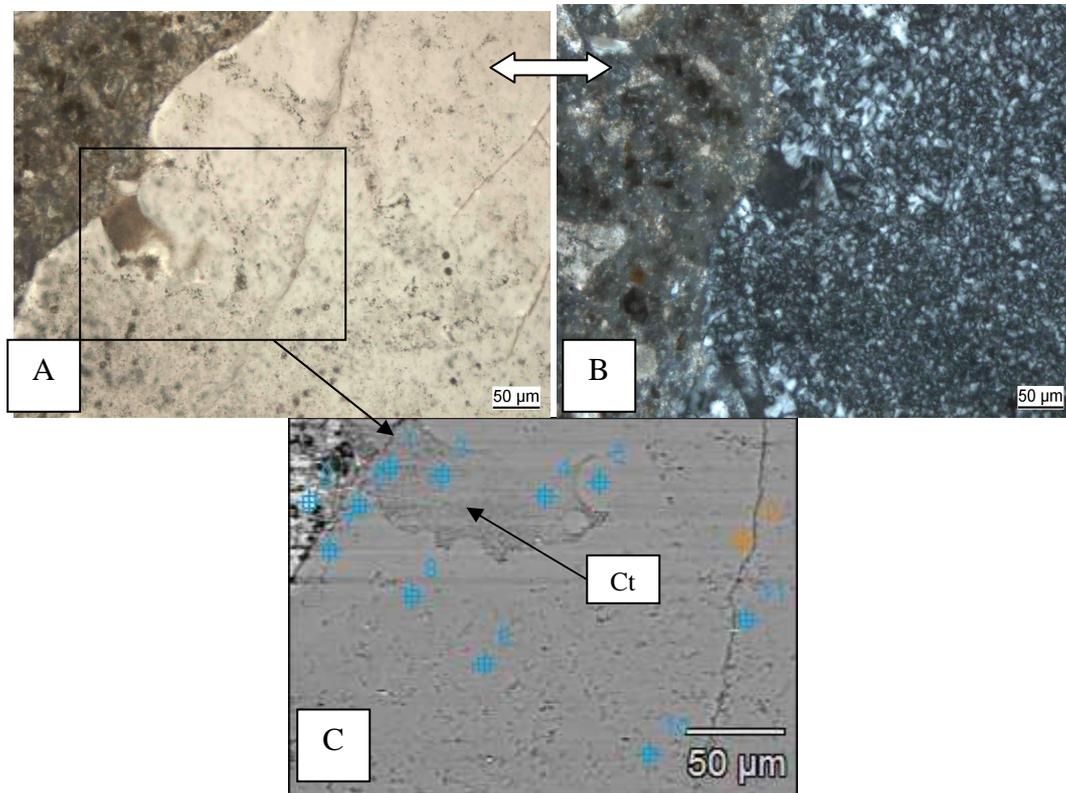
Stade 1 ou cas d'un gravillon peu dégradé (planche VI.12):

D'après la planche VI.12 les gravillons silex du béton « nC » traité à 60° C qui sont au stade 1 de la dégradation présentent un pourcentage massique en SiO₂ d'environ 97% dans l'ensemble. En bordure de grain la teneur en sodium peut atteindre 0,7%. Enfin, au cœur du grain cette valeur est en moyenne de 0,5%. Dans la plupart des cas, le potassium et le calcium sont très peu détectés.

Stade 2 ou cas d'un gravillon dégradé (planche VI.13):

L'altération parfois concentrique montre un front riche en alcalins et en calcium pénétrant au-delà de 200 µm dans le grain (plages de la planche VI.4 associée aux analyses ponctuelles dans la planche VI.13). Au niveau de cette plage, la zone d'interface qui est directement en contact avec la pâte de ciment présente une teneur en sodium de l'ordre de 1,5%. Dans la zone du grain comprenant la bordure amorphisée et la zone poreuses (planche VI.13), la teneur en silice de 85% est en baisse par rapport à celle des plages correspondantes

aux stades 0 et 1 (au moins 97% dans ces cas). Les pourcentages de sodium et de potassium sont respectivement de l'ordre de 1,6 et 1,7%.



Zones		Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	P ₂ O ₅	SO ₃	K ₂ O	CaO	Fe ₂ O ₃
Pâte de ciment	2	0,5	0,2	1,1	32,4	2,1	0,9	0,3	62,4	0,1
Plage de calcédonite	1	0,3	0,1	n.d.	96,6	0,3	0,1	n.d.	2,5	n.d.
	3	0,3	0,12	n.d.	98,1	0,3	0,1	0,1	1,0	n.d.
	4	0,3	0,14	n.d.	98,5	n.d.	0,1	0,1	0,8	n.d.
Plage de quartz microcristallin	5	0,3	0,13	n.d.	99,1	0,1	0,1	n.d.	0,2	n.d.
	6	0,3	0,1	n.d.	99,0	0,3	0,1	n.d.	0,2	n.d.
	7	0,4	0,1	n.d.	98,4	0,5	0,1	n.d.	0,4	0,1
	8	0,1	n.d.	n.d.	98,8	0,2	0,2	n.d.	0,5	0,1
	9	0,2	0,1	n.d.	99,1	0,4	0,1	n.d.	n.d.	0,1
	10	0,2	0,1	n.d.	99,2	0,2	0,2	n.d.	n.d.	n.d.
	11	0,1	0,1	n.d.	99,4	0,4	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
	12	n.d.	n.d.	n.d.	99,7	0,17	0,11	n.d.	n.d.	n.d.

Planche VI.11: Composition chimique d'un grain de silex non altéré du béton «nC» après le suivi à 20° C (stade 1)

A) Gravillon « C » dans le béton « nC » conservé à 20° C observé en lumière polarisée non analysée puis en lumière polarisée analysée (B) présentant une teinte caractéristique du silex sain. C) Image prise en mode électrons rétrodiffusés à partir de laquelle des analyses ponctuelles ont été effectuées. n.d. pour non détecté.

En se rapprochant du cœur du grain, les taux de sodium et de potassium diminuent (0,4% de Na_2O et absence de potassium) avec une proportion en silice en moyenne de 96%, proche des valeurs observées aux stades 0 et 1.

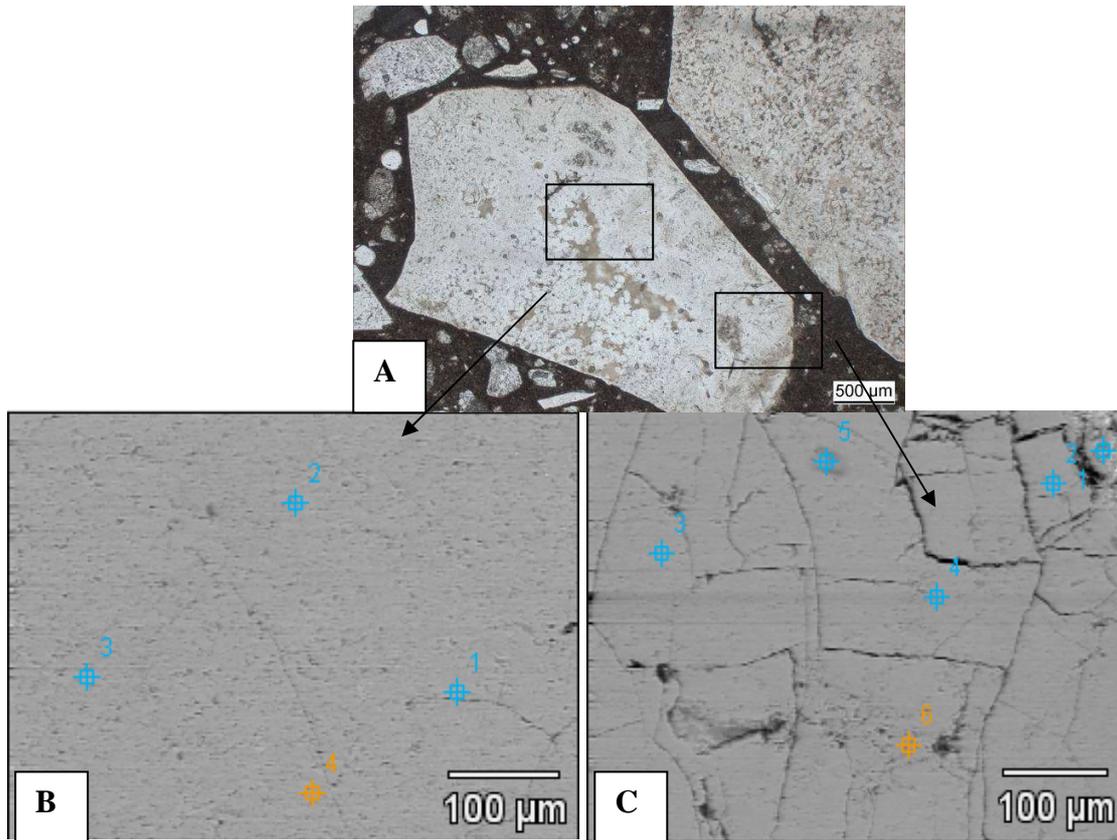
Stade 3 ou cas d'un gravillon très dégradé (planche VI.14):

Les gravillons dégradés au stade 3 présentent des zones altérées qui peuvent s'étendre jusqu'à 500 μm de largeur à partir du contact pâte/granulat. Ces zones altérées sont caractérisées par des pourcentages en sodium et potassium plus élevés que dans le stade 2. Ceux-ci peuvent atteindre respectivement 2,6 et 3,4%. La proportion de CaO dans ces plages, bien que faible par rapport à celles localisées dans la pâte de ciment peut atteindre 5%. Enfin, le pourcentage de SiO_2 rencontrée est d'environ 93%, plus faible que dans les granulats bruts.

Enfin, les fissures qui apparaissent sont parfois remplies par des produits de la réaction constitués de Si, Ca, Na et K. Dans ces fissures le potassium est plus abondant que le sodium, soit environ 8 et 4% respectivement.

Fixation des alcalins par différents types de C-S-H formés autour du grain de silex altéré (planche VI.15):

D'après la planche VI.15 certains grains altérés sont associés à des produits type C-S-H caractérisés par des rapports C/S inférieurs à 0,5 typique des C-S-H pouzzolaniques qui se distinguent de ceux présent dans la pâte de ciment présentant un rapport C/S supérieur à l'unité [Hong et Glasser, 1999]. Il se distingue, de façon assez précise, en partant de la pâte de ciment (a), des produits d'aspect gris homogène et d'apparence assez dense (b) puis une bande fine plus poreuse de moins d'une dizaine de micron (c), et enfin la bordure d'aspect très poreux du grain de silex (d). Comme le montre les analyses ponctuelles, les produits (b) et (c) constituent des C-S-H très riches en alcalins. La bande (c) qui présente un plus faible rapport C/S concentre le plus d'alcalins, 5% de sodium et 8% de potassium par rapport à la bande (b) directement en contact avec la pâte de ciment noté (a) (respectivement 2,8 et 5,1% de sodium et de potassium). Au de-là de cette bande de C-S-H, la plage de silex altérée est constituée en majorité de silice (93%), mais également d'alcalins (près de 0,8% de sodium et 0,6% de potassium) et de calcium (1,6%). Ainsi, la formation de ce type de produits (C-N-S-H et C-K-S-H) identifié par d'autres auteurs [Bleszynski et Thomas, 1998, Rivard et al., 2002, Riche, 2003] à partir de la silice dissoute du granulat réactif contribue à la consommation des alcalins de la solution interstitielle et du calcium de la portlandite au cours de la RAS.

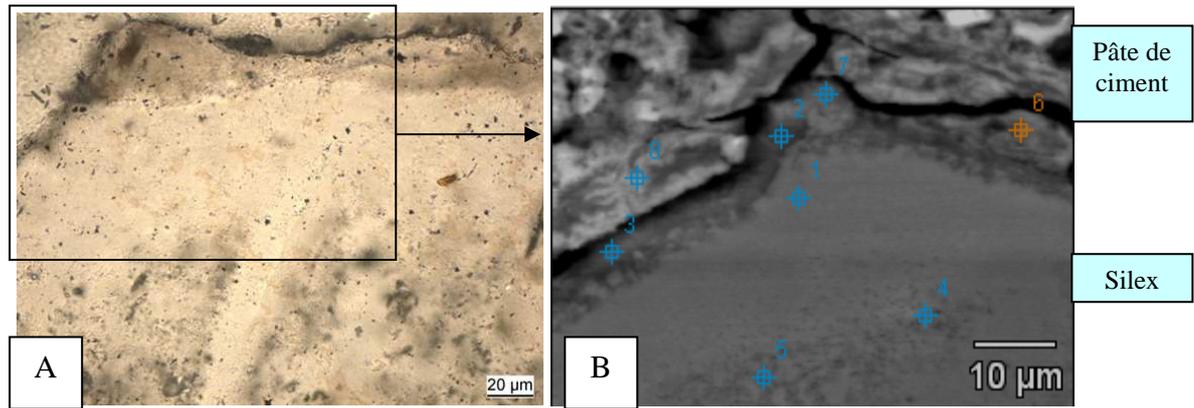


Zones (B)	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	P ₂ O ₅	SO ₃	K ₂ O	CaO	Fe ₂ O ₃	
Cœur du grain	1	0,4	0,2	n.d.	98,5	0,6	0,2	n.d.	n.d.	n.d.
	2	0,7	0,1	n.d.	96,6	2,1	0,5	n.d.	n.d.	n.d.
	3	0,5	0,1	n.d.	97,0	1,9	0,4	n.d.	n.d.	n.d.
	4	0,4	0,1	n.d.	98,2	1,1	0,2	n.d.	n.d.	n.d.

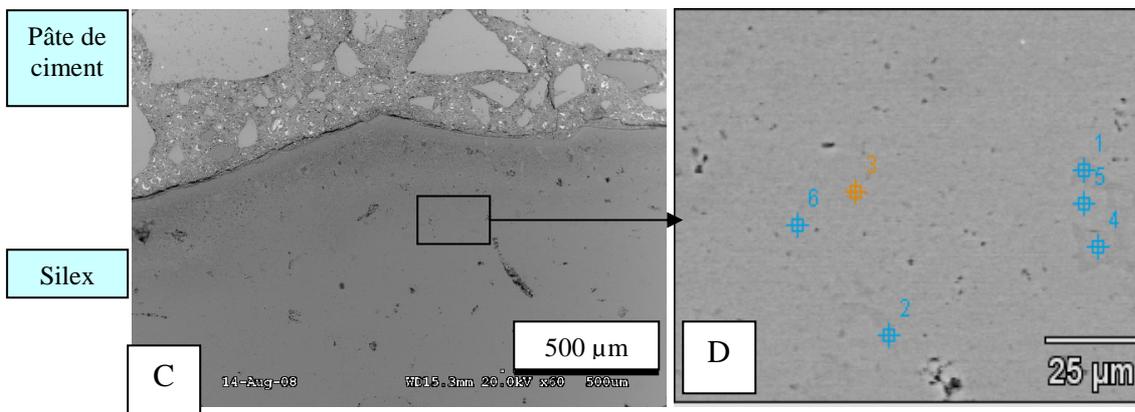
Zones (C)	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	P ₂ O ₅	SO ₃	K ₂ O	CaO	Fe ₂ O ₃	
Pâte de ciment	2	2,4	0,1	2,2	36,9	2,2	4,9	2,2	48,1	1,0
Bordure du grain	1	0,5	0,1	n.d.	97,8	1,1	0,13	0,1	0,2	n.d.
	3	0,3	0,1	n.d.	97,3	1,8	0,48	n.d.	n.d.	n.d.
	4	0,4	0,1	n.d.	97,8	1,0	0,18	n.d.	0,1	n.d.
	5	0,7	0,1	n.d.	95,9	2,4	0,56	0,1	0,2	n.d.
	6	0,5	0,1	n.d.	97,8	1,3	0,18	n.d.	n.d.	n.d.

Planche VI.12: Composition chimique d'un grain de silex peu dégradé du béton «nC» après le suivi à 60° C à 12 semaine (stade 1)

A) Gravillon « C » dans le béton « nC » conservé à 60° C observé en lumière polarisée non analysée. B) et C) Images prises respectivement au cœur et en bordure du grain (A) en mode électrons rétrodiffusés à partir desquelles des analyses ponctuelles ont été effectuées. n.d. pour non détecté.



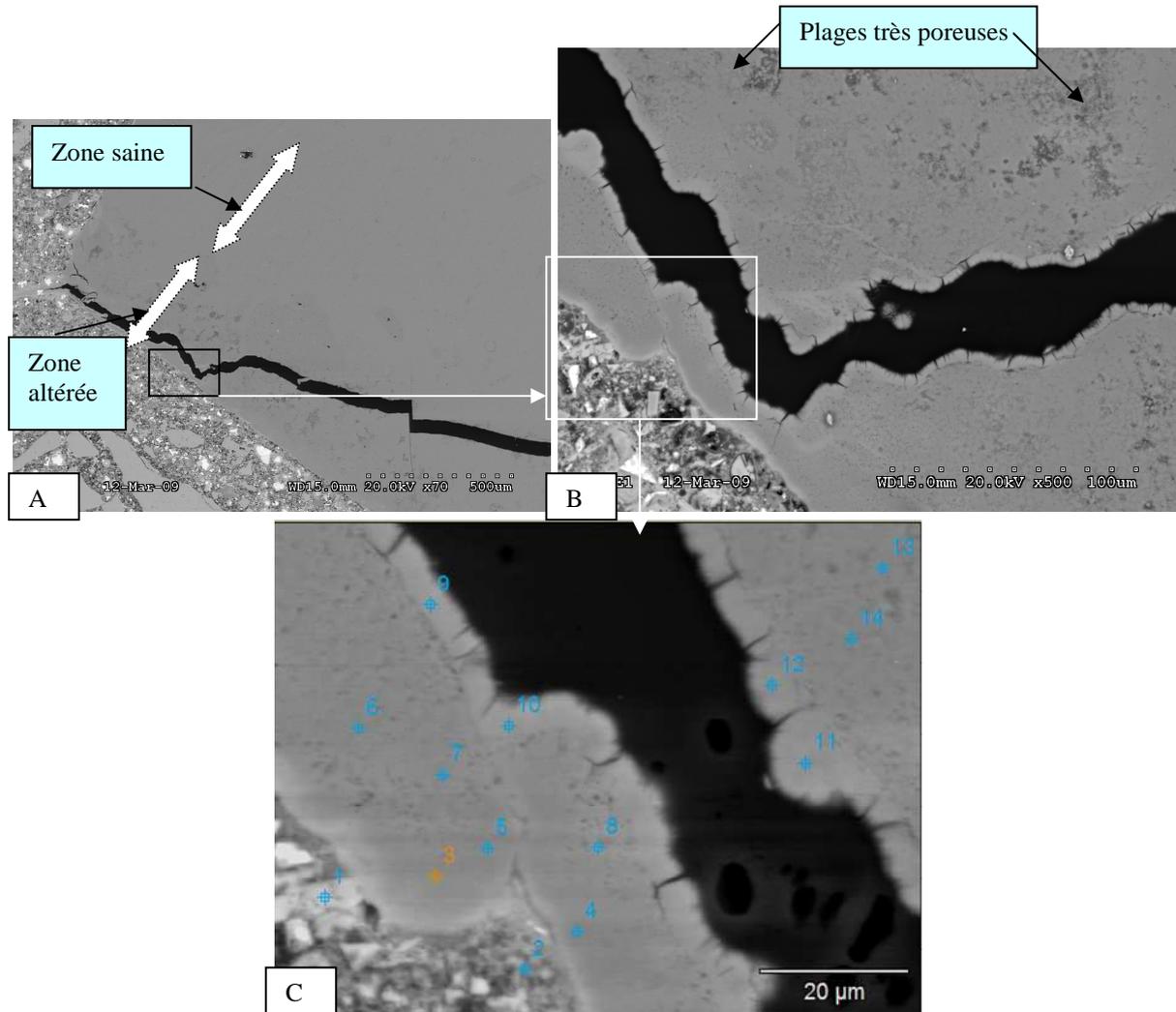
Zones (B)		Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	P ₂ O ₅	SO ₃	K ₂ O	CaO	Fe ₂ O ₃
Pâte de ciment	6	2,7	0,5	2,8	43,7	0,4	1,3	1,2	46,6	0,5
	8	1,7	0,5	1,9	47,7	0,2	2,3	1,1	43,9	0,6
Interface pâte/granulat	2	1,4	0,4	n.d.	78,1	0,5	1,0	0,8	17,4	0,4
	3	1,6	0,4	n.d.	68,4	0,4	1,4	1,2	26,2	0,3
	7	1,5	0,5	n.d.	78,6	0,7	1,1	0,6	16,9	n.d.
Bordure amorphisée	1	2,4	0,3	0,8	84,3	2,2	0,6	1,5	7,5	0,3
Porosité	4	1,6	0,2	1,5	79,2	0,7	0,6	2,90	12,9	0,4
	5	0,9	0,2	0,5	89,2	0,6	0,3	1,0	6,9	0,3



Zones (D)		Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	P ₂ O ₅	SO ₃	K ₂ O	CaO	Fe ₂ O ₃
Zone interne du grain	1	0,5	0,1	n.d.	96,8	1,6	0,3	n.d.	0,6	n.d.
	2	0,3	0,1	n.d.	96,8	2,0	0,2	n.d.	0,4	n.d.
	3	0,5	0,1	n.d.	97,9	0,7	0,2	n.d.	0,5	n.d.
	4	0,5	0,1	n.d.	96,5	2,1	0,2	n.d.	0,5	n.d.
	5	0,3	0,1	n.d.	96,8	1,9	0,3	n.d.	0,4	n.d.
	6	0,4	0,1	n.d.	96,8	1,8	0,3	n.d.	0,5	n.d.

Planche VI.13: Composition chimique de la zone interne d'un grain de silex amorphisé en bordure dans le béton «nC» après le suivi à 60° C à 12 semaines (stade 2)

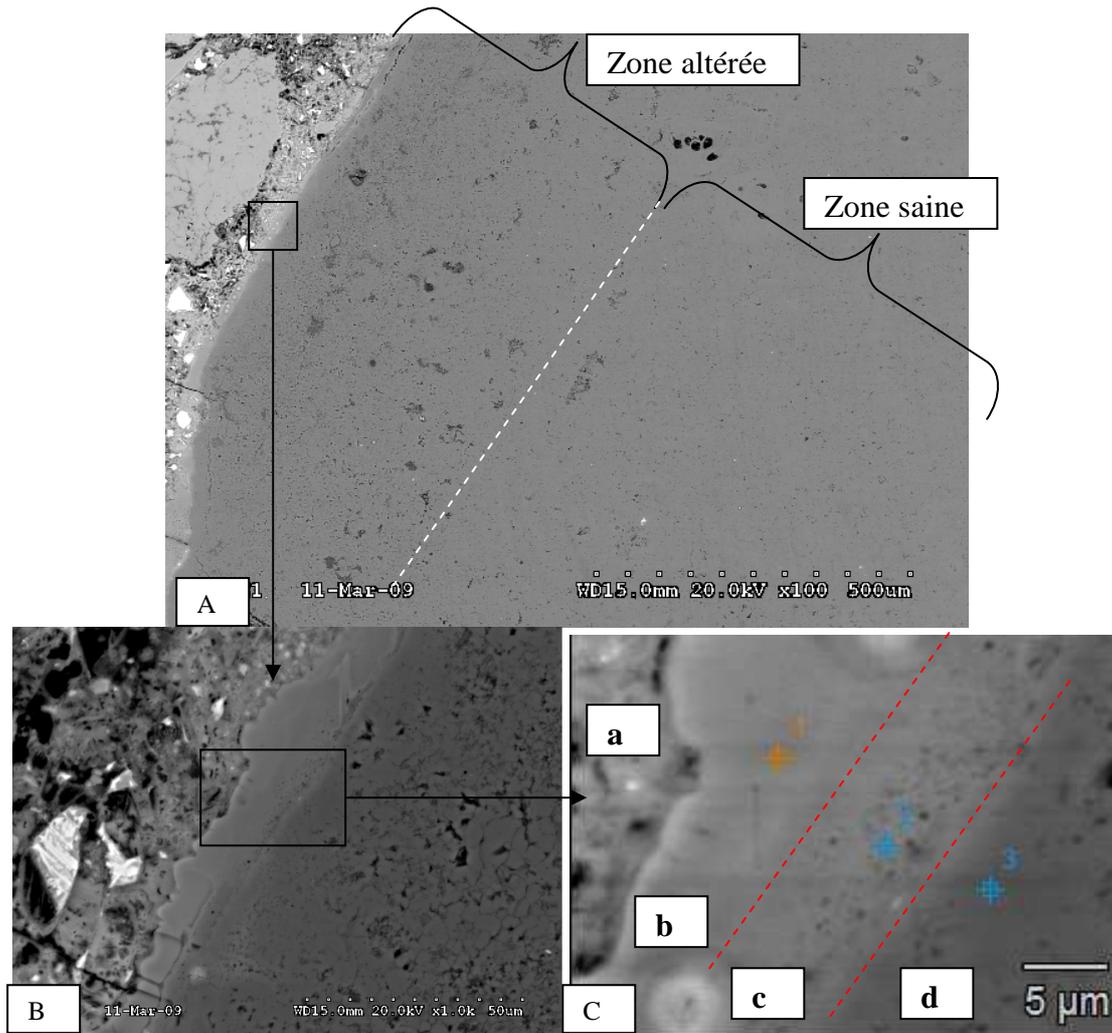
A) Gravillon « C » au stade 2 de la dégradation dans le béton « nC » conservé à 60° C observé en lumière polarisée non analysée. B) Plage de bordure du grain (A) en mode électrons rétrodiffusés à partir de laquelle des analyses ponctuelles ont été effectuées. C) Vue d'ensemble du gravillon (A) puis analyse d'une plage de la zone interne (D). n.d. pour non détecté.



Zones		Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	P ₂ O ₅	SO ₃	K ₂ O	CaO	Fe ₂ O ₃
Pâte de ciment	1	0,2	0,3	4,1	12,6	2,4	3,4	0,2	69,0	7,7
	2	0,4	0,1	1,5	22,9	2,8	3,4	0,5	66,5	1,7
Bordure altérée	3	0,7	0,1	n.d.	92,3	2,7	0,2	0,6	3,2	n.d.
	4	0,4	n.d.	n.d.	95,6	2,8	0,1	0,3	0,5	0,1
	5	0,5	0,1	n.d.	94,2	3,1	0,1	0,4	1,5	0,1
	6	0,9	0,1	n.d.	93,7	2,9	0,1	0,9	1,4	n.d.
	7	0,7	n.d.	n.d.	94,0	2,8	0,1	0,7	1,5	0,1
	8	2,6	0,1	n.d.	85,2	2,5	n.d.	3,4	5,9	0,1
Produits dans la fissure	9	4,1	0,1	n.d.	71,1	0,5	0,1	8,4	15,4	0,3
	10	4,4	0,1	n.d.	69,2	2,1	0,2	8,1	15,5	0,3
	11	2,3	0,1	n.d.	69,1	2,3	0,1	9,0	16,7	0,4
	12	2,5	0,1	n.d.	70,7	0,4	0,2	8,3	17,3	0,3

Planche VI.14: Composition chimique d'une zone très dégradée d'un grain de silex du béton «nC» après le suivi à 60° C à 12 semaines (stade 3)

A) Gravillon « C » au stade 3 de la dégradation dans le béton «nC» conservé à 60° C observé au MEB en électrons rétrodiffusés. B) Agrandissement de la plage de bordure du grain (A) en mode électrons rétrodiffusés. C) Analyses ponctuelles de la zone altérée et dans les produits de remplissage de la fissure. n.d. pour non détecté.



Zones		Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	P ₂ O ₅	SO ₃	K ₂ O	CaO	Fe ₂ O ₃
Pâte de ciment	a	0,9	0,3	2,8	44,6	2,2	1,0	0,7	47,5	n.d.
C-S-H	b	2,8	0,2	n.d.	59,3	0,4	0,1	5,1	32,1	0,02
C-S-H	c	5,0	0,1	n.d.	60,2	0,5	0,1	7,8	26,1	0,11
Bordure altérée du silex	d	0,8	0,1	n.d.	93,5	3,4	n.d.	0,6	1,6	0,1

Planche VI.15: Fixation des alcalins dans différents types de C-S-H autour du grain altéré (stade 3)

A) Gravillons « C » au stade 3 de la dégradation dans le béton « nC » conservé à 60° C observé au MEB en électrons rétrodiffusés. B) Agrandissement de la plage de bordure du grain (A) en mode électrons rétrodiffusés présence de produit de type C-S-H autour du gravillon silex dégradé identifié sur l'image C grâce aux analyses ponctuelles en EDS. n.d. non détecté.

VI.1.4.2. Le béton « cN »

- Les grains de silex et de quartz détritiques dans le béton « cN » suivi à 20° C et 20 semaines : stades 0 et 1

La planche VI.16 illustre les analyses chimiques réalisées, d'une part sur les grains de quartz détritiques et sur les grains de silex, très minoritaire dans le sable « c ». Après le suivi à 20° C, les grains de quartz de la formulation « cN » conservé à 20° C, non seulement ne montrent pas de signes d'altération, mais ne présentent pas également des taux d'alcalins supérieurs à ceux obtenus dans le granulats brut. Les teneurs estimées sont autour de 0,36% en moyenne pour le sodium et négligeables pour le potassium alors que la silice est proche de 99% (image A, planche VI.16).

Les grains de silex ne s'altèrent pas non plus sauf quelques plages plus poreuses qui correspondent soit à des zones saines (stade 0) comparables à celles observées dans le sable « c » brut caractérisé par un léger enrichissement calcium ou en fer. Les pourcentages de sodium et potassium dans ces plages sont de 0,2% alors que le calcium est 1% en moyenne. Il pourrait aussi s'agir de zones présentant un début de réaction (stade 1) avec 0,7% de sodium, 0,9% de potassium et 4,5% de calcium en moyenne (image B, planche VI.16). Ces plages peuvent constituer également des lieux d'amorçage à une forte diffusion des réactifs puis probablement favoriser par la suite la progression de la réaction alcali-silice.

- Les grains de silex et de quartz détritiques dans le béton « cN » suivi à 60° C et 24 semaines : stades 2 et 3

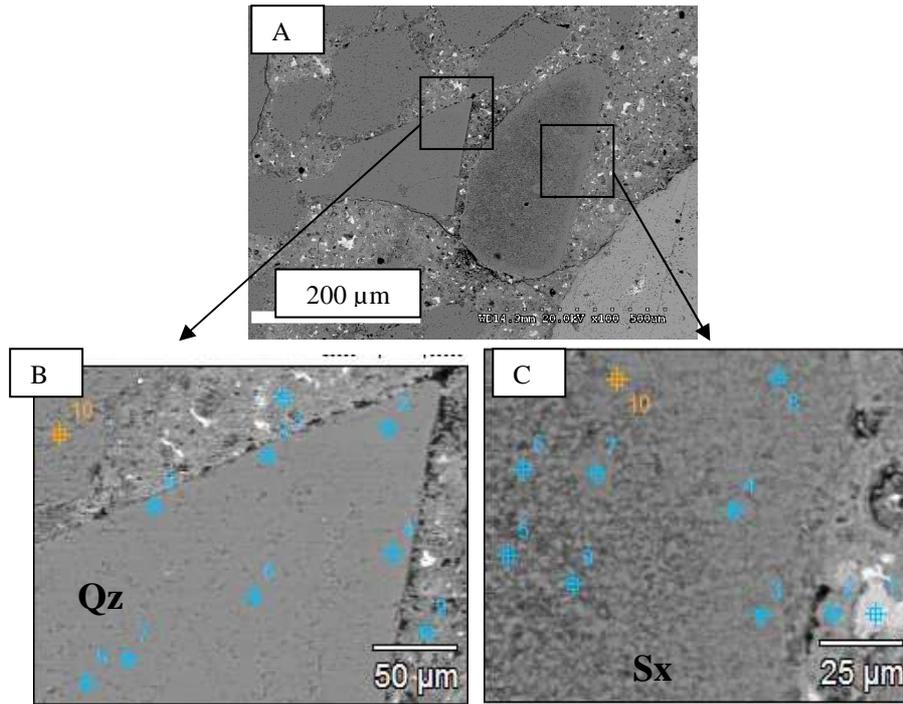
Après le suivi à 60° C et 24 semaines, nous avons observé pour certains grains de silex une amorphisation sous forme d'auréole d'altération en bordure ou de façon aléatoire dans l'ensemble du grain (planche VI.17). Le grain altéré de silex dans ce béton présente quatre zones chimiquement distinctes sur la base des taux d'alcalins:

- Au contact de la pâte de ciment, le taux de sodium est en moyenne de 2% et celui du potassium de 1,2%;
- Au niveau de l'auréole d'altération d'épaisseur comprise entre 10 et 20 μm autour du grain de silex, les proportions en sodium et potassium sont respectivement de l'ordre de 0,8% et 2,5%. Les teneurs en SiO_2 et CaO sont en moyenne de 88% et 8% ;
- Dans les zones amorphisées aléatoirement réparties dans l'ensemble du grain, une abondance en sodium et potassium par rapport aux deux premiers cas avec des

taux respectifs de 1,7% et 3,9% en moyenne est observée. Ces plages présentent également des teneurs en SiO_2 et CaO respectivement de 88% et 8% en moyenne;

- Enfin, des enclaves du grain originel entièrement constituées de quartz microcristallin sont associées à des taux de sodium et de potassium respectivement de l'ordre de 0,4% et 0,1% proches des teneurs mesurées dans le silex brut. De plus la teneur en SiO_2 est de 98% et une très faible part de calcium dans ces plages (0,2% de CaO).

Les grains de quartz détritiques ne présentent pas de signes d'altération. Les taux de sodium sont de l'ordre de 0,4% en moyenne dans tous le grain alors que pour le potassium les teneurs sont très faible (0,2% à proximité de la pâte de ciment et non détecté dans l'ensemble du grain) avec une teneur en silice de 96% (planche VI.18). Il n'apparaît pas de calcium dans le grain sauf en bordure où une faible teneur de CaO apparaît (0,7%).

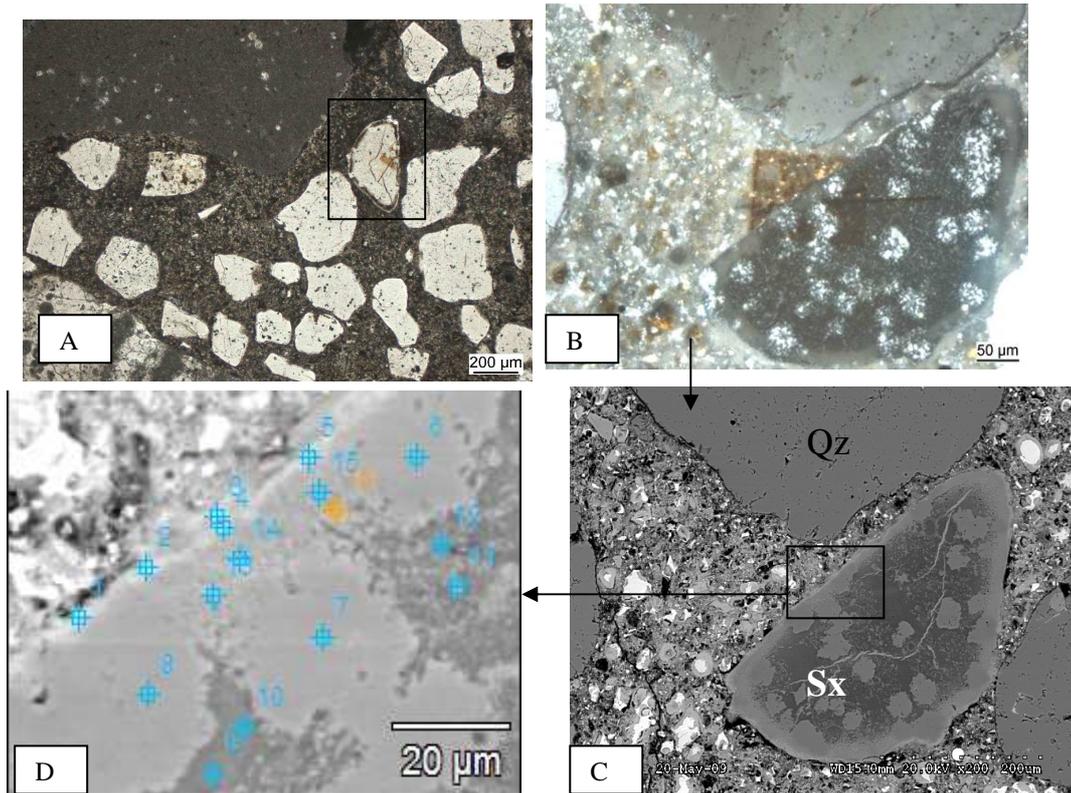


Zones (B)		Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	P ₂ O ₅	SO ₃	K ₂ O	CaO	Fe ₂ O ₃
Pâte de ciment	1	1,0	1,0	6,	16,7	1,6	7,2	1,2	65,2	n.d
	9	1,6	0,6	2,7	26,7	1,0	3,1	2,4	61,5	0,3
Quartz	2	0,6	0,1	n.d.	98,3	0,1	0,2	0,2	0,5	n.d.
	3	0,3	0,1	n.d.	99,1	n.d	0,3	n.d.	0,1	n.d.
	4	0,4	0,1	n.d.	98,5	0,1	0,1	0,1	0,7	n.d.
	5	0,3	0,1	n.d.	99,3	n.d.	0,1	n.d.	0,2	n.d.
	6	0,3	0,1	n.d.	99,3	0,1	0,2	n.d.	n.d.	n.d.
	7	0,4	0,2	n.d.	99,0	0,1	0,2	n.d.	0,1	n.d.
	8	0,3	0,1	n.d.	99,0	0,4	0,1	n.d.	0,1	n.d.
	10	0,3	0,1	n.d.	99,3	0,2	0,1	n.d.	n.d.	n.d.

Zones (C)		Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	P ₂ O ₅	SO ₃	K ₂ O	CaO	Fe ₂ O ₃
Pâte de ciment	1	0,5	0,3	1,3	30,0	2,8	1,2	0,5	63,2	0,1
	2	0,4	0,3	1,2	8,6	0,4	1,0	0,6	87,0	0,2
Silex : stade 0	3	n.d	n.d	n.d.	98,2	0,2	0,6	0,1	1,0	n.d
	6	0,3	0,1	n.d.	96,1	0,1	0,4	0,6	2,3	n.d
	7	0,1	0,1	n.d.	97,9	0,4	0,7	0,1	0,7	n.d
	10	0,4	0,1	n.d.	98,3	0,3	0,1	n.d	0,7	n.d.
Silex : stade 1	4	0,8	0,3	0,4	93,9	1,0	0,4	0,5	2,6	0,1
	5	0,9	0,2	n.d.	92,4	0,1	0,4	1,1	4,8	0,1
	8	0,5	0,2	0,2	92,6	n.d.	0,5	1,0	5,0	n.d.
	9	0,6	0,1	n.d.	92,0	0,1	0,5	1,0	5,5	0,1

Planche VI.16: Composition chimique de différentes zones d'un quartz (B) et d'un silex (C) du sable « c » dans le béton « cN » à 20° C (stades 0 et 1)

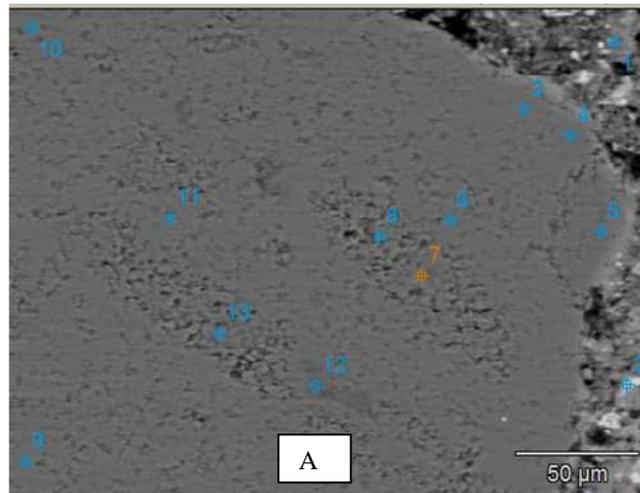
A) Vue d'ensemble d'une plage de sable « c » dans le béton « cN » à 20° C observé au MEB en électrons rétrodiffusés. B) Agrandissement d'une partie d'un grain de quartz (Qz) en mode électrons rétrodiffusés puis analysé en EDS. C) Agrandissement d'une partie d'un grain de silex (Sx) en mode électrons rétrodiffusés puis analysé en EDS. n.d. pour non détecté.



Zones		Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	P ₂ O ₅	SO ₃	K ₂ O	CaO	Fe ₂ O ₃
Contact avec la pâte de ciment	1	1,3	0,5	1,6	64,6	n.d.	2,7	0,5	28,4	0,4
	2	2,4	0,5	1,6	64,6	n.d.	2,7	0,5	28,4	0,4
	3	1,6	0,1	1,9	41,9	n.d.	3,8	0,9	49,2	0,5
	4	1,5	0,1	0,5	66,9	n.d.	1,2	2,2	27,4	0,1
	5	2,2	0,2	1,4	62,0	n.d.	1,6	1,9	30,4	0,1
Silice saine	6	0,5	0,2	n.d.	98,3	0,3	0,1	0,1	0,2	0,3
	7	0,5	0,1	n.d.	98,6	0,2	0,2	0,1	0,1	0,1
	8	0,2	0,1	n.d.	98,9	0,3	0,2	n.d	0,2	0,1
Zones amorphisées	9	1,6	0,1	n.d.	86,0	n.d.	0,6	4,4	7,2	0,1
	10	1,8	0,1	n.d.	86,1	n.d.	0,6	4,4	6,9	n.d.
	11	1,4	0,1	n.d.	92,7	n.d.	0,3	2,2	3,3	n.d.
	12	1,7	0,2	n.d.	86,9	n.d.	0,1	4,5	6,7	n.d.
Auréole d'altération	13	1,2	0,2	n.d.	87,1	n.d.	0,5	3,1	7,4	n.d.
	14	1,0	0,2	n.d.	86,8	n.d.	0,5	3,1	8,4	n.d.
	15	0,5	0,2	n.d.	89,8	n.d.	0,6	1,6	7,3	n.d.
	16	0,5	0,1	n.d.	88,2	0,2	0,4	2,2	8,4	n.d.

Planche VI.17: Composition chimique de différentes zones d'un silex très altéré du sable « c » dans le béton « cN » à 60° C (stade 3)

A) Photo prise au microscope optique en lumière polarisée non analysée illustrant la faible proportion de silex (Sx) dégradée dans le sable « c » du béton « cN » suivi à 60° C. B) Identification d'un silex au stade 3 de la dégradation en lumière polarisée analysée au microscope optique. D) Zone de bordure du grain de silex (Sx) dégradé des images B et C sur laquelle on distingue une auréole d'altération, une extension de l'amorphisation dans le grain et des enclaves de silice saine intragranulaire analysées en EDS. La zone amorphisée concentre le plus de sodium et de potassium par rapport à l'auréole d'altération et inversement pour le calcium.



Zones	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	P ₂ O ₅	SO ₃	K ₂ O	CaO	Fe ₂ O ₃	
Pâte de ciment	1	0,9	0,4	2,4	29,5	2,8	3,4	0,5	59,0	1,1
	2	0,2	1,4	18,5	6,1	0,6	1,8	0,3	50,1	21,0
Bord du quartz	3	0,3	0,1	n.d.	96,0	3,1	0,1	0,1	0,3	n.d.
	4	0,4	0,1	n.d.	95,3	2,8	0,2	0,2	0,9	0,1
	5	0,4	0,1	n.d.	94,8	3,2	0,2	0,2	1,0	n.d.
Zone interne du quartz	6	0,4	0,1	n.d.	96,0	3,1	0,2	0,1	0,1	n.d.
	7	0,4	0,1	n.d.	96,3	2,8	0,1	0,1	0,1	n.d.
	8	0,3	0,1	n.d.	96,4	3,2	0,1	n.d.	n.d.	n.d.
	9	0,4	0,1	n.d.	96,2	3,0	0,2	n.d.	n.d.	n.d.
	10	0,2	n.d.	n.d.	96,1	3,4	0,2	n.d.	n.d.	n.d.
	11	0,5	0,2	n.d.	96,7	2,3	0,2	0,1	n.d.	n.d.
	12	0,6	0,2	n.d.	95,2	3,2	0,1	0,2	0,3	0,1
	13	0,3	0,1	n.d.	96,2	3,3	0,1	n.d.	n.d.	n.d.

Planche VI.18: Composition chimique de différentes zones d'un quartz peu altéré du sable « c » dans le béton « cN » à 60° C (stade 0)

A) Image d'un grain de quartz du sable « c » dans le béton « cN » suivi à 60° C sur lequel des analyses chimiques ponctuelles ont été réalisées.

VI.1.4.3. Le béton « cC »

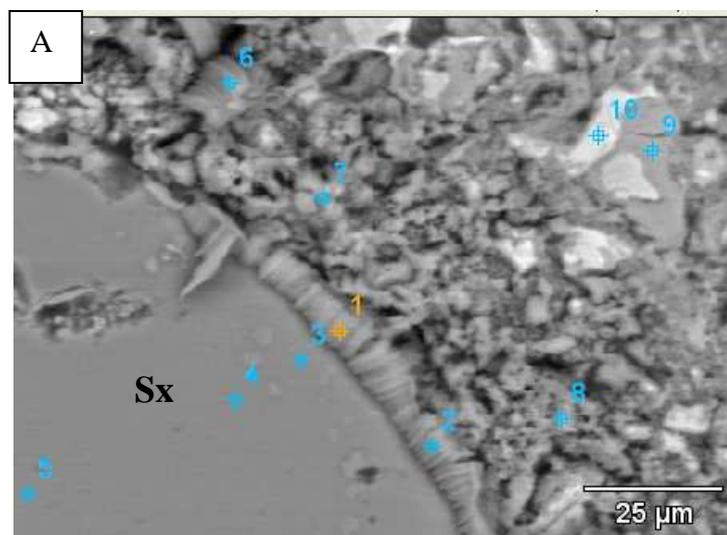
- Taux d'alcalins dans le sable « c » et les gravillons « C » après le suivi à 20° C et 20 semaines (planche VI.19 et 20) : stades 0 et 1.

Nous avons précédemment montré que dans les prismes de bétons « cC » suivi à 20° C très peu de signes de l'altération sont observés. Les mesures de pourcentage de sodium et de potassium ont donnés les résultats suivants :

- En bordure du gravillon silex « C » et dans la zone interne la valeur moyenne du sodium est de 0,4% alors que le potassium et le calcium sont absents, la teneur en silice proche est proche de 97% (planche VI.19).

- Pour le sable (planche VI.20): les grains de quartz présentent des pourcentages en sodium de l'ordre de 0,2% avec une absence de potassium et de calcium (stade 0) alors que la silice est à près de 97%. Certaines plages des grains de silex semblent au stade 1 avec un pourcentage de sodium est d'environ 0,42%. Ceux du potassium et du calcium sont plus faibles (0,1% et 0,2%). Par ailleurs, la teneur en silice est proche de 97%.

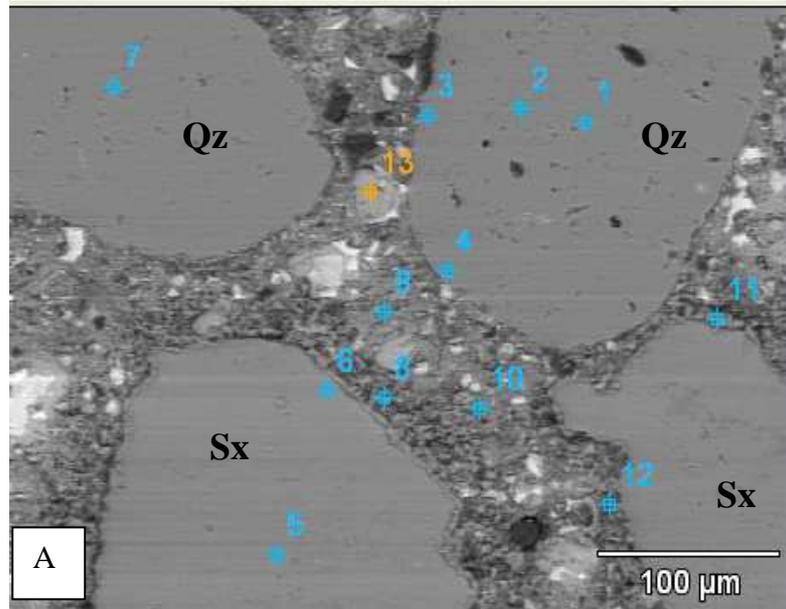
Les résultats sur les gravillons et le sable dans le béton « cC » conservé à 20° C sont équivalent aux valeurs brutes.



Zones A		Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	P ₂ O ₅	SO ₃	K ₂ O	CaO	Fe ₂ O ₃
Portlandite	1	0,2	0,1	0,7	11,0	0,8	1,4	1,0	83,5	1,2
	2	0,4	0,1	0,2	7,6	0,6	1,1	0,3	89,6	n.d.
Gravillon Silex	3	0,4	0,1	n.d.	96,7	2,2	0,1	n.d.	0,3	0,2
	4	0,4	0,1	n.d.	96,6	2,4	0,2	n.d.	0,2	0,1
	5	0,4	0,1	n.d.	96,8	2,5	0,2	n.d.	n.d.	n.d.
Pâte de ciment	6	0,7	0,3	1,1	1,4	0,7	0,7	0,5	94,4	0,2
	7	0,6	0,2	0,9	1,3	0,3	2,8	0,9	92,1	0,9
	8	0,8	n.d.	1,2	1,2	0,3	2,5	0,6	93,3	n.d.
	9	0,2	0,8	2,6	31,0	2,8	5,0	0,4	56,3	0,9
	10	0,9	0,8	22,7	3,8	0,5	0,2	0,3	54,9	15,8

Planche VI.19: Composition chimique de différentes zones d'un gravillon « C » dans le béton « cC » à 20° C (stade 1)

A) Image d'un gravillon silex (Sx) dans le béton « cC » suivi à 20° C sur lequel des analyses chimiques ponctuelles ont été réalisées.



Zones A		Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	P ₂ O ₅	SO ₃	K ₂ O	CaO	Fe ₂ O ₃
Bordure du quartz	3	0,2	0,1	n.d.	96,6	2,8	0,1	n.d.	n.d.	0,1
	4	0,2	0,1	n.d.	96,9	2,7	0,1	n.d.	n.d.	n.d.
Zone interne du quartz	1	0,2	0,1	n.d.	96,8	2,7	0,1	n.d.	n.d.	n.d.
	2	n.d.	n.d.	n.d.	97,1	2,7	0,1	n.d.	n.d.	n.d.
	7	0,2	n.d.	n.d.	96,7	2,8	0,1	n.d.	n.d.	n.d.
Bordure du silex	6	0,4	0,1	n.d.	97,9	1,0	0,2	0,1	0,2	0,1
Zone interne du silex	5	0,4	0,1	n.d.	96,8	2,4	0,2	n.d.	n.d.	n.d.
Pâte de ciment	11	1,3	0,2	1,3	19,7	1,0	2,0	0,8	73,6	0,2
	8	2,0	0,5	4,0	20,3	1,0	4,3	1,3	65,3	1,3
	9	0,1	0,8	6,8	24,0	1,3	5,3	0,3	56,8	4,5
	10	0,3	0,3	3,5	21,3	3,4	4,3	0,4	63,7	2,7
	12	1,6	0,5	11,8	14,8	0,8	8,3	0,6	60,4	1,1
	13	0,8	0,7	2,6	33,0	4,2	5,1	0,5	52,0	1,3

Planche VI.20: Composition chimique de différentes zones du sable « c » dans le béton « cC » à 20° C (stade 1)

A) Image du sable « c » constitué de silex (Sx) et de quartz détritique (Qz) dans le béton « cC » suivi à 20° C sur lesquels des analyses chimiques ponctuelles ont été réalisées.

- Taux d'alcalins dans le sable « c » et les gravillons « C » après le suivi à 60° C et 24 semaines (planches VI.21 et 22) : stade 0 et 1

Comme pour le suivi à 20° C du béton « cC » nous avons distingué les analyses faites sur la fraction gravillon « C » de celles réalisées sur la fraction sable « c ». Le gravillon constitué de silex n'est pas ou peu dégradé. Un exemple d'analyses réalisées sur un gravillon

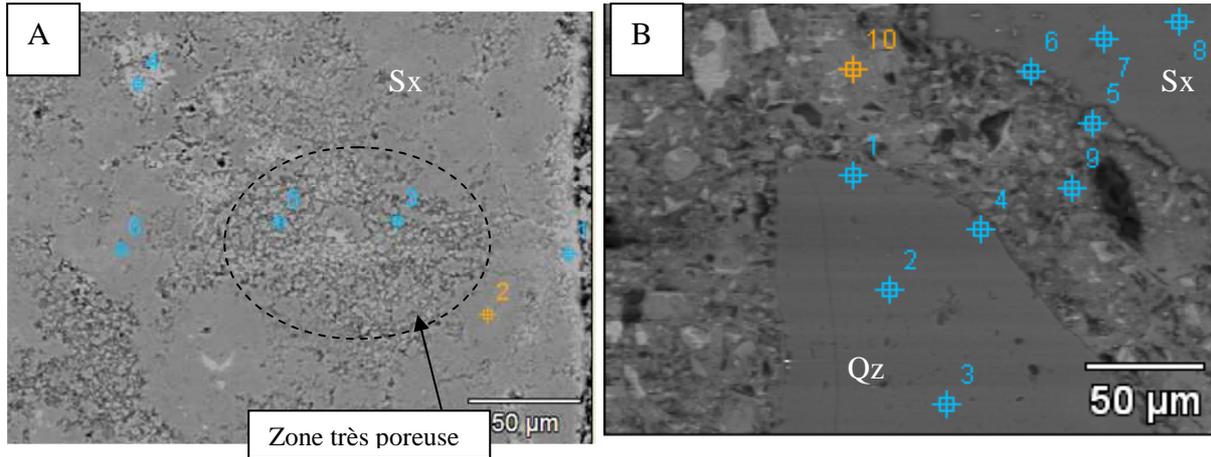
permet de distinguer la répartition des alcalins en fonction de plages plus ou moins poreuses sur un même gravillon faiblement dégradé (stade 1):

- plages poreuses qui correspondent à des zones saines (stade 0) comparables à celles observées dans le sable « c » brut caractérisé par un léger enrichissement calcium ou en fer. Le pourcentage de sodium rencontré est de 0,4% en moyenne avec des teneurs très faible en potassium et calcium (0,2%)
- plages plus poreuses pouvant correspondre à un début de réaction (stade 1 voir 2) avec 0,8% de sodium, 2,1% de potassium et 3,8% de calcium en moyenne (image B, planche VI.21). Ces plages peuvent constituer également des lieux d'amorçage à une forte diffusion des réactifs puis probablement favoriser par la suite la progression de la réaction alcali-silice. Les faibles taux de silice observés (73% en moyenne) s'expliquent surtout par la présence de fer.

Ainsi, les plages poreuses correspondant au stade 0 peuvent constituer la porosité naturelle initiale dans le matériau alors que les zones plus poreuses caractérisées éventuellement par un début de réaction (stade 1) constituent une porosité réactionnelle qui pourrait s'accroître avec l'avancement du mécanisme réactionnel.

En ce qui concerne la fraction sable « c », les pourcentages de sodium des grains de quartz sont également de l'ordre de 0,2% dans la plupart des zones analysées (image B, planche VI.21) avec une absence de potassium comme dans cas du suivi à 20° C (planche VI.20). S'agissant des grains de silex, nous retrouvons des zones qui semblent peu affecter par une dégradation comme décrit par les planches VI.21 (image B) et VI.22. Il apparait des zones de porosité originelle associées à un début de réaction à teneur marqué notamment en fer comportant des valeurs plus enrichies en alcalins (planche VI.22) et des plages correspondant à des zones saine (0,2% de sodium avec absence de potassium et de calcium)

Ainsi, les plages de silice caractérisées par une absence de dégradation avec des teneurs en alcalins proches de celles du granulats brut et des bétons de référence à 20° C peuvent être corrélables avec une absence de réaction.

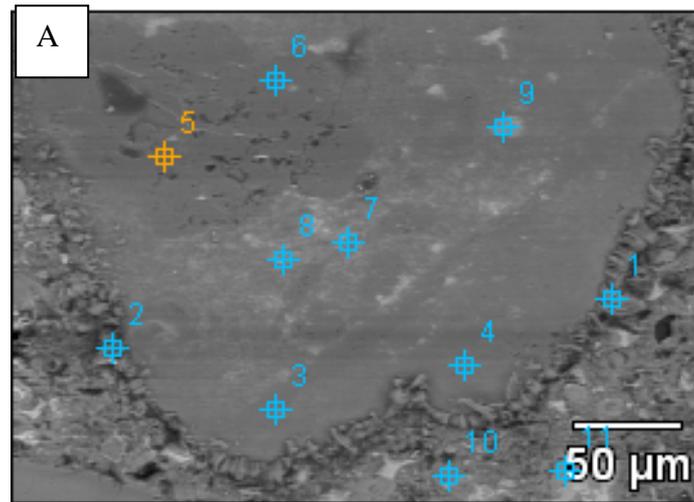


Zones A		Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	P ₂ O ₅	SO ₃	K ₂ O	CaO	Fe ₂ O ₃
Contact Pâte/silex	1	0,8	0,3	0,5	76,5	0,2	0,7	0,6	19,7	0,5
Zones très poreuses	4	0,8	0,4	0,4	68,9	1,6	0,2	0,5	1,6	25,6
	5	0,8	0,4	0,5	77,0	1,1	0,1	3,8	6,0	10,2
Zones peu altérées	2	0,4	0,1	n.d.	96,0	2,2	0,4	n.d.	0,1	0,8
	3	0,4	0,1	n.d.	97,0	1,1	0,2	0,2	0,2	0,7
	6	0,5	0,1	n.d.	94,8	2,1	0,5	n.d.	n.d.	2,0

Zones B		Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	P ₂ O ₅	SO ₃	K ₂ O	CaO	Fe ₂ O ₃
Bordure du quartz	1	0,2	0,1	n.d.	96,7	2,6	0,2	n.d.	0,1	n.d
	4	0,2	0,1	n.d.	96,8	2,3	0,2	n.d.	0,3	n.d
Zone interne du quartz	2	0,3	0,1	n.d.	97,1	2,3	0,2	n.d.	n.d.	n.d.
	3	0,2	0,1	n.d.	96,7	2,8	0,1	n.d.	n.d.	n.d
Interface pâte/granulat	5	0,5	n.d.	1,1	8,0	0,7	0,4	0,2	88,8	0,1
	6	1,4	0,4	0,6	66,6	0,6	1,3	0,4	28,6	0,1
Zone interne du silex	7	0,5	0,1	n.d.	96,8	2,0	0,2	0,1	0,1	n.d
	8	0,4	0,1	n.d.	97,0	2,2	0,2	n.d.	n.d.	n.d
Pâte de ciment	9	0,4	0,4	2,8	33,7	1,1	4,0	0,3	56,0	1,1
	10	0,1	1,4	2,4	29,9	2,2	4,3	0,2	58,7	0,8

Planche VI.21: Composition chimique de différentes zones d'un gravillon « C » et du sable « c » dans le béton « cC » à 60° C (stades 0 et 1)

A) Image d'un gravillon « C » dans le béton « cC » suivi à 60° C prise au MEB en mode électrons rétrodiffusés à partir de laquelle des analyses ponctuelles ont été réalisées. B) Image de plages de quartz (Qz) et de silex (Sx) du sable « c » prise au MEB en mode électrons rétrodiffusés à partir de laquelle des analyses ponctuelles ont également été réalisées.



Zones A		Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	P ₂ O ₅	SO ₃	K ₂ O	CaO	Fe ₂ O ₃
Interface pâte/granulat riche en portlandite	1	1,0	0,3	1,0	14,5	0,6	2,1	0,6	79,4	0,5
	2	1,0	0,1	0,5	15,9	1,0	0,7	0,4	79,9	0,5
Bordure du silex	3	1,0	0,2	n.d.	91,8	2,2	0,2	0,5	1,7	2,3
	4	0,6	0,2	n.d.	94,7	2,0	0,3	0,2	0,3	1,6
Zone interne du silex riche en fer et en alcalins	5	0,7	0,3	n.d.	92,6	2,8	0,2	0,2	0,6	2,6
	7	1,0	0,4	0,4	87,5	1,6	0,2	0,3	0,1	8,5
	8	1,2	0,5	2,5	63,6	1,6	0,1	1,5	0,3	28,6
	9	1,5	0,6	2,4	46,6	4,7	0,1	0,8	2,0	41,4
Zone interne du silex pauvre en alcalins	6	0,2	0,1	n.d.	96,9	2,4	0,2	n.d.	n.d.	0,1
Pâte de ciment	10	0,7	0,8	4,1	29,4	1,1	4,4	0,3	56,6	2,5
	11	0,2	0,8	2,1	34,9	2,2	4,4	0,1	53,6	1,6

Planche VI.22: Composition chimique de différentes zones d'un silex du sable « c » dans le béton « cC » à 60° C

A) Image MEB prise en mode électrons rétrodiffusés d'un grain de silex (Sx) du sable « c » dans le béton « cC » suivi à 60° C à partir de laquelle des analyses locales ont été effectuées.

VI.1.5. Synthèse sur les analyses microscopiques des bétons à base de granulats de Conchil le Temple

L'analyse des faciès d'altération par microscopie a permis de constater que les différentes formulations à base de granulats de Conchil le Temple testées à 60 et 20° C ont des niveaux de dégradation différents. L'altération est surtout présente dans le béton « nC » qui montre une expansion importante à 60° C par rapport aux éprouvettes des formulations « cN », avec une expansion juste à hauteur du seuil de gonflement et « cC » présentant une expansion inférieure à ce seuil. Ainsi, les niveaux de dégradation microscopique des différentes éprouvettes sont caractéristiques des gonflements mesurés. Il apparaît que plus l'altération du squelette siliceux est élevée en intensité (stade 0 à 3) et en proportion (abondance des grains aux stades d'altération 2 et 3) plus l'expansion risque d'être importante.

L'absence de dégradation des quartz détritiques en majorité dans le sable « c », illustre la faible réactivité de cette forme de silice. En revanche, les plages de quartz microcristallins majoritaires dans les grains de silex associés à de la calcédonite présentent tous les stades de dégradation selon l'avancement de la réaction dans les différentes éprouvettes de béton.

Les zones de silice les plus altérées et amorphisées semblent concentrer plus de sodium et de potassium par rapport à celles qui sont intactes de toute dégradation. Les figures VI.1, 2 et 3 résument les observations faites en termes de répartition des alcalins en fonction de la dégradation sur la base de multiples analyses par zones d'observation.

Il semble exister un taux d'alcalins seuil au-dessus duquel la réaction pourrait causer une altération granulaire importante et par la suite un gonflement élevé. En effet, le pourcentage de sodium dans les zones non altérées des éprouvettes « nC », « cN » et « cC » conservée à 20° C ne sont en moyenne que d'environ 0,37%. Les zones saines du silex dans ces mêmes éprouvettes testées à 60° C ont des teneurs relatives en sodium qui sont d'environ 0,40% avec une absence de potassium alors que celles qui ont des signes de dégradation présentent des teneurs relatives en sodium plus élevées. Celles-ci varient entre 0,6% et 3%.

L'évolution du potassium conforte cette hypothèse puisque ce dernier n'est détecté, pour l'ensemble des éprouvettes, que lorsqu'il y a apparition d'une forte altération du grain siliceux avec des proportions pouvant être supérieures à ceux du sodium dans certains cas (plus de 4% dans les plages intragranulaires amorphisées du silex « c » au sein du béton « cN » à 60° C).

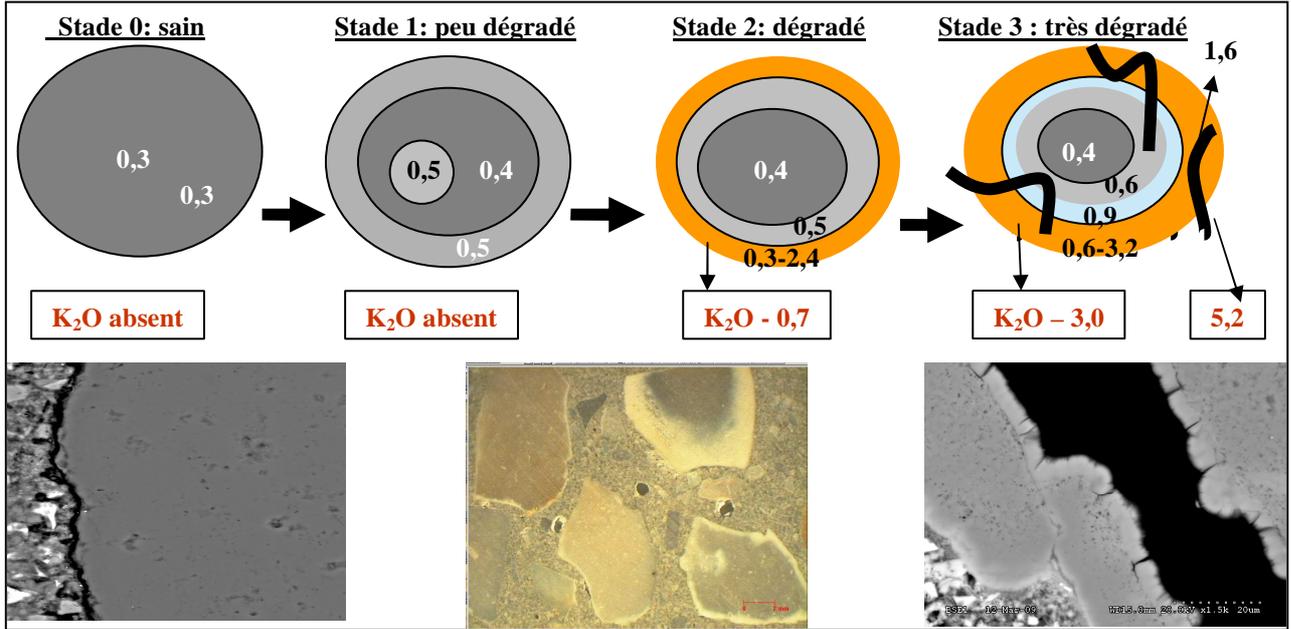


Figure VI.1: Teneurs en sodium (blanc et noir) et potassium (en rouge) en fonction de l'altération des gravillons silex du béton «nC» après le suivi à 20° C (stade 0 et 1) et 60° C (stade 0 à 3)

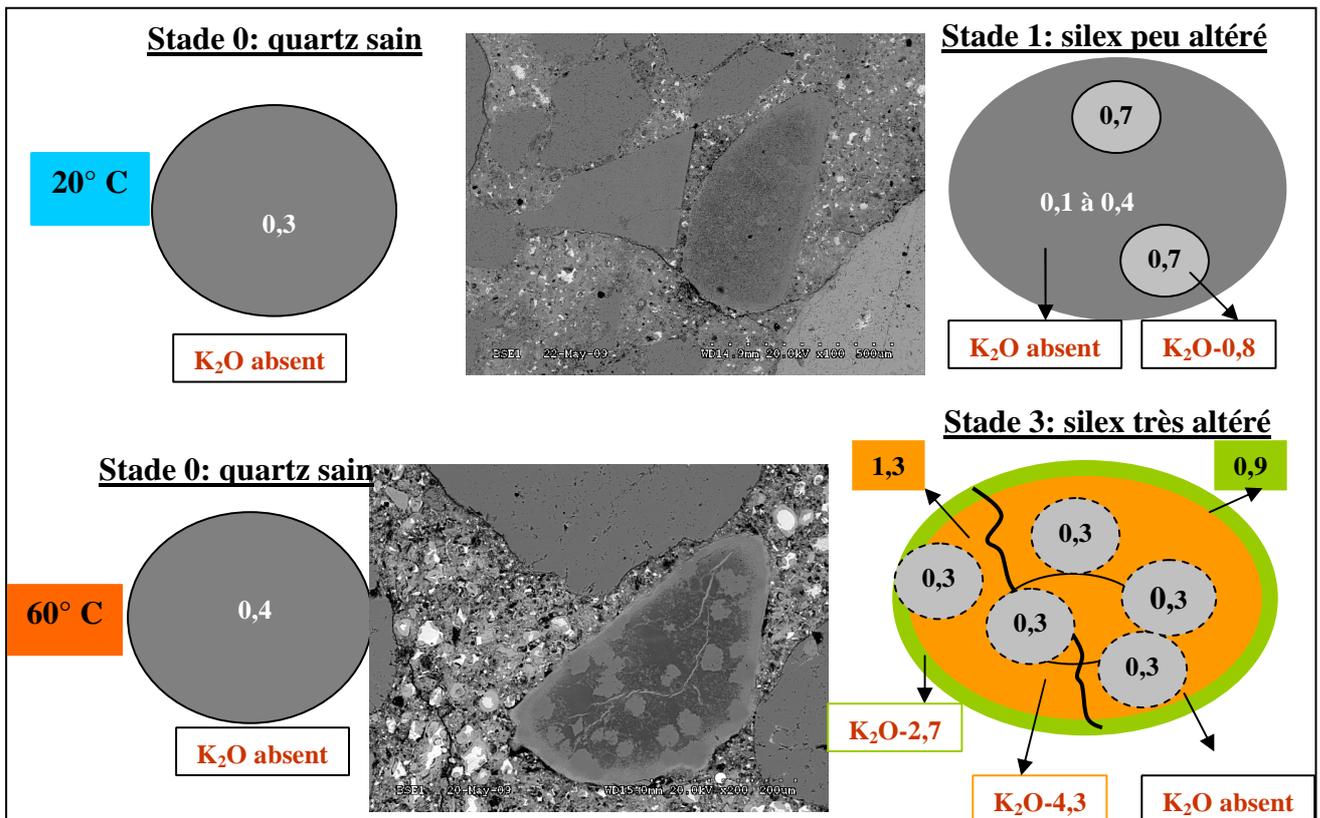


Figure VI.2: Teneurs en sodium et potassium (en rouge) en fonction de l'altération des grains de silex et de quartz détritiques du sable « c » dans le béton «cN» après le suivi à 20° C (stade 0 pour le quartz et stades 0 à 1 pour les silex) et 60° C (stade 0 pour le quartz et stades 0 à 3 pour les silex)

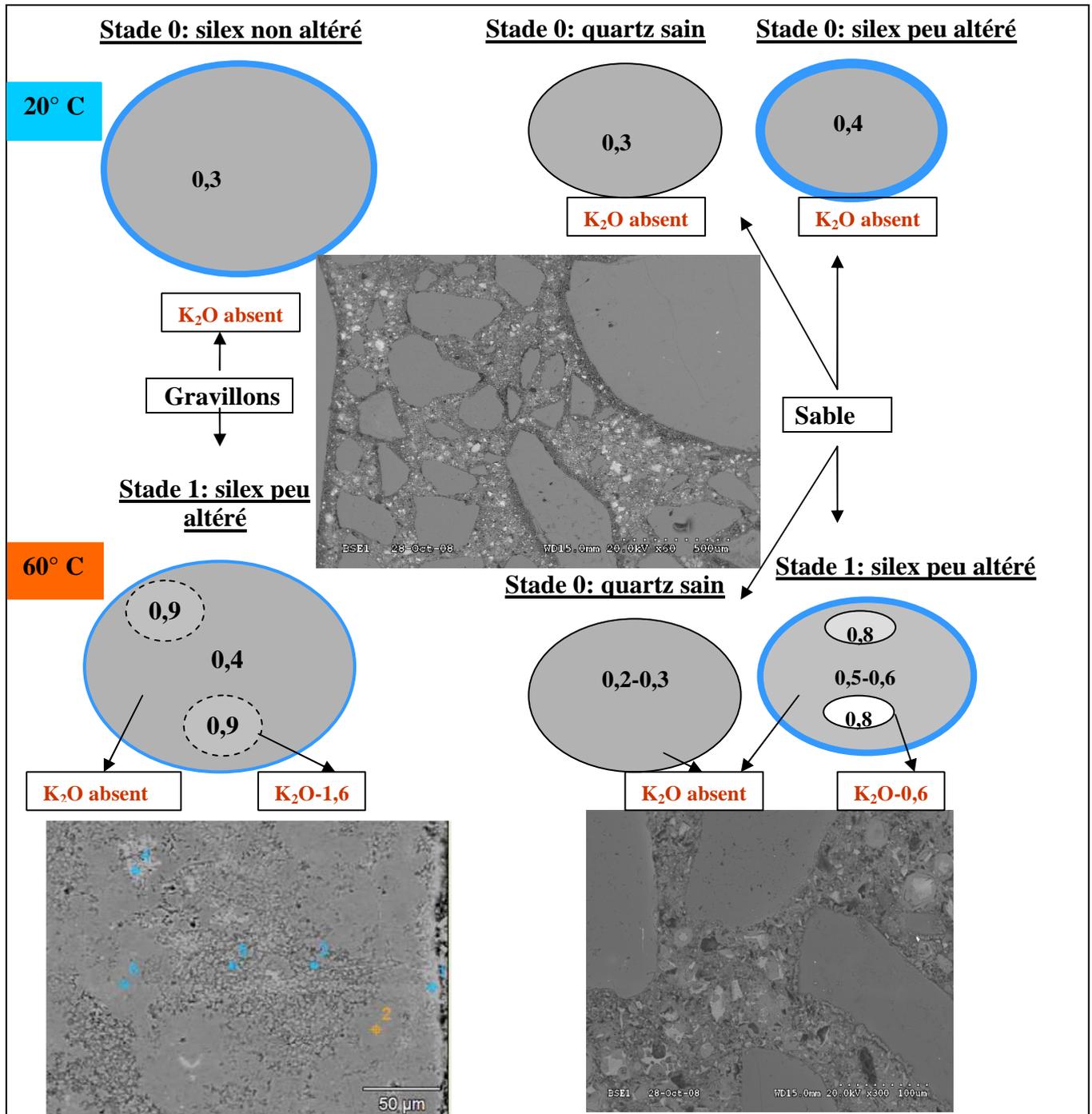


Figure VI.3: Teneurs en sodium et potassium (en rouge) en fonction de l'altération des gravillons de silex dans la fraction « C » et du sable « c » constitué de grains de silex et de quartz détritiques dans le béton «cC » après le suivi à 20 (stade 0 à 1) et 60° C (stade 0 à 1)

L'analyse microscopique des bétons mise en œuvre avec des granulats de Conchil le temple a donc montré qu'à la suite du suivi à 20° C, un début de réaction semble affecter le squelette granulaire. Toutefois, ce dernier n'est pas suffisant pour entraîner un endommagement pouvant se traduire par l'expansion des éprouvettes. En revanche, à 60° C la répartition des alcalins dans les granulats réactifs entraîne l'endommagement de ceux-ci,

particulièrement pour les bétons « nC » et « cN ». En ce qui concerne le béton « cC » les alcalins semblent se diluer dans un grand nombre de grains réactifs favorisant l'observation de faibles concentrations locales en sodium puis en potassium d'où un faible endommagement et une expansion peu marquée de cette éprouvette.

VI.2. Caractérisation de l'altération des bétons à base de granulats du calcaire siliceux du Tournaisis

Comme pour les bétons à base de granulats de Conchil le Temple, une description au niveau microstructurale de l'altération des éprouvettes de bétons « tN » et « tT » a été réalisée. L'étude s'est focalisée sur les éprouvettes suivies à 60 et 38° C à propos desquelles des différences de comportement expansif ont été observées. La proportion moyenne de chaque critère de dégradation est présentée dans le tableau VI.2.

	Expansion (%)	Gf	sf	Pf	« S _{total} » (0,025/4 mm)	« G _{total} » (4/14 mm)
tN-60° C	0,14	-	80	34	744	0
tN-38° C	0,165	-	112	86	800	0
tT-60° C	0,077	14	24	17	480	42
tT-38° C	0,18	17	31	28	536	38

Tableau VI.2 : Comparaison de défauts apparaissant au sein des éprouvettes de bétons à base du calcaire siliceux du Tournaisis à 60 et 38°C

Gf : nombre de gravillons fissurés. sf: nombre de grains fissurés du sable. Pf : nombre de fissures dans la pâte de ciment entre deux grains consécutifs. s_{total} : nombre total de grains du sable « t » par lame mince. G_{total} : nombre total de grains des gravillons « T » par lame mince.

VI.2.1. Importance de la microfissuration

La microfissuration est le critère d'altération qui permet de mieux comparer l'altération microstructurale des éprouvettes de bétons « tN » et « tT » à 60 et 38° C (tableau VI.2). En effet, concernant l'amorphisation, seules quelques rares plages de quartz microcristallin de taille comprise entre 0,25 et 1 mm, isolées dans la pâte de ciment, présentent des zones amorphisées surtout après le suivi à 38° C. Leur proportion, très faible par rapport à l'ensemble du volume de sable « t » ne permet pas de dégager de tendance en fonction de la formulation analysée. C'est la raison pour laquelle ce défaut n'a pas été pris en compte dans le tableau VI.2.

Les trois critères de fissuration permettent de distinguer les bétons qui sont plus expansives de ceux qui le sont moins. En effet, la fissuration du sable et de la pâte de ciment

de la formulation « tN » est plus importante à 38° C qu'à 60° C. De même pour la formulation « tT », le sable et les gravillons ainsi que la pâte de ciment sont plus endommagés à 38° C qu'à 60° C. Le critère de dégradation « pf » rend mieux compte de l'endommagement marqué à 38° C.

VI.2.2. Faciès d'altération et répartition des alcalins et du calcium dans la silice des bétons « tN » et « tT »

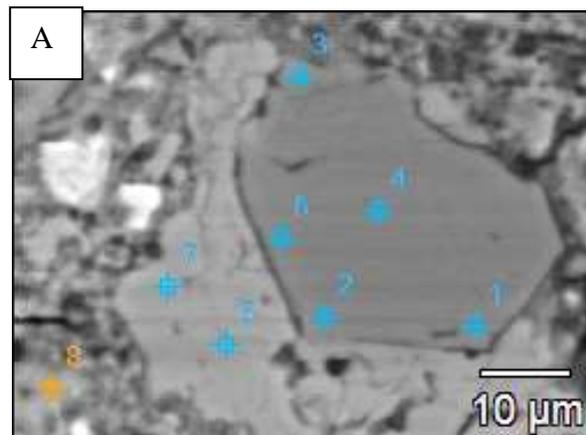
Contrairement aux granulats de Conchil le Temple constitués entièrement de silice libre, les différentes formes de silice dans le calcaire siliceux du Tournaisis sont aléatoirement dispersées dans la matrice carbonatée. Au total cinq formes siliceuses ont été identifiées préalablement dans le calcaire siliceux brut (§ III.5.4). Il s'agit de quartz sub automorphe, xénomorphe, de calcédonite, de quartz microcristallins et de la silice diffuse. Nous allons décrire, pour chaque forme siliceuse, l'importance de l'altération observée et surtout la capacité de ces dernières à fixer les alcalins et le calcium de la pâte de ciment dans chaque formulation après le suivi à 60 et à 38° C.

VI.2.2.1. Les formes de silice les moins dégradées

Les formes de silice de type quartz sub automorphe, quartz xénomorphe et calcédonite ne présentent pas des signes de l'altération tels que l'amorphisation, la microfissuration ou l'augmentation de la porosité que ce soit dans la formulation « tN » ou « tT » à 60 comme à 38° C comme l'illustre les planches VI.23 à 25. Ces phases siliceuses se retrouvent donc au stade 0 voir rarement au stade 1 de la dégradation. Les tableaux VI.3 à 5 contiennent les valeurs moyennes des teneurs en alcalins, calcium et silicium (traduites sous forme d'oxyde) respectivement mesurées à partir des plages de quartz sub automorphe, xénomorphe et de calcédonite. Le détail des analyses est présenté en annexe F. Ces analyses montrent que les taux d'alcalin et de calcium sont très proches des valeurs obtenues dans le calcaire siliceux brut (entre 0,2 et 0,4% pour le sodium et une absence de potassium). Les proportions de calcium, variant entre 0,1 et 3%, semblent surtout lier à l'influence de matrice carbonatée environnante sur l'analyse. Comme le montre la planche VI.24, dans certains cas, la bordure de quartz xénomorphe peut laisser apparaître un taux de sodium de 0,4% légèrement supérieur à la moyenne rencontrée dans cette forme de silice au sein du granulat brut (0,3%).

		Na ₂ O	K ₂ O	CaO	SiO ₂
	Granulat brut	0,2	n.d.	1,0	98,2
tN	60° C	0,3	n.d.	0,6	98,6
	38° C	0,1	n.d.	1,0	98,2
tT	60° C	0,2	0,01	0,7	98,2
	38° C	0,1	n.d.	0,6	98,5

Tableau VI.3 : Moyenne des pourcentages massiques exprimés en oxyde des éléments chimiques impliqués dans la R.A.S. (n.d. non détecté) - cas des quartz sub automorphes



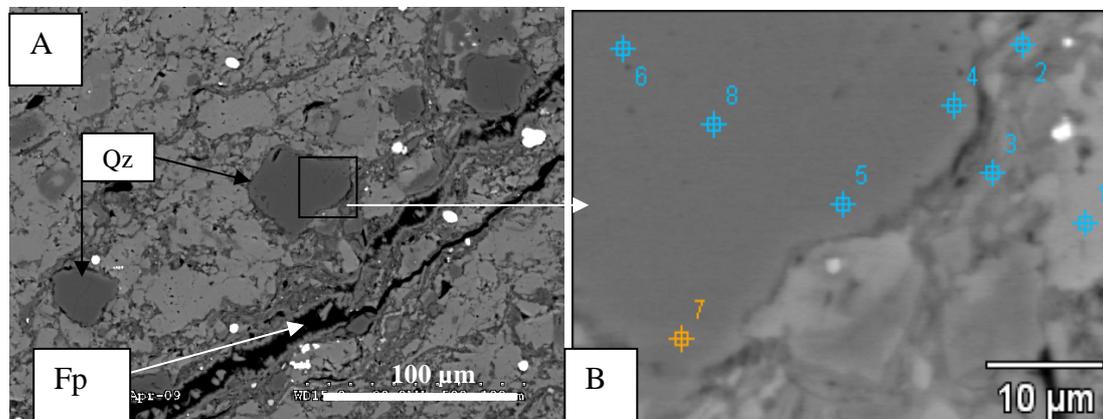
Zones		Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	P ₂ O ₅	SO ₃	K ₂ O	CaO	Fe ₂ O ₃
Quartz sub automorphe	1	0,2	n.d.	n.d.	98,5	n.d.	n.d.	n.d.	1,2	0,1
	2	n.d.	n.d.	n.d.	98,0	0,7	0,3	n.d.	1,0	0,1
	3	0,2	n.d.	n.d.	98,3	0,3	0,1	n.d.	1,0	n.d.
	4	0,2	n.d.	n.d.	98,7	0,6	0,1	n.d.	0,4	n.d.
	6	0,1	0,1	n.d.	97,9	0,3	0,2	n.d.	1,2	n.d.
Matrice carbonatée	5	0,2	0,6	0,2	0,4	0,1	0,2	0,2	98,0	0,1
	7	n.d.	0,5	0,4	0,4	0,5	0,4	0,4	96,9	0,3
Pâte de ciment	8	0,4	n.d.	10,7	18,7	1,1	4,2	1,1	62,1	1,6

Planche VI.23 : Exemple d'analyse locale obtenue sur une plage de quartz sub automorphe non altéré dans le béton « tN » à 38° C (n.d. non détecté) - stade 0

A) Image MEB obtenue en mode EDS d'une plage de quartz sub automorphe, partiellement environnée par la matrice carbonatée ne présentant aucun enrichissement en alcalins. Les analyses obtenues à proximité de la matrice carbonatée (1 à 3 et 6) montrent des teneurs en calcium d'environ 1% consécutif à l'interaction de la poire d'analyse EDS (1 à 2 µm³ de volume) avec cette dernière.

			Na ₂ O	K ₂ O	CaO	SiO ₂
tN	Granulat brut		0,3	n.d.	3,2	95,6
	60° C	Bordure	0,4	0,2	0,4	98,1
		Zone interne	0,2	n.d.	0,4	97,6
	38° C	Ensemble du grain	0,2	n.d.	0,2	98,9
tT	60° C	Ensemble du grain	0,3	0,1	n.d.	98,7
	38° C	Ensemble du grain	0,1	0,1	2,0	97,0

Tableau VI.4 : Moyenne des pourcentages massiques exprimés en oxyde des éléments chimiques impliqués dans la R.A.S. (n.d. non détecté) - cas des quartz xénomorphes



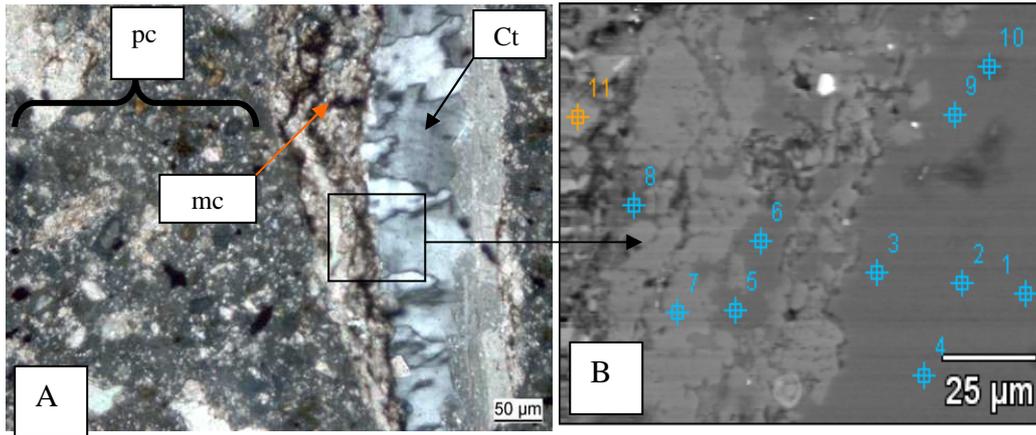
Zones		Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	P ₂ O ₅	SO ₃	K ₂ O	CaO	Fe ₂ O ₃
Matrice carbonatée	1	0,1	0,8	0,5	3,8	0,7	0,4	1,5	92,0	0,2
Veine d'argile	2	0,5	2,0	24,5	56,8	0,3	0,9	10,2	2,8	1,9
	3	2,7	1,2	12,0	61,7	n.d.	0,8	10,2	10,2	1,1
Bordure du quartz xénomorphe	4	0,3	0,3	0,5	97,7	0,1	0,2	0,3	0,5	0,1
	5	0,4	0,2	n.d.	98,7	n.d.	0,1	n.d.	0,4	n.d.
	7	0,2	0,1	n.d.	99,1	0,3	0,1	n.d.	0,2	n.d.
Zone interne du quartz xénomorphe	6	0,3	0,1	n.d.	99,0	0,3	0,2	n.d.	0,2	n.d.
	8	0,3	0,7	n.d.	99,1	0,1	0,1	n.d.	0,2	0,1

Planche VI.24 : Exemple d'analyse locale obtenue sur une plage de quartz xénomorphe peu altérée dans la matrice carbonatée (image A) du béton « tN » à 60° C (n.d. pour non détecté) - stade 1

A) Vue d'ensemble d'un grain de calcaire siliceux altéré au MEB en mode électrons rétrodiffusés présentant des quartz xénomorphes exempts d'altération (Qz). B) Plage de quartz xénomorphe analysée au MEB ses mesures en EDS. A noter la présence de fissures partiellement remplies (Fp) de produits de la réaction. Présence de sodium dans les veines d'argiles.

		Na ₂ O	K ₂ O	CaO	SiO ₂
tN	Granulat brut	0,3	n.d.	n.d.	98,9
	60° C	0,4	0,1	0,4	98,6
	38° C	0,3	n.d.	0,6	98,3

Tableau VI.4 : Moyenne des pourcentages massiques exprimés en oxyde des éléments chimiques impliqués dans la R.A.S. (n.d. non détecté) - cas de la calcédonite



Zones		Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	P ₂ O ₅	SO ₃	K ₂ O	CaO	Fe ₂ O ₃
calcédonite	1	0,1	0,1	n.d.	98,9	0,3	0,2	n.d.	0,3	0,1
	2	0,4	0,1	n.d.	98,9	n.d.	0,2	0,1	0,3	n.d.
	3	0,4	0,1	n.d.	98,2	0,3	0,3	n.d.	0,4	0,1
	4	0,4	0,1	n.d.	99,0	n.d.	0,1	n.d.	0,3	n.d.
	9	0,4	0,1	n.d.	98,8	0,1	0,2	n.d.	0,3	n.d.
Quartz xénomorphe	5	0,5	0,2	n.d.	98,0	0,3	0,1	0,2	0,4	0,1
	6	0,4	0,1	n.d.	98,2	0,2	0,2	0,1	0,7	n.d.
Matrice carbonatée	7	0,2	1,2	0,4	0,3	0,9	0,5	0,2	96,3	n.d.
Interface pâte/ granulat	8	0,7	2,0	15,1	45,8	1,1	2,0	5,4	26,6	1,1
Pâte de ciment	11	0,2	1,0	0,5	3,4	0,3	1,4	0,1	92,8	0,2

Planche VI.25 : Exemple d'analyse locale obtenue sur une plage de calcédonite non altérée dans le béton « tN » à 60° C (n.d. pour non détecté) – stade 0

A) Photo au microscope optique en lumière polarisée analysée d'un sable calcaire siliceux environné par la pâte de ciment (pc). On reconnaît la plage de calcédonite (Ct) non altérée incluse dans la matrice carbonatée (mc). B) Plage de calcédonite analysée au MEB et ses mesures en EDS.

VI.2.2.2. Les formes de silice les plus dégradées

Les formes de silice qui présentent une altération et au sein desquelles les taux d'alcalin sont relativement plus importants que dans le granulat brut correspondent aux quartz microcristallins et à la silice diffuse.

a) les plages de quartz microcristallins

Le tableau VI.6 résume la moyenne des proportions en alcalins, en calcium et en silicium des plages de quartz microcristallins observées dans les bétons « tN » et « tT » suivis à 60 et 38° C. Les résultats laissent apparaître une répartition des alcalins en fonction de l'état de dégradation des zones analysées. Celles qui sont saines présentent des taux de sodium et de potassium proches des valeurs brutes alors que les zones très altérées sont caractérisées par une proportion plus marquée en sodium et en potassium ainsi qu'en calcium.

		Na ₂ O	K ₂ O	CaO	SiO ₂	
tN	Granulat brut		0,3	n.d.	0,3	98,6
	60° C	Zone saine	0,3	n.d.	0,3	98,7
		Zone dégradée	0,6	1,0	2,0	95,4
	38° C	Zone saine	0,3	n.d.	0,3	98,6
		Zone dégradée	0,5	0,9	2,5	95,4
		Zone très dégradée	0,8	2,0	11,3	85,7
tT	38° C	Zone saine	0,2	n.d.	0,4	98,6
		Zone dégradée	0,5	0,1	6,3	91,6

Tableau VI.6 : Moyenne des pourcentages massiques exprimés en oxyde des éléments chimiques impliqués dans la R.A.S. (n.d. non détecté) - cas des quartz microcristallins

Au sein des bétons « tN » et « tT » traités à 60° C, les plages de quartz microcristallins sont soit incluses dans la matrice carbonatée ou totalement isolées dans la pâte de ciment. La planche VI.26 illustre les observations obtenues à partir de plages de quartz microcristallins incluses dans la matrice carbonatée. Mise à part la fissuration qui affecte l'ensemble du grain de calcaire siliceux, il n'apparaît pas de zones d'amorphisation ni d'enrichissement en sodium et potassium (0,3% de sodium et absence de potassium).

Quelques plages de quartz microcristallins isolées dans la pâte de ciment semblent faiblement affectées par la RAS comme le décrit la planche VI.27. Dans ce cas, il apparaît des zones poreuses légèrement enrichies en sodium (0,5% de Na₂O environ) et aussi en potassium (0,4% de K₂O environ) par rapport à la proportion obtenue dans le granulat brut. La plus

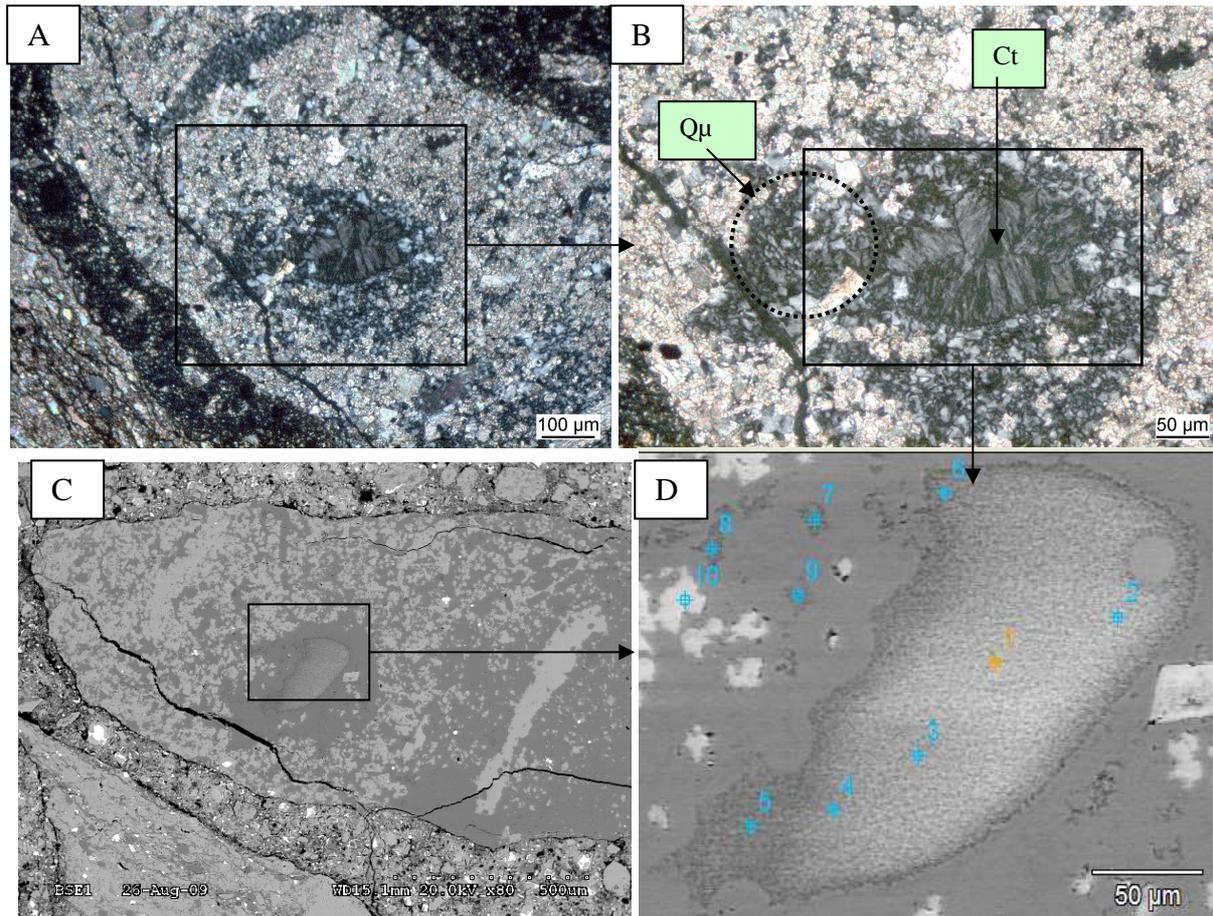
grande part du grain garde son état originel avec des taux de sodium de 0,3% et une absence de potassium.

Les résultats d'observations microscopiques des formulations « tN » et « tT » après le suivi à 38° C ont permis d'identifier des plages de quartz microcristallins caractérisées par des niveaux de dégradation peu à fortement élevés comme le décrivent les planches VI.28 à 30. D'après ces résultats, les plages qui sont peu altérées (planche VI.28) présentent une proportion en alcalins (0,3% de Na₂O en moyenne et absence de potassium) proche de celle observée dans la silice brut avec une faible proportion de calcium (0,3%). Ces plages apparaissent dans certains cas comme des enclaves du grain originel entièrement constituées de quartz microcristallin.

Les zones qui apparaissent dégradées au sein des quartz microcristallins se caractérisent par de l'amorphisation accompagnées quelquefois par de la microfissuration (planches VI.28). Ces plages contiennent le plus d'alcalins (0,5% de Na₂O et 1,2% de K₂O) et de calcium (3,1%).

Certaines plages de quartz microcristallins isolées dans la pâte de ciment montrent une occupation de la quasi-totalité du volume du grain par les alcalins et le calcium. Le grain s'en trouve fortement altéré (planches VI.29). Dans ce cas, des zones saines caractérisées par de faibles teneurs en alcalins (moins de 0,4% pour le sodium comme pour le potassium) et en calcium (entre 0,2% et 3%) semblent complètement disparaître devant l'apparition de zones plus altérées. Ces dernières présentent des proportions en alcalins (1% de Na₂O et 2,7% de K₂O) et en calcium (près de 11% de CaO) plus importantes que celles des zones saines. De plus, le pourcentage de silice est en baisse dans les plages très altérées (près de 88%) comparées à celles qui ne le sont pas (près de 99%).

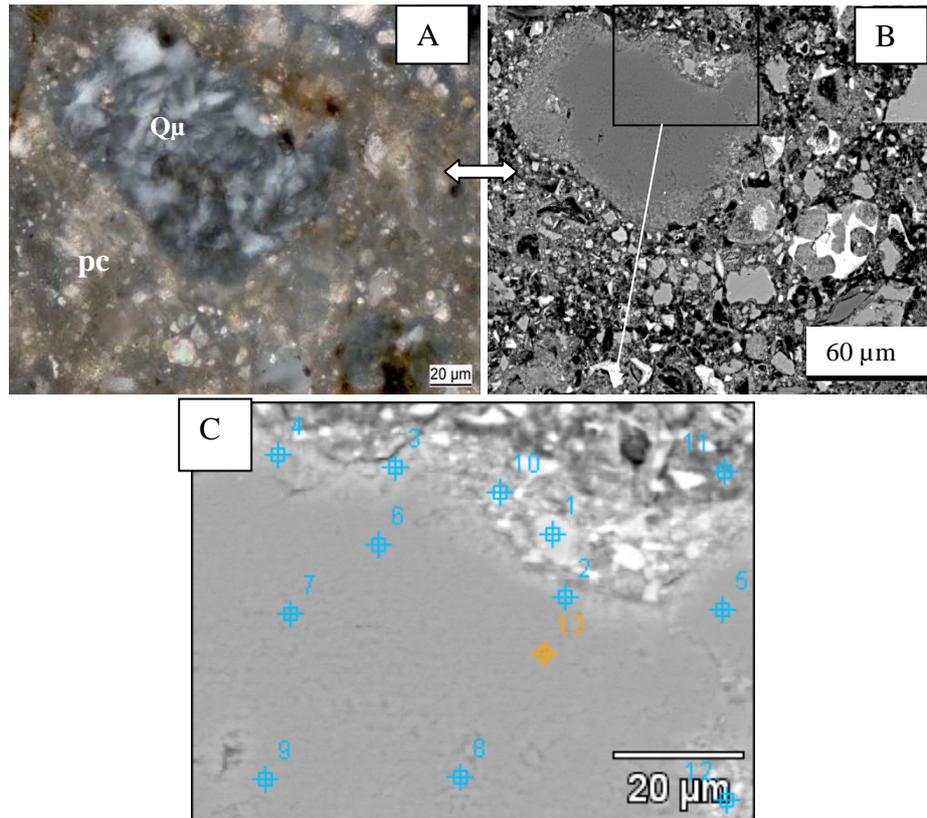
L'altération des quartz microcristallins semble donc plus marquée à 38° C comparée au suivi à 60° C. Le niveau de dégradation passe du stade 0 (planche VI.26), au stade 1 de faible altération illustré par la planche VI.27, puis à un stade de dégradation avancée (stade 2 voir 3) correspondant aux observations des planches VI.28 à VI.30.



Zones		Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	P ₂ O ₅	SO ₃	K ₂ O	CaO	Fe ₂ O ₃
Calcédonite	1	0,5	0,2	n.d.	98,1	0,2	0,3	n.d.	0,7	n.d.
	2	0,2	0,2	n.d.	98,0	0,7	0,2	n.d.	0,5	0,1
	3	0,4	0,1	n.d.	98,3	0,4	0,1	n.d.	0,5	n.d.
	4	0,3	0,1	n.d.	97,9	0,5	0,2	0,1	0,7	0,1
	5	0,1	0,1	n.d.	98,5	0,5	0,1	n.d.	0,6	n.d.
	6	0,2	0,1	n.d.	98,3	0,5	0,1	0,1	0,5	0,1
Quartz microcristallin	7	0,3	0,1	n.d.	98,4	0,6	0,1	n.d.	0,4	n.d.
	8	0,3	0,1	n.d.	97,9	0,5	0,1	0,1	0,7	n.d.
	9	0,3	0,1	n.d.	98,3	0,3	0,2	n.d.	0,6	n.d.
Matrice carbonatée	10	n.d.	1,3	0,6	19,9	0,6	0,2	0,2	76,6	0,4

Planche VI.26 : Analyse locale obtenue sur des plages de quartz microcristallin et de calcédonite non altérées du béton « tN » traités à 60° C (n.d. pour non détecté)-stade 0

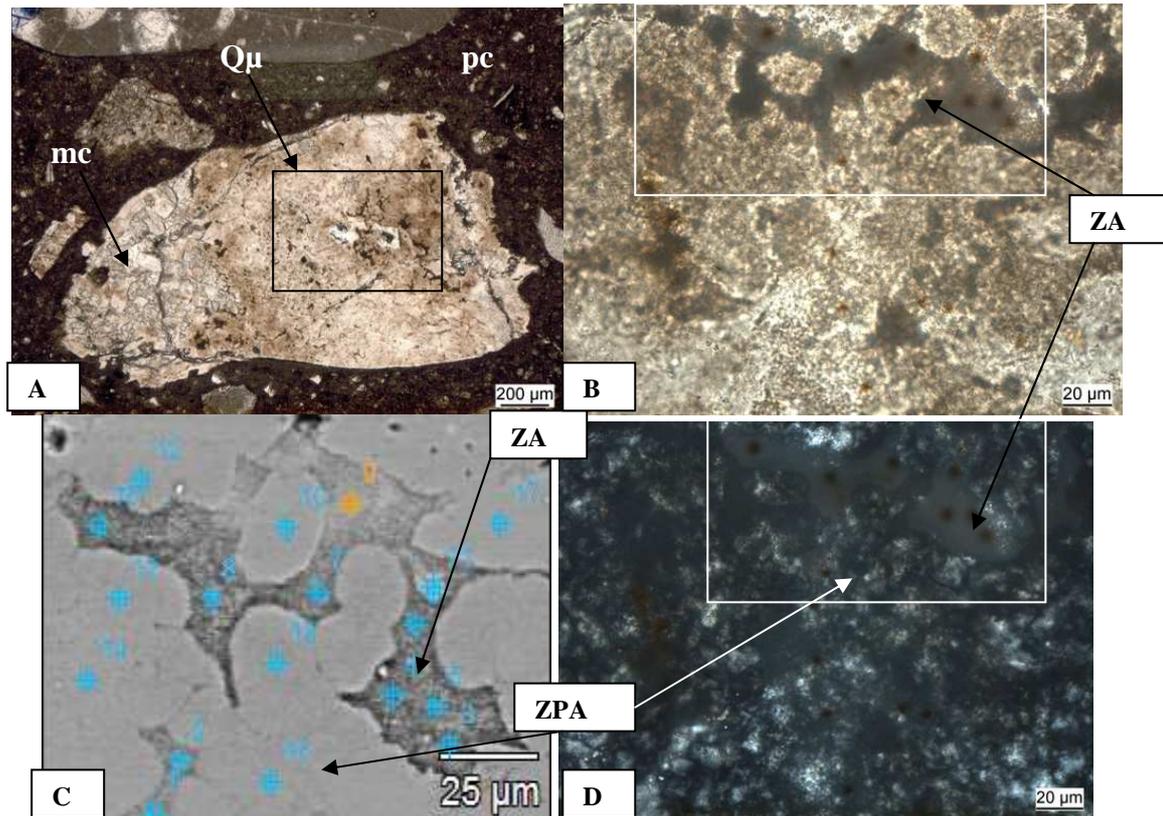
A) Photo au microscope optique en lumière polarisée analysée d'un sable « t » fissurée sans remplissage par des produits de la RAS. B) Identification de plages de quartz microcristallin (Qμ) et de calcédonite (Ct) au sein de la matrice carbonatée. C) Sable « t » de l'image A observé au MEB en mode électrons rétrodiffusés. D) Analyse au détecteur EDS de plages de quartz microcristallin et de calcédonite.



Zones		Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	P ₂ O ₅	SO ₃	K ₂ O	CaO	Fe ₂ O ₃
Pâte de ciment	1	0,4	0,7	1,3	6,9	0,3	1,7	0,3	87,5	0,8
	10	1,1	0,6	2,5	24,3	1,0	3,5	0,4	64,9	1,4
	11	1,5	0,3	3,3	27,4	1,0	4,1	0,7	59,9	1,6
	12	1,0	0,5	2,0	29,1	0,6	3,4	0,6	60,8	1,9
Interface Pâte/granulat	2	0,6	0,4	1,2	78,0	0,2	1,3	0,4	15,4	0,3
	3	0,8	0,3	0,5	78,9	0,1	1,2	0,2	17,6	0,2
	4	0,6	0,2	0,5	84,8	n.d.	1,3	0,1	11,8	0,5
Zone interne	5	0,4	0,1	n.d.	97,7	0,4	0,1	n.d.	1,2	n.d.
	6	0,3	0,1	n.d.	98,8	0,1	0,1	n.d.	0,5	n.d.
Zone interne poreuse	7	0,5	0,1	n.d.	97,1	0,3	0,1	0,3	1,3	0,1
	8	0,6	0,1	n.d.	96,2	0,4	0,2	0,5	1,7	n.d.
	9	0,4	0,1	n.d.	98,4	0,3	0,1	n.d.	0,5	0,1

Planche VI.27 : Analyse locale obtenue sur une plage peu altéré de quartz microcristallin isolée dans la pâte de ciment du béton « tN » traités à 60° C (n.d. pour non détecté)-stade 1

A) Photo au microscope optique en lumière polarisée analysée d'une plage de quartz microcristallin (Qμ) dans la pâte de ciment (pc). B) Plage A) observé au MEB en mode électrons rétrodiffusés. C) Analyse au détecteur EDS de la plage de quartz microcristallin.



Zones		Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	P ₂ O ₅	SO ₃	K ₂ O	CaO	Fe ₂ O ₃
Zones altérées (ZA)	1	0,4	0,2	n.d.	97,8	0,3	0,2	0,2	0,7	0,1
	2	0,5	0,2	n.d.	97,7	0,2	0,1	0,3	0,8	n.d.
	3	0,5	0,3	n.d.	92,3	0,4	0,2	1,6	4,7	n.d.
	4	0,6	0,2	n.d.	93,7	0,1	0,1	1,2	3,8	0,1
	5	0,7	0,2	n.d.	93,6	0,3	0,1	1,2	3,8	n.d.
	6	0,5	0,2	n.d.	93,0	0,2	0,2	1,5	4,2	n.d.
	7	0,5	0,2	n.d.	92,2	0,1	0,1	2,5	4,4	n.d.
	8	0,5	0,2	n.d.	96,9	0,4	0,2	0,3	1,3	0,1
	9	0,2	0,1	n.d.	98,0	0,2	0,2	0,2	1,0	n.d.
Zones peu altérées (ZPA)	15	0,4	0,2	n.d.	92,6	0,3	0,1	1,7	4,5	0,1
	10	0,3	0,1	n.d.	98,7	0,3	0,1	n.d.	0,4	n.d.
	11	0,2	0,1	n.d.	98,6	0,5	n.d.	n.d.	0,5	n.d.
	12	0,4	0,1	n.d.	98,5	0,4	0,1	0,1	0,3	n.d.
	13	0,4	0,1	n.d.	98,4	0,5	0,2	n.d.	0,3	n.d.
	14	0,3	0,1	n.d.	98,6	0,5	0,1	n.d.	0,2	0,1
	16	0,3	0,1	n.d.	98,8	0,3	0,1	0,1	0,3	n.d.
	17	0,4	0,1	n.d.	98,5	0,5	0,1	n.d.	0,2	n.d.
	18	0,3	0,1	n.d.	98,2	0,6	0,2	n.d.	0,5	n.d.

Planche VI.28 : Analyse locale obtenue sur une plage altérée de quartz microcristallin du béton « tN » traités à 38° C (n.d. pour non détecté)-stade 2

A) Photo au microscope optique en lumière polarisée non analysée d'une plage de quartz microcristallin (Qu) environné par la matrice carbonatée (mc) dans la pâte de ciment (pc). B) Zone dégradée de la plage (A) observé au au microscope optique en lumière polarisée non analysée. C) Analyse au détecteur EDS d'une partie de la plage (D) qui correspond à une image du quartz microcristallin prise en lumière polarisée analysée.

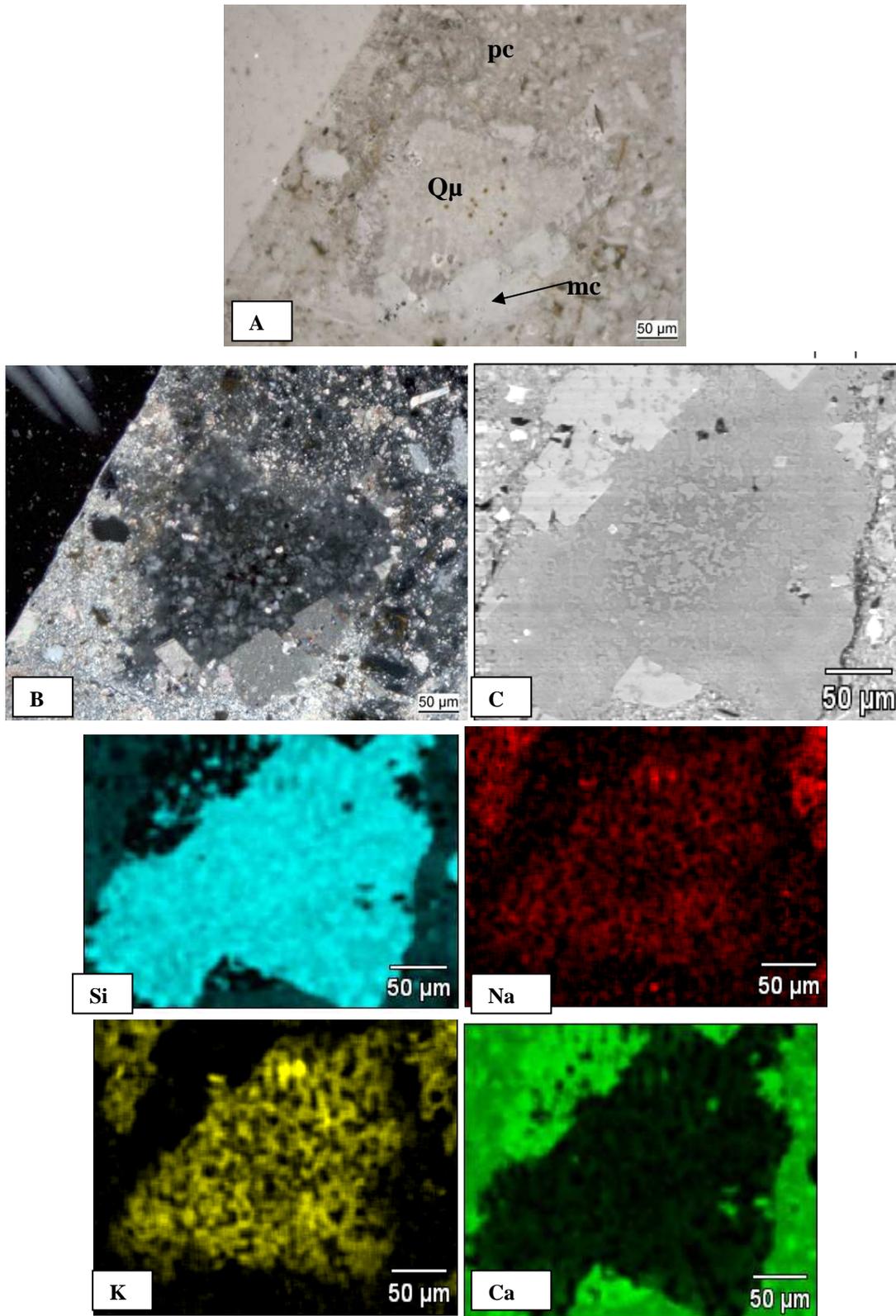
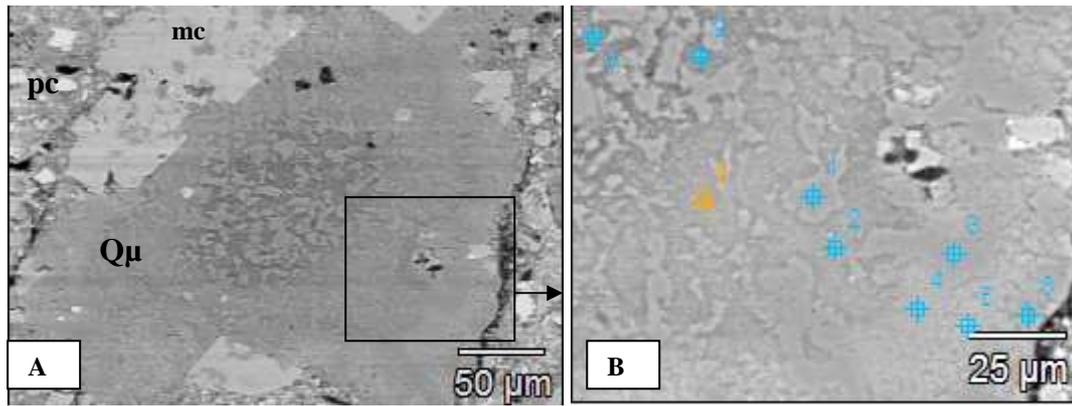


Planche VI.29 : Répartition des alcalins, du calcium et du silicium sur une plage de quartz microcristallin très altérée du béton « tN » traités à 38° C – stade 3

A) Photo au microscope optique en lumière polarisée non analysée d'une plage de quartz microcristallin (Q μ) partiellement associée à un fragment de la matrice carbonatée (mc) dans la pâte de ciment (pc). B) Plage A) observée au microscope optique en lumière polarisée analysée. C) Image prise au MEB à partir de laquelle l'analyse au détecteur EDS sous forme de cartographie de la répartition des alcalins, du calcium et du silicium a été réalisée.



Zones	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	P ₂ O ₅	SO ₃	K ₂ O	CaO	Fe ₂ O ₃	
Zones très altérées	2	0,9	0,1	n.d.	86,9	n.d.	0,1	2,3	9,6	n.d.
	4	0,5	n.d.	n.d.	89,0	0,1	0,1	1,4	8,6	0,11
	5	0,4	n.d.	0,1	81,9	0,4	n.d.	1,0	16,2	n.d.
	7	0,7	0,1	n.d.	84,8	0,2	0,1	2,7	11,2	n.d.
	8	1,0	0,1	n.d.	85,9	n.d.	0,2	2,6	10,1	n.d.
	9	1,1	0,2	n.d.	87,8	n.d.	0,1	2,2	8,4	n.d.
Zones saines	1	0,1	n.d.	n.d.	99,0	0,2	0,2	n.d.	0,2	0,1
	3	0,4	n.d.	n.d.	94,9	0,7	0,2	0,4	3,2	n.d.
	6	0,1	n.d.	n.d.	98,9	0,5	0,1	n.d.	0,3	n.d.

Planche VI.30 : Exemple d'analyse locale obtenue sur une plage de quartz microcristallin du béton « tN » traité à 38° C (n.d. pour non détecté) – stade 3

A) Image MEB prise en mode électrons rétrodiffusés d'une plage de quartz microcristallin (Q_μ) partiellement associée à un fragment de la matrice carbonatée (mc) dans la pâte de ciment (pc). B) Image prise au MEB à partir de laquelle l'analyse locale au détecteur EDS été réalisée.

b) La silice diffuse

La silice diffuse se présente comme un réseau de grains microscopiques (inférieur à 10μm), parfois agglomérés, disséminées dans la matrice carbonatée, associées ou non aux veines d'argiles. Les plages de silice diffuse présentent dans certains cas une microporosité (planche VI.31) qui pourrait favoriser la diffusion des alcalins dans le calcaire siliceux.

Afin de décrire la capacité de cette forme de silice à fixer les alcalins, nous avons distingué des plages de silice diffuse situées en périphérie des fissures remplies ou pas de produits de la RAS de celles qui sont localisées dans des zones non fissurées du calcaire siliceux.

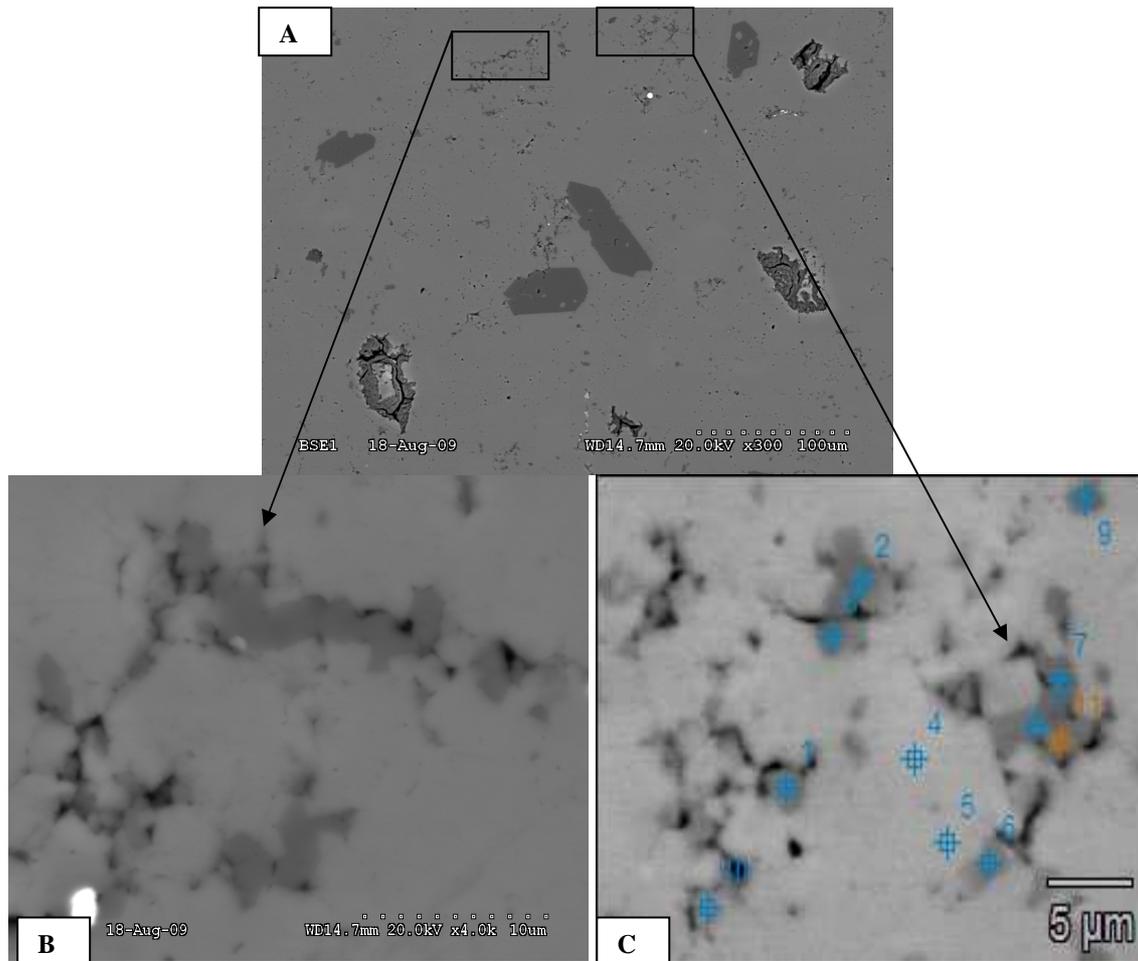
Toutes les formulations suivies à 60 comme à 38° C comporte de la silice diffuse non altérée. Les taux de sodium mesurés dans ces plages restent similaires à ceux mesurés dans le granulats brut (environ 0,2% de Na₂O et une légère augmentation de K₂O pouvant monter à

0,5%) comme illustré par le tableau VI.7 et la planche VI.31. Notons qu'à cette échelle d'observation, la mesure sur un point donné subit l'influence de la matrice carbonatée. D'où des teneurs relativement élevée en calcium. Cet aspect n'a pas un impact considérable sur le suivi des alcalins, étant donnée qu'il sera toujours procédé à un contrôle des proportions en sodium et potassium dans la matrice carbonatée environnante. En effet, comme nous le décrivons ci-après, les proportions en alcalins mesurées dans la matrice carbonatée restent assez négligeables (inférieures à 0,1% pour le sodium et très peu de détection pour le potassium) en comparaison avec les niveaux retrouvés dans les plages de silice diffuse.

Au travers des observations qui vont suivre nous allons nous intéresser au plages de silice diffuse associées à de l'altération.

	Na₂O	K₂O	CaO	SiO₂
Granulat brut	0,2	n.d.	4,4	94,5
Zone saine (béton à 60 ou à 38° C	0,2	0,5	12,0	85,9

Tableau VI.7 : Moyenne des pourcentages massiques exprimés en oxyde des éléments chimiques impliqués dans la R.A.S. (n.d. non détecté) - cas de la silice diffuse



Zones	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	P ₂ O ₅	SO ₃	K ₂ O	CaO	Fe ₂ O ₃	
Silice diffuse	1	0,2	0,3	0,6	81,8	n.d.	0,1	0,3	16,6	n.d.
	2	0,1	0,2	n.d.	70,3	n.d.	0,2	0,1	28,9	n.d.
	3	0,1	0,3	n.d.	67,6	0,3	0,1	0,1	31,4	n.d.
	6	0,1	0,2	0,1	60,1	0,5	0,3	0,1	38,3	0,1
	7	0,2	0,4	0,6	83,7	0,1	0,3	0,3	14,2	0,1
	8	0,1	0,2	n.d.	68,6	1,0	0,2	0,1	29,7	n.d.
	9	0,2	0,4	0,3	60,3	n.d.	0,3	0,2	38,1	0,1
	11	0,1	0,3	0,1	79,7	0,2	0,2	0,2	19,2	n.d.
	10	0,3	0,5	0,5	51,1	n.d.	0,4	0,2	46,8	n.d.
Matrice carbonatée	4	n.d.	0,6	0,6	0,5	0,6	0,1	0,2	97,2	0,1
	5	n.d.	0,8	0,2	1,4	0,5	0,3	0,2	96,5	n.d.

Planche VI.31: Analyse locale obtenue sur des plages de silice diffuse au sein d'une matrice carbonatée non fissurée du béton « tT » traité à 38° C (n.d. pour non détecté)

A noter la forte porosité de la matrice carbonatée dans les zones où apparaît la silice diffuse (B et C).

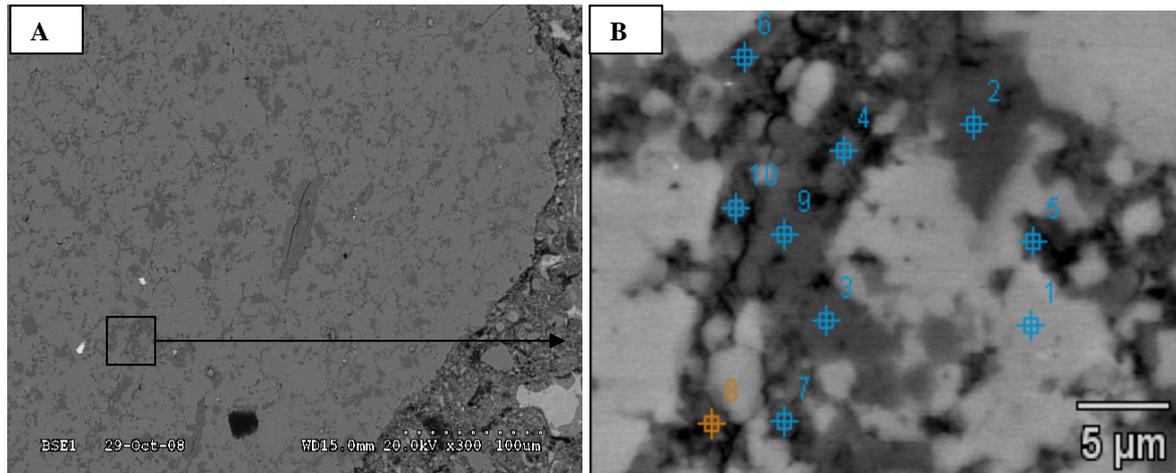
Répartition des alcalins dans la silice diffuse de la formulation « tN »

D'après le tableau VI.8, à la suite des traitements à 60 et à 38° C, les plages de silice diffuse située dans des zones non fissurées (planches VI.32 et 34) présentent un taux de sodium d'environ 0,4%, supérieur à celui des plages du granulat brut (0,2%). A proximité des fissures, une teneur en sodium légèrement plus importante correspondant en moyenne à 0,6% (planches VI.33 et 35) est observée. Il en est de même pour les taux de potassium qui sont un peu plus de 0,4% dans les zones non fissurées et atteignent 0,7% à proximité des fissures. Ainsi, la silice diffuse d'un fragment altéré de calcaire siliceux du sable « t » dans le béton « tN » à 60° C comme à 38° C est caractérisée par des teneurs en alcalins relativement plus élevées que ceux des fragments exempts de toute altération. De plus, les alcalins sont plus concentrés dans les plages de silice diffuse localisées en périphérie des fissures surtout dans le cas du potassium.

D'après la planche VI.33 (image D, zone b), certaines zones de silice diffuse montrent une altération et un enrichissement en alcalins plus important que dans le cas des précédentes zones avec des teneurs de 1,4% de Na₂O et de 2,2% de K₂O. Les plages considérées présentent un aspect moins compact.

		Na ₂ O	K ₂ O	CaO	SiO ₂	
tN	Granulat brut		0,2	n.d.	4,4	94,5
	60° C	Zones non fissurées	0,4	0,5	10,4	86,6
		Près des zones fissurées	0,6	0,8	9,2	88,4
	38° C	Zones non fissurées	0,4	0,4	11,2	86,8
		Près des zones fissurées	0,7	0,7	7,8	89,7

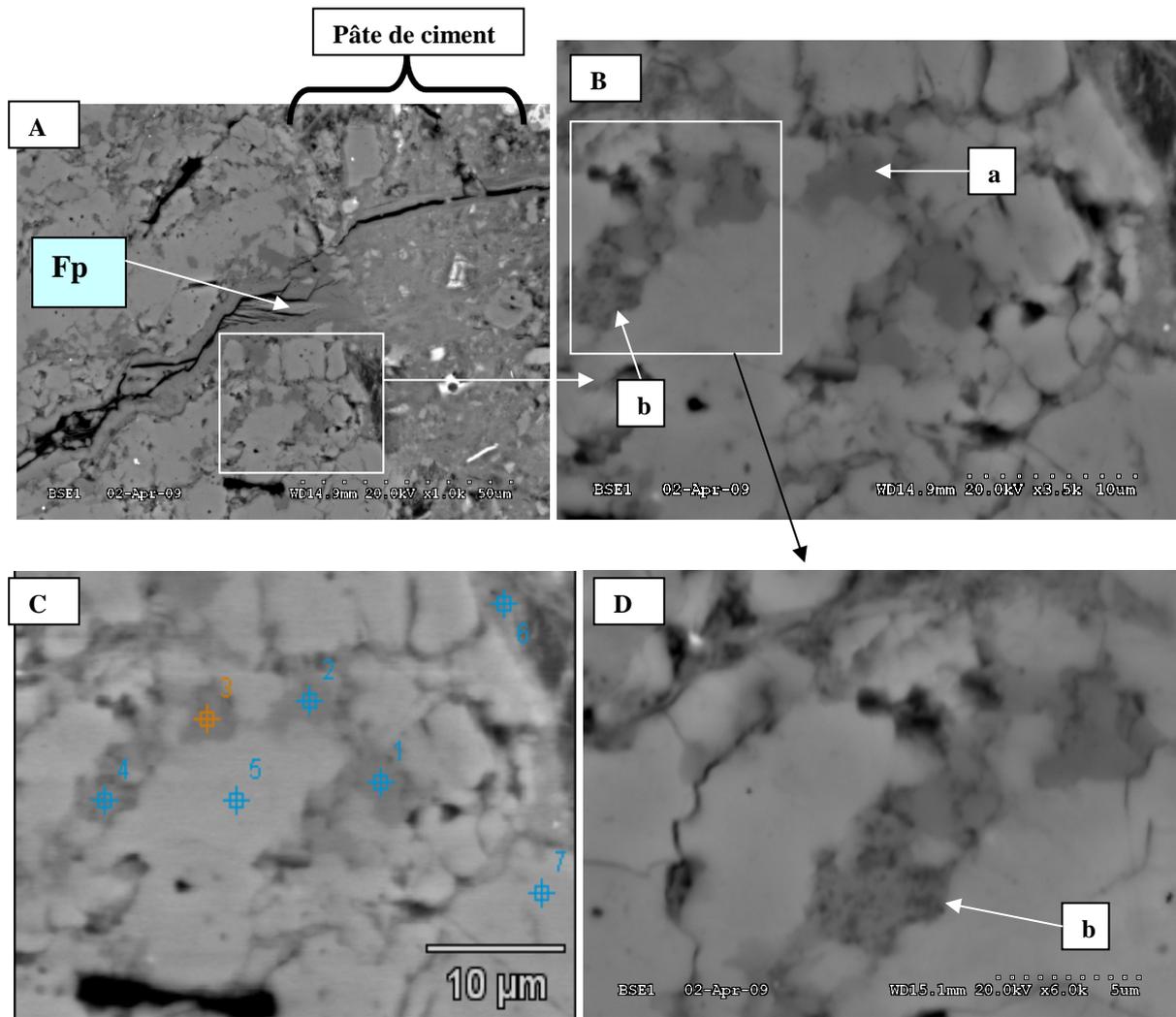
Tableau VI.8 : Moyenne des pourcentages massiques exprimés en oxyde des éléments chimiques impliqués dans la R.A.S. (n.d. non détecté) - cas de la silice diffuse dans le béton tN



Zones		Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	P ₂ O ₅	SO ₃	K ₂ O	CaO	Fe ₂ O ₃
Matrice carbonatée	1	n.d.	0,7	0,4	3,8	1,6	0,3	0,3	92,7	0,2
Silice diffuse peu altérée	2	0,4	0,3	0,3	87,4	n.d.	0,1	0,3	11,1	0,1
	3	0,4	0,2	0,1	93,6	0,1	0,3	0,2	4,9	n.d.
	9	0,4	0,2	0,1	97,5	0,08	0,2	0,1	1,2	n.d.
Silice diffuse altérée	4	0,4	0,3	0,5	88,7	n.d.	n.d.	0,3	9,5	0,1
	10	0,5	0,3	0,4	83,6	n.d.	0,2	0,3	14,5	0,1
	6	0,4	0,3	0,6	82,7	0,4	1,0	0,4	14,1	0,4
Silice diffuse associée aux argiles	7	0,6	0,4	2,0	75,7	0,9	0,3	1,3	18,6	0,2
	8	0,5	0,4	2,1	72,3	0,4	0,3	1,8	21,7	0,3
	5	0,7	0,5	0,9	59,7	0,1	0,2	0,8	36,9	0,2

Planche VI.32 : Analyse locale obtenue sur des plages de silice diffuse au sein d'une matrice carbonatée non fissurée du béton « tN » traité à 60° C (n.d. pour non détecté)

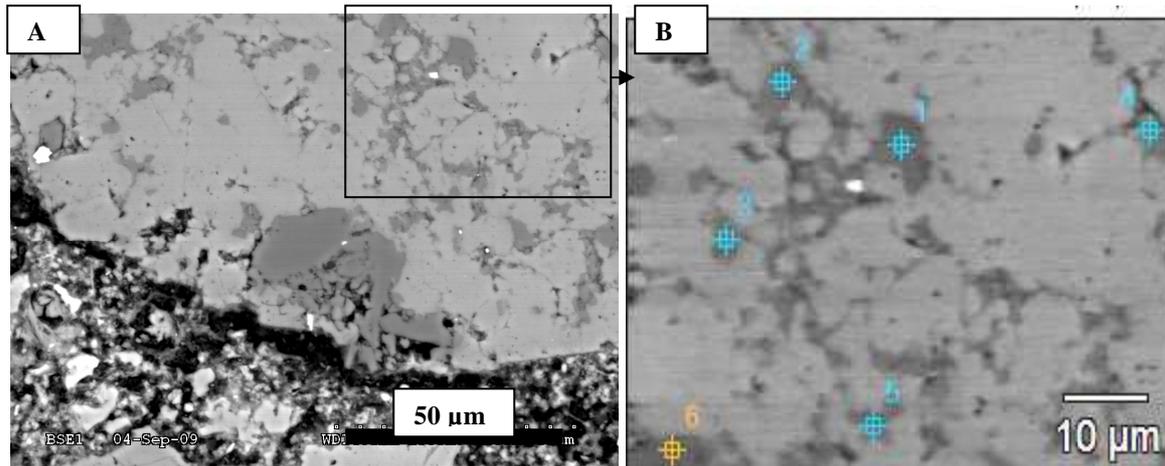
A) Calcaire siliceux du sable « t » observé au MEB en mode électrons rétrodiffusés : les zones grises plus foncées correspondent aux plages de silice. B) Différentes plages de silice diffuse dans la matrice carbonatée analysées au détecteur EDS.



Zones		Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	P ₂ O ₅	SO ₃	K ₂ O	CaO	Fe ₂ O ₃
Silice diffuse peu dégradée (a)	1	0,4	0,2	n.d.	90,4	n.d.	0,2	0,2	8,4	0,1
	2	0,3	0,2	0,4	90,9	n.d.	n.d.	1,1	6,8	0,1
Silice diffuse dégradée (b)	3	0,6	0,2	0,1	88,6	0,1	0,2	1,0	8,9	0,1
	4	1,4	0,4	1,5	71,0	n.d.	0,2	2,2	23,1	n.d.
Matrice carbonatée	5	0,2	1,0	0,4	0,5	0,4	0,7	1,2	95,2	0,2
	7	n.d.	1,1	0,4	1,0	2,0	0,3	1,9	93,0	0,2
Interface pâte/granulat	6	1,4	0,2	1,8	32,6	n.d.	1,2	3,3	58,8	0,6

Planche VI.33 : Analyse locale obtenue sur des plages de silice diffuse au sein d'une matrice carbonatée fissurée du béton « tN » traités à 60° C (n.d. pour non détecté)

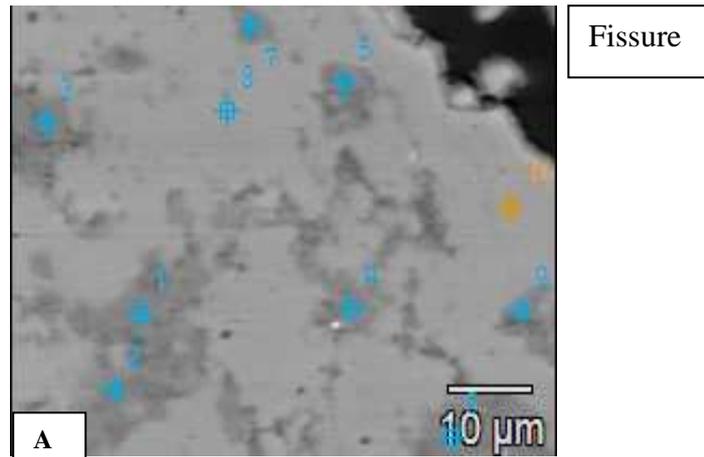
A) Calcaire siliceux du sable « t » observé au MEB en mode électrons rétrodiffusés : Propagation de la fissure du granulat vers la pâte de ciment avec remplissage de produits (Fp). B) Différentes plages de silice diffuse observées au MEB en mode électrons rétrodiffusés dans la matrice carbonatée.



Zones		Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	P ₂ O ₅	SO ₃	K ₂ O	CaO	Fe ₂ O ₃
Silice diffuse peu dégradée	3	0,2	0,2	0,2	83,4	n.d.	0,1	0,4	15,4	n.d.
	6	n.d.	0,1	n.d.	95,0	0,1	n.d.	0,2	4,4	0,1
Silice diffuse dégradée	1	0,5	0,1	0,3	97,1	0,4	0,2	0,1	1,2	n.d.
	2	0,5	0,4	0,8	83,2	0,3	0,1	0,7	13,8	n.d.
	4	0,6	0,3	0,4	83,4	0,2	0,2	0,4	14,3	n.d.
	5	0,6	0,5	1,3	78,2	0,3	0,1	0,9	17,8	0,2

Planche VI.34 : Analyse locale obtenue sur des plages de silice diffuse au sein d'une matrice carbonatée non fissurée du béton « tN » traité à 38° C (n.d. pour non détecté)

A) Calcaire siliceux du sable « t » observé au MEB en mode électrons rétrodiffusés. B) Différentes plages de silice diffuse dans la matrice carbonatée analysées au détecteur EDS.



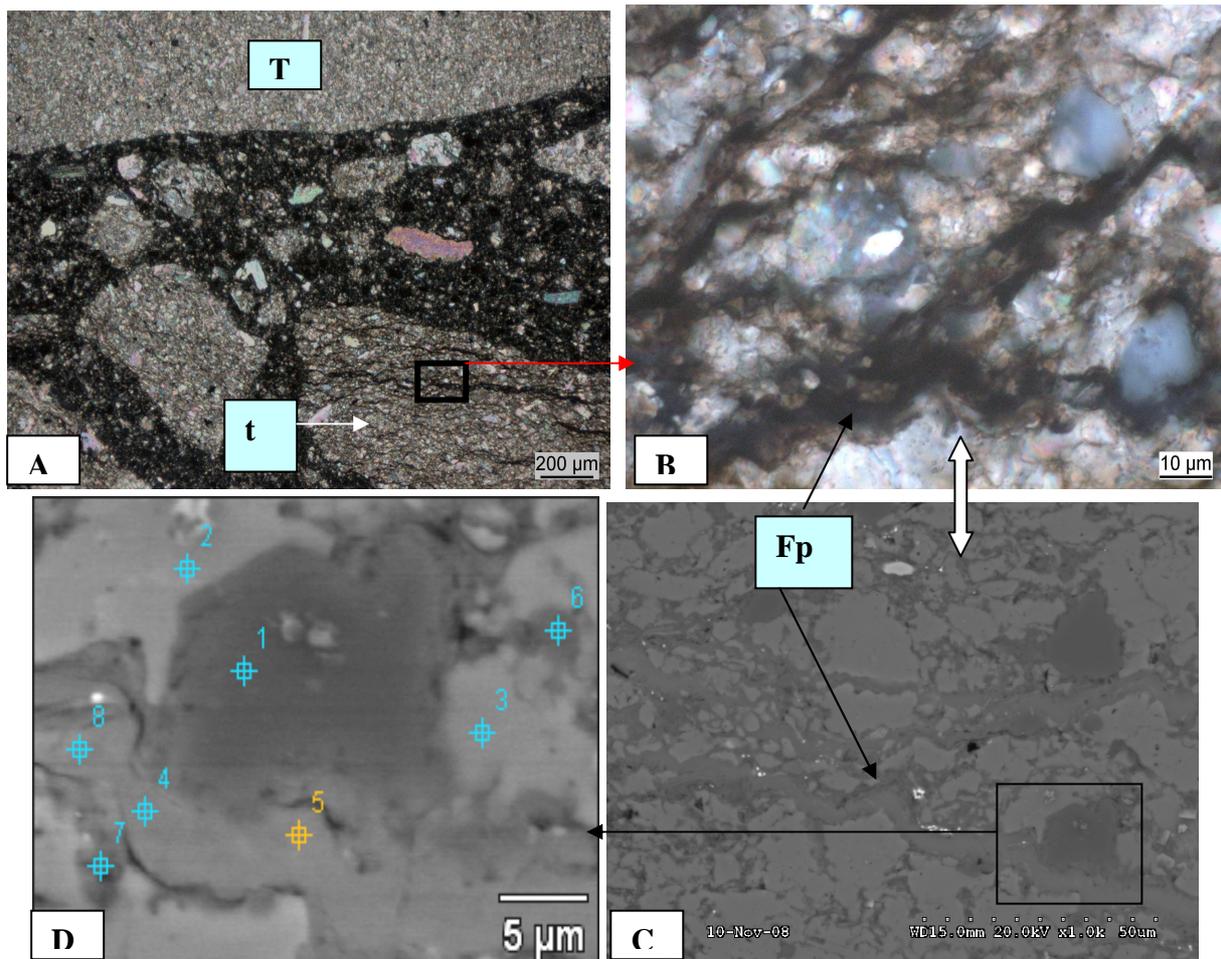
Zones		Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	P ₂ O ₅	SO ₃	K ₂ O	CaO	Fe ₂ O ₃
Silice diffuse saine	3	0,2	0,1	n.d.	96,0	0,3	0,1	0,1	3,1	n.d.
	4	0,2	0,1	n.d.	91,1	0,3	0,2	0,1	7,9	n.d.
	6	0,2	0,1	n.d.	97,9	0,4	0,1	0,3	0,8	n.d.
Silice diffuse dégradée	1	0,5	0,2	n.d.	95,1	0,5	0,1	0,2	3,4	0,1
	2	0,9	0,3	0,4	91,5	0,1	0,1	1,1	5,6	n.d.
	5	0,8	0,2	0,5	84,9	0,3	0,2	1,1	11,8	0,1
	7	0,7	0,3	0,3	75,9	0,1	0,1	0,5	21,9	n.d.
Matrice carbonatée	9	0,9	0,5	0,9	86,7	n.d.	0,1	1,3	9,4	0,2
	8	0,1	0,1	0,6	0,8	0,8	0,3	0,3	95,8	0,1
	10	0,2	1,4	0,5	0,5	1,9	0,3	0,3	94,5	0,1

Planche VI.35 : Analyse locale obtenue sur des plages de silice diffuse au sein d'une matrice carbonatée fissurée du béton « tN » traités à 38° C (n.d. pour non détecté)

A) Différentes plages de silice diffuse dans la matrice carbonatée analysées au MEB grâce au détecteur EDS.

Répartition des alcalins dans la silice diffuse de la formulation « tT »

A 60° C le sable « t » et les gravillons « T » sont moyennement altérés notamment en termes de fissuration granulaire (tableau VI.2). Les planches VI.36 à 37 illustrent cette observation et permettent de décrire l'altération accompagnée d'un enrichissement en alcalins des plages de silice diffuse. Celles qui sont associées aux grains fissurés du sable « t » apparaissent relativement plus riche en sodium et potassium avec des teneurs respectivement de près de 0,5% et 0,7% (planche VI.36). En revanche, les plages de silice diffuse des gravillons peu altérés présentent des teneurs en sodium (0,3%) proches des valeurs brutes comme le montre la planche VI.37. Dans certains cas, le pourcentage de potassium atteint 1% de façon localisée (point 5, planche VI.36).



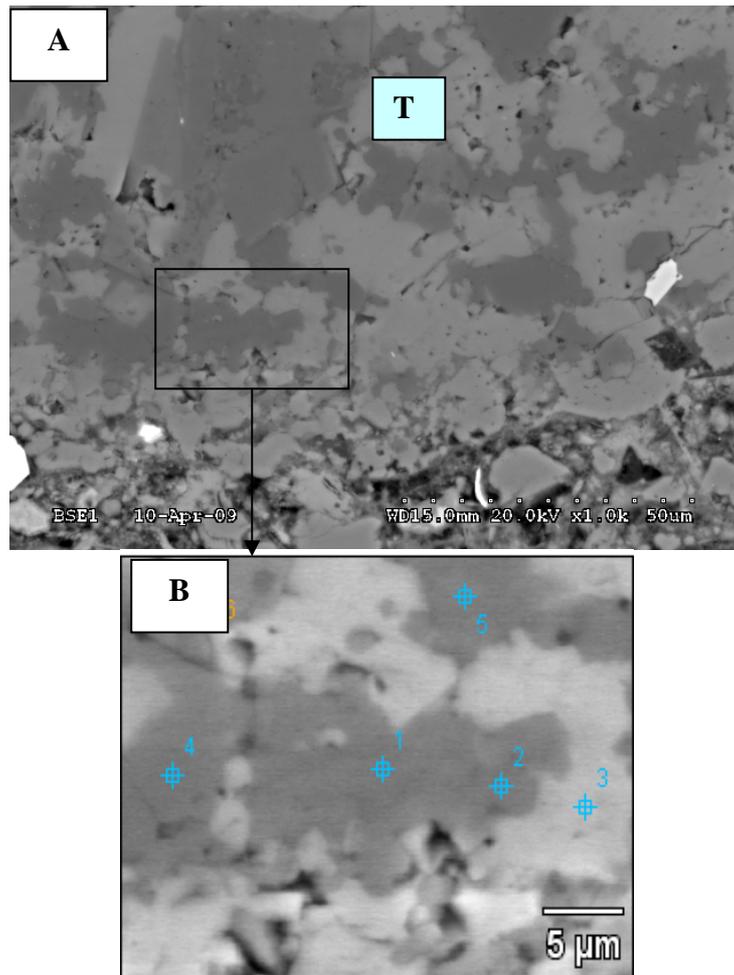
Zones		Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	P ₂ O ₅	SO ₃	K ₂ O	CaO	Fe ₂ O ₃
Quartz sub automorphe	1	0,3	0,1	n.d.	96,8	2,2	0,2	n.d.	0,4	n.d.
Matrice carbonatée (1)	2	0,4	0,6	0,2	10,4	2,0	0,2	0,5	85,5	n.d.
	3	0,4	0,7	1,5	20,3	0,9	1,1	1,8	73,0	0,2
Fissure remplie de produits	4	1,6	0,3	1,2	65,6	0,4	0,7	7,2	22,8	0,1
	5	1,7	0,5	1,4	68,6	1,4	0,3	6,2	19,8	0,1
	8	1,7	0,5	3,8	59,3	0,4	0,9	7,9	25,0	0,4
Silice diffuse	6	0,5	0,5	0,5	72,4	1,8	0,3	0,7	23,1	n.d.
	7*	0,8	0,5	3,1	71,0	2,5	0,2	2,3	19,2	0,2

Planche VI.36 : Analyse locale obtenue sur des plages de silice diffuse au sein d'une matrice carbonatée fissurée du sable « t » dans le béton « tT » traités à 60° C (n.d. pour non détecté)

A) Vue d'ensemble d'un grain du sable « t » altéré et une partie d'un gravillon « T » non altéré au microscope optique en lumière polarisée analysée. B) Agrandissement au microscope optique en lumière polarisée analysée d'une zone très altérée nettement plus visible sur l'image MEB (C) en mode électrons rétrodiffusés : fissures entièrement remplies par les produits de la RAS (Fp). D) Plage de quartz sub automorphe, de silice diffuse et de produits de remplissage analysées au détecteur EDS.

(1) possible interaction entre le signal de la poire d'analyse provenant de la bordure de la zone siliceuse et celui de la matrice carbonatée.

(*) Plage de silice diffuse en contact avec le gel remplissant la fissure.



Zones		Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	P ₂ O ₅	SO ₃	K ₂ O	CaO	Fe ₂ O ₃
Silice diffuse	1	0,3	0,1	n.d.	98,4	0,1	0,2	n.d.	0,6	0,1
	2*	0,1	0,5	n.d.	83,3	0,1	0,1	n.d.	15,7	0,1
	4	0,3	0,1	n.d.	98,8	0,2	0,1	n.d.	0,5	n.d.
	5	0,3	0,1	2,3	94,7	0,1	0,1	1,0	1,3	n.d.
Matrice carbonatée	3	0,1	0,6	0,1	0,9	0,2	0,6	0,1	97,0	0,1

Planche VI.37 : Analyse locale obtenue sur des plages de silice diffuse au sein d'une matrice carbonatée non fissurée du gravillon « T » dans le béton « tT » traités à 60° C (n.d. pour non détecté)

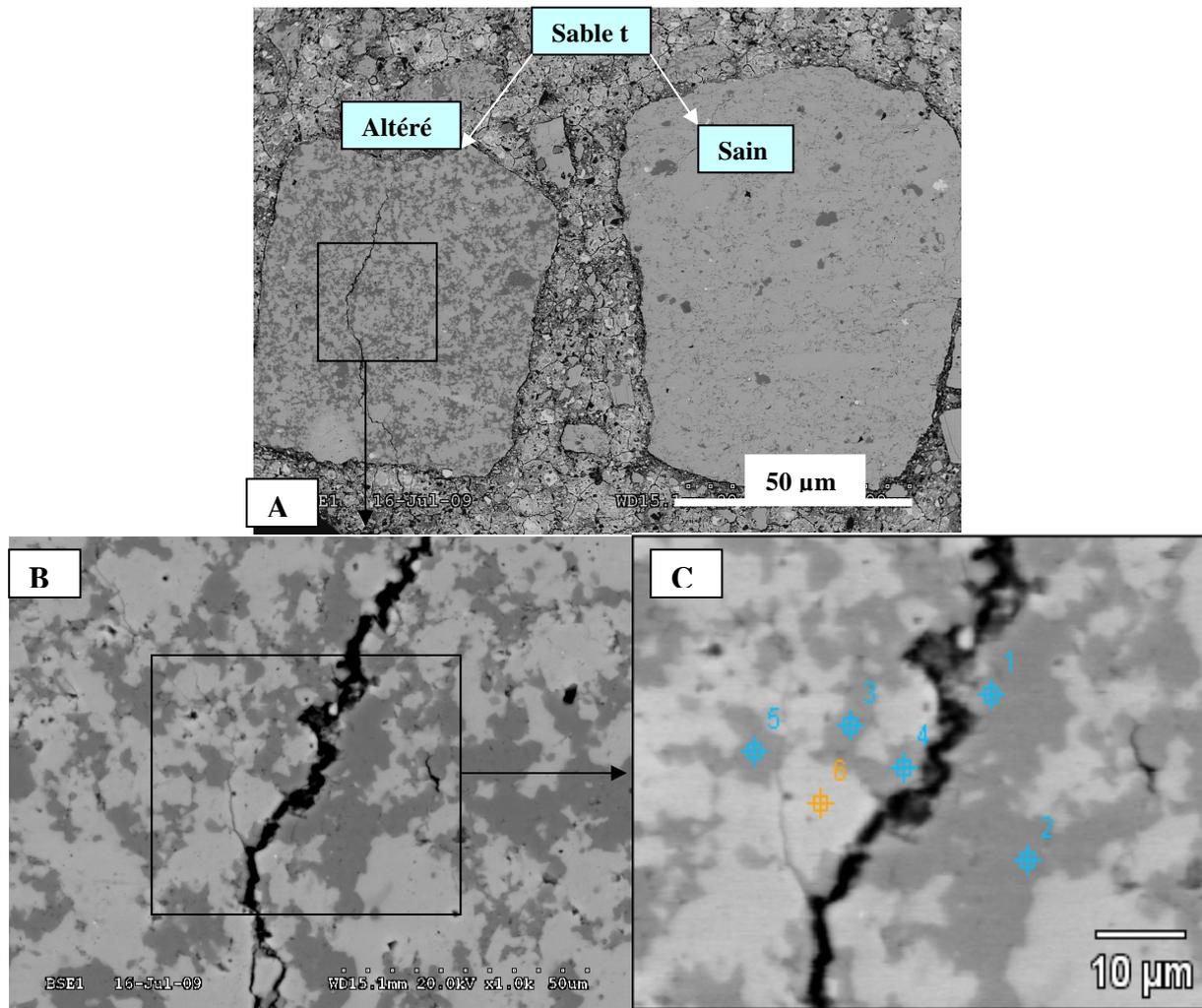
A) Vue d'ensemble d'un réseau de silice diffuse dans un gravillon « T » non altéré au MEB en mode électrons rétrodiffusés. B) Agrandissement d'une plage de silice diffuse et analyse au détecteur EDS : les plages de silice diffuse ne présentent pas d'enrichissement en alcalins.

(*) Analyse couplée d'une zone de silice et de la matrice carbonatée.

Les observations obtenues à partir des échantillons issues du béton « tT » suivi à 38° C ont précédemment montré que les deux fractions sable « t » et gravillons « T » sont plus

altérés qu'à 60° C (tableau VI.2) comme l'illustre les planches VI.38 et 40. L'analyse de plages de silice diffuse d'un grain de sable « t » présentant une fissure non remplie par des produits de la RAS révèle que la teneur en sodium peut atteindre 0,4% (planche VI.38) alors que dans la silice diffuse brute elle se situe autour de 0,2%. Le pourcentage de potassium observé (moins de 0,1% pour la majorité des points d'analyses) est comparable à celui de la silice diffuse saine.

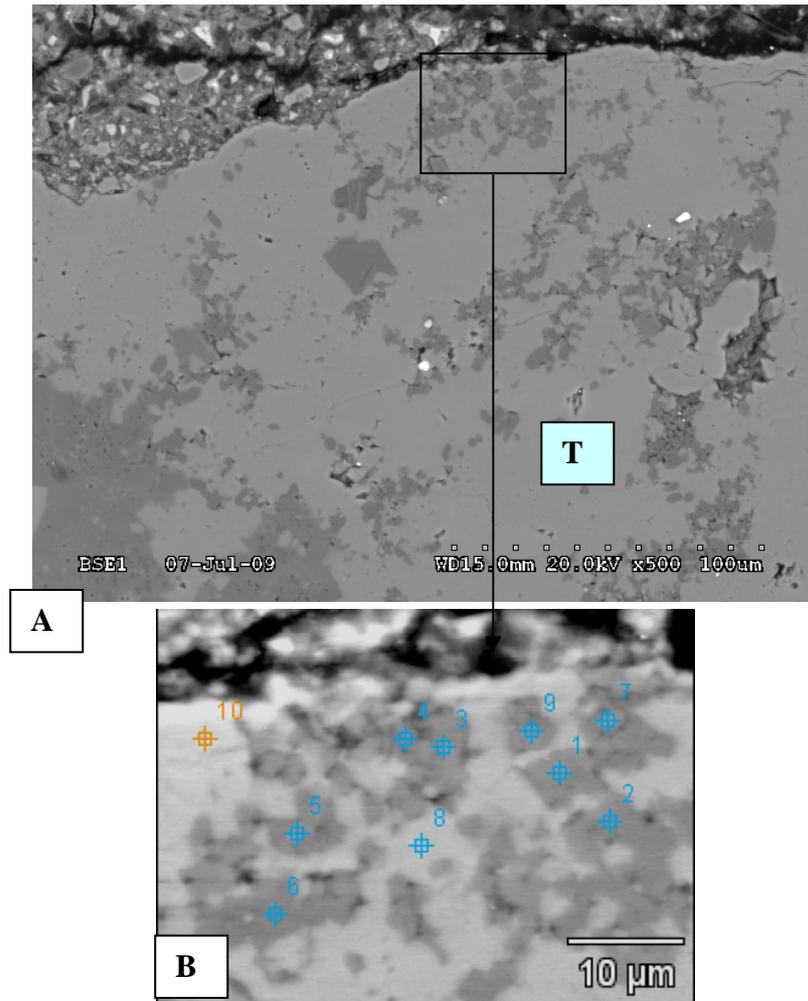
Dans les gravillons non fissurés du béton « tT » suivi à 38° C (planche VI.39), les plages de silice diffuse sont caractérisées par des teneurs en sodium pouvant atteindre 0,5% accompagné d'une proportion très variable en potassium (0,1 à 1,4%). Dans le cas des gravillons fissurés (planche VI.40), la teneur en sodium est d'environ 0,6% et celle du potassium varie entre 0,1 et 0,9%.



Zones	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	P ₂ O ₅	SO ₃	K ₂ O	CaO	Fe ₂ O ₃	
Silice diffuse brute	0,2	0,1	n.d.	94,5	0,5	0,1	n.d.	4,4	n.d.	
Silice diffuse peu altérée	1	0,4	0,1	n.d.	98,7	0,2	0,2	n.d.	0,4	n.d.
	2	0,4	0,2	n.d.	97,4	0,3	0,1	n.d.	1,5	n.d.
	3	0,4	0,2	n.d.	91,8	0,3	0,1	0,1	7,1	n.d.
	4	0,5	0,2	0,1	92,0	0,1	0,1	0,5	6,2	0,1
	5	0,2	0,1	n.d.	96,4	0,4	0,2	n.d.	2,5	0,1
Matrice carbonatée	6	n.d.	0,9	0,5	0,7	1,7	0,8	0,2	95,1	n.d.

Planche VI.38 : Analyse locale obtenue sur des plages de silice diffuse au sein d'une matrice carbonatée fissurée du sable « t » dans le béton « tT » traités à 38° C (n.d. pour non détecté)

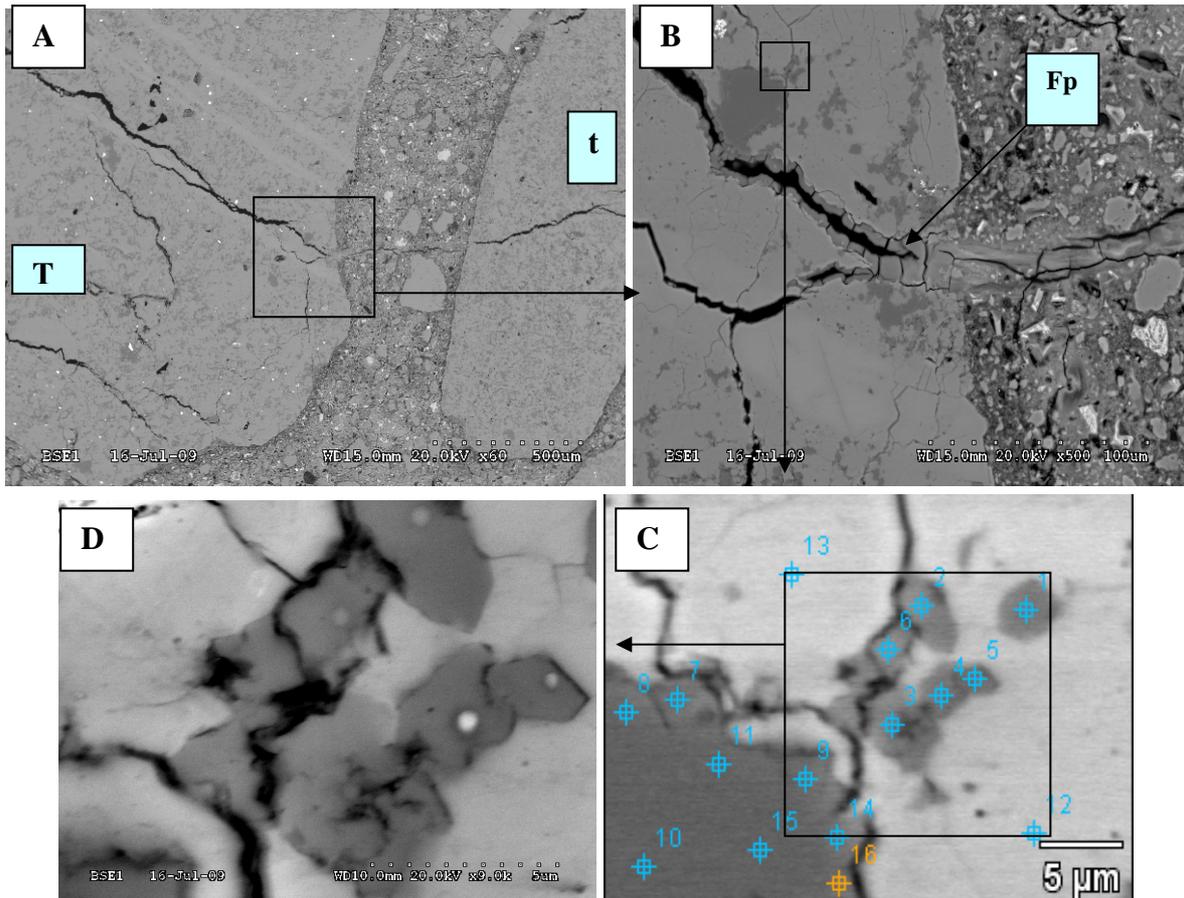
A) Deux grains du sable « t » observés au MEB en mode électrons rétrodiffusés. B) Agrandissement de la zone fissurée marquée par l'absence de remplissage par les produits de la RAS. C) Plages de silice diffuse analysées au détecteur EDS.



Zones	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	P ₂ O ₅	SO ₃	K ₂ O	CaO	Fe ₂ O ₃	
Silice diffuse brute	0,2	0,1	n.d.	94,5	0,5	0,1	n.d.	4,4	n.d.	
Silice diffuse	1	0,2	0,6	5,4	81,6	0,1	0,2	1,4	9,9	0,4
	2	0,2	0,1	n.d.	93,2	0,1	0,2	n.d.	6,0	0,1
	3	0,1	0,3	1,7	90,6	n.d.	0,2	0,8	5,8	0,3
	4	0,5	0,3	0,5	92,7	0,2	0,3	0,1	5,2	0,1
	5	0,1	0,2	0,3	88,9	0,4	0,2	n.d.	9,7	0,1
	6	0,4	0,2	n.d.	85,2	n.d.	0,2	n.d.	13,8	n.d.
	7	0,2	0,2	0,4	93,3	0,2	0,3	0,1	5,1	0,2
Matrice carbonatée	8	n.d.	0,6	n.d.	32,9	0,3	0,3	0,1	65,7	n.d.
	10	n.d.	0,7	0,5	3,5	0,6	0,4	0,1	94,0	0,1

Planche VI.39: Analyse locale obtenue sur des plages de silice diffuse au sein d'une matrice carbonatée non fissurée du gravillon « T » dans le béton « tT » traités à 38° C (n.d. pour non détecté)

A) Réseau de silice diffuse d'un gravillon « T » non fissuré observé au MEB en mode électrons rétrodiffusés. B) Plages de silice diffuse analysées au détecteur EDS.



Zones	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	P ₂ O ₅	SO ₃	K ₂ O	CaO	Fe ₂ O ₃	
Silice diffuse brute	0,2	0,1	n.d.	94,5	0,5	0,1	n.d.	4,4	n.d.	
Plage de silice diffuse	1	0,4	0,3	0,4	74,8	n.d.	0,1	0,1	23,7	0,1
	2	0,4	0,2	n.d.	88,2	n.d.	0,2	0,1	10,7	0,1
	3	0,7	0,3	0,8	88,4	0,2	0,2	0,9	8,2	0,2
	4	0,6	0,4	0,5	85,8	0,1	0,2	0,3	11,8	0,1
	5	0,4	0,3	n.d.	73,4	n.d.	0,1	0,1	25,4	0,2
	6	0,6	0,3	0,4	87,2	0,1	0,1	0,6	10,5	n.d.
Quartz xénomorphe	7	0,6	0,2	0,4	94,0	0,3	0,2	0,5	3,8	n.d.
	8	0,3	0,2	n.d.	98,2	0,3	0,1	n.d.	0,8	n.d.
	9	0,5	0,2	n.d.	91,4	n.d.	0,2	0,2	7,4	n.d.
	10	0,4	0,1	n.d.	98,7	0,2	0,2	n.d.	0,2	n.d.
	11	0,2	n.d.	n.d.	98,8	0,3	0,2	n.d.	0,3	n.d.
	14	0,6	0,2	n.d.	79,0	n.d.	0,2	0,5	19,3	0,1
	15	0,2	0,1	n.d.	98,7	0,4	0,2	n.d.	0,4	n.d.
16	0,5	0,2	n.d.	85,0	0,2	0,1	0,4	13,4	n.d.	
Matrice carbonatée	12	n.d.	0,8	0,5	0,4	1,8	0,2	0,2	95,9	n.d.
	13	n.d.	1,1	0,5	0,3	1,9	0,2	0,5	95,4	n.d.

Planche VI.40 : Analyse locale obtenue sur des plages de silice diffuse au sein d'un gravillon T fissuré du béton « tT » traités à 38° C (n.d. pour non détecté)

A) Vue d'une partie d'un gravillon « T » et d'un grain du sable « t » fissurés avec remplissage par des produits de la RAS. B) Agrandissement de la zone altérée du gravillon : le remplissage de la fissure n'est totale qu'en bordure, la zone de fissuration interne étant partiellement remplie. C) Plages de silice diffuse associée à de la microfissuration et analysée à partir de l'image D.

VI.2.2.3. Produits de réaction remplissant les fissures

Le tableau VI.9 indique la composition chimique moyenne des produits de remplissage des fissures du squelette granulaire réactif. D'après ces résultats les produits analysés sont typiques de la réaction alcali-silice. En effet, ils sont constitués en majorité de silice, de calcium et d'alcalins. La teneur en potassium est plus importante que celle du sodium dans toutes les formulations à 60 ° C comme à 38° C. Le rapport alcalin sur silice obtenu varie entre 0,1 et 0,2. D'après la littérature la composition de gels d'alcali-réaction est fonction des granulats ou de l'âge des éprouvettes. Certains auteurs ont montré que le rapport alcalins sur silice varie entre 0,1 et 0,4 [Thaulow et al., 1996], entre 0,05 et 0,2 [Diamond, 2000].

Zones	Na ₂ O	K ₂ O	SiO ₂	CaO
tN-60° C	1,5	6,1	55,1	31,5
tN-38° C	5,7	8,2	59,3	25,7
tT-60° C	1,4	6,5	57,0	31,5
tT-38° C	2,3	4,8	63,6	26,1

Tableau VI.9 : Moyenne des pourcentages massiques exprimés en oxyde des éléments chimiques impliqués dans la R.A.S. (n.d. non détecté) - cas des produits de réaction remplissant les fissures

VI.2.3. Synthèse sur les analyses microscopiques des bétons à base de calcaire siliceux du Tournaisis

En comparant l'altération à l'échelle microscopique des formulations « tN » et « tT » il apparait que celle-ci est plus accentuée après le traitement à 38° C, suite auquel sont observées de plus fortes expansions. Ainsi, plus le volume granulaire s'altère, plus il y a de l'expansion. De plus, la fissuration dans la pâte de ciment est plus marquée pour les bétons suivis à 38° C qu'à 60° C.

Les analyses microscopiques ont permis également de distinguer les formes de silice les plus atteintes par la RAS de celles qui le sont moins. La figure VI.4 illustre cette description. En effet, trois formes de silice ont été reconnues comme étant peu affectées par l'altération. Il s'agit des quartz sub automorphes, des quartz xénomorphes et de la calcédonite. L'absence d'observation de plages altérées de calcédonite pourtant très réactive pourrait être due à la rareté de cette dernière dans le calcaire siliceux du Tournaisis (§III.5.4).

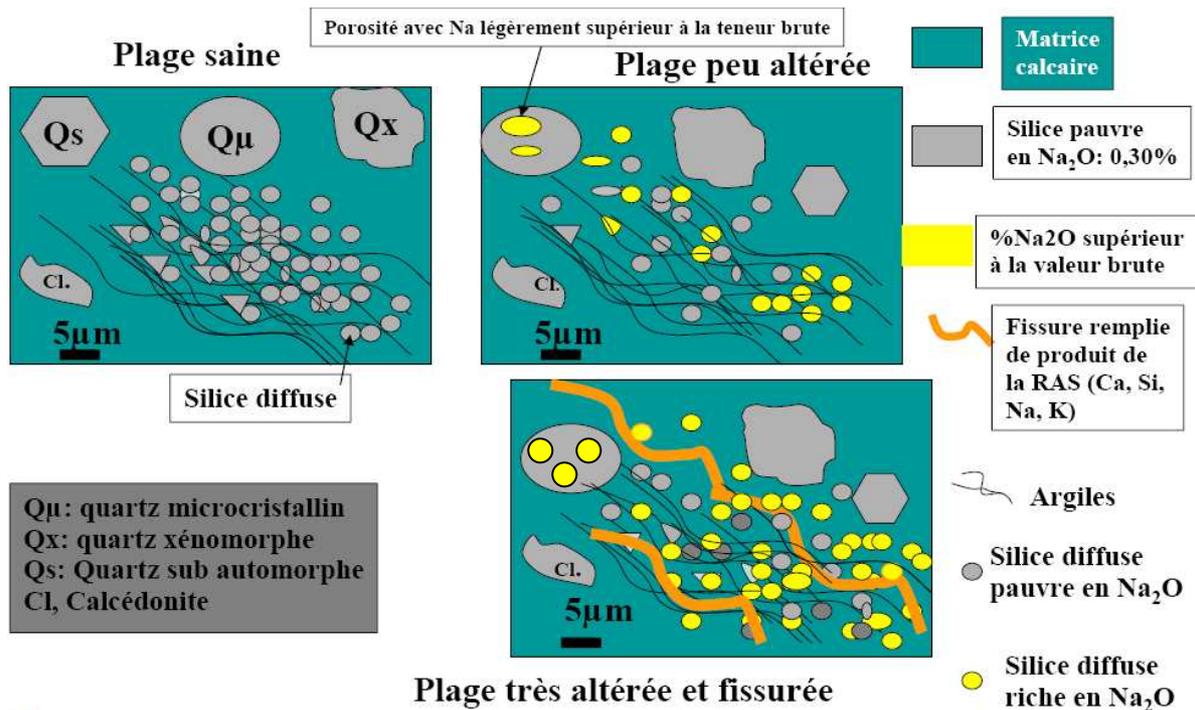


Figure VI.4: Fixation des alcalins dans différentes formes de silice du calcaire siliceux dans les bétons « tN » et « tT » à 60 et 38° C

Des plages de quartz microcristallins isolés ou partiellement en contact avec la pâte de ciment se caractérisent par une altération marquée par de l'amorphisation. Ces observations se font essentiellement dans le cas du suivi à 38° C pour les deux formulations « tN » et « tT ». Les zones les plus dégradées présentent un enrichissement en sodium (0,5% en moyenne) et en potassium (autour de 1%) comparées au 0,3% de sodium et à l'absence de potassium des plages du granulat brut ou non altérées.

La silice diffuse se caractérise par une surface spécifique très importante vue la taille des grains (moins de 10 μm). Elle se localise également dans des zones de la matrice carbonatée qui peut présenter une porosité initiale. Ceci pourrait faciliter l'accessibilité des alcalins à cette forme de silice comme nous l'avons observé. En effet, que ce soit en périphérie des fissures remplis de produits de la RAS riche en calcium, silice et alcalins (surtout en potassium) ou sur des plages éloignées de celles-ci, il apparaît que la silice diffuse présente des teneurs en sodium et potassium relativement plus importantes (pouvant atteindre respectivement 0,6% et 0,8%) que dans le granulat brut (0,2% de Na_2O et absence de potassium). Il apparaît donc que l'accès des alcalins aux plages de silice n'est pas forcément dépendante de la fissuration bien que celle-ci semble accentuer leur progression vers ces sites actifs. Ces observations montrent que la silice diffuse, bien repartis dans l'ensemble du

volume granulaire, semble jouer un plus grand rôle dans la fixation des alcalins et l'expansion observée, comparée aux autres formes de silice.

Les taux de sodium et de potassium mesurés dans des plages peu dégradées (plages non fissurées) sont rarement au-dessus de 0,5% alors que celles qui sont dégradées sont plus riches en sodium et potassium. Dans ce squelette granulaire l'altération des grains de silice semble se corrélérer avec un niveau d'alcalins seuil au-delà du quelle ceux-ci sont nocifs.

VI.3. Conclusion

L'ensemble des observations microscopiques obtenues a permis de mettre en évidence l'existence d'un seuil de neutralisation des alcalins en deçà duquel l'expansion est moindre.

Pour le silex, les analyses ont montré que les quartz microcristallins et la calcédonite majoritaires au sein des fragments de silex sont à l'origine des fortes expansions du béton « nC » à 60° C. Le sodium semble diffuser dans le réseau siliceux jusqu'à atteindre un seuil probablement situé pour les bétons étudiés entre 0,5 et 0,6% (à l'échelle du grain de silice réactif) sans entraîner un endommagement perceptible. Au-delà de cette valeur, l'endommagement de la silice réactive semble s'amorcer et favoriser une forte diffusion du potassium dans les gravillons « C » entraînant le gonflement du béton « nC » à 60° C.

La majorité des grains du squelette granulaire tout silex du béton « cC » ne présente pas une diffusion des alcalins qui dépasse ce seuil. En effet, les alcalins pourraient être dilués dans un plus grand volume fortement réactif. Ce qui a pour conséquence une absence d'expansion pour cette éprouvette.

S'agissant du calcaire siliceux du Tournaisis, un fin réseau de silice diffuse de forte surface spécifique et localisée dans la matrice carbonatée va conditionner la réactivité de ce matériau vis-à-vis des alcalins de la solution interstitielle à 60° C comme à 38° C. L'altération des plages de quartz microcristallins apparaît essentiellement à 38° C.

Les seuils en alcalins, compris entre 0,4 et 0,5% de sodium, sont du même ordre de grandeur dans ces deux formes de silice. En effet, les zones très altérées ont des taux de sodium à partir de 0,6% avec des teneurs en potassium pouvant atteindre 1%.

Il apparaît qu'à 60° C les fractions sable « t » et gravillons « T » des bétons « tN » et « tT » sont moyennement altérées alors qu'à 38° C l'altération est plus marquée, associant un léger enrichissement en alcalins dans le réseau siliceux dégradé.

Cette description de l'altération microscopique et le suivi des alcalins dans le squelette granulaire réactif, couplée aux résultats des analyses physico-chimiques et mécaniques,

devront nous permettre de synthétiser les mécanismes à l'origine des différents comportements expansifs des bétons permettant en particulier l'observation ou non d'un effet pessimum pour les calcaires siliceux.

CHAPITRE VII: MECANISMES IMPLIQUES DANS LE COMPORTEMENT EXPANSIF DES BETONS

Grâce à l'ensemble des résultats décrits précédemment nous tenterons de montrer dans quelles conditions il est possible d'obtenir une réduction de l'expansion basée sur un comportement pessimal pour des bétons constitués de calcaires siliceux et quels sont les processus physico-chimiques impliqués.

VII.1. Bilan des expansions et comportement pessimal

L'effet pessimum se traduit par l'existence d'une teneur en silice réactive induisant une expansion maximale. En dehors de ce point critique, l'expansion est moindre. En se plaçant dans une zone de composition granulaire pour lequel une réduction de l'expansion est observée, il semble envisageable d'obtenir des bétons moins voire non expansifs du point de vue de la réaction alcali-silice.

Si pour les granulats constitués en majorité de silex, la réactivité élevée de ceux-ci suffit à induire un comportement pessimal marqué permettant d'obtenir un béton non expansif à partir d'un volume granulaire constitué de sable et de gravillon réactif, en ce qui concerne les calcaires siliceux, la réduction de l'expansion n'est possible qu'en respectant certains critères.

VII.1.1. Influence de la réactivité de la silice

L'évolution des fractions molaire en Q_4 consommés ($DFMQ_4$) par la réaction a permis de calculer le pourcentage de silice libre réactive des granulats (figure VII.1). Les résultats obtenus sont en accord avec l'abondance et la réactivité des phases siliceuses présentes (tableau VII.1). Ainsi, une importante proportion de silice libre réactive dépend non seulement de la réactivité des formes de silice présentes mais surtout de leur abondance dans le granulat.

Nous avons, de plus, ajouté sur la figure VII.1 deux courbes de $DFMQ_4$ obtenue à partir de calcaire siliceux également du Tournaisis étudiés par Monnin [Monnin, 2005]. Ces échantillons ont été extraits d'une carrière située à proximité de celle dont les fractions « t » et « T » sont originaires. Il est à noter que la silice libre du granulat 1 (dit « riche » en silice) a une réactivité proche de celle du silex alors que la silice libre du granulat 2 (dit « pauvre » en silice) a une réactivité proche de celle du calcaire siliceux T de notre étude.

Cette différence en termes de proportion de silice libre réactive va influencer sur l'observation de l'effet pessimum au cours du processus expansif.

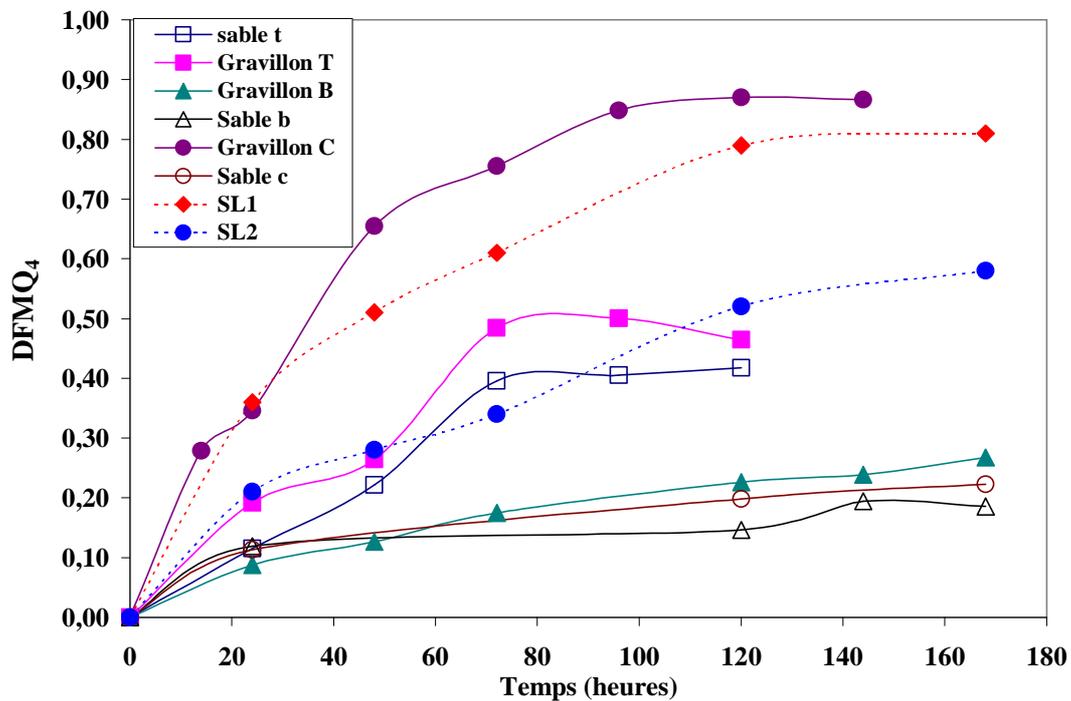


Figure VII.1: Comparaison des fractions molaires en Q_4 des granulats

« SL1 » et « SL2 » sont les deux fractions gravillons des granulats 1 et 2 calcaires siliceux également du Tournais étudiés dans la thèse de Monnin.

Formes de silice	Réactivité potentielle	Conchil		Tournaisis		Brunnen		SL1 ⁽¹⁾	SL2 ⁽¹⁾
		c	C	t	T	b	B		
Quartz sub-automorphe	Faible	Quartz détritique	x	xxx	xxx	x	x		
Quartz xénomorphe	Faible								
Quartz avec extinction ondulante	Importante	-	-	-	-	xxx	xxx		
Calcédonite	Très Importante	x	xxxxx	x	x	-	-		
Quartz microcristallin	Très Importante	xx	xxxxx	xx	xx	x	x		
Silice diffuse	Très Importante	-	-	xxx		x			
DFMQ₄ (%)		22,30	87	41,8	50	19,4	24,00	81	58
SLR (%)		21,6	85,3	4,6	4,2	2,6	3,0	6,5	3,5

Tableau VII.1 : Réactivité potentielle des « formes de silice de réactivité élevée » et leur abondance relative couplée au pourcentage de silice libre réactive (SLR)

(1) Résultats obtenus par Monnin sur les deux fractions gravillons « SL1 » et « SL2 » des granulats 1 et 2. Effet pessimum typique des granulats « riches » en silice libre réactive : cas du silex

Les bétons à base de granulats de Conchil le Temple décrivent un effet pessimum très marqué confirmant les données de la bibliographie (§ I.1.2.5). En effet, dans le béton « cN » la quantité de silice qui réagit avec le réservoir d'alcalins est faible d'où une expansion peu élevée. L'emploi de gravillons entièrement silex dans la formulation « nC » permet la réaction entre les phases siliceuses (quartz microcristallins et calcédonite) et d'importante quantité d'alcalins entraînant ainsi l'altération et le gonflement de ce béton. L'apport d'une quantité supplémentaire de silice libre réactive à partir du sable « c » dans la formulation « cC » permet de diminuer le rapport alcalins sur silice et de neutraliser une quantité suffisante d'alcalins pour enrayer la réaction afin d'obtenir une expansion en dessous du seuil admis.

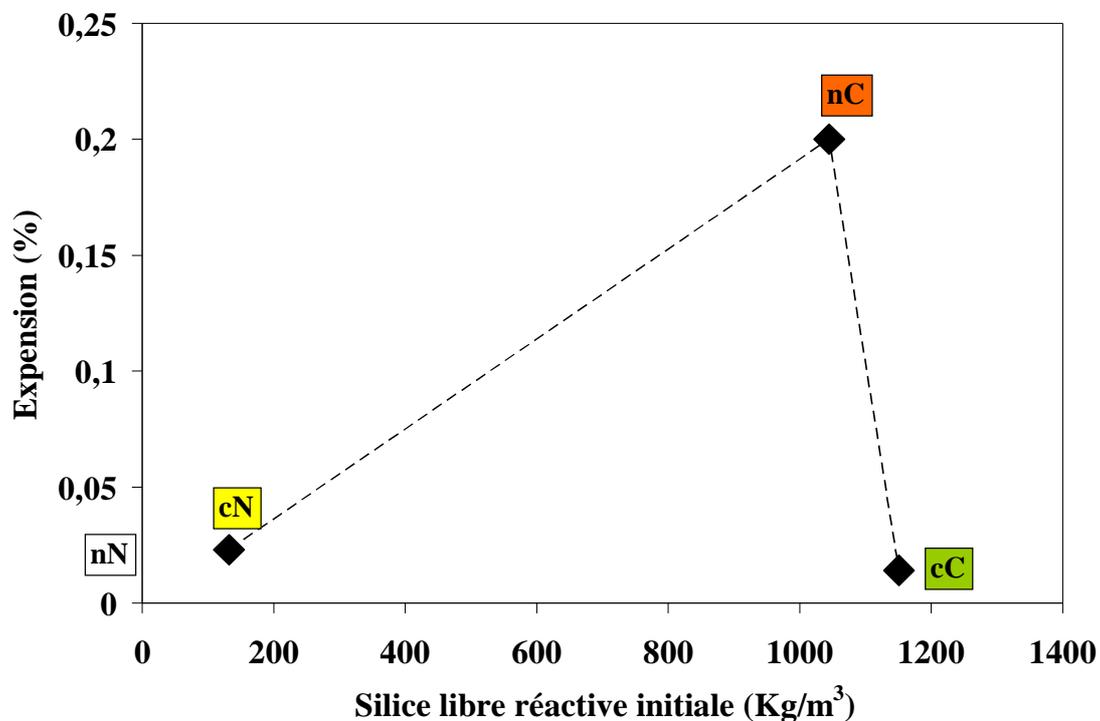


Figure VII.2: Evolution de l'expansion en fonction de la quantité de silice libre réactive dans les formulations à base de silex (Conchil le temple) traitées à 60° C

VII.1.2. Effet pessimum et calcaires siliceux dans les bétons traités à 38° C

VII.1.2.1. Evolution du comportement expansif en fonction de la teneur en silice libre réactive

Observons si l'effet pessimum s'opère lorsque la quantité de silice libre réactive augmente dans le squelette granulaire. Pour cela, nous suivons l'évolution des expansions des bétons constitués de sable calcaire siliceux et gravillons non réactifs vers une composition granulaire entièrement calcaire siliceux (figure VII.3).

Les bétons à base de calcaire siliceux de Brunnen apportant insuffisamment de silice libre réactive montrent une expansion qui correspond typiquement à un comportement « PR » (potentiellement réactif) où l'expansion croît avec l'apport de silice, les ions hydroxydes semblent donc en excès.

Les bétons confectionnés avec le calcaire siliceux du Tournaisis et le granulats 2 (résultats de Monnin) présentent tous les deux une relative stabilité en termes de gonflement. Le niveau de réactivité et l'apport de silice réactive sont similaires pour ces deux matériaux mais supérieurs par rapport au Brunnen.

Les bétons à base de calcaire siliceux granulats 1 (résultats de Monnin) montre une réduction significative de l'expansion sans toutefois passer sous le seuil réglementaire contrairement à la formulation tout silex de Conchil le temple. Le granulats 1 apporte une plus grande quantité de silice libre réactive par rapport aux autres calcaires siliceux mais surtout un niveau de réactivité élevée avec un $DFMQ_4$ proche de celui du silex. Cela semble suffisant pour neutraliser une part importante des alcalins et donc de minimiser le gonflement.

L'ensemble de ces observations tendent à montrer que l'effet pessimum n'intervient pour les calcaires siliceux qu'à partir du moment où l'apport en silice libre réactive est suffisante, comme c'est le cas du granulats 1 « riche en silice libre réactive », et présente une réactivité élevée.

VII.1.2.2. Cas des calcaire siliceux « pauvres » en silice libre réactive

D'après la figure VII.4, les calcaires siliceux étudiés (Tournaisis et Brunnen) qui sont « pauvres » en silice libre réactive par rapport au granulats 1 et au silex montrent une modification du comportement expansif en fonction de la température surtout pour les formulations « tT » et « bB ». En effet, en passant de 38° C à 60° C, une réduction de l'expansion apparaît pour les bétons constitués d'un squelette granulaire entièrement calcaire siliceux du Tournaisis ou de Brunnen. Il semble donc que la quantité de silice libre réactive ne suffit pas à elle seule pour expliquer le comportement expansif de ce type de béton.

Une compréhension plus précise du mécanisme de gonflement permettrait d'expliquer et de prévoir ce type de comportement.

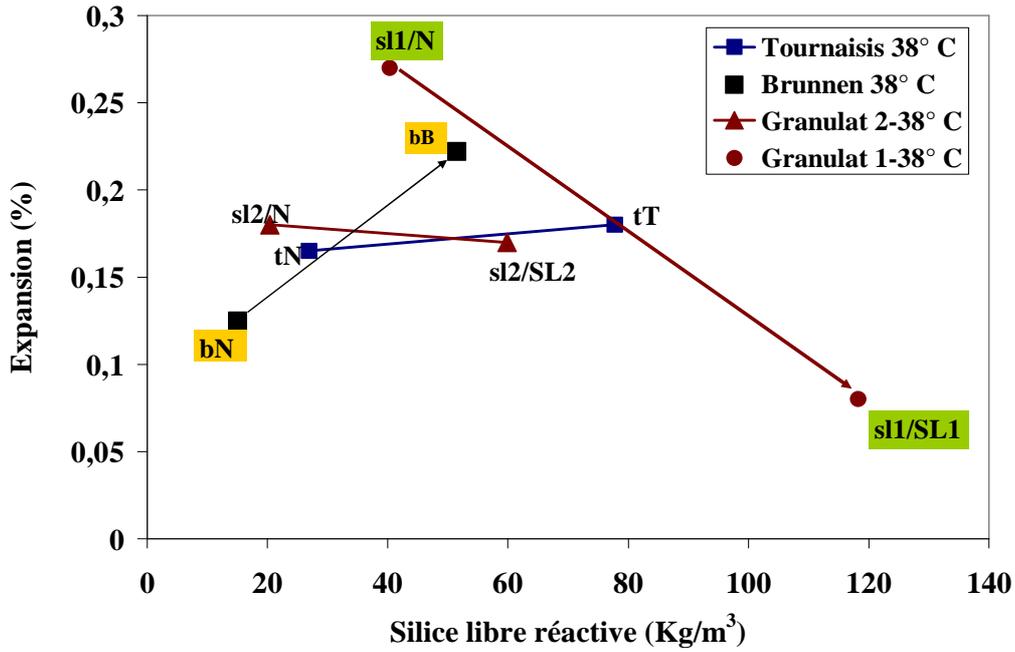


Figure VII.3: Evolution de l'expansion en fonction de la quantité de silice libre réactive dans chaque formulation à base de calcaires siliceux testée à 38° C

« SL1 » et « SL2 » sont les deux fractions gravillons des granulats 1 et 2 calcaires siliceux également du Tournaisis étudiés dans la thèse de Monnin.

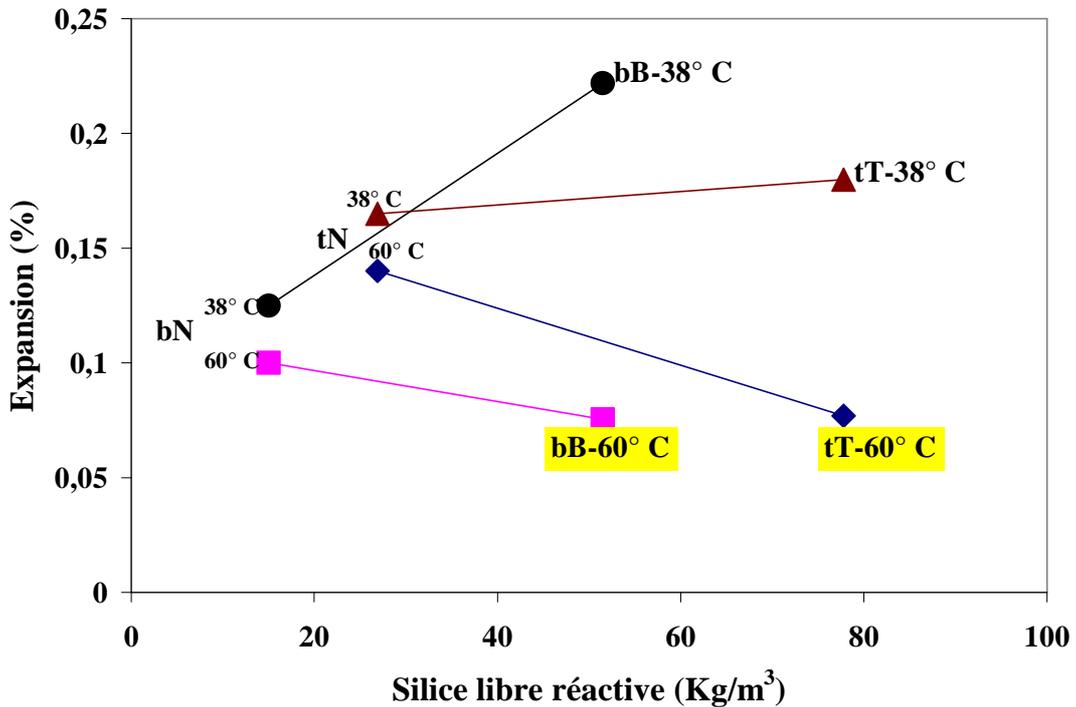


Figure VII.4: Modification de l'expansion des bétons à base de calcaires siliceux « pauvres » en silice libre réactives en fonction de la température de cure

VII.2. Mécanismes à l'origine de l'altération et de l'expansion des bétons

L'ensemble des résultats des chapitres précédents synthétisé ci-après conforte l'hypothèse d'un mécanisme de gonflement structural développé par les thèses de Riche et Monnin pour décrire l'endommagement des bétons (partie I.5 du chapitre I). Les résultats obtenus au cours de cette thèse vont en particulier affiner la compréhension du mécanisme en mettant en avant l'impact des processus de diffusion et de neutralisation des alcalins sur l'expansion.

VII.2.1. Neutralisation des alcalins par les silanols initiaux du réseau siliceux

L'étude de la répartition des éléments chimiques dans les différentes phases siliceuses des granulats a montré que les zones les plus altérées et amorphisées semblent concentrer plus de sodium et de potassium par rapport à celles qui sont intactes de toute dégradation. Ces observations permettent de mettre en évidence la diffusion et la fixation des alcalins dans le réseau siliceux au sein des bétons.

Dans le mécanisme réactionnel, la première étape qui consiste en la neutralisation des alcalins est trop souvent négligée alors qu'elle est primordiale pour comprendre le comportement expansif des bétons.

Initialement, les hydroxydes alcalins en concentration élevée dans la pâte de ciment vont diffuser dans les granulats. Les phases siliceuses réactives comportent des silanols capables de neutraliser les hydroxydes alcalins suivant les réactions VII-1 et VII-2 :



Cette étape peut se faire sans altération des phases siliceuses et donc sans conséquence expansive mais à condition de rester sous un seuil de tolérance que l'on peut qualifier de capacité de neutralisation des alcalins par les silanols initiaux. Si la concentration en alcalins dépasse la capacité de neutralisation alors la réaction de dégradation va s'engager par coupure hydroxylique des liaisons siloxanes.

Le rôle efficace du processus de neutralisation des alcalins empêchant l'altération des bétons a été observé principalement pour le granulat silex de Conchil le temple et dans une moindre mesure pour le calcaire siliceux du Tournaisis. Ce processus de neutralisation par les silanols initiaux contenus dans les granulats est comparable à celui des C-S-H de faible

rapport C/S formés dans la pâte de ciment après l'emploi d'additions minérales. En effet, ce type de produits sont capables de neutraliser des quantités accrues d'alcalins de la solution interstitielle (§ I.4.3).

Dans le cas du silex, les analyses en EDS ont montré que les grains sont constitués dans la plus part des cas de plages de silice caractérisée par des pourcentages en SiO_2 de 97% en moyenne avec une teneur en sodium d'environ 0,3% et une absence de détection du potassium. Au sein des bétons, certaines plages présentent des taux compris entre 0,4 et 0,6% pour la teneur en sodium, légèrement supérieurs aux valeurs observées dans les zones saines. Le potassium n'y est pas détecté. Ces plages sont en général exemptes d'amorphisation, d'auréole d'altération ou même de fissuration et pourraient ainsi être assimilables à des zones de neutralisation d'une partie des alcalins par des silanols initiaux.

Ces observations semblent s'accorder avec le fait que le sodium va diffuser dans le réseau siliceux jusqu'à atteindre un certain seuil compris entre 0,4 et 0,6% à l'échelle du grain de silice réactif sans entraîner un endommagement perceptible. Au-delà de cette valeur, l'endommagement de la silice libre semble s'amorcer puis s'amplifie avec l'apparition du potassium.

Le béton « cC » tout squelette granulaire siliceux ne gonfle pas à 60° C de même qu'à 20°C à l'échéance étudiée. L'observation d'une majorité de plages caractéristiques de cette neutralisation dans cette formulation indique donc que cette étape de fixation des hydroxydes alcalins ne semble pas dommageable. La diffusion des alcalins dans ce volume siliceux permettrait une dilution dans un grand nombre de grains réactifs entraînant l'observation de faibles concentrations locales en sodium et en potassium qui ne dépasse pas le seuil critique pour la découpe hydroxylique. Donc, les processus de neutralisation des alcalins par la silice réactive d'un squelette tout réactif (sable et gravillon) fixe la majorité des alcalins disponibles. Il n'y a plus assez d'alcalins disponibles pour former les produits expansifs pour ce béton à sable et gravillons silex réactifs dosés à 5,125 kg de $\text{Na}_2\text{O}_{\text{eq}}$. De plus, le squelette siliceux n'étant pas dégradé et ne présentant pas de teneur en calcium, l'échange cationique entre les alcalins et le calcium ne semble pas s'opérer. La disponibilité des alcalins s'en trouve ainsi limiter.

Dans le cas des bétons à base de calcaire siliceux du Tournaisis, les observations microscopiques portant sur les faciès d'altération ont permis d'identifier des seuils en alcalins permettant de différencier les plages de silice saine, peu altérée et plus altérée.

Les plages qui illustrent un processus de neutralisation des alcalins par les silanols initiaux pourraient correspondre aux zones de silice présentant des teneurs en sodium et potassium dépassant rarement 0,5% en moyenne légèrement supérieur aux plages de silice saine (0,3% en moyenne pour le sodium et absence de potassium). Ces zones sont typiquement peu dégradées en termes d'accroissement de la porosité, d'amorphisation et de fissuration.

Ce résultat s'appuie sur les pourcentages en alcalins obtenus dans les bétons à partir des bordures de certains quartz xénomorphes (0,4% de Na₂O), des zones peu altérées des quartz microcristallins (0,5% de Na₂O) et des plages de silice diffuse localisées au sein de grains du calcaire siliceux non fissurés dans les bétons (0,4% en moyenne pour le sodium et pour le potassium). En effet, la silice diffuse analysée dans les granulats bruts présente de très faible proportion en alcalin (0,2% de sodium et absence de potassium) et les quartz microcristallins sont caractérisés dans le granulat brut par une teneur en sodium de 0,3% en moyenne avec une absence de potassium.

VII.2.2. Formation de produits expansifs à l'origine de l'expansion

Quand la concentration en alcalins dépasse la capacité de neutralisation des silanols alors la dégradation s'engage. En effet, les analyses des solutions interstitielles ont montré que l'apparition de l'expansion est liée la consommation des hydroxydes alcalins entraînant l'altération du réseau siliceux. A cet effet, la réaction VII-3 montre la découpe des ponts siloxanes par les ions hydroxyles créant ainsi des tétraèdres Q₃ qui seront sources de fixation des alcalins (réactions VII-1 et VII-2) et pourraient expliquer l'augmentation des teneurs en alcalins observées en microscopie dans les plages de silice altérées.



La poursuite de la découpe des tétraèdres Q₃ par les ions hydroxyles conduit à la dissolution de la silice suivant les réactions VII-4 et VII-5:



L'altération du réseau siliceux est caractérisée par trois variables d'avancement de réaction spécifique à la R.A.S. :

- Une variable chimique liée au taux de Q₃ suivie via la perte de masse d'eau des silanols ;

- Deux variables physiques : les volumes absolu et poreux massiques de la silice donnant le volume apparent massique.

Pour tous les bétons qui gonflent, nous observons une variation des trois variables d'avancement. Ce sont de bons indicateurs de réaction (voir partie V.3 du chapitre V).

D'après les résultats, la relation entre les variables d'avancement de la réaction et l'expansion de l'éprouvette n'est pas directe lorsqu'il s'agit de bétons différents ou de conditions d'essai différents. Une tendance apparaît toutefois, puisque l'expansion semble augmenter suivant des lois logarithmiques avec l'accroissement des variables d'avancement réactionnel. De plus, bien que le modèle global de gonflement soit le même, le rendement de la réaction nécessaire à l'accroissement de l'expansion n'est pas le même suivant le squelette granulaire. En effet, lorsque seuls des gravillons réactifs sont impliqués, l'accroissement de l'expansion ne nécessite pas un rendement réactionnel forcément très important contrairement aux bétons avec un sable réactif.

D'après les observations microscopiques, l'accroissement de l'expansion s'accompagne d'une importante microfissuration au niveau du squelette granulaire réactif puis de la pâte de ciment quelque soit le type de granulat employé. Cette fissuration pourrait s'accorder avec les pertes de résistance particulièrement en traction par flexion observées pour les bétons confectionnés avec les calcaires siliceux. Ceci semble traduire l'impact des processus physico-chimiques sur l'endommagement du béton atteint par la R.A.S.

L'ensemble du mécanisme est résumé par les figures VII-5 pour le silex et VII-6 pour le calcaire siliceux.

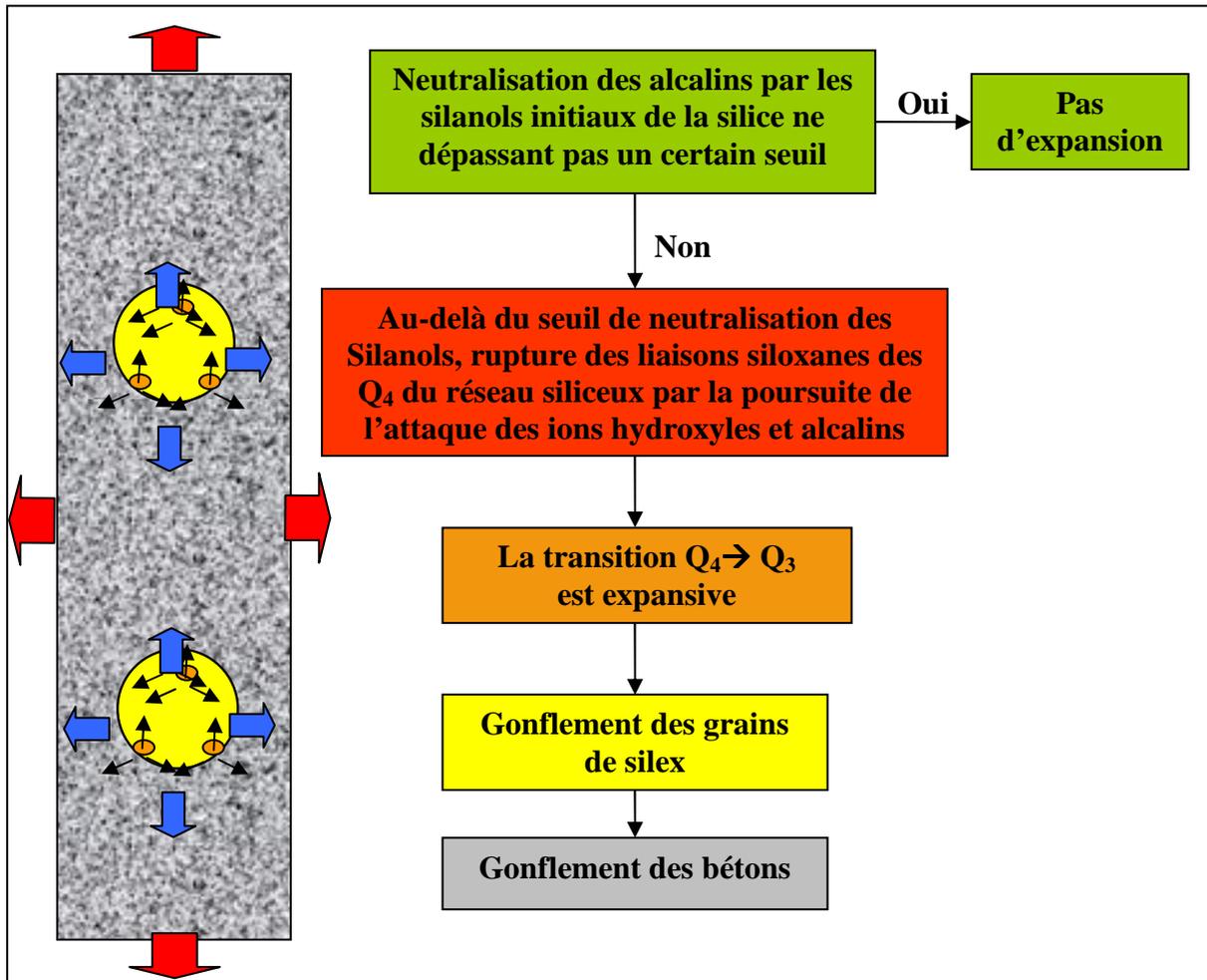


Figure VII.5: Expansion des bétons à base de silex selon un modèle de gonflement granulaire avec prise en compte de la neutralisation des alcalins par les silanols initiaux

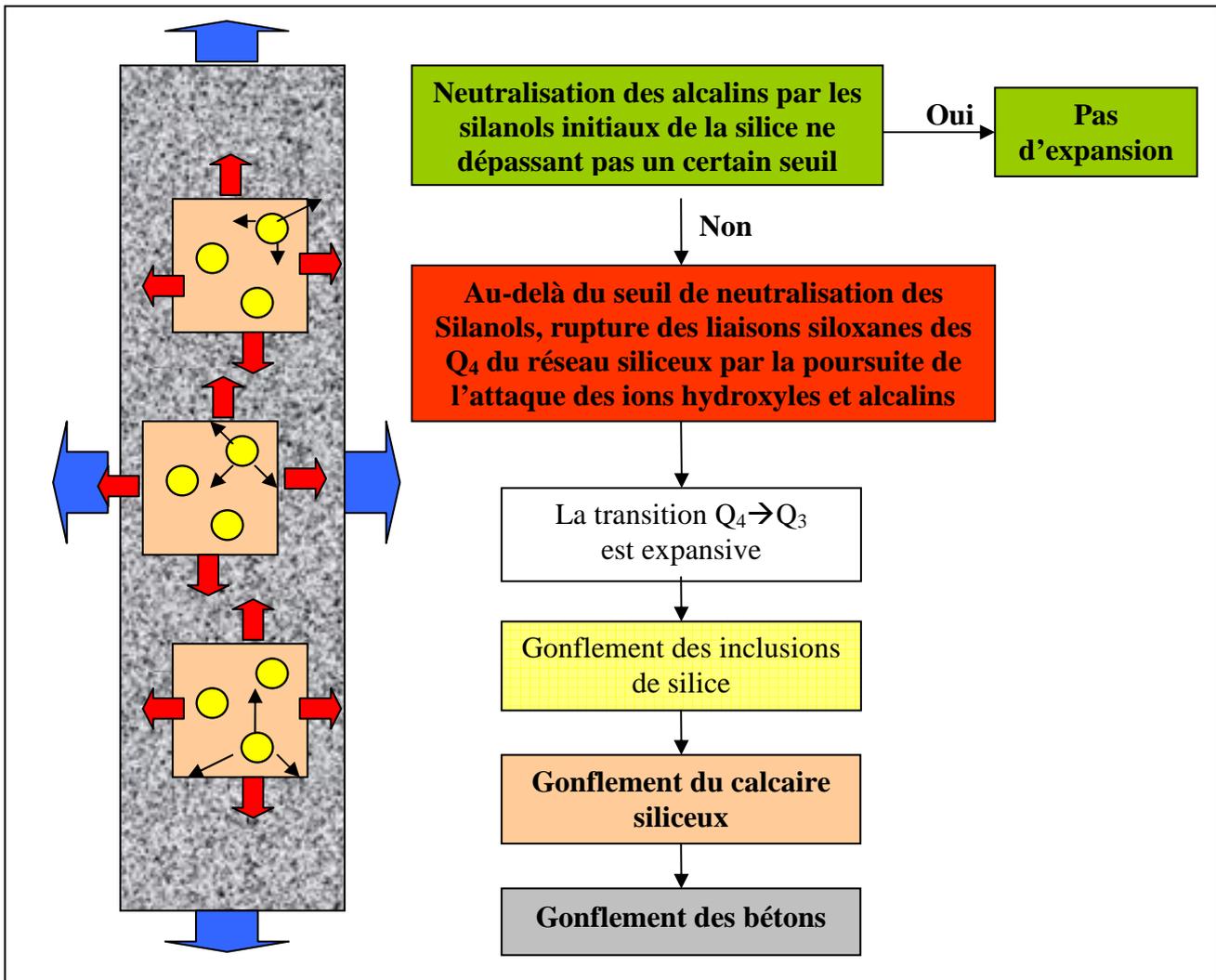


Figure VII.6: Expansion des bétons à base de calcaires siliceux selon un modèle de gonflement granulaire avec prise en compte de la neutralisation des alcalins par les silanols initiaux

VII.3. Changements de mécanisme à l'origine des modifications de l'expansion des bétons à base de calcaire siliceux « pauvres » en silice libre réactive

Nous avons vu que plus un calcaire siliceux est riche en silice réactive, plus l'expansion d'un béton mis en œuvre avec ce granulat en tant que sable et gravillons est réduite. En revanche, les calcaire siliceux étudiés (Tournaisis et Brunnen) qui sont « pauvres » en silice libre réactive montrent une modification du comportement expansif en fonction de la température surtout pour les éprouvettes des formulations « tT » et « bB » (§ VII.1.3). La quantité de silice libre réactive pour un taux d'alcalin donné ne suffit donc pas à elle seule pour expliquer le comportement expansif de ce type de béton. La modification de l'expansion

pourrait donc être dépendante de la diffusion des alcalins entre la solution interstitielle et les phases siliceuses.

En lien avec la diffusion, deux hypothèses expliquant la modification du comportement expansif vont être présentées.

VII.3.1. Hypothèse 1: Hausse de température à l'origine de la lixiviation et de la baisse du gradient de concentration en alcalins

Comme l'ont décrit plusieurs auteurs, la réduction de la quantité d'alcalins est aussi attribuable à une lixiviation de ces derniers à partir de la solution qui s'écoule des éprouvettes, celles-ci étant conservées à 100% d'humidité relative à température relativement élevée [Fournier et al., 2004 ; Rivard et al., 2007 ; Ideker et al., 2008 ; Sanchez et al., 2008]. De plus, il a été observé que le test à 60° C des prismes de bétons augmente considérablement cette lixiviation et entraîne le remplacement d'une partie des ions hydroxydes par les ions sulfates dans la solution interstitielle [Fournier et al., 2004 ; Thomas et al., 2006].

Ainsi, une importante lixiviation des alcalins à 60° C entrainerait une baisse du gradient de concentration de ces derniers entre la solution interstitielle et les phases siliceuses par rapport à un suivi à 38° C. Il semble donc que la quantité d'alcalins disponibles pour la réaction alcali-silice est plus importante à 38° C par rapport au traitement à 60° C d'où probablement un processus d'altération moins efficace à long terme pour les bétons suivis à 60° C.

Le fait d'observer des écarts d'expansion relativement peu élevé et du même ordre de grandeur entre 60° C et 38° C pour les bétons « tN » et « bN » (tableau VII.2) semble s'accorder avec l'existence d'un phénomène de lixiviation qui affecte de la même façon ces deux éprouvettes. En revanche, pour les bétons « tT » et « bB », l'importance des écarts d'expansion (tableau VII.2), plus importants que pour les bétons « tN » et « bN » pourrait être davantage expliqué en tenant compte d'une compétition entre la neutralisation par les silanols initiaux des hydroxydes alcalins au travers d'un écart de diffusion.

	Tournaisis		Brunnen	
	tN	tT	bN	bB
Expansions à 60° C (%)	0,140	0,077	0,100	0,075
Expansions à 38° C (%)	0,165	0,180	0,120	0,222
Écarts entre 60 et 38° C (%)	15	57	20	66

Tableau VII.2 : Écarts entre expansion à 60° C et 38° C des bétons à base de calcaires siliceux « pauvre » en silice libre réactive

VII.3.2. Hypothèse 2: Compétition entre neutralisation des alcalins par les silanols initiaux et altération du réseau siliceux au travers d'un écart de diffusion

Il semble que la diffusion plus marquée à 60° C qu'à 38° C, et par conséquent à 20°C, pourrait entraîner une répartition plus large des alcalins dans l'ensemble du réseau siliceux jusqu'à saturation des sites riches en silanols. Ce qui aurait pour conséquence de favoriser le processus de neutralisation par rapport à l'altération du réseau siliceux. En effet, l'altération intervient lorsque les alcalins dépassent le seuil de capacité de neutralisation (estimé entre 0,4 et 0,6% dans les conditions de l'étude) en poursuivant l'attaque du réseau sain des Q₄ générant d'importante quantité de Q₃ selon la réaction VII-3.

Par ailleurs, nous avons mis en évidence par le biais de la caractérisation microscopique (§ VI.1.3 et VI.2.3) des bétons l'existence de trois types de zones :

- Des zones saines (stade 0) avec des teneurs en alcalins dépassant rarement 0,3% en moyenne de sodium et présentant une absence de potassium. Ce seraient des zones au sein desquelles aucune réaction n'apparaît puisque ces dernières sont typiques des granulats bruts;
- Des zones peu dégradées (stade 1) avec des teneurs en alcalins comprises en moyenne entre 0,4 et 0,6% de sodium. Ces zones sont typiquement peu altérées en termes d'accroissement de la porosité, de l'amorphisation et de la fissuration. Elles pourraient être attribuables à des zones de neutralisation des alcalins ;
- Des zones dégradées et très dégradées (stade 2 et 3) au sein desquelles les pourcentages de sodium et de potassium peuvent être plus importants que précédemment. Dans ces zones, la neutralisation des alcalins semble n'avoir pas été suffisante entraînant un dépassement du seuil en alcalin d'où l'apparition de l'altération de la silice.

L'élargissement de ces zones dans le volume granulaire siliceux va dépendre non seulement de la réactivité des formes de silice présentes mais probablement aussi de la compétition entre une forte diffusion des ions alcalins et la concentration locale de ces derniers. Or, l'accroissement de la diffusion est favorable à la répartition des alcalins dans l'ensemble du volume granulaire et tend ainsi à limiter le processus d'altération alors qu'en favorisant leur concentration locale c'est tout le contraire.

Ainsi, comme le décrit la figure VII.7, la forte diffusion à 60° C dans le volume de silice des bétons constitués de sable et de gravillons calcaires siliceux pourrait favoriser le processus de neutralisation des alcalins se traduisant par la formation de zones au stade 1. En réduisant la température à 38° C, la diffusion des hydroxydes alcalins est plus modérée entraînant probablement une forte concentration locale de ces derniers puis la formation de nombreuses plages aux stades 2 et 3. Ce qui aurait pour conséquence une expansion plus importante des bétons « tT » (et par analogie « bB ») à 38° C plus qu'à 60° C.

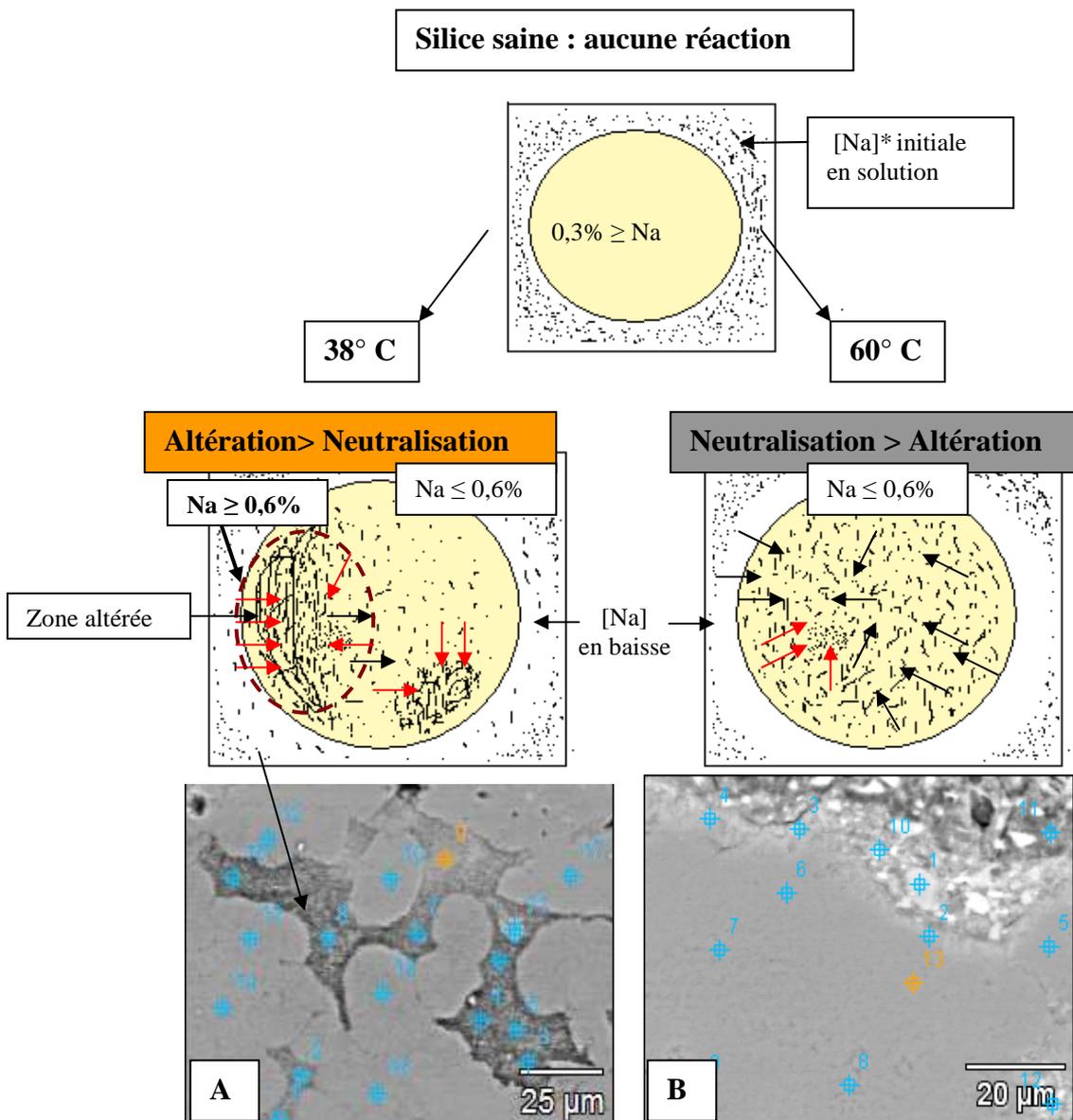


Figure VII.7 : Compétition entre la neutralisation non expansive des alcalins et l'altération de la silice au travers d'un écart de diffusion lié à la température

A) plage de quartz microcristallins très altéré et riche en alcalins (§ planche VI.28) du béton « tN » à 38° C. B) plage de quartz microcristallins peu altéré et peu enrichie en alcalins (§ planche VI.27) du béton « tN » à 60 C.

(*) Seule l'évolution du sodium a été utilisée pour illustrer le mécanisme mais le comportement du potassium suit également le même schéma. Flèches noires : neutralisation. Flèches rouge : altération.

La neutralisation des alcalins par les silanols initiaux réduit voire inhibe le processus expansif comme cela est illustré dans le cas du béton « cC » (tableau VI.3). Or, la réactivité du granulat du Tournaisis est plus importante que celle de Brunnen sur la base de l'importance des phases siliceuses réactives (figure VII.1 et tableau VII.1). Ceci équivaudrait donc à plus de silanols initiaux qui améliorerait la capacité de neutralisation des alcalins. De ce fait, le passage d'une formulation mixte sable réactif et gravillons non réactifs à une formulation sable et gravillons réactifs est favorable à une plus forte réduction de l'expansion à 60° C pour le calcaire siliceux du Tournaisis par rapport à celui de Brunnen. De plus, cette même substitution est également à l'origine d'une plus faible augmentation de l'expansion à 38°C pour le calcaire siliceux du Tournaisis au contraire de celui de Brunnen (tableau VII.3).

		Conchil	Tournaisis	Brunnen
		nC → cC	tN → tT	bN → bB
à 60° C	Variation de l'expansion (%)	- 98	- 45	- 25
	Neutralisation	xxxxx	xxxx	xxx
	altération	x	xxxxx	xxxxx
à 38° C	Variation de l'expansion (%)	n.d.	+ 8	+ 46
	Neutralisation	n.d.	xx	x
	altération	n.d.	xxxxx	xxxxx

Tableau VII.3 : Evolution de l'expansion et mécanismes possibles mis en jeu (n. d. pour non déterminé)

VII.4. Conclusion

Les essais d'expansion réalisés à 38° C et 100% HR ont permis de montrer un comportement pessimal pour les granulats calcaires siliceux suffisamment « riches » en silice libre réactive. Ce comportement conduit à une réduction significative de l'expansion sans toutefois passer sous le seuil réglementaire comme c'est le cas des formulations tout silex. En revanche, les calcaires siliceux « pauvres » en silice libre réactive ne conduisent pas à l'observation de cet effet pessimum à 38° C. Pour ces matériaux, une modification du comportement expansif est observée en passant de 38 à 60° C. Cette modification qui conduit à la réduction de l'expansion semble s'expliquer par une compétition entre la neutralisation des silanols initiaux et l'altération de la silice et/ou par une lixiviation des alcalins de la solution interstitielle.

L'essai accéléré à 60° C semble peu adapter pour identifier de façon précise l'existence d'un effet pessimal car au travers de cet essai il apparaît des comportements pouvant être bien différents de ceux obtenus dans des conditions plus proches des températures ambiantes.

L'appariation ou non du gonflement dans une formulation dont le squelette granulaire est réactif a été décrite sur la base d'un gonflement structural. Celui-ci ne va s'opérer que si la capacité de neutralisation des alcalins par les silanols initiaux est dépassée et entraîne une concentration locale des hydroxydes alcalins au-delà d'un certain seuil favorisant ainsi l'altération du réseau siliceux.

CONCLUSION GENERALE

Les recommandations du LCPC permettent une plus large utilisation des matériaux silex vis-à-vis de la réaction alcali-silice notamment en exploitant l'effet pessimum. En revanche, l'emploi des granulats classés « potentiellement réactifs » tels que les calcaires siliceux implique de prendre un certain nombre de précautions afin de se prémunir au maximum de tout risque futur [LCPC, 1994]. Des études ont montré que dans certains cas, les calcaires siliceux présentaient un comportement similaire à l'effet pessimum observé sur les granulats de type silex. L'exploitation de cet effet pessimum mis en évidence devrait permettre d'élaborer des bétons à base de calcaire siliceux présentant un risque très faible d'expansion. Les objectifs de ce travail étaient donc :

- d'identifier les formulations à base de calcaires siliceux « potentiellement réactifs » qui présentent une réduction de l'expansion basée sur un comportement pessimal ;
- d'étudier l'altération du squelette granulaire siliceux afin de préciser les phases les plus réactives des différents granulats et comment participent-elles à l'expansion ;
- de suivre la répartition des alcalins dans le squelette granulaire réactif afin d'avoir une meilleure compréhension du mécanisme de gonflement.

Pour atteindre ces objectifs nous nous sommes appuyés d'une part sur une méthodologie précédemment mise au point au sein du Département Génie Civil et Environnemental de l'Ecole des Mines de Douai permettant de décrire le gonflement du squelette granulaire (silex et calcaire siliceux) de bétons soumis à la réaction alcali-silice et d'autre part sur un suivi de l'altération microstructurale en fonction de la répartition des alcalins dans ce squelette granulaire réactif. L'ensemble de la méthodologie a été appliquée sur un granulats de type silex et sur deux calcaires siliceux.

Les études en milieu réactionnel modèle ont permis de quantifier la réactivité potentielle de la silice de chaque granulats. Cette quantification est en accord avec l'abondance et la réactivité des différentes formes de silice présentes dans chaque granulats. Concernant le granulats siliceux de Conchil le Temple, les gravillons sont entièrement constitués de silex impliquant une proportion de silice libre importante avec un niveau de réactivité très élevé.

En revanche, malgré le fait qu'il soit entièrement siliceux, le sable de Conchil le Temple présente une faible proportion de silice libre réactive puisque qu'il est constitué en

minorité de silex et en majorité de quartz détritique.

Pour les deux calcaires siliceux, la teneur en silice libre ne représente qu'une part minoritaire des granulats. Il apparaît qu'en dépit d'une teneur en silice libre initiale plus élevée, le calcaire siliceux de Brunnen présente une plus faible proportion de silice libre réactive comparé à celui du Tournaisis.

Les mesures de gonflement linéique obtenues après la cure à 60° C ont montré que, pour le silex comme pour les calcaires siliceux du Tournaisis et de Brunnen, les bétons dont tout le squelette granulaire est réactif gonflent moins que ceux dont seul le sable ou le gravillon est réactif. Ce comportement est caractéristique d'un effet pessimum grâce auquel une réduction de l'expansion est obtenue. Celle-ci s'accroît avec l'augmentation de la quantité de silice libre réactive.

En revanche, en diminuant la température de cure de 60 à 38° C, les gonflements mesurés sur les calcaires siliceux étudiés ne révèlent plus de comportement pessimal. Au contraire, les formulations à base de sable et gravillon calcaire siliceux réactif (Tournaisis ou Brunnen) ont un gonflement identique voire supérieur que celles qui sont à base d'un sable calcaire siliceux réactif et un gravillon non réactif. Ainsi, dans le cas des granulats calcaires siliceux « pauvres » en silice réactive (inférieur à 5%) le comportement expansif des bétons à base des fractions sable et gravillons réactifs est modifié avec la température. En revanche, le lot de calcaire siliceux « riche » en silice réactive (supérieur à 5%) étudié dans la thèse de Monnin gardent à 38° C une réduction de l'expansion.

Les expansions mesurées et le mode de dégradation des bétons à base de granulats silex de Conchil le Temple et des calcaires siliceux du Tournaisis et de Brunnen mettent en jeu un accroissement des tétraèdres Q_3 résultant de l'altération de la silice libre initiale. L'augmentation des tétraèdres Q_3 semble s'accorder avec un accroissement des volumes absolu et poreux massiques de la silice libre. La transformation des tétraèdres Q_4 en Q_3 serait à l'origine du gonflement des fractions granulaires réactives puis de l'ensemble du béton se traduisant à ces deux niveaux par de la fissuration. Ce processus d'expansion multi-échelle semble obéir au modèle de gonflement granulaire établi précédemment.

De plus, grâce à la caractérisation de faciès d'altération des bétons un accent particulier a été accordé à la mise en évidence du processus de neutralisation d'une partie des ions hydroxydes et alcalins par les silanols initiaux. Cette étape réactionnelle est primordiale avant l'endommagement du réseau siliceux. En effet, les phases siliceuses réactives sont capables de fixer des alcalins sans être dégradées, au travers des silanols initiaux, jusqu'à un

certain seuil qui nous est apparu entre 0,5 et 0,6% de Na_2O pour les bétons de silex et entre 0,4 et 0,5% de Na_2O pour ceux à base de calcaire siliceux du Tournaisis. Cette neutralisation semble être non délétère puisque que les phases réactives qui sont affectées par cette étape réactionnelle ne présentent pas une altération avancée et les éprouvettes de béton ne présentent pas de gonflement. Dans le cas des bétons à base de silex, les éprouvettes au squelette granulaire entièrement réactif ont un processus de neutralisation tellement prépondérant que ce seuil d'alcalins provoquant la réaction est rarement dépassé localement et les expansions observées restent inférieures à la limite tolérée par la norme. Pour les éprouvettes de bétons constituées d'un squelette granulaire partiellement réactif, le seuil en alcalins est localement souvent dépassé, la pénétration du potassium et dans certains cas du calcium s'associe à celle du sodium pour entraîner la dégradation du réseau siliceux et accroître l'expansion des éprouvettes.

En ce qui concerne les bétons à base de sable et des gravillons calcaire siliceux du Tournaisis « pauvre » en silice libre réactive, la dégradation du réseau siliceux associée à la pénétration des alcalins affecte moins le sable et les gravillons de ce béton à 60°C qu'à 38°C d'où une expansion des éprouvettes moindre dans le cas des essais à 60°C .

Ainsi, le rôle des silanols initiaux est, ici, mis en évidence dans la neutralisation d'une partie des alcalins. En effet, la quantité insuffisante des silanols initiaux dans les calcaires siliceux « pauvre » en silice libre réactive ne peut inhiber totalement l'expansion. La plus faible expansion observée à 60°C par rapport à 38°C pour les bétons tout calcaire siliceux semble s'expliquer par des modifications des amplitudes relatives des mécanismes successifs de neutralisation des hydroxydes alcalins par le réseau siliceux non délétères et de découpe par ces mêmes hydroxydes alcalins du réseau siliceux à la base du gonflement. Une diffusion volumique de ces réactifs à l'intérieur du réseau siliceux plus importante à 60°C qu'à 38°C semble favoriser leur dilution dans le squelette siliceux. Le mécanisme de neutralisation non délétère a donc plus d'ampleur à 60°C qu'à 38°C au détriment du processus de dégradation chimique de la silice qui nécessite une forte concentration locale de ces mêmes hydroxydes alcalins d'où des expansions moindres.

La méthodologie mise en place a donc permis de caractériser la réactivité des granulats. Il a été également mis en évidence la capacité de neutralisation des alcalins par les silanols initiaux et l'existence d'un seuil en deçà duquel l'expansion est inhibée. La description des processus mis en jeu a permis d'expliquer le comportement expansif des

bétons. Il apparaît également que les essais accélérés à 60°C semblent peu indiquer pour l'identification de l'effet pessimum.

L'objectif de mettre en œuvre des bétons peu expansifs à base de granulats « potentiellement réactifs » est envisageable en s'appuyant sur les résultats de cette étude. En effet, comme le fait de formuler des bétons avec un squelette granulaire entièrement réactif ne suffit pas à réduire l'expansion dans la limite tolérée, il serait nécessaire d'avoir recours à l'emploi des ciments composés (CEM II et III) comportant des ajouts minéraux capables de fixer les alcalins afin de respecter les seuils de dégradation. En effet, les additions minérales telles que les cendres volantes ou les laitiers de haut fourneau sont capables d'inhiber la R.A.S. en fixant de grande quantité d'alcalins empêchant ainsi l'altération du réseau siliceux. L'efficacité de cet emploi pourrait se vérifier en particulier par une meilleure compréhension du mode de fixation des alcalins dans le squelette granulaire réactif.

Ainsi, la suppression de l'expansion des bétons à base de granulats « potentiellement réactif » s'appuierait davantage sur la compréhension du mécanisme réactionnel mis en jeu et pas simplement sur l'adoption d'une démarche empirique basée sur des tests de formulation itératifs.

BIBLIOGRAPHIQUE

AFNOR NF P 18-454-Béton, *Réactivité d'une formule de béton vis-à-vis de l'alcali-réaction, essai de performance*, 2004.

AFNOR FD P 18-456-Béton, *Réactivité d'une formule de béton vis-à-vis de l'alcali-réaction, critères d'interprétation des résultats de l'essai de performance*, 2004.

Batic O., Zerbino R., Giaccio G., *On the effect of ASR cracking on the mechanical behaviour of concrete in tension and compression*, 12th International Conference on Alkali-Aggregate Reaction in Concrete, Beijing, China, 2004, 1136-1141.

Bleszynski R. and Thomas M.D.A., *Microstructural studies of alkali-silica reaction in fly ash concrete immersed in alkaline solutions*, *Advanced Cement Based Materials*, 1998, **7**, 66-78.

Barisone G., Restivo G., *Alkali reactivity of some Italian opal and flints tested using a modified mortar bar test*, 11th International Conference on Alkali-Aggregate Reaction in Concrete, Quebec, Canada, 2000, 239-245.

Berra M., Mangialardi T., Paolini A.E., *Rapid evaluation of the threshold alkali level for alkali-reactive siliceous aggregates in concrete*, *Cement and Concretes Composites*, 1999, **21**, (4), 325-333.

Barrett E.P., Joyner L.G., Halenda P.H., *Journal of American Chemistry Society*, 1951.

Bérubé M. A., Duchesne J., Dorion J. F., Rivest M., *laboratory assessment of alkali contribution by aggregates to concrete and application to concrete structures affected by alkali-silica reactivity*, *Cement and Concrete Research*, 2002, **32**, 1215-1227.

Black L., Garbev K., Beuchle G., Stemmermann P., Schild D., *X-ray photoelectron spectroscopic investigation of nanocrystalline calcium silicate hydrates synthesised by reactive milling*, *Cement and Concrete Research*, 2006, **36**, 1023-1031.

Broekmans M.A.T.M., *Structural properties of quartz and their potential role for ASR*, Materials Characterization, 2004a, **53**, 129-140.

Buldeel D., Quantification de la réaction alcali-silice : Application à un silex du Nord de la France, 2000, Thèse de doctorat de l'École des Mines de Douai.

Buldeel D., Garcia-Diaz E., Dégrugilliers P., *Influence of lithium hydroxide on alkali-silica reaction*, 13th International Conference on Alkali-aggregate Reaction in Concrete, Trondheim, Norway, 2008.

Carles-Guibergues A., Hornain H., *La durabilité des bétons*, sous la direction de Jean-Pierre Ollivier et Angélique Vichot, presse de l'école nationale des ponts et chaussées, 2008, pp. 587-611.

Chatterji S., Jensen A.D., Thaulow N., Christensen P ., Studies of alkali-silica reaction : Part 3 : Mechanisms by which NaCl and Ca(OH)₂ affect the reaction, Cement and Concrete Research, 1986, **16**, 246-254.

Chatterji S., Kaas-Clausson N.F., Prevention of alkali-silica expansion by using slag portland cement, Cement and Concrete Research, 1984, **14**, 816-818.

Chatterji S., Thaulow N., Jensen A.D., Studies of alkali-silica reaction: Part 4: Effect of different alkali salt solutions on expansion, Cement and Concrete Research, 1987, **17**, 777-783.

Chatterji S., Thaulow N., Jensen A.D., Studies of alkali-silica reaction: Part 6 : Practical implications of a proposed reaction mechanism, Cement and Concrete Research, 1988, **18**, 363-366.

Chatterji S., Thaulow N., Some fundamental aspects of alkali-silica-reaction, 11th International Conference on Alkali-Aggregate Reaction, Québec, Canada, 2000, 21-30.

Chatterji S., The role of Ca(OH)₂ in the breakdown of portland cement concrete due to alkali-silica reaction, Cement and Concrete Research, 1979, **9**, 185-188.

Couty R., Fernandez L., Compte rendu de l'Académie des Sciences, 1996, 323, série II a, 919-924.

Couty R., *Réflexions sur la réaction alcali-silice et les problèmes en suspens. Quels sont les résultats de la recherche qui peuvent faire l'objet d'un consensus ?* ESPCI, rapport rédigé dans le cadre des travaux du groupe AFGC : conception des bétons en vue d'une durée de vie donnée des ouvrages, 1999.

Cyr M., Multon S., Sellier A., Diederich P., Petit L., *Effects of aggregate size and alkali content on ASR expansion*, Cement and Concrete Res. 2009 – In press.

Dehaut S., *Etude de la dégradation d'un béton soumis à la réaction alcali-granulat*, Thèse de doctorat de l'Ecole des Mines de Douai, 2002.

Dent Glasser L.S., Kataoka N., *The chemistry of alkali-aggregate reaction*, Cement and Concrete Research, 1981a, 11, 1-9.

Dent Glasser L.S., Kataoka N., *A reply to J. Bensted's discussion of the chemistry of alkali-aggregate reaction*, Cement and Concrete Research, 1981b, 11, 809-810.

Dent Glasser L.S., Kataoka N., *The chemistry of alkali-aggregate reaction*, 5th International Conference on Alkali-aggregate Reaction in Concrete, Cap Town, 1981c, Paper S252/23.

Dent Glasser L.S., Kataoka N., *The chemistry of alkali-aggregate reaction*, 5th International Conference on Alkali-aggregate Reaction in Concrete, Cap Town, 1981c, Paper S252/23.

Dent Glasser L.S., *Osmotic pressure and swelling of gels*, Cement and Concrete Research, 1979, 9, 515-517.

Dercourt J. et Paquet J., *Géologie: objets et méthodes*, 8e édition (Dunod), 1992, 53-54p.

Diamond S., *ASR: another look of mechanisms*, 8th International Conference on Alkali-aggregate Reaction in Concrete, Kyoto, 1989, 83-84.

Diamond S., *Chemistry and other characteristics of ASR gels*, 11th International Conference on Alkali-Aggregate Reaction, Quebec City, Canada, 2000, 31-40.

Dron R., Brivot F., Chaussadent T., *Mécanisme de la réaction alcali-silice*, Bulletin du LCPC, 1998, 214, 61-68.

Dron R., Brivot F., *Thermodynamic and kinetic approach to the alkali-silica reaction: Part 2: Experiment*, Cement and Concrete Research, 1993, 23, 93-103.

Dron R., *Thermodynamique de la réaction alcali-silice*, Bulletin de liaison des Ponts et Chaussées, 1990, 166, 55-59.

Feng X., Balcom B.J., Thomas M.D.A., Bremner T.W., *Na and Li ion diffusion in modified ASTM C 1260 test by Magnetic Resonance Imaging (MRI)*, Cement and Concrete Res. 2008, 38, 1409-1415.

Feng X., Thomas M.D.A., Bremner T.W., Balcom B.J., and Folliard K.J., *Studies on lithium salts to mitigate ASR-induced expansion in new concrete: a critical review*, Cement and Concrete Research, 2005, **35**, 1789-1796.

Folk R.L., *Stages of textural maturity in sedimentary rocks*, J. Sedim. Petrol., 1959, 43, 1-38.

Fournier B., Chevrier R., DeGrosbois M., Lisella R., Folliard K., Ideker J., Shehatad M., Thomas M., and Baxter S., *The accelerated concrete prism test (60°C): variability of the test method and proposed expansion limits*, 12th International Conference on Alkali-Aggregate Reaction in Concrete, Beijing, China, 2004, 314-323.

Flörke O.W., Kölher-Herbertz B., Langer K., Tönger I., *Water in microcrystalline quartz of volcanic origin : agates*, Contrib. Min. Petrol, 1982, 80, 324-333 .

Fröhlich F., “Quartz et silice”, Géochronique n° 69, 1999.

Frondel C., *Structural hydroxyl in chalcedony (Type B Quartz)*, Am. Min., 1982, 67, 1248-1257.

Garcia-Diaz E., Riche J., Bulteel D., Vernet C., *Mechanism of damage for the alkali-silica reaction*, Cement and Concrete Research, 2006, **36**, 395-400.

Garcia-Diaz E., Bulteel D., Monnin Y., Dégrugilliers P., Fasseu P., *Pessimism behaviour of siliceous limestone aggregates*, 13th International Conference on Alkali-Aggregate Reaction in Concrete, Trondheim, Norway, June 2008, 69.

Giaccio G., Zerbino R., Ponce J.M., Batic O. R., *Mechanical behavior of concretes damaged by alkali-silica reaction*, Cement and Concrete Research, 2008, **38**, 993-1004.

Graetsch H., Flörke O.W., Miede G., *Structural defects in microcrystalline silica*, Phys. Chem. Min., 1987,14, 249-257.

Graetsch H., *Structural characteristics of opaline and microcrystalline silica minerals. Silica: physical behaviour, geochemistry and materials applications. (Reviews in mineralogy. 29)* Ed. by P. J. Heaney... Washington: Mineral.Soc.America, 1994,733, 209-232.

Grattan-Bellew P.E., *Laboratory evaluation of alkali-silica reaction in concrete from Saunders generating station*, ACI Materials Journal, vol. 92, 1995, p. 126-134.

Gudmunsson G., Olafsson H., Long term effects of natural pozzolans and silica-fume against alkali-silica reactions in concrete, in 12th International Conference on Alkali-Aggregate Reaction in Concrete, Beijing, China, 2004, p. 538-543.

Hobbs D.W., *Alkali levels required to induce cracking due to ASR in UK concretes*, Proceedings of the 11th International Conference on Alkali-Aggregate Reaction, Quebec City, Canada, June 2000, 189-198.

Hobbs D.W., *Alkali-silica reaction in concrete*, Thomas Taylor ed., London, 1988, 22-27.

Hong S.-Y. and Glasser F.P., *alkali binding in cement pastes part I. the C-S-H phase*, Cement and Concrete Research, 1999, **29**, 1893–1903.

Hornain H., *Mécanismes physico-chimiques d'alcalis-réactions*, Annales de l'ITBTP, 1993, 29, 97-113.

Hou X., Struble L., Kirkpatrick J., James R., *Formation of ASR gel and the role of C-S-H and portlandite*, Cement and Concrete Res. 2004, **34**, 1683-1696.

Ichikawa T., Miura M., *Modified model of alkali-silica reaction*, Cement and Concrete Res. 2007, **37**, 1291-1297.

Ichikawa T., *Alkali-Silica reaction, pessimum effects and pozzolanic effect*, Cement and Concrete Res. 2009, 39, 716-726.

Ideker J.H., East Bradley L., Folliard K.J., Thomas M.D.A., and Fournier B., *The current state of the accelerated concrete prism test*, 13th International Conference on Alkali-Aggregate Reaction in Concrete, Trondheim, Norway, 2008, 13.

Jones J.B., Sanders J.V., Segnit E.R., *Structure of opal*, Nature, 1964, 204, 990-991.

Jones T.N., *A new interpretation of alkali-silica reaction and expansion mechanisms in concrete*, Chemistry and Industry, 1988, 40-44.

Jones T.N., *Mechanism of reaction involving chert and flint aggregate*, 8th International Conference on Alkali-aggregate Reaction in Concrete, Kyoto, 1989, pp 135-140.

Kubo Y., Watanabe Y., Ueda T., Kuroda T., Nomura N., *Influence of ASR expansion on mechanical properties of concrete deteriorated by ASR*, 13th International Conference on Alkali-Aggregate Reaction in Concrete, Trondheim, Norway, June 2008, 20.

Langer K., Flörke O.W., *Near infrared absorption spectra (4,000 – 9,000 cm⁻¹) of opals and the role of « water » in the SiO₂·nH₂O minerals*, Fortschr. Min., 1974, **52**, 17-51.

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

LCPC, *Recommandations pour la prévention des désordres dus à l'alcali-réaction*, Laboratoire Central des Ponts et Chaussées, 1994.

LCPC, *Etude du calcaire tournaisien de la carrière Cimescaut à Antoing (Belgique) : Analyse pétrographique et chimique et réactivité aux alcalins*, Bulletin des Laboratoires des Ponts et Chaussées, 226, mai-juin 2000.

Le Roux A., *Méthodes pétrographiques d'étude d'alcali-réaction*, Bulletin de géologie de l'ingénieur, 1999, **44**, 47-54.

Longuet P, Burglen L., Zelwer A., *La phase liquide du ciment hydraté*, Revue des Matériaux de Construction, 1973, **676**, 35-41.

Maso J.C., Carde C., Cheurfa N., *Influence des surfaces d'échanges internes et externes des granulats sur le développement de l'alcali-réaction*, Séminaire AFREM/MRT : Prévention des désordres liés aux phénomènes d'alcali-réaction, ESPCI, Paris, 1992.

McCoy E.J., Cadwell A.G., *New approach to inhibiting alkali-aggregate expansion*, J. Am. Concr. Inst., 1951, **22**, 693.

Michel B., Gnagne C., Thiebaut J., Wackenheim C., Maurin B., *Flint reactivity*, 11th International Conference on Alkali-Aggregate Reaction in Concrete, Québec, Canada, 2000, 71-80.

Michel B., Thiébaud J., Wackenheim C., *Relation of the mineralogy of aggregates in the understanding of the risks of the alkali reaction*, Bulletin of Engineering Geology and the Environment, 2003, **62**, 145-153.

Millot G, *Géologie des argiles*, Masson et Cie, Paris, 1964, 499pp.

Mitchell L.D., Beaudoin J.J., Grattan-Bellew P., *The effects of lithium hydroxide solution on alkali silica reaction gels*, Cement and Concrete Research, 2004, **34**, 641-649.

Mohammed T. U., Hamada H., Yamaji T., Yokota H., *Expansion of concrete beams with various restrained conditions-612 days of accelerated marine exposure*, 12th International Conference on Alkali-Aggregate Reaction in Concrete, Beijing, China, 2004, 1169-1190.

Moisson M., *Contribution à la maîtrise de la Réaction Alkali Silice par ajout de fines de granulats réactifs*, 2005, Thèse de Doctorat de l'Institut National des Sciences Appliquées de Toulouse.

Monnin Y., *Méthodologie pour décrire le gonflement multi-échelle de calcaires siliceux soumis à la réaction alcali-silice dans le matériau béton*, 2005, Thèse de Doctorat de l'université d'Artois.

Multon S., Sellier A., Cyr M., *Chemo-mechanical modelling for prediction of alkali silica reaction (ASR) expansion*, Cement and Concrete Research. 2009, **39**, 490-500.

Nixon P, Blackwell B., *News UK guidance and specifications to minimise risk of damage to concrete from ASR*. Proceedings of the 11th International Conference on Alkali-Aggregate Reaction, Quebec City, Canada, June 2000, 723-732.

Pelto C. R., A structure of chalcedony, Am. J. Sci, 1956, 254, 32-50.

Ponce J. M. et Batic O. R., *Different manifestations of alkali-silica reaction in concrete according to the reaction kinetics of reactive aggregate*, Cement and Concrete Research, 2006, **36**, 1148-1156.

Poole A. B., Eden M. A. and Lawrence D. F., *The effects of ionic mobilities on alkali-silica reaction progression in concretes*, 12th International Conference on Alkali-Aggregate Reaction in Concrete, Beijing, China, 2004, 163-172.

Poole A. B., Alkali-silica reactivity mechanisms of gel formation and expansion, 9th International Conference on Alkali-Aggregate Reaction in Concrete, London, Angleterre, 1992, 782-789.

Prezzi M., Monteiro J.M., Sposito G., *The alkali-silica reaction, Part 1: Use of the double-layer theory to explain the behaviour of reaction-products gels*, ACI Materials Journal, Technical Paper, jan-febr. 1997, 94.M2.

Prost R., et Bruand A., *Analyse minéralogique quantitative d'un échantillon de sol : utilisation des données concernant la composition chimique de l'échantillon*, Agronomie, 1988, 8 (1), 15-22.

Richardson I.G., *The Calcium silicate hydrates*, Cement and Concrete Research, vol, 38, 2008, p, 137-158.

Riche J., *La réaction alcali-silice: Approche cinétique et mécanisme d'expansion, étude d'un système silex-chaux-potasse*, Thèse de doctorat de l'Ecole des Mines de Douai, 2003.

Rivard, P., Ollivier J. P., Ballivy G., *Characterisation of the ASR rim: Application to the Postdam sandstone*, Cement and Concrete Res. 2002, **32**, 1259-1267.

Rivard, P., Ballivy G., *Assessment of the expansion related to alkali-silica reaction by the Damage Rating Index method*, Construction and Building Materials, 2005, **19**, 83–90.

Rivard, P., Bérubé M. A., Ollivier J. P., Ballivy G., *Decrease of pore solution alkalinity in concrete tested for alkali-silica reaction*, Materials and Structures, 2007, **40**: 909-927.

Sanchez L., Kuperman, Selmo C., Paulo H., Yushiro K., *Trials to correlate the accelerated mortar bar test, the standard and the accelerated concrete prism tests*, 13th International Conference on Alkali-Aggregate Reaction in Concrete, Trondheim, Norway, 2008, 114.

Shayan A., Quick G. W., Lancucki C.J., *Reactions of silica fume and alkali in steam-cured concrete*, 16th International Conference on cement microscopy, ICMA, Duncanville, TX, 1994, pp 399-410.

Shomglin K., Turanli L., Wenk H. R., Monteiro P. J.M., Sposito G., *The effects of potassium and rubidium hydroxide on the alkali-silica reaction*, Cement and Concrete Res. 2003, **33**, 1825-1830.

Sibbick R. G., Page C. L., *Susceptibility of various UK aggregates to alkali-aggregate reaction*, 9th International Conference on Alkali-Aggregate Reaction in concrete, pp. 980-987, Londres, Angleterre, 1992.

Stanton T.E., *Expansion of concrete through reaction between cement and aggregate*, American Society of Civil Engineering Trans., 1941, Paper 2129, 54-126.

Sugiyama D., *Chemical alteration of calcium silicate hydrate (C-S-H) in sodium chloride solution*, Cement and Concrete Research, 2008, **38**, 1270-1275.

Thalmann C., Pralong J., Burdin J., Schmid H., Weiss R., *AAR-prevention for the world's longest tunnels Alptransit Gotthard and Lötschberg in Switzerland*, 12th International Conference on Alkali-Aggregate Reaction in Concrete, Beijing, China, 2004, p. 651-658.

Thaulow N., Jakobsen H. C., Boyd U., *Composition of alkali silica gel and ettringite in concrete railroad ties: SEM-EDX and X-ray diffraction analyses*, Cement and Concrete Research, 1996, **26**, 309-318.

Thomas M.D.A., Fournier B., Folliard K.J., Ideker J.H., and Shehata M., *Test methods for evaluating preventive measures for controlling expansion due to alkali-silica reaction in concrete*, Cement and Concrete Research, 2006, **36**, 1842-1856.

Touzé, P., Godart, B., “*Evaluation de la teneur en alcalins équivalents actif dans les ciments*”, Méthode d’essais LPC N°48, LCPC IST-Editions, 1997.

Wang H., Gillott J.E., *Mechanism of alkali-silica reaction and the significance of calcium hydroxyde*, Cement and Concrete Research, 1991, **21**, 647-654.

Zhang C., Wang A., Tang M., Wu M., Zhang N., *Influence of aggregate size and aggregate size grading on ASR expansion*, Cement and Concrete Research, 1999, **29**, 1393-1396.

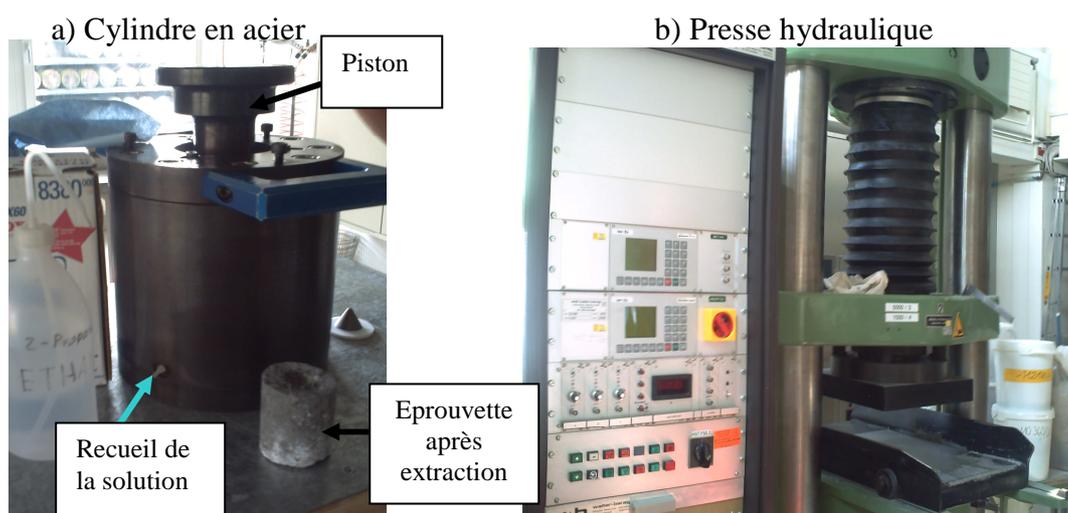
ANNEXES

A-1-Composition chimique et propriétés physiques du ciment portland utilisé dans les formulations de béton

Composition chimique (pourcentage massique)										
SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	MgO	SO ₃	Cl	*Na ₂ O _{eq}	Perte au feu
18,92	5,61	4,02	63,02	0,29	0,81	0,79	3,24	0,51	0,89	1,88
Propriétés physiques										
surface spécifique (m ² /g)						Masse volumique (g/cm ³)				
0,385						3,13				

*Na₂O_{eq} obtenu à partir de la méthode N°48 du LCPC [Touzé et Godart, 1997].

A-2-Matériel dédié à l'extraction de la solution interstitielle à partir des éprouvettes de béton



B – DONNEES DE LA CARACTERISATION DES GRANULATS**B-1 – Composition chimique des granulats**

	Calcaire du Boulonnais		Granulats de Conchil le Temple		Calcaire siliceux du Tournaisis		Calcaire siliceux de Brunnen	
	Sable "n"	Gravillon "N"	Sable "c"	Gravillons "C"	Sable "t"	Gravillons "T"	Sable "b"	Gravillons "B"
C*	11,6	12,0			9,3	10,0	7,7	8,16
O	49,7	50,6	54,3	54,5	50,5	50,1	51,3	50,8
Mg	0,6	1,2	<0,1	<0,1	0,5	0,5	0,7	0,6
Al	0,3	0,1	0,6	<0,1	0,8	0,9	1,5	1,1
Si	1,0	0,3	43,5	43,9	5,9	4,7	8,8	7,6
S	<0,1	<0,1	<0,1	0,2	0,2	0,2	0,1	0,1
K	<0,1	<0,1	0,4	<0,1	0,3	0,3	0,9	0,7
Ca	36,3	35,7	<0,1	<0,1	31,5	32,5	27	29,2
Fe	0,3	<0,1	0,7	0,5	0,4	0,3	1,6	1,3
Na	<0,1	<0,1	0,3	0,6	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
Sr	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
P	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	0,3	0,2
Ti	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	0,1	0,1

(*) Déterminé à partir de la partir de la décarbonatation des granulats en ATG entre 650 et 1000° C

B-2 – Composition chimique des phases siliceuses**a) Gravillons C de Conchil le Temple**

Points d'analyse	Calcédonite								
	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	P ₂ O ₅	SO ₃	K ₂ O	CaO	Fe ₂ O ₃
1	0,2	n.d.	n.d.	96,4	3,1	0,1	n.d.	n.d.	0,1
2	0,3	0,3	n.d.	96,5	2,8	0,1	n.d.	n.d.	n.d.
3	0,3	0,1	n.d.	96,4	3,0	0,1	n.d.	n.d.	n.d.
4	0,2	0,1	n.d.	96,9	2,6	0,1	n.d.	n.d.	n.d.
5	0,3	0,1	n.d.	96,6	2,8	0,2	n.d.	n.d.	n.d.
6	0,4	0,1	n.d.	96,5	2,9	0,1	n.d.	n.d.	n.d.
7	0,2	0,1	n.d.	96,1	3,5	0,1	n.d.	n.d.	n.d.
8	0,3	0,1	n.d.	96,4	3,0	0,1	n.d.	n.d.	n.d.
9	0,3	0,1	n.d.	96,1	3,1	0,2	n.d.	n.d.	0,1
10	0,3	0,1	n.d.	96,1	3,3	0,1	n.d.	n.d.	n.d.

Points d'analyse	Quartz microcristallins								
	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	P ₂ O ₅	SO ₃	K ₂ O	CaO	Fe ₂ O ₃
1	0,3	0,1	n.d.	98,0	1,3	0,2	n.d.	n.d.	n.d.
2	0,3	0,1	n.d.	98,0	1,3	0,2	n.d.	n.d.	n.d.
3	0,3	n.d.	n.d.	98,0	1,6	0,1	n.d.	n.d.	n.d.
4	0,3	0,1	n.d.	97,7	1,5	0,2	n.d.	n.d.	n.d.
5	0,3	0,1	n.d.	97,9	1,6	0,1	n.d.	n.d.	n.d.
6	0,3	0,1	n.d.	97,9	1,5	0,1	n.d.	n.d.	n.d.
7	0,4	0,1	n.d.	97,7	1,5	0,2	n.d.	n.d.	0,1
8	0,2	0,1	n.d.	98,1	1,3	0,2	n.d.	n.d.	n.d.

b) Sable « c » de Conchil le Temple

Points d'analyse	Calcédonite								
	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	P ₂ O ₅	SO ₃	K ₂ O	CaO	Fe ₂ O ₃
1	0,3	0,1	n.d.	96,5	2,9	0,1	n.d.	n.d.	n.d.
2	0,3	0,1	n.d.	96,4	3,0	0,1	n.d.	n.d.	n.d.
3	0,3	0,1	n.d.	96,8	2,8	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
4	0,3	0,1	n.d.	96,8	2,6	0,1	n.d.	n.d.	n.d.
5	0,2	0,1	n.d.	96,5	3,1	0,1	n.d.	n.d.	n.d.
6	0,3	0,1	n.d.	96,5	3,0	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
7	0,3	0,1	n.d.	96,3	3,1	0,1	n.d.	n.d.	n.d.
8	0,4	0,1	n.d.	96,3	3,1	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
9	0,1	0,1	n.d.	96,1	3,6	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
10	0,3	0,1	n.d.	96,3	3,1	0,1	n.d.	n.d.	n.d.

Points d'analyse	Fragments de silex enrichis en fer								
	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	P ₂ O ₅	SO ₃	K ₂ O	CaO	Fe ₂ O ₃
1	0,2	0,1	n.d.	95,8	3,4	0,1	n.d.	n.d.	0,3
2	0,3	0,1	n.d.	94,1	3,6	n.d.	n.d.	n.d.	1,9
3	0,3	0,1	n.d.	95,5	2,9	0,1	n.d.	n.d.	1,0
4	0,4	0,5	n.d.	95,4	2,8	0,2	n.d.	n.d.	0,7
5	0,5	0,2	n.d.	90,2	3,5	0,1	0,01	0,1	5,4
6	0,5	0,2	n.d.	91,2	3,6	0,1	n.d.	0,1	4,3
7	0,5	0,1	n.d.	93,4	3,1	0,2	n.d.	n.d.	2,6
8	0,4	0,1	n.d.	93,6	3,3	0,2	n.d.	n.d.	2,4
9	0,3	0,4	0,6	73,1	2,8	0,1	n.d.	0,4	22,3
10	0,4	0,1	n.d.	94,5	3,0	0,2	n.d.	n.d.	1,6
11	0,4	0,1	n.d.	95,9	2,9	0,1	n.d.	n.d.	0,5
12	0,6	0,2	n.d.	90,7	3,6	0,2	n.d.	n.d.	4,6
13	0,5	0,1	n.d.	91,6	3,4	0,1	n.d.	0,1	4,0
14	0,6	0,3	n.d.	91,5	3,8	0,2	n.d.	0,1	3,6
15	0,4	0,1	n.d.	95,5	2,9	0,3	n.d.	n.d.	0,7
16	0,1	0,1	n.d.	91,4	3,2	n.d.	n.d.	0,1	5,1
17	0,3	0,1	n.d.	93,6	3,2	0,2	n.d.	n.d.	2,5

Points d'analyse	Quartz détritiques								
	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	P ₂ O ₅	SO ₃	K ₂ O	CaO	Fe ₂ O ₃
1	0,3	0,1	n.d.	96,5	3,0	0,2	n.d.	n.d.	n.d.
2	0,3	0,1	n.d.	96,2	3,3	0,1	n.d.	n.d.	n.d.
3	0,2	n.d.	n.d.	96,4	3,2	0,1	n.d.	n.d.	n.d.
4	0,3	0,1	n.d.	95,9	3,6	n.d.	n.d.	n.d.	0,1
5	0,2	0,1	n.d.	96,7	2,9	0,1	n.d.	n.d.	n.d.
6	0,3	0,1	n.d.	96,5	3,0	0,1	n.d.	n.d.	n.d.
7	0,3	0,1	n.d.	96,6	2,9	0,1	n.d.	n.d.	n.d.
8	0,4	0,1	n.d.	98,1	1,3	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
9	0,3	n.d.	n.d.	96,7	2,7	0,2	n.d.	n.d.	n.d.
10	0,2	0,1	n.d.	96,3	3,2	0,1	n.d.	n.d.	n.d.
11	0,2	0,1	n.d.	96,4	3,2	0,1	n.d.	n.d.	n.d.
12	0,3	0,1	n.d.	98,0	1,5	0,1	n.d.	n.d.	n.d.
13	0,4	0,1	n.d.	97,8	1,5	0,1	n.d.	n.d.	n.d.
14	0,4	n.d.	n.d.	98,8	1,4	0,1	n.d.	n.d.	n.d.
15	0,5	0,1	n.d.	97,9	1,3	0,1	n.d.	n.d.	n.d.

c) Calcaire siliceux du Tournaisis

Points d'analyse	Quartz sub automorpes								
	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	P ₂ O ₅	SO ₃	K ₂ O	CaO	Fe ₂ O ₃
1	0,2	0,2	n.d.	93,6	n.d.	0,2	n.d.	5,8	n.d.
2	n.d.	n.d.	n.d.	99,2	n.d.	n.d.	n.d.	0,8	n.d.
3	0,3	0,1	n.d.	98,7	0,5	0,1	n.d.	0,2	n.d.
4	n.d.	n.d.	n.d.	98,7	0,6	0,1	n.d.	0,4	n.d.
5	0,2	0,1	n.d.	98,8	0,4	0,2	n.d.	0,3	n.d.
6	0,4	0,1	n.d.	98,8	0,3	0,1	n.d.	0,2	n.d.
7	0,2	0,1	n.d.	98,7	0,5	0,1	n.d.	0,3	n.d.

Points d'analyse	Quartz xénomorphes								
	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	P ₂ O ₅	SO ₃	K ₂ O	CaO	Fe ₂ O ₃
1	0,3	0,1	n.d.	98,9	0,4	0,1	n.d.	0,3	n.d.
2	0,2	0,1	n.d.	98,8	0,4	0,2	n.d.	0,2	0,2
3	0,1	n.d.	n.d.	98,9	0,4	0,1	n.d.	0,3	0,1
4	0,2	0,1	n.d.	98,7	0,4	0,1	n.d.	0,3	0,1
5	0,3	0,2	n.d.	93,5	0,5	0,3	n.d.	5,1	0,1
6	0,2	0,1	0,1	93,4	1,0	0,5	n.d.	4,7	n.d.
7	0,3	0,1	0,1	93,5	1,1	0,6	n.d.	4,1	0,1
8	0,2	0,1	n.d.	95,3	1,1	0,6	n.d.	2,6	n.d.
9	0,3	0,2	n.d.	93,5	0,5	0,3	n.d.	5,1	0,1
10	0,3	0,2	n.d.	95,2	n.d.	0,1	n.d.	4,1	n.d.
11	0,3	0,1	n.d.	94,3	0,1	0,1	n.d.	5,0	n.d.
12	0,3	0,2	n.d.	94,3	n.d.	0,4	n.d.	4,7	n.d.
13	0,2	0,2	n.d.	93,9	n.d.	0,3	n.d.	5,4	n.d.

Points d'analyse	Quartz microcristallins								
	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	P ₂ O ₅	SO ₃	K ₂ O	CaO	Fe ₂ O ₃
1	0,6	0,3	0,1	98,6	0,2	0,1	n.d.	n.d.	n.d.
2	0,1	0,2	n.d.	98,7	0,3	0,1	n.d.	0,5	0,2
3	0,3	0,2	n.d.	98,8	0,4	0,1	n.d.	0,1	0,6
4	0,5	0,2	0,3	98,4	0,3	0,2	n.d.	0,1	0,2
5	0,5	0,1	n.d.	98,8	0,3	0,2	n.d.	n.d.	0,1
6	0,5	0,1	n.d.	98,9	0,2	0,1	n.d.	0,1	0,2
7	0,5	0,2	n.d.	98,8	0,2	0,2	n.d.	0,1	n.d.
8	n.d.	0,3	0,3	97,4	n.d.	0,6	n.d.	1,5	2,1
9	0,2	0,1	n.d.	99,2	0,1	0,3	n.d.	n.d.	n.d.

Points d'analyse	Calcédonite								
	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	P ₂ O ₅	SO ₃	K ₂ O	CaO	Fe ₂ O ₃
1	0,4	0,1	n.d.	98,8	0,5	0,1	n.d.	n.d.	n.d.
2	0,2	0,1	n.d.	99,1	0,3	0,2	n.d.	n.d.	0,1
3	0,5	0,2	0,1	98,9	n.d.	0,2	n.d.	n.d.	n.d.
4	0,4	0,1	n.d.	98,8	0,3	0,2	n.d.	0,1	0,1
5	0,4	0,1	n.d.	98,7	0,4	0,3	n.d.	n.d.	0,1

Points d'analyse	Silice diffuse								
	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	P ₂ O ₅	SO ₃	K ₂ O	CaO	Fe ₂ O ₃
1	n.d.	n.d.	n.d.	99,2	0,2	0,1	n.d.	0,4	n.d.
2	0,2	0,1	n.d.	98,7	0,5	0,1	n.d.	0,3	0,1
3	0,1	0,1	n.d.	98,6	0,5	0,1	n.d.	0,6	n.d.
4	0,2	0,1	n.d.	98,3	0,6	0,1	n.d.	0,6	n.d.
5	0,4	0,2	n.d.	97,9	0,6	0,1	n.d.	0,8	n.d.

d) Calcaire siliceux de Brunnen

Points d'analyse	Quartz xénomorphes								
	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	P ₂ O ₅	SO ₃	K ₂ O	CaO	Fe ₂ O ₃
1	0,3	0,1	n.d.	98,5	0,8	0,2	n.d.	0,1	n.d.
2	0,2	0,1	n.d.	99,2	0,3	0,1	n.d.	0,1	n.d.
3	0,3	0,1	n.d.	98,9	0,5	0,1	n.d.	n.d.	n.d.
4	0,2	n.d.	n.d.	99,2	0,4	0,1	n.d.	n.d.	n.d.
5	0,2	0,1	n.d.	98,8	0,7	0,2	n.d.	n.d.	n.d.
6	0,5	0,4	n.d.	97,6	0,5	0,1	n.d.	0,1	0,7
7	0,2	n.d.	n.d.	98,7	0,8	0,1	n.d.	n.d.	n.d.

Points d'analyse	Quartz à extinction roulante								
	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	P ₂ O ₅	SO ₃	K ₂ O	CaO	Fe ₂ O ₃
1	0,4	0,2	0,1	98,5	0,6	0,1	n.d.	0,1	n.d.
2	0,3	0,1	n.d.	98,8	0,4	0,1	n.d.	n.d.	0,1
3	0,3	0,1	n.d.	98,6	0,5	0,2	n.d.	n.d.	0,2
4	0,4	0,2	0,3	98,3	0,5	0,1	n.d.	0,1	0,1
5	0,3	0,1	n.d.	99,1	0,3	0,1	n.d.	n.d.	n.d.
6	0,4	0,2	n.d.	98,6	0,6	0,1	n.d.	n.d.	n.d.

B-3 – Formule structurale de la glauconite

	% massique en oxyde (EDS)	n (mole)	Nombre de cations /oxyde	Nombre de cations /mole	Nombre d'oxygène /oxyde	Proportion Molaire d'oxygène	Proportion cationique	
Na ₂ O	0,09	0,00	1	0,00	1	0,00	0,00	Na
MgO	3,95	0,10	1	0,10	1	0,10	0,35	Mg
Al ₂ O ₃	16,91	0,17	2	0,33	3	0,50	1,19	Al
SiO ₂	62,55	1,04	1	1,04	2	2,09	3,75	Si
K ₂ O	9,02	0,10	2	0,19	1	0,10	0,69	K
CaO	2,76	0,05	1	0,05	1	0,05	0,19	Ca
Fe ₂ O ₃	12,48	0,08	2	0,16	3	0,23	0,56	Fe



- (1) %massique en oxyde (EDS) : obtenu à partir de l'analyse locale semi-quantitative au détecteur EDS du MEB sur des plages de glauconite ;
- (2) n (mole) : proportion molaire obtenue en divisant (1) par les masses molaires correspondantes aux oxydes définis ;

- **(3) Nombre de cation par oxyde :** coefficient stœchiométrique du cation considéré dans la formule de l'oxyde ;
- **(4) Nombre de cation par mole d'oxyde:** obtenu en multipliant (3) par (2) ;
- **(5) Nombre d'oxygène par oxyde :** coefficient stœchiométrique de l'oxygène dans la formule de l'oxyde considéré ;
- **(6) Proportion molaire d'oxygène :** transformation de la proportion molaire en oxyde (2) en la multipliant par (5).
- **(7) Proportion cationique :** La somme des proportions d'oxygènes (3,28) est d'abord ramenée sur la base du nombre d'oxygènes dans la structure du minéral c'est-à-dire 11. Ensuite, en faisant une règle de trois entre ces deux proportions et le nombre de cation par mole (4) aboutissant à l'équation B-1, on parvient à calculer la proportion cationique du minéral.

$$\text{Proportion cationique} = 11 \times \frac{\text{Nombre de cation par oxyde}}{3,28} \quad [\text{B-1}]$$

B-4 – Résultats détaillés des essais en milieu réactionnel modèle

a) Granulats de Conchil le Temple

Gravillons "C" de Conchil le Temple							
Temps (heures)	Masse récupérée (g)	Perte d'eau (entre 200 et 1100°C)	nQ ₄ (mmol)	nQ ₃ (mmol)	DFMQ ₄	DFMQ ₃	DFMQ ₀
0	1	0,007	15,8	0,8	0,000	0,000	0,000
6	0,968	0,013	14,5	1,4	0,081	0,040	0,042
14	0,804	0,017	11,2	1,9	0,279	0,068	0,211
24	0,805	0,026	10,1	2,9	0,346	0,128	0,218
48	0,578	0,037	5,0	4,1	0,655	0,198	0,456
72	0,542	0,045	3,3	5,0	0,755	0,254	0,501
96	0,528	0,055	1,8	6,1	0,848	0,323	0,526
120	0,573	0,064	1,4	7,1	0,870	0,380	0,489
144	0,555	0,061	1,5	6,8	0,866	0,362	0,504

Sable "c" de Conchil le Temple							
Temps (heures)	Masse récupérée (g)	Perte d'eau (entre 200 et 1100°C)	nQ ₄ (mmol)	nQ ₃ (mmol)	DFMQ ₄	DFMQ ₃	DFMQ ₀
0	1	0,002	16,4	0,3	0	0	0
24	0,9003	0,004	14,5	0,5	0,113	0,009	0,104
120	0,7898	0,0009	13,1	0,1	0,198	0	0,198
168	0,7776	0,002	12,6	0,2	0,223	0	0,223

b) Gravillons du calcaire siliceux du Tournaisis

Temps (heures)	Pourcentage massique (Fluorescence des rayons X)					
	0	24	48	72	96	120
K	2,03	2,00	2,10	2,27	2,30	2,20
Si	37,93	37,83	37,60	36,80	36,93	36,20
Al	4,67	4,53	4,70	4,90	5,13	4,83
Fe	1,53	1,50	1,57	1,70	1,67	1,70
Mg	0,60	0,63	0,63	0,70	0,70	0,70
S	1,13	1,20	1,13	1,27	1,27	1,13
Ca	0,03	0,03	0,07	0,07	0,00	0,03
Na	0,20	0,27	0,27	0,27	0,33	0,20
Ti	0,20	0,20	0,23	0,23	0,30	0,27
P	0,04	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Cl	0,05	0,10	0,17	0,40	0,53	0,23
masse du résidu insoluble (g)	1,13	1,10	1,06	0,97	0,96	0,975
Perte de masse (entre 200 et 1100° C)	3,72	5,45	5,66	6,86	7,01	6,49

		Recombinaison minéralogique					
		0	24	48	72	96	120
Orthose	mmol	0,03	-	0,02	0,00	0,01	-
illite		1,09	1,12	1,08	1,10	1,09	1,09
Kaolinite		-	-	-	-	-	-
dnQ₄		11,87	9,59	8,72	6,09	5,92	6,36
Pyrite		0,10	0,08	0,09	0,08	0,07	0,08
calcite		0,09	0,11	0,10	0,06	0,07	0,05
dnQ₃		0,0	2,0	2,2	3,5	3,5	3,1
DFMQ₄		0	0,19	0,26	0,48	0,50	0,46
DFMQ₃	0	0,18	0,20	0,27	0,31	0,28	
DFMQ₀	0	0,01	0,06	0,21	0,19	0,19	

c) **Sable du calcaire siliceux du Tournaisis**

	Pourcentage massique (Fluorescence des rayons X)					
Temps (heures)	0	24	48	72	96	120
K	2,00	2,07	2,17	2,17	2,10	2,27
Si	38,70	38,60	38,70	36,60	37,57	37,33
Al	4,67	4,70	4,83	4,67	4,57	4,70
Fe	1,47	1,50	1,60	1,80	1,67	1,73
Mg	0,60	0,60	0,67	0,60	0,60	0,63
S	1,00	1,10	1,10	1,47	1,10	1,07
Na	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10
Ca	0,20	0,20	0,13	0,27	0,30	0,40
Ti	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20	0,27
P	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Cl	0,17	0,30	0,23	0,77	1,00	1,13
masse du résidu insoluble (g)	1,20	1,12	1,08	1,06	1,06	1,06
Perte de masse (entre 200 et 1100° C)	3,53	3,97	4,62	5,17	5,74	4,50

		Recombinaison minéralogique					
Temps (heures)		0	24	48	72	96	120
Orthose	mmol	0,02	0,04	0,01	0,06	0,05	0,06
illite		1,16	1,08	1,17	1,04	1,02	1,07
Kaolinite		-	-	-	-	-	-
dnQ₄		13,03	11,53	10,14	7,87	7,75	9,22
Pyrite		0,08	0,09	0,08	0,14	0,12	0,12
calcite		0,08	0,05	0,03	0,02	-	-
dnQ₃		0,0	0,5	1,43	2,82	3,24	1,48
DFMQ₄		0	0,12	0,22	0,39	0,40	0,42
DFMQ₃		0	0,04	0,11	0,22	0,25	0,25
DFMQ₀		0	0,08	0,11	0,18	0,15	0,16

d) Gravillons du calcaire siliceux de Brunnen

Temps (heures)	Pourcentage massique (Fluorescence des rayons X)					
	0	24	48	72	120	144
K	2,60	2,41	2,38	2,51	2,43	2,51
Si	36,20	36,37	36,34	35,99	35,65	35,76
Al	4,00	3,90	3,90	4,03	3,80	3,90
Fe	2,90	2,80	2,85	3,13	3,05	3,18
Mg	1,10	1,06	1,04	1,09	1,01	1,04
S	0,50	0,58	0,56	0,59	0,52	0,56
Ca	0,10	0,15	0,18	0,16	0,19	0,23
P	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Ti	0,20	0,19	0,19	0,21	0,21	0,22
Cl	0,10	0,10	0,23	0,18	0,37	0,53
Na	0,00	0,00	0,05	0,00	0,00	0,00
masse du résidu insoluble (g)	1,72	1,58	1,57	1,56	1,62	1,54
Perte de masse (entre 200 et 1100° C)	2,36	2,78	2,92	3,16	3,71	3,74

Temps (heures)		Recombinaison minéralogique					
		0	24	48	72	120	144
Microcline	mmol	-	-	-	-	-	-
illite		2,29	2,13	1,93	1,83	1,52	1,48
Kaolinite		-	-	-	-	-	-
dQ ₄		16,16	14,45	14,14	13,25	12,68	10,55
Pyrite		0,13	0,14	0,14	0,14	0,13	0,13
Glauconite		0,56	0,41	0,51	0,67	0,82	0,81
Apatite		-	0,01	0,01	-	-	-
Calcite		0,05	0,08	0,07	0,07	0,05	0,04
dnQ ₃		0	0,75	0,95	1,28	2,44	3,70
DFMQ ₄		0	0,09	0,13	0,18	0,23	0,24
DFMQ ₃		0	0,04	0,05	0,09	0,13	0,12
DFMQ ₀		0	0,05	0,08	0,10	0,10	0,13

e) **Sable du calcaire siliceux de Brunnen**

Temps (heures)	Pourcentage massique (Fluorescence des rayons X)						
	0	24	48	72	120	144	168
K	2,80	2,38	2,35	2,49	2,65	2,70	2,60
Si	35,10	36,52	36,75	36,16	35,95	35,41	35,64
Al	4,50	3,91	3,84	4,09	4,19	4,27	4,15
Fe	3,10	2,75	2,78	3,01	3,33	3,28	3,11
Mg	1,10	1,02	0,99	1,03	1,02	1,06	1,03
S	0,60	0,58	0,58	0,57	0,54	0,54	0,55
Ca	0,20	0,16	0,16	0,19	0,16	0,21	0,19
P	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Ti	0,20	0,19	0,20	0,20	0,23	0,23	0,22
Cl	0,30	0,09	0,00	0,07	0,14	0,41	0,32
Na	0,10	0,08	0,10	0,14	0,12	0,13	0,13
masse du résidu insoluble (g)	1,64	1,42	1,54	1,49	1,54	1,51	1,51
Perte de masse (entre 200 et 1100° C)	2,30	2,98	3,27	3,33	3,49	3,51	3,64

Temps (heures)		Recombinaison minéralogique				
		0	24	120	144	168
Microcline	mmol	-	-	-	-	-
illite		2,02	1,81	1,16	1,37	1,46
Kaolinite		-	-	-	-	-
dQ₄		14,38	12,84	12,04	11,55	11,67
Pyrite		0,15	0,13	0,13	0,13	0,13
Glauconite		0,69	0,41	1,01	0,94	0,82
apatite		0,01	0,01	-	-	-
calcite		0,07	0,08	0,08	0,05	0,06
dnQ₃		0	0,99	1,99	1,80	2,50
DFMQ₄		0	0,12	0,15	0,20	0,19
DFMQ₃	0	0,07	0,12	0,14	0,15	
DFMQ₀	0	0,05	0,03	0,05	0,03	

C – VALEURS DES EXPANSIONS

Temps (semaines)	Expansions à 60° C et références à 20° C : granulats de Conchil							
	nN60°C	nN20°C	nC60°C	nC20°C	cN60°C	cN20°C	cC60°C	cC20°C
0	0	0	0	0	0,000	0,001	0	0
2	0,013	0,002	0,128	0	0,013	0,003	0,004	0,001
4	0,011	0,004	0,187	0	0,018	0,004	0,007	0,002
6	0,012	0,006	0,197	0	0,021	0,006	0,008	0,003
8	0,013	0,007	0,200	0	0,022	0,007	0,009	0,004
10	0,014	0,009	0,201	0	0,023	0,007	0,012	0,004
12	0,012	0,010	0,202	0,000	0,023	0,008	0,009	0,005
16	0,019	0,011	0,194	0,005	0,024	0,008	0,014	0,005
20	0,016	0,013	0,195	0,003	0,023	0,008	0,010	0,006
24	0,016	0,013	0,196	0,003	0,023	0,009	0,013	0,006
28	0,018	0,013	0,196	0,007	0,023	0,009	0,013	0,006
32	0,018	0,014	0,197	0,003	0,022	0,009	0,013	0,006
36	0,018	0,014	0,198	0,004	0,022	0,008	0,013	0,006
40	0,018	0,014	0,199		0,022	0,001	0,013	0,006

Temps (semaines)	Expansions à 60° C et références à 20° C : calcaires siliceux							
	Tournaisis				Brunnen			
	tN60°C	tN20°C	tT60°C	tT20°C	bN60°C	bN20°C	bB60°C	bB20°C
0	0	0	0	0	0	0	0	0
2	0,027	0,001	0,017	0,001	0,018	0,001	0,015	0,001
4	0,086	0,002	0,040	0,002	0,054	0,002	0,036	0,002
6	0,108	0,003	0,052	0,002	0,076	0,003	0,049	0,002
8	0,115	0,005	0,056	0,003	0,085	0,004	0,058	0,003
10	0,123	0,006	0,062	0,004	0,088	0,006	0,060	0,004
12	0,127	0,007	0,065	0,005	0,093	0,006	0,064	0,005
16	0,132	0,009	0,072	0,007	0,098	0,007	0,070	0,006
20	0,134	0,011	0,073	0,009	0,100	0,007	0,071	0,007
24	0,134	0,011	0,073	0,009	0,101	0,008	0,073	0,008
28	0,139	0,011	0,077	0,010	0,099	0,009	0,074	0,009
32	0,139	0,011	0,077	0,010	0,099	0,009	0,074	0,010
36	0,140	0,011	0,079	0,010	0,100	0,010	0,075	0,010
40	0,140	0,011	0,079	0,011	0,101	0,010	0,076	0,010

Tableau C-2 : Gonflements linéiques des formulations à base de granulats calcaire siliceux du Tournaisis (t et T) et du Boulonnais (n et N). Valeurs moyennes

Expansions à 38° C : calcaire siliceux du Tournaisis					
Temps (semaines)	t - N	t - T 25% + N 75%	t - T 50% + N 50%	t - T 75% + N 25%	t - T
0	0	0	0	0	0
4	0,012	0,012	0,011	0,009	0,008
8	0,023	0,029	0,036	0,032	0,043
12	0,050	0,068	0,089	0,075	0,094
16	0,087	0,112	0,138	0,114	0,128
20	0,111	0,137	0,162	0,134	0,148
24	0,127	0,154	0,181	0,150	0,161
28	0,141	0,165	0,194	0,162	0,170
32	0,149	0,174	0,203	0,167	0,176
36	0,156	0,181	0,208	0,173	0,177
40	0,160	0,184	0,214	0,178	0,178
44	0,162	0,186	0,215	0,179	0,180
48	0,165	0,188	0,219	0,183	0,180
52	0,165	0,189	0,218	0,183	0,178
56	0,159	0,191	0,220	0,185	0,177
60	0,156	0,188	0,221	0,186	0,177

Expansions à 20° C : calcaire siliceux du Tournaisis					
Temps (semaines)	t - N	t - T 25% + N 75%	t - T 50% + N 50%	t - T 75% + N 25%	t - T
0	0	0	0	0	0
4	0,006	0,005	0,005	0,003	0,004
8	0,008	0,007	0,007	0,006	0,006
12	0,008	0,008	0,008	0,007	0,006
16	0,011	0,010	0,009	0,007	0,009
20	0,011	0,010	0,009	0,008	0,010
24	0,010	0,010	0,012	0,011	0,011
28	0,010	0,010	0,012	0,011	0,013
32	0,011	0,010	0,014	0,014	0,014
36	0,012	0,013	0,013	0,012	0,013
40	0,012	0,013	0,014	0,012	0,014
44	0,012	0,013	0,015	0,014	-
48	0,012	0,013	-	-	-
52	0,013	0,014	-	-	-

Expansions à 38° C : calcaire siliceux du Brunnen					
Temps (semaines)	b - N	b - B 25% + N 75%,	b - B 50% + N 50%	b - B 75% + N 25%	b - B
0	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
4	0,008	0,011	0,007	0,007	0,007
8	0,017	0,025	0,026	0,027	0,029
12	0,030	0,057	0,068	0,067	0,073
16	0,054	0,095	0,110	0,102	0,124
20	0,075	0,123	0,141	0,131	0,159
24	0,088	0,142	0,165	0,151	0,185
28	0,099	0,158	0,181	0,167	0,201
32	0,105	0,167	0,188	0,174	0,210
36	0,110	0,173	0,193	0,178	0,214
40	0,116	0,179	0,199	0,183	0,217
44	0,122	0,185	0,204	0,187	0,221
48	0,123	0,186	0,204	0,188	0,222
52	0,125	0,189	0,209	0,199	0,220
56	0,125	0,189	0,212	0,200	0,220
60	0,124	0,201	0,211	0,200	0,220

Expansions à 20° C : calcaire siliceux de Brunnen					
Temps (semaines)	b - N	b - B 25% + N 75%,	b - B 50% + N 50%	b - B 75% + N 25%	b - B
0	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
4	0,004	0,005	0,002	0,002	0,003
8	0,008	0,008	0,004	0,003	0,005
12	0,007	0,008	0,004	0,004	0,005
16	0,007	0,009	0,006	0,005	0,008
20	0,008	0,010	0,007	0,007	0,008
24	0,009	0,011	0,007	0,007	0,011
28	0,011	0,013	0,009	0,011	0,012
32	0,011	0,013	0,010	0,011	0,014
36	0,008	0,013	0,010	0,009	0,014
40	0,010	0,015	0,012	0,013	0,014
44	0,011	0,015	0,015	0,016	0,018
48	0,010	0,014	0,014	0,015	0,019
52	0,012	0,016	-	-	-

D – VALEURS DES PARAMETRES MECANIQUES ET PHYSICO-CHIMIQUES OBTENUES APRES ANALYSES DES EPROUVETTES DE BETON

D-1 – Résistance en compression simple

Tournaisis	tN	tN75-T25	tN50-T50	tN25-T75	tT
28 jours	53,8	54,2	56,3	54	51
Age en semaine	55	55	46	46	41
Test à 20°C	64,025	63,125	63,175	62,075	56,75
Test à 38°C	59,675	57,4	57,125	54,65	56,95
Perte de résistance entre 20 et 38°C (Mpa)	-4	-6	-6	-7	0

Brunnen	bN	bN75-B25	bN50-B50	bN25-B75	bB
28 jours	50,5	48,6	46,3	44,2	47,7
Age en semaine	59	59	52	52	53
Test à 20°C	62	61,65	63,77	58,12	58,95
Test à 38°C	62,4	56,25	58,45	57,17	53,45
Perte de résistance entre 20 et 38°C (Mpa)	0	-5	-5	-1	-6

D-2 – Résistance en traction par flexion

Tournaisis	tN	tN75-T25	tN50-T50	tN25-T75	tT
Age en semaine	55	55	46	46	41
Test à 20°C	7,3	7	6,05	5,4	7,15
Test à 38°C	5,75	5,05	4,3	5,05	5,85
Perte de résistance entre 20 et 38°C (Mpa)	1,55	1,95	1,75	0,35	1,3

Brunnen	bN	bN75-B25	bN50-B50	bN25-B75	bB
Age en semaine	59	59	52	52	53
Test à 20°C	6,35	6,25	6,8	6,6	5,9
Test à 38°C	5,45	5,5	4,25	5,85	5,25
Perte de résistance entre 20 et 38°C (Mpa)	0,90	0,75	2,55	0,75	0,65

D-3 – Composition chimique des solutions interstitielles (mmol/L)*a) Bétons de référence à base de calcaire siliceux conservés à 20°C*

Tournaisis	Na	K	Ca	Si	S	Fe	Mg	Al	PH	OH
tN	260,00	198,72	1,23	0,06	25,66	0,01	0,00	0,08	13,45	278,61
tN75-T25	257,39	192,56	1,13	0,07	26,25	0,01	0,01	0,11	13,43	272,21
tN50-T50	259,35	189,36	1,10	0,06	24,38	0,01	0,00	0,12	13,44	274,03
tN25-T75	259,13	183,59	1,35	0,06	22,81	0,01	0,00	0,11	13,44	272,65
tT	312,61	215,90	1,45	0,36	18,22	0,01	0,00	0,12	13,52	332,35

Brunnen	Na	K	Ca	Si	S	Fe	Mg	Al	PH	OH
bN	267,61	190,64	1,43	0,04	19,69	0,00	<0,01	0,07	13,46	286,75
bN75-B25	256,52	174,62	1,20	0,04	18,44	0,01	0,00	0,11	13,43	271,21
bN50-B50	262,17	168,72	1,50	0,03	15,00	0,00	0,00	0,07	13,44	276,12
bN25-B75	260,87	156,67	1,58	0,03	13,75	0,01	0,00	0,09	13,43	269,59
bB	298,91	164,10	1,68	0,25	13,31	0,01	0,00	0,10	13,48	298,81

b) Bétons expansifs à base de calcaire siliceux suivis à 38°C et 100% HR au bout de 32 semaines

Tournaisis	Na	K	Ca	Si	S	Fe	Mg	Al	PH	OH	Cl
tN	201,74	150,51	1,15	1,04	25,13	0,01	0,02	0,22	13,31	204,17	7,90
tN75-T25	200,00	139,36	0,43	1,43	23,03	0,01	<0,01	0,15	13,30	199,53	8,74
tN50-T50	172,61	108,59	0,40	3,00	17,53	0,01	0,02	0,22	13,22	165,96	11,20
tN25-T75	186,30	113,33	0,53	2,32	19,16	0,01	0,01	0,33	13,25	177,83	11,28
tT	203,26	114,36	0,45	2,18	11,72	0,01	<0,01	0,19	13,30	199,53	10,04

Brunnen	Na	K	Ca	Si	S	Fe	Mg	Al	PH	OH	Cl
bN	199,35	143,33	0,48	1,82	25,09	0,02	<0,01	0,15	13,30	199,53	7,62
bN75-B25	212,39	138,21	0,35	1,11	23,69	0,02	<0,01	0,15	13,32	208,93	7,19
bN50-B50	163,70	94,23	0,20	0,96	13,69	0,02	<0,01	0,15	13,21	162,18	5,70
bN25-B75	183,70	99,36	0,23	2,07	16,69	0,02	<0,01	0,15	13,24	173,78	5,33
bB	162,39	76,41	0,43	1,11	10,63	0,02	<0,01	0,15	13,19	154,88	4,34

c) Bétons expansifs à base de calcaire siliceux suivis à 38°C et 100% HR à l'asymptote

Tournaisis	Na	K	Ca	Si	S	Fe	Mg	Al	PH	OH	Cl
tN	151,74	96,67	0,28	0,61	11,72	0,01	0,01	0,07	13,19	154,88	9,73
tN75-T25	161,30	98,72	0,20	1,68	16,25	0,01	0,01	0,15	13,19	154,88	10,15
tN50-T50	213,48	115,00	0,28	1,18	12,59	0,03	<0,01	0,11	13,32	208,93	8,51
tN25-T75	188,26	99,23	0,43	1,50	14,94	0,02	<0,01	0,07	13,25	177,83	10,01
tT	172,17	85,13	0,78	0,86	11,09	0,01	<0,01	0,11	13,20	158,49	8,77

Brunnen	Na	K	Ca	Si	S	Fe	Mg	Al	PH	OH	Cl
bN	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
bN75-B25	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
bN50-B50	155,00	84,23	0,18	1,07	9,81	0,02	0,01	0,11	13,19	154,88	4,80
bN25-B75	169,35	80,64	0,13	1,82	11,25	0,02	<0,01	0,11	13,20	158,49	5,08
bB	131,30	55,90	0,33	0,61	5,56	0,06	0,01	0,15	13,10	125,89	5,64

RESUME

L'emploi des granulats classés « potentiellement réactifs » vis-à-vis de la réaction alcali-silice implique de prendre des précautions très contraignantes pour les producteurs comme pour les maîtres d'ouvrages suivant les recommandations actuelles. D'où la nécessité de trouver des voies de valorisation plus judicieuses. La piste suivie dans cette thèse est la mise au point des formulations de béton présentant un risque faible d'expansion avec des granulats calcaires siliceux dits « potentiellement réactifs » mais qui peuvent présenter un effet pessimum.

Les travaux réalisés ont d'abord permis de quantifier la réactivité de granulats calcaires siliceux mais aussi silex grâce à des études en milieu modèle. En couplant ces résultats avec ceux des mesures d'expansion linéiques, il apparaît que les bétons confectionnés avec un sable et des gravillons suffisamment « riches » en silice libre réactive (supérieure à 5%) gonflent moins que ceux dont seul le sable ou les gravillons sont réactifs, mettant ainsi en évidence l'apparition d'un effet pessimum. En revanche, dans le cas des matériaux « pauvres » en silice réactive (inférieure à 5%) la réduction de l'expansion ne s'observe plus. Il a été montré que, grâce à un processus de neutralisation non délétère pour le béton, les phases siliceuses réactives sont capables de fixer des alcalins sans être dégradées, au travers des silanols initiaux, jusqu'à un certain seuil. Au-delà, l'altération des phases siliceuses s'opère et entraîne le gonflement des bétons.

L'augmentation de la température de cure de 38 à 60°C a permis l'observation d'une diminution de 30 à 50% de l'expansion et l'apparition d'un effet pessimum pour les bétons à base de granulats « pauvres » en silice réactive pour les formulations présentant un sable et des gravillons réactifs par rapport à ceux dont seul le sable ou les gravillons sont réactifs. Ce changement s'expliquerait par une compétition entre un mécanisme non délétère de neutralisation des alcalins (favorisé à 60°C) et le processus de dégradation de la silice consécutive à une forte concentration locale des alcalins (favorisé à 38°C). La compétition entre ces deux mécanismes est due à un écart de diffusion des alcalins à l'intérieur du réseau siliceux.

Les résultats de cette étude contribuent à l'amélioration des connaissances des mécanismes réactionnelles mis en jeu et à l'ouverture de futurs développements permettant de pouvoir envisager des formulations qui respectent le seuil en alcalins dans les granulats calcaires siliceux et donc d'obtenir des bétons durables.

Mots clés : Béton, Effet pessimum, Expansion, Granulat, Réaction alcali-silice, Seuil en alcalins.

ABSTRACT

The use of alkali-reactive aggregates involves very stringent precautions for producers and building owners according to current guidelines. Hence the need to find safer ways. To achieve this, in this PhD, concrete mixtures with a low risk of expansion are developed by using "potentially reactive" siliceous limestone but may show a pessimum effect.

The works have first allowed quantifying the reactivity of siliceous limestone aggregates but also flint aggregate through studies in model media. After integrating these results with those of expansion measures it appears that concretes made with "rich" free silica reactive (greater than 5%) fine and coarse aggregates show lower expansion than those with only the fine or coarse aggregate being reactive, highlighting the emergence of a pessimum effect. In contrast, in the case of "poor" reactive silica (less than 5%) materials, reduction of the expansion is no longer apparent. It was shown that through a process of neutralization which is not damageable for concrete, reactive siliceous phases are capable of fixing alkalis without being degraded through initial silanols, until a certain threshold. When the threshold is exceeded, alteration of siliceous phases allows concrete swelling.

The increase in curing temperature from 38 to 60°C allowed the expansion reduction and the emergence of a pessimum effect for concretes containing "poor" reactive silica. This change is explained by a competition between a non-deleterious mechanism of neutralization of alkalis (favoured at 60°C) and the degradation of silica resulting in a high local concentration of alkalis (favoured at 38°C). The competition between these two mechanisms is due to a differential diffusion of alkalis inside the silica network.

The results of this study contribute to improve knowledge of reaction mechanisms involved and to open the way to future development allowing to consider mixtures which will maintain the alkalis threshold in siliceous limestone aggregates and thereby obtain sustainable concrete.

Key-words: Aggregate, Alkali-silica reaction, Alkalis threshold, Concrete, Expansion, Pessimum effect.