



HAL
open science

Etude de la valorisation des déblais de chantiers de tunnels riches en sulfates en granulats à béton

Jérémy Colas

► **To cite this version:**

Jérémy Colas. Etude de la valorisation des déblais de chantiers de tunnels riches en sulfates en granulats à béton. Matériaux. UNIVERSITE PARIS EST, 2012. Français. NNT: . tel-00851300

HAL Id: tel-00851300

<https://theses.hal.science/tel-00851300>

Submitted on 13 Aug 2013

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.



Mémoire de thèse de doctorat

Présenté pour l'obtention du grade de

Docteur de l'Université Paris-Est

Spécialité : Structures et Matériaux

par

Jérémy COLAS

**Etude de la valorisation des déblais de chantiers de tunnels riches
en sulfates en granulats à béton**

Thèse soutenue le 04 décembre 2012 devant le jury composé de :

Ahmed LOUKILI	Professeur, Ecole Centrale de Nantes	Rapporteur
Arezki TAGNIT-HAMOU	Professeur, Université de Sherbrooke, Québec	Rapporteur
Antonio SANTOS SILVA	Docteur, LNEC, Lisbonne, Portugal	Examineur
Gilles ESCADEILLAS	Professeur, Université Paul Sabatier Toulouse	Examineur
Mario BERRA	Ingénieur, Ricerca Sistema Energetico, Italie	Examineur
Gilles VAN ROMPAEY	Ingénieur d'applications, HOLCIM	Invité
Jacques BURDIN	Ingénieur génie civil, Consultant, Chambéry	Invité
Michel PASQUIER	Directeur de la recherche et de la qualité, VICAT	Invité
Loïc DIVET	Chef du laboratoire CPDM, IFSTTAR	Conseiller d'étude
Thierry CHAUSSADENT	Directeur de recherche, IFSTTAR	Directeur de thèse



Mémoire de thèse de doctorat

Présenté pour l'obtention du grade de

Docteur de l'Université Paris-Est

Spécialité : Structures et Matériaux

par

Jérémy COLAS

Etude de la valorisation des déblais de chantiers de tunnels riches en sulfates en granulats à béton



Thèse soutenue le 04 décembre 2012 devant le jury composé de :

Ahmed LOUKILI	Professeur, Ecole Centrale de Nantes	Rapporteur
Arezki TAGNIT-HAMOU	Professeur, Université de Sherbrooke, Québec	Rapporteur
Antonio SANTOS SILVA	Docteur, LNEC, Lisbonne, Portugal	Examineur
Gilles ESCADEILLAS	Professeur, Université Paul Sabatier Toulouse	Examineur
Mario BERRA	Ingénieur, Ricerca Sistema Energetico, Italie	Examineur
Gilles VAN ROMPAEY	Ingénieur d'applications, HOLCIM	Invité
Jacques BURDIN	Ingénieur génie civil, Consultant, Chambéry	Invité
Michel PASQUIER	Directeur de la recherche et de la qualité, VICAT	Invité
Loïc DIVET	Chef du laboratoire CPDM, IFSTTAR	Conseiller d'étude
Thierry CHAUSSADENT	Directeur de recherche, IFSTTAR	Directeur de thèse

Remerciements

Je remercie sincèrement mon directeur de thèse, Thierry Chaussadent, pour son approche de chercheur et sa grande disponibilité. Je lui suis également reconnaissant pour la patience dont il a fait preuve avec moi.

Je remercie également mes encadrants, Loïc Divet, pour m'avoir accueilli au sein du laboratoire Comportement Physico-Chimique des Matériaux de l'IFSTTAR et m'avoir fait partager son goût pour la recherche, ses connaissances et son expérience, ainsi que Stéphane Lavaud, pour son aide mais également pour les jeux de mots dont il a le secret. Je les remercie chaleureusement pour leurs soutiens et leurs précieux conseils dans la réalisation de ce travail, ainsi que le temps qu'ils y ont consacré.

Cette thèse ayant fait l'objet d'un financement dans le cadre d'un partenariat, je remercie vivement Nathalie Monin de Lyon Turin Ferroviaire (LTF), Jacques Burdin, ingénieur conseil, Jean-Pierre Commène du LERM, Michel Pasquier et Laetitia Bessette de VICAT ainsi que Gilles Van Rompaey, Thibaut Mercenier, Jean-Gabriel Hammerschlag et Pierre Vuillemin d'HOLCIM, qui se sont montrés très réactifs et disponibles pendant toute la durée de la thèse et m'ont fait confiance.

Je n'oublie pas de remercier l'ensemble du personnel de la cimenterie de Montalieu du groupe VICAT et du laboratoire d'HOLCIM à Obourg pour m'avoir fait découvrir le processus de fabrication du ciment ainsi que les différents essais effectués sur ciment et béton. Je suis également reconnaissant au personnel du laboratoire d'HOLCIM pour le temps qu'il a consacré à m'aider dans la fabrication des MBE et à leurs suivis. Sans eux, en particulier Franz, je serais sans doute toujours en train de fabriquer les MBE...

J'adresse également mes remerciements à l'ensemble des membres du jury. Tout d'abord, Gilles Escadeillas qui a accepté de participer à ce jury et m'a fait l'honneur de le présider. Mes remerciements vont aussi à mes deux rapporteurs, Ahmed Loukili et Areski Tagnit-Hamou, pour le temps qu'ils ont consacré à l'examen de mon travail ainsi que pour leurs remarques. Je suis également reconnaissant à Antonio Santos Silva et Mario Berra d'avoir examiné cette thèse et de l'intérêt qu'ils lui ont porté.

Mes remerciements vont également à toutes les personnes qui ont contribué aux résultats de cette thèse, notamment François Martineau, Jean-François Bouteloup, Patrice Chatellier et Nadia Dominique.

Enfin, un grand merci à tout le personnel du laboratoire CPDM, Arnaud, Gérard, Bruno, Philippe, Nicolas..., pour leur aide et leur gentillesse, sous oublier les doctorants, Noureddine, Ines, Clément, Mathieu... pour leur bonne humeur et particulièrement Momo, qui a pu me supporter pendant ces trois ans dans le même bureau. J'espère que tu feras bon usage des expressions françaises...

Je ne saurais terminer sans remercier mes amis pour m'avoir fait découvrir les soirées parisiennes. J'en garde des souvenirs mémorables !

Résumé

La société LTF (Lyon Turin Ferroviaire), filiale de RFF (Réseau Ferré de France) et de RFI (Réseau Ferré Italien) est le promoteur de la section transfrontalière de la future liaison ferroviaire entre Lyon et Turin. LTF souhaite valoriser une grande partie des 16 millions de m³ de déblais qui seront générés par les chantiers du futur tunnel de base en granulats à béton pour le revêtement du tunnel. Cette solution est proposée dans le cadre d'une démarche de développement durable.

Cependant, pour une partie des matériaux qui doivent être valorisés en granulats à béton, la teneur en sulfates est comprise entre 1,61 et 4,30% en masse (exprimé en SO₃). Ces matériaux se démarquent alors par rapport au contexte réglementaire qui limite la teneur en sulfates dans les granulats à béton à 0,2% pour ce type d'ouvrage. Cette prescription est appliquée pour éviter les risques de dégradation du béton par réaction des sulfates apportés par les granulats avec certains composants présents dans le ciment. Ce phénomène est connu sous le terme de réaction sulfatique interne.

Les travaux de recherche ont porté dans un premier temps sur la lixiviation des sulfates issus des matériaux d'excavation. Les résultats ont montré que les sulfates sont rapidement accessibles dans les fractions granulométriques inférieures à 4 mm. Un possible traitement des matériaux par lavage avant leur utilisation dans le béton peut être une solution pour limiter l'attaque sulfatique interne.

Dans un second temps, pour définir un liant adapté à ce type de granulats, une étude comparative de différents ciments supposés résistants aux sulfates a été mise en place. Trois essais accélérés ont été développés afin de prendre en compte le risque de dégradation des matériaux cimentaires par formation d'ettringite et de thaumasite. Seuls deux ciments présentent un bon comportement vis-à-vis de la réaction sulfatique interne engendrée par des granulats contenant une forte teneur en sulfates. Il s'agit d'un ciment Portland à très faible teneur en alcalins et ne contenant quasiment pas d'aluminates tricalciques ainsi qu'un ciment sursulfaté.

Enfin, une dernière solution innovante a été proposée et réside dans l'utilisation des sulfates apportés par les matériaux d'excavation pour réaliser le gypsage du ciment. Les sulfates provenant du sable excavé permettent de réguler correctement la prise du matériau cimentaire au même titre que les sulfates de calcium ajoutés au clinker dans le ciment.

Mots clés : *Matériaux excavés, Sulfate, Lixiviation, Réaction sulfatique interne, Ettringite, Thaumasite, Mortier, Dégradations*

Abstract

The construction of a 57 km length basis tunnel for the future railway link between Lyon (France) and Turin (Italy) promoted by Lyon-Turin Ferroviaire (LTF), subsidiary of Réseau Ferré de France (RFF) and Rete Ferroviaria Italiana (RFI), will result in the production of 16 millions of m³ of excavated materials. In order to promote efficient and sustainable management of natural resources and to reduce greenhouse gas emission and environmental impact, one wish of LTF is to use the most part of these materials as concrete aggregates.

However, a part of the excavated materials from LTF tunnel has a sulphate content between 1.46 and 4.30% (expressed in mass of SO₃) and cannot be used considering the European standards, which drastically limit the sulphate content in order to avoid structural damages resulting from internal sulphate attack. The sulphate content is limited to 0.2% for this type of construction.

The first study focused on the behaviour of sulphates from the excavated materials, more particularly on their leaching in solution in order to determine the sulphate content that could be released in the concrete. The results showed that the sulphates are quickly available in the particles size lower than 4 mm. A possible treatment of materials by washing before use in concrete can be a solution to limit the internal sulphate attack.

Secondly, to define a suitable cement to this type of aggregate, a comparative study of different cements supposed to be resistant to sulphates has been carried out. Three accelerated tests have been developed to assess the risk of degradation of cementitious materials by formation of ettringite and thaumasite. Only two cements showed a good behavior against the internal sulphate attack resulting from sulphated aggregates. These cements are a Portland cement with very low calcium aluminates and alkaline contents and an over sulphated cement. Finally, a final innovative solution has been proposed and concerns the using of excavated materials as a source of sulphates for regulating the hydration of cement. Sulfates from the excavated sand can regulate the cement hydration and then cancel any further damage due to sulphates.

Keywords: *Excavated materials, Sulphate, Sulphate released, internal sulphate reaction, Ettringite, Thaumasite, Mortars, Degradation*

Table des matières

Remerciements.....	5
Résumé	7
Abstract	9
Table des matières	11
Liste des figures	15
Liste des tableaux	23
Introduction générale.....	25
Chapitre I. Etude bibliographique.....	31
<i>Introduction</i>	35
I.1. Revue des teneurs en sulfates	37
I.1.1. Sources externes.....	37
I.1.2. Sources internes	40
I.2. Les sulfates de calcium	44
I.2.1. Le gypse.....	44
I.2.2. L'anhydrite.....	45
I.2.3. Solubilité des sulfates de calcium	46
I.2.3.1. Solubilité des sulfates de calcium dans l'eau.....	46
I.2.3.2. Solubilité des sulfates de calcium en milieu basique	47
I.3. La réaction sulfatique interne	48
I.3.1. Les causes de l'attaque sulfatique interne	48
I.3.2. Structure de l'ettringite	50
I.3.3. Les différents types d'ettringite	52
I.3.3.1. L'ettringite primaire	52
I.3.3.2. L'ettringite secondaire.....	53
I.3.3.3. L'ettringite de formation différée ou DEF.....	54
I.3.4. Le gonflement ettringitique.....	55
I.3.4.1. La théorie de la pression osmotique et/ou d'absorption d'eau par l'ettringite colloïdale	55
I.3.4.2. La théorie de la double couche électrique	55
I.3.4.3. La théorie des pressions de cristallisation.....	56
I.3.5. Les facteurs influents la réaction sulfatique interne	56
I.3.6. Le cas particulier de la thaumasite	59
I.4. Analyse des études sur les granulats à forte teneur en sulfates	61
I.4.1. Généralité sur les granulats	62
I.4.2. Les granulats recyclés	63
I.4.3. Les granulats à haute teneur en sulfates	65
I.5. Les essais accélérés	74
<i>Conclusion</i>	77

Chapitre II. Matériaux et techniques expérimentales	79
II.1. Caractérisation des matériaux excavés sulfatés	83
II.2. Etude des matériaux excavés en solution aqueuse	89
II.3. Etude sur mortiers et MBE (Mortier de Béton Equivalent)	92
II.3.1. Matériaux utilisés pour les mortiers	92
II.3.1.1. Ciments	92
II.3.1.1. Sables	96
II.3.1.2. Gypse et anhydrite.....	98
II.3.2. Matériaux utilisés pour les MBE.....	98
II.3.3. Formulation des éprouvettes de mortier et de MBE.....	99
II.3.3.1. Eprouvettes de mortier	99
II.3.3.2. Eprouvettes de MBE	100
II.3.4. Fabrication des éprouvettes.....	101
II.3.4.1. Fabrication des éprouvettes de mortier.....	101
II.3.4.2. Fabrication des éprouvettes de MBE.....	102
II.3.5. Conservation des éprouvettes.....	102
II.4. Méthode de suivi des éprouvettes de mortier et de MEB	103
II.4.1. Suivi de masse.....	104
II.4.2. Suivi de l'expansion.....	104
II.4.3. Suivi du module dynamique.....	105
II.4.4. Mesures ponctuelles	105
II.4.4.1. Mesure d'étalement	105
II.4.4.2. Résistance à la compression	106
II.4.4.3. Examen au microscope électronique à balayage	107
II.4.5. Caractérisation chimique des matériaux	109
II.4.5.1. Préparation des échantillons	109
II.4.5.2. Analyses chimiques.....	109
II.4.5.3. Appareils utilisés	110
II.4.5.3.1. Diffraction des rayons X	110
II.4.5.3.2. Analyses thermiques	111
II.4.5.3.3. Spectrométrie d'émission atomique à source plasma.....	112
Chapitre III. Lixiviation des sulfates	115
<i>Introduction</i>	119
III.1. Mise au point d'un essai de lixiviation	120
III.1.1. Choix des fractions granulaires	120
III.1.2. Choix de la vitesse d'agitation	120
III.1.3. Choix des solutions aqueuses	122
III.1.4. Choix des températures	124
III.1.5. Choix de la prise d'essai.....	125
III.1.6. Choix de la durée de l'essai.....	126
III.2. Lixiviation des sulfates de calcium	126
III.2.1. Conformité des prises d'essai	126

III.2.2.	Influence de la solution aqueuse.....	128
III.2.2.1.	Résultats expérimentaux	128
III.2.2.2.	Discussion sur l'influence de la solution aqueuse.....	132
III.2.3.	Influence de la température	133
III.2.3.1.	Résultats expérimentaux	133
III.2.3.2.	Discussion sur l'influence de la température	136
III.3.	Examen au microscope électronique à balayage	137
III.4.	Modélisation de la dissolution des sulfates	144
	<i>Conclusion</i>	151
Chapitre IV. Réactivité des ciments vis-à-vis de la RSI.....		153
	<i>Introduction</i>	157
IV.1.	Suivi de l'expansion	162
IV.1.1.	Détermination de l'expansion due à l'hydratation	162
IV.1.2.	Réactivité vis-à-vis de la formation d'ettringite	163
IV.1.2.1.	Comportement des ciments face à la formation d'ettringite	163
IV.1.2.2.	Cas de l'utilisation des matériaux excavés	168
IV.1.2.3.	Examen au microscope électronique à balayage.....	173
IV.1.2.4.	Conclusion sur la réactivité des ciments vis-à-vis de la formation d'ettringite	177
IV.1.3.	Réactivité vis-à-vis de la formation de thaumasite.....	178
IV.1.3.1.	Cas de l'utilisation des matériaux excavés	178
IV.1.3.2.	Cas de l'utilisation du sable calcaire enrichi en sulfates.....	182
IV.1.3.3.	Examen au microscope électronique à balayage.....	190
IV.1.3.4.	Conclusion sur la réactivité des ciments vis-à-vis de la formation de thaumasite ..	199
IV.1.4.	Influence des échanges ioniques	199
IV.2.	Suivi du module dynamique	202
IV.3.	Suivi de la variation de masse	207
IV.4.	Propriétés mécaniques des matériaux	210
	<i>Conclusion</i>	213
Chapitre V. Gypsage du ciment.....		215
	<i>Introduction</i>	219
V.1.	Notions sur les réactions d'hydratation des ciments	224
V.1.1.	Hydratation du clinker	224
V.1.2.	Hydratation du laitier de haut fourneau.....	227
V.2.	Conformité des fabrications	229
V.3.	Hydratation des ciments en présence de sable LTF	230
V.3.1.	Résistance à la compression.....	230
V.3.2.	Discussion sur l'hydratation des ciments en présence de sable LTF	233

V.4.	Evaluation des éventuelles dégradations	234
V.4.1.	Suivi de l'expansion et de la masse.....	234
V.4.2.	Examen au microscope électronique à balayage	237
V.4.3.	Discussion sur les dégradations	242
V.5.	Explication de la baisse des résistances à la compression	242
	<i>Conclusion</i>	245
	Conclusion générale et perspectives	249
	Références bibliographiques	255
	Annexe I : Lixiviation des sulfates	267
	Annexe II : Réactivité des ciments vis-à-vis de la RSI	273

Liste des figures

Figure 1 : Schéma du tracé de la future liaison ferroviaire Lyon-Turin.....	25
Figure 2 : Section transfrontalière de la nouvelle ligne ferroviaire Lyon-Turin selon l'accord intergouvernemental du 30/01/2012.....	26
Figure 3 : Tunnel de base de la section transfrontalière	27
Figure 4 : Zone de stockage des granulats de la descenderie de Villarodin-Bourget/Modane	27
Figure 5 : Profil prévisionnel des températures le long du tunnel de base	29
Figure I-1 : Les différentes sources de sulfates dans un béton	37
Figure I-2 : Solubilité des sulfates de calcium en fonction de la température.....	46
Figure I-3 : Solubilité du gypse en fonction du pH à 25°C [Amathieu, 1989].....	47
Figure I-4 : Ouvrage endommagé par l'attaque sulfatique interne (formation différée d'ettringite) [LCPC, 2007]	49
Figure I-5 : Exemple de bétons sans cohésion due à la formation de thaumasite (photo LCPC).....	50
Figure I-6 : Structure de l'ettringite selon Moore et Taylor [Moore & Taylor, 1968].....	51
Figure I-7 : Fines aiguilles d'ettringite primaire au sein de la pâte de ciment [Castella, 2011]	52
Figure I-8 : Ettringite primaire non nocive et bien cristallisée [GranDubé, 2007]	53
Figure I-9 : Aperçu d'aiguilles d'ettringite secondaire [Castella, 2011]	53
Figure I-10 : Formation d'aiguilles d'ettringite secondaire au sein d'un pore [Castella, 2011]	54
Figure I-11 : Aperçu de l'ettringite sous forme aciculaire et massive.....	54
Figure I-12 : Effet de la teneur en alcalins sur l'expansion de mortiers [Lewis et al., 1995]	58
Figure I-13 : Aiguilles trapues de thaumasite [Castella, 2011]	59
Figure I-14 : Etendue de la taille des granulats dans les bétons [Nguyen, 2007].....	63
Figure I-15 : Analyse des flux de matériaux de construction sur le territoire de Lille (AFME de l'agglomération lilloise) [Habert et al., 2008]	64
Figure I-16 : Expansion de carottes de béton conservées dans l'eau à 20°C pour des teneurs en sulfates dans le béton différentes	66
Figure I-17 : Expansion de carottes de béton conservées dans l'eau à 5°C pour des teneurs en sulfates dans le béton différentes	66
Figure I-18 : Expansion en fonction du temps et de la teneur en plâtre d'éprouvettes 7 x 7 x 28 cm ³ réalisées avec le liant CPA-CEM I 52,5 [Orsetti, 1997]	67
Figure I-19 : Expansion en fonction du temps et de la teneur en plâtre d'éprouvettes 7 x 7 x 28 cm ³ réalisées avec le liant CPJ-CEM II B 32,5 [Orsetti, 1997].....	67
Figure I-20 : Expansion en fonction du temps et de la teneur en plâtre d'éprouvettes 7 x 7 x 28 cm ³ réalisées avec le liant CHF-CEM III B 32,5 [Orsetti, 1997]	68
Figure I-21 : Expansion en fonction du temps et de la teneur en plâtre d'éprouvettes 7 x 7 x 28 cm ³ réalisées avec le liant CPA-CEM I PM-ES 52,5 [Orsetti, 1997]	68
Figure I-22 : Influence de la granulométrie du plâtre - Expansion mesurée sur éprouvettes 7 x 7 x 28 cm ³ élaborées avec le liant CPJ-CEM II B 32,5 et 5% de plâtre [Orsetti, 1997]	69
Figure I-23 : Expansion des éprouvettes 7 x 7 x 28 cm ³ élaborées avec le liant CPJ-CEM II B 32,5 et 5% de plâtre en fonction de la surface spécifique du plâtre [Orsetti, 1997]	70
Figure I-24 : Effet de la teneur en C ₃ A du ciment sur l'expansion de mortiers 4 x 4 x 16 cm ³ contenant 7% de SO ₃ [Samarai, 1976]	71

Figure I-25 : Effet de la teneur en SO_3 du sable sur l'expansion de mortiers fabriqués avec un ciment Portland ordinaire de type I ($C_3A : 12,0\%$) [Samarai, 1976]	72
Figure I-26 : Expansion après 3, 6 et 12 mois des mortiers fabriqués avec le sable de Baghdad [Atahan & Dikme, 2011]	72
Figure I-27 : Expansion après 3, 6 et 12 mois des mortiers fabriqués avec le sable de Kerbela [Atahan & Dikme, 2011]	73
Figure II-1 : Exemples d'observations par examen pétrographique d'un échantillon de sable LTF	83
Figure II-2 : Exemple d'un diffractogramme d'un échantillon de sable LTF	84
Figure II-3 : Exemple d'un thermogramme d'un échantillon de sable LTF	84
Figure II-4 : Répartiteur rotatif PK 1000 de marque RETSCH	85
Figure II-5 : Analyse granulométrique du sable LTF par tamisage	86
Figure II-6 : Teneur moyenne en sulfates en fonction de la granulométrie des matériaux excavés	87
Figure II-7 : Répartition des sulfates dans les différentes fractions granulaires	88
Figure II-8 : Agitateur à rouleaux et incubateur	91
Figure II-9 : Représentation d'une éprouvette prismatique ($4 \times 4 \times 16 \text{ cm}^3$) équipée de deux plots coulés en masse	102
Figure II-10 : Principe du bâti de résistance en flexion (dimensions en millimètres) [NF EN 196-1, 2006]	106
Figure II-11 : Principe du bâti de résistance à la compression [NF EN 196-1, 2006]	107
Figure II-12 : Schéma du sciage d'une éprouvette de mortier pour analyse au microscope électronique à balayage	108
Figure II-13 : Vue d'ensemble des installations de diffraction de rayons X	111
Figure II-14 : Vue d'ensemble et schéma de principe du NETZSCH STA 409E	112
Figure II-15 : Appareil ICP – AES ULTIMA 2000	113
Figure III-1 : Lixiviation des sulfates du sable excavé (fraction 0/4 mm) dans l'eau à 20°C en fonction de la vitesse d'agitation	121
Figure III-2 : Granulométrie du sable avant et après avoir subi l'essai de lixiviation pendant 9 jours	122
Figure III-3 : Lixiviation des sulfates de la fraction 0/0,315 mm des matériaux excavés en fonction de la nature de la solution aqueuse	123
Figure III-4 : Lixiviation des sulfates du sable excavé (fraction 0/4 mm) en fonction de la prise d'essai et du volume de la solution de lixiviation	125
Figure III-5 : Moyenne de la teneur en sulfates des prises d'essai exprimée en pourcentage pondéral de SO_3	127
Figure III-6 : Lixiviation des sulfates de la fraction granulaire 0/0,315 mm à 20°C en fonction de la nature de la solution aqueuse	128
Figure III-7 : Lixiviation des sulfates de la fraction granulaire 0,315/1 mm à 20°C en fonction de la nature de la solution aqueuse	128
Figure III-8 : Lixiviation des sulfates de la fraction granulaire 1/4 mm à 20°C en fonction de la nature de la solution aqueuse	129
Figure III-9 : Lixiviation des sulfates de la fraction granulaire 4/8 mm à 20°C en fonction de la nature de la solution aqueuse	129
Figure III-10 : Lixiviation des sulfates de la fraction granulaire 8/16 mm à 20°C en fonction de la nature de la solution aqueuse	129
Figure III-11 : Lixiviation des sulfates des différentes fractions granulaires dans une solution d'hydroxyde de potassium à $pH=13,5$ et à 20°C	130

Figure III-12 : Teneurs en sulfates lixiviés des différentes fractions granulaires à 9 jours et à 20°C en fonction de la nature de la solution aqueuse	131
Figure III-13 : Lixiviation des sulfates de la fraction granulaire 0/0,315 mm dans une solution d'hydroxyde de potassium à pH 13,5 en fonction de la température	133
Figure III-14 : Lixiviation des sulfates de la fraction granulaire 0,315/1 mm dans une solution d'hydroxyde de potassium à pH 13,5 en fonction de la température	133
Figure III-15 : Lixiviation des sulfates de la fraction granulaire 1/4 mm dans une solution d'hydroxyde de potassium à pH 13,5 en fonction de la température	134
Figure III-16 : Lixiviation des sulfates de la fraction granulaire 4/8 mm dans une solution d'hydroxyde de potassium à pH 13,5 en fonction de la température	134
Figure III-17 : Lixiviation des sulfates de la fraction granulaire 8/16 mm dans une solution d'hydroxyde de potassium à pH 13,5 en fonction de la température	134
Figure III-18 : Teneurs en sulfates lixiviés des différentes fractions granulaires à 9 jours dans une solution d'hydroxyde de potassium à pH 13,5 en fonction de la température	135
Figure III-19 : Lixiviation des sulfates des différentes fractions granulaires dans une solution d'hydroxyde de potassium à pH 13,5 et à 50°C	136
Figure III-20 : Observations au microscope électronique à balayage des sulfates de calcium dans la fraction granulaire 0/0,315 mm des matériaux excavés	138
Figure III-21 : Observation au microscope électronique à balayage des sulfates de calcium dans la fraction granulaire 0,315/1 mm des matériaux excavés	139
Figure III-22 : Observations au microscope électronique à balayage des sulfates de calcium dans la fraction granulaire 1/4 mm des matériaux excavés	140
Figure III-23 : Observation au microscope électronique à balayage des sulfates de calcium dans la fraction granulaire 4/8 mm des matériaux excavés	141
Figure III-24 : Observations au microscope électronique à balayage des sulfates de calcium dans la fraction granulaire 8/16 mm des matériaux excavés	142
Figure III-25 : Modélisation de la lixiviation des sulfates issus de la fraction granulaire 0/0,315 mm des matériaux excavés dans l'eau à 20°C	146
Figure III-26 : Modélisation de la lixiviation des sulfates issus de la fraction granulaire 0/0,315 mm des matériaux excavés dans une solution d'hydroxyde de potassium à pH 12,5 à 20°C	147
Figure III-27 : Modélisation de la lixiviation des sulfates issus de la fraction granulaire 0/0,315 mm dans une solution d'hydroxyde de potassium à pH 13,5 à 20°C	147
Figure III-28 : Modélisation de la lixiviation des sulfates issus de la fraction granulaire 0/0,315 mm des matériaux excavés dans l'eau à 35°C	147
Figure III-29 : Modélisation de la lixiviation des sulfates issus de la fraction granulaire 0/0,315 mm des matériaux excavés dans une solution d'hydroxyde de potassium à pH 12,5 à 35°C	148
Figure III-30 : Modélisation de la lixiviation des sulfates issus de la fraction granulaire 0/0,315 mm des matériaux excavés dans une solution d'hydroxyde de potassium à pH 13,5 à 35°C	148
Figure III-31 : Modélisation de la lixiviation des sulfates issus de la fraction granulaire 0/0,315 mm des matériaux excavés dans l'eau à 50°C	148
Figure III-32 : Modélisation de la lixiviation des sulfates issus de la fraction granulaire 0/0,315 mm des matériaux excavés dans une solution d'hydroxyde de potassium à pH 12,5 à 50°C	149
Figure III-33 : Modélisation de la lixiviation des sulfates issus de la fraction granulaire 0/0,315 mm des matériaux excavés dans une solution d'hydroxyde de potassium à pH 13,5 à 50°C	149
Figure III-34 : Influence de la température sur la cinétique de dissolution du gypse et de l'anhydrite et sur la précipitation de l'hydroxyde de calcium	150

Figure IV-1 : Expansion des éprouvettes de mortier formulées avec le sable siliceux et les différents ciments, et conservées dans l'eau à 20°C.....	163
Figure IV-2 : Expansion des éprouvettes de mortier formulées avec le sable siliceux enrichi en sulfates et les différents ciments, et conservées dans l'eau à 20°C.....	163
Figure IV-3 : Comparaison des expansions à 412 ± 6 jours des éprouvettes de mortier formulées avec le sable siliceux enrichi en sulfates et conservées dans l'eau à 20°C	164
Figure IV-4 : Expansion d'éprouvettes de mortier en fonction de la teneur en C_3A du ciment [Ouyang, 1988]	165
Figure IV-5 : Expansion des éprouvettes de mortier formulées avec le ciment CEM I 52,5N et le sable siliceux enrichi en sulfates ou le sable LTF, et conservées dans l'eau à 20°C.....	169
Figure IV-6 : Expansion des éprouvettes de mortier formulées avec le ciment CEM I 52,5N PM ES, auquel sont ajoutées 25% de cendres volantes, et le sable siliceux enrichi en sulfates ou le sable LTF, et conservées dans l'eau à 20°C	169
Figure IV-7 : Expansion des éprouvettes de mortier formulées avec le ciment CEM III/A PM ES et le sable siliceux enrichi en sulfates ou le sable LTF, et conservées dans l'eau à 20°C	169
Figure IV-8 : Expansion des éprouvettes de mortier formulées avec le ciment CEM III/C 32,5N-LH et le sable siliceux enrichi en sulfates ou le sable LTF, et conservées dans l'eau à 20°C	170
Figure IV 9 : Expansion des éprouvettes de mortier formulées avec le ciment CEM I 52,5N PM et le sable siliceux enrichi en sulfates ou le sable LTF, et conservées dans l'eau à 20°C	170
Figure IV-10 : Expansion des éprouvettes de mortier formulées avec le ciment sursulfaté et le sable siliceux enrichi en sulfates ou le sable LTF, et conservées dans l'eau à 20°C.....	170
Figure IV-11 : Comparaison des expansions à 350 jours \pm 5 jours des éprouvettes de mortier formulées avec le sable siliceux et le sable LTF, et conservées dans l'eau à 20°C	172
Figure IV-12 : Observation au microscope électronique à balayage à 90 jours du mortier réalisé avec le ciment CEM I 52,5N et du sable LTF, et conservé dans l'eau à 20°C (CEM I-LTF-20).....	174
Figure IV-13 : Observation au microscope électronique à balayage à 90 jours du mortier réalisé avec le ciment CEM I 52,5N PM ES, auquel sont ajoutées 25% de cendres volantes, et le sable LTF, et conservé dans l'eau à 20°C (CEM I ES+CV-LTF-20).....	174
Figure IV-14 : Observation au microscope électronique à balayage à 90 jours du mortier réalisé avec le ciment CEM III/A PM ES et le sable LTF, et conservé dans l'eau à 20°C (CEM III/A-LTF-20)	175
Figure IV-15 : Observation au microscope électronique à balayage à 90 jours du mortier réalisé avec le ciment CEM III/C 32,5N-LH et le sable LTF, et conservé dans l'eau à 20°C (CEM III/C-LTF-20).....	175
Figure IV-16 : Observation au microscope électronique à balayage à 90 jours du mortier réalisé avec le ciment CEM I 52,5N PM et le sable LTF, et conservé dans l'eau à 20°C (CEM I PM-LTF-20).....	175
Figure IV-17 : Observation au microscope électronique à balayage à 90 jours du mortier réalisé avec le ciment CSS et le sable LTF, et conservé dans l'eau à 20°C (CSS-LTF-20).....	176
Figure IV-18 : Observation au microscope électronique à balayage à 90 jours d'un grain de sulfates de calcium partiellement dissout dans le mortier contenant le ciment CEM I 52,5N PM ES, avec 25% de cendres volantes, et le sable LTF, et conservé dans l'eau à 20°C (CEM I ES+CV-LTF-20).....	176
Figure IV-19 : Observation au microscope électronique à balayage à 90 jours d'un grain de sulfates de calcium partiellement dissout dans le mortier contenant le ciment CEM III/A PM ES et le sable LTF, et conservé dans l'eau à 20°C (CEM III/A-LTF-20)	177
Figure IV-20 : Observation au microscope électronique à balayage à 90 jours d'un grain de sulfates de calcium non dissout dans le mortier contenant le ciment sursulfaté et le sable LTF, et conservé dans l'eau à 20°C (CSS-LTF-20).....	177
Figure IV-21 : Expansion des éprouvettes de mortier formulées avec le sable LTF et conservées dans l'eau à 5°C.....	179

Figure IV-22 : Comparaison des expansions à 350 ± 5 jours des éprouvettes de mortier formulées avec le sable LTF et conservées dans l'eau à 20 et 5°C	180
Figure IV-23 : Effet de la température sur l'expansion d'éprouvettes de mortier [Santhanam, 2002]	181
Figure IV-24 : Expansion en fonction de la racine du temps pour les éprouvettes de mortier formulées avec les ciments CEM I 52,5N et CEM I 52,5N PM ES auquel sont ajoutées 25% de cendres volante, et le sable LTF, et conservées dans l'eau à 20 ou 5°C	181
Figure IV-25 : Expansion des éprouvettes de mortier formulées avec les ciments CEM I 52,5N et CEM I 52,5N PM ES auquel sont ajoutées 25% de cendres volantes, le sable enrichi en sulfates, et conservées dans l'eau à 20°C	182
Figure IV-26 : Expansion des éprouvettes de mortier formulées avec le sable calcaire enrichi en sulfates et conservées dans l'eau à 5°C	183
Figure IV-27 : Expansion des éprouvettes de mortier formulées avec le sable calcaire enrichi en sulfates et conservées dans l'eau à 5°C - Agrandissement	183
Figure IV-28 : Visualisation des dégradations à 312 jours des mortiers formulés avec les ciments au laitier de haut fourneau et le sable calcaire, et conservés dans l'eau à 5°C (CEM III/A-CS-5 et CEM III/C-CS-5) ...	184
Figure IV-29 : Perte de cohésion des éprouvettes de mortier formulées avec le ciment CEM III/C 32,5N-LH, le sable calcaire et conservées dans l'eau à 5°C (visualisation à 329 jours)	185
Figure IV-30 : Etat à 357 jours des éprouvettes de mortier formulées avec le ciment CEM III/C 32,5N-LH, le sable calcaire et conservées dans l'eau à 5°C	185
Figure IV-31 : Expansion des éprouvettes de mortier formulées avec le sable siliceux enrichi en sulfates et conservées dans l'eau à 5°C	186
Figure IV-32 : Expansion des éprouvettes de mortier formulées avec le ciment CEM I 52,5N et les sables siliceux et calcaire, tous deux enrichis en sulfates, et conservées dans l'eau à 5°C	186
Figure IV-33 : Expansion des éprouvettes de mortier formulées avec le ciment CEM I 52,5N PM ES additionné de 25% de cendres volantes, les sables siliceux et calcaire, tous deux enrichis en sulfates, et conservées dans l'eau à 5°C	187
Figure IV-34 : Expansion des éprouvettes de mortier formulées avec le ciment CEM III/A PM ES et les sables siliceux et calcaire, tous deux enrichis en sulfates, et conservées dans l'eau à 5°C	187
Figure IV-35 : Expansion des éprouvettes de mortier formulées avec le ciment CEM III/C 32,5N-LH et les sables siliceux et calcaire, tous deux enrichis en sulfates, et conservées dans l'eau à 5°C	187
Figure IV-36 : Expansion des éprouvettes de mortier formulées avec le ciment CEM I 52,5N PM et les sables siliceux et calcaire, tous deux enrichis en sulfates, et conservées dans l'eau à 5°C	188
Figure IV-37 : Expansion des éprouvettes de mortier formulées avec le ciment sursulfaté (CSS) et les sables siliceux et calcaire, tous deux enrichis en sulfates, et conservées dans l'eau à 5°C	188
Figure IV-38 : Observations au microscope électronique du mortier réalisé avec le ciment CEM I 52,5N et le sable siliceux enrichi en sulfates, et conservé dans l'eau à 5°C (CEM I-SS-5) (Expansion : 0,25%)	192
Figure IV-39 : Observations au microscope électronique du mortier réalisé avec le ciment CEM I 52,5N, le sable calcaire enrichi en sulfates, et conservé dans l'eau à 5°C (CEM I-CS-5) (Expansion : 0,13%)	193
Figure IV-40 : Observations au microscope électronique du mortier réalisé avec le ciment CEM I 52,5N PM ES additionné de 25% de cendres volantes, le sable siliceux enrichi en sulfates, et conservé dans l'eau à 5°C (CEM I PM+CV-SS-5) (Expansion : 0,10%)	194
Figure IV-41 : Observations au microscope électronique du mortier réalisé avec le ciment CEM I 52,5N PM ES additionné de 25% de cendres volantes, le sable calcaire enrichi en sulfates, et conservé dans l'eau à 5°C (CEM I PM+CV-CS-5) (Expansion : 0,09%)	195
Figure IV-42 : Observations au microscope électronique du mortier réalisé avec le ciment CEM III/A PM ES et le sable siliceux enrichi en sulfates, et conservé dans l'eau à 5°C (CEM III/A-SS-5) (Expansion : 0,31%).	196

Figure IV-43 : Observations au microscope électronique du mortier réalisé avec le ciment CEM III/A PM ES et le sable calcaire enrichi en sulfates, et conservé dans l'eau à 5°C (CEM III/A-CS-5) (Expansion : 1,41%)	197
Figure IV-44 : Observations au microscope électronique à balayage du mortier réalisé avec le ciment CEM III/C 32,5N-LH et le sable calcaire enrichi en sulfates, conservé dans l'eau à 5°C et qui a perdu sa cohésion (CEM III/C-CS-5).....	198
Figure IV-45 : Observations au microscope électronique à balayage du mortier réalisé avec le ciment CEM III/C 32,5N-LH et le sable LTF, conservé dans l'eau à 5°C (CEM III/C-CS-5) (Expansion : 0,08%)	198
Figure IV-46 : Expansion des éprouvettes de mortier formulées avec le sable siliceux enrichi en sulfates, protégées de l'environnement extérieur et conservées à 20°C	200
Figure IV-47 : Expansion des éprouvettes de mortier formulées avec le sable excavés, protégées de l'environnement extérieur et conservées à 20°C	200
Figure IV-48 : Expansion des éprouvettes de mortier formulées avec le sable calcaire enrichi en sulfates, protégées de l'environnement extérieur et conservées à 5°C	201
Figure IV-49 : Evolution des modules dynamiques des éprouvettes de mortier formulées avec le sable siliceux et des différents ciments, et conservées dans l'eau à 20°C	203
Figure IV-50 : Evolution des modules dynamiques et des expansions des mortiers formulées avec les ciments CEM I 52,5N PM et sursulfaté et le sable siliceux enrichi en sulfates ou non, et conservées dans l'eau à 20°C	203
Figure IV-51 : Evolution du module dynamique pour les mortiers présentant des gonflements linéaires	204
Figure IV-52 : Evolution du module dynamique en fonction de l'expansion pour les éprouvettes de mortier formulées avec le ciment CEM I 52,5N et le sable siliceux enrichi en sulfates, et conservées à 20 et 5°C... ..	205
Figure IV-53 : Suivi des modules dynamiques et des expansions pour les éprouvettes de mortier formulées avec les ciments CEM I 52,5N et CEM I 52,5N PM ES, avec 25% de cendres volantes, et le sable LTF, et conservées dans l'eau à 20°C.....	205
Figure IV-54 : Suivi des modules dynamiques et des expansions pour les éprouvettes de mortier coulées avec les ciments CEM III/A PM ES, CEM III/C 32,5N-LH et CEM I 52,5N PM ES, avec 25% de cendres volantes, et le sable calcaire enrichi en sulfates, et conservées dans l'eau à 5°C	206
Figure IV-55 : Evolution du module dynamique en fonction de l'expansion pour les éprouvettes de mortier formulées avec les ciments CEM III/A PM ES, CEM III/C 32,5N-LH et CEM I 52,5N PM ES avec 25% de cendres volantes, le sable calcaire enrichi en sulfates, et conservées dans l'eau à 5°C.....	207
Figure IV-56 : Suivi de la masse et de l'expansion des éprouvettes de mortier formulées avec le ciment CEM I 52,5N PM ES, auquel sont ajoutées 25% de cendres volantes, le sable siliceux enrichi en sulfates, et enveloppées dans trois couches d'aluminium.....	207
Figure IV-57 : Suivi de la masse et de l'expansion des éprouvettes de mortier formulées avec le ciment sursulfaté, le sable siliceux enrichi en sulfates, et conservées dans l'eau à 20°C.....	208
Figure IV-58 : Suivi de la masse et de l'expansion des éprouvettes de mortier formulées avec le ciment CEM I 52,5N, le sable siliceux enrichi en sulfates, et conservées dans l'eau à 20°C.....	208
Figure IV-59 : Suivi de la masse et de l'expansion des éprouvettes de mortier formulées avec le ciment CEM III/A PM ES, le sable calcaire enrichi en sulfates, et conservées dans l'eau à 5°C.....	209
Figure IV-60 : Variation de la masse en fonction de l'expansion des éprouvettes de mortier formulées avec les ciments sursulfaté (CSS), CEM I 52,5N et CEM III/A PM ES, les sables siliceux ou calcaire enrichis en sulfates, et conservées à 20 ou 5°C	210
Figure IV-61 : Résistance à la flexion des éprouvettes de mortier protégées de l'humidité extérieure à l'échéance de 90 jours	211
Figure IV-62 : Résistance à la compression des éprouvettes de mortier protégées de l'humidité extérieure à l'échéance de 90 jours.....	211

Figure V-1 : Cinétiques d'hydratation des phases du clinker d'un ciment Portland [Darquennes, 2009]	226
Figure V-2 : Formation des produits d'hydratation d'une pâte de ciment Portland en fonction du temps à température ambiante [Darquennes, 2009]	227
Figure V-3 : Résistances à la compression des éprouvettes de MBE formulées avec du clinker, du laitier de haut fourneau et du gypse Taverny en proportion variable, et conservées dans l'eau à 20°C	231
Figure V-4 : Influence de la teneur en sulfates dans les MBE contenant du clinker, du laitier de haut fourneau, du gypse Taverny en proportion variable et du sable LTF sur les résistances à la compression	232
Figure V-5 : Perte des résistances à la compression en fonction du gain de sulfates dans les éprouvettes de MBE contenant du clinker, du laitier de haut fourneau, du gypse Taverny en proportion variable et du sable LTF	232
Figure V-6 : Expansion des éprouvettes de MBE conservées dans l'eau à 20°C	234
Figure V-7 : Expansion des éprouvettes de MBE formulées avec un ciment Portland « classique » et un ciment au laitier de haut fourneau « classique » et le sable LTF, et conservées dans l'eau à 20°C	235
Figure V-8 : Influence de la teneur en sulfates dans les éprouvettes de MBE contenant du clinker, du laitier de haut fourneau, du gypse Taverny et du sable LTF, et conservées dans l'eau à 20°C sur l'expansion à 336 jours.....	235
Figure V-9 : Influence de la teneur en gypse Taverny dans les éprouvettes de MBE contenant du clinker, du laitier de haut fourneau, du gypse Taverny et du sable LTF, et conservées dans l'eau à 20°C sur l'expansion à 336 jours.....	236
Figure V-10 : Variation de masse des éprouvettes de MBE	236
Figure V-11 : Influence de l'expansion des MBE formulées avec le ciment Portland ou le ciment au laitier de haut fourneau « classiques » et le sable LTF, et conservées dans l'eau à 20°C sur la variation de masse ..	237
Figure V-12 : Observations au MEB de grains de sulfates de calcium sur les fractures fraîches des éprouvettes de MBE âgées de 90 jours et conservées dans l'eau à 20°C.....	238
Figure V-13 : Observations au MEB d'ettringite bien cristallisée dans les vacuoles sur les fractures fraîches des éprouvettes de MBE âgées de 90 jours et conservées dans l'eau à 20°C.....	239
Figure V-14 : Observations au MEB de l'ettringite dans la pâte de ciment sur surfaces polies des éprouvettes de MBE âgées de 90 jours.....	240
Figure V-15 : Observations au MEB de l'ettringite dans des vacuoles sur surfaces polies des éprouvettes de MBE âgées de 90 jours.....	241
Figure V-16 : Influence de l'expansion sur les résistances à la compression des éprouvettes de MBE contenant du clinker, du laitier de haut fourneau, du gypse Taverny en proportion variable et du sable LTF, et conservées dans l'eau à 20°C.....	243
Figure V-17 : Gain de la résistance à la compression des éprouvettes de MBE formulées avec du clinker, du laitier de haut fourneau, du gypse Taverny en proportion variable et du sable LTF, et conservées dans l'eau à 20°C.....	244
Figure AI-1 : Lixiviation des sulfates des différentes fractions granulaires des matériaux excavés dans l'eau à 20°C.....	269
Figure AI-2 : Lixiviation des sulfates des différentes fractions granulaires des matériaux excavés dans l'eau à 35°C.....	269
Figure AI-3 : Lixiviation des sulfates des différentes fractions granulaires des matériaux excavés dans l'eau à 50°C.....	269
Figure AI-4 : Lixiviation des sulfates des différentes fractions granulaires des matériaux excavés dans une solution d'hydroxyde de potassium à pH 12,5 à 20°C	270

Figure AI-5 : Lixiviation des sulfates des différentes fractions granulaires des matériaux excavés dans une solution d'hydroxyde de potassium à pH 12,5 à 35°C	270
Figure AI-6 : Lixiviation des sulfates des différentes fractions granulaires des matériaux excavés dans une solution d'hydroxyde de potassium à pH 12,5 à 35°C	270
Figure AI-7 : Lixiviation des sulfates des différentes fractions granulaires des matériaux excavés dans une solution d'hydroxyde de potassium à pH 13,5 à 20°C	271
Figure AI-8 : Lixiviation des sulfates des différentes fractions granulaires des matériaux excavés dans une solution d'hydroxyde de potassium à pH 13,5 à 35°C	271
Figure AI-9 : Lixiviation des sulfates des différentes fractions granulaires des matériaux excavés dans une solution d'hydroxyde de potassium à pH 13,5 à 50°C	271
Figure AII-1 : Suivi du module dynamique des éprouvettes de mortier formulées avec le sable siliceux enrichi en sulfates et conservées dans l'eau à 20°C.....	275
Figure AII-2 : Suivi du module dynamique des éprouvettes de mortier formulées avec le sable LTF et conservées dans l'eau à 20°C.....	275
Figure AII-3 : Suivi du module dynamique des éprouvettes de mortier formulées avec le sable siliceux enrichi en sulfates et conservées dans l'eau à 5°C.....	275
Figure AII-4 : Suivi du module dynamique des éprouvettes de mortier formulées avec le sable LTF et conservées dans l'eau à 5°C.....	276
Figure AII-5 : Suivi du module dynamique des éprouvettes de mortier formulées avec le sable siliceux enrichi en sulfates, protégées de l'environnement extérieur et conservées à 20°C.....	276
Figure AII-6 : Suivi du module dynamique des éprouvettes de mortier formulées avec le sable LTF, protégées de l'environnement extérieur et conservées à 20°C.....	276
Figure AII-7 : Suivi du module dynamique des éprouvettes de mortier formulées avec le sable calcaire enrichi en sulfates et conservées dans l'eau à 5°C.....	277
Figure AII-8 : Suivi du module dynamique des éprouvettes de mortier formulées avec le sable calcaire enrichi en sulfates, protégées de l'environnement extérieur et conservées à 5°C.....	277
Figure AII-9 : Variation de masse des éprouvettes de mortier formulées avec le sable siliceux enrichi en sulfates et conservées dans l'eau à 20°C.....	278
Figure AII-10 : Variation de masse des éprouvettes de mortier formulées avec le sable LTF et conservées dans l'eau à 20°C	278
Figure AII-11 : Variation de masse des éprouvettes de mortier formulées avec le sable siliceux enrichi en sulfates et conservées dans l'eau à 5°C.....	278
Figure AII-12 : Variation de masse des éprouvettes de mortier formulées avec le sable LTF et conservées dans l'eau à 5°C	279
Figure AII-13 : Variation de masse des éprouvettes de mortier formulées avec le sable siliceux enrichi en sulfates, protégées de l'environnement extérieur et conservées à 20°C.....	279
Figure AII-14 : Variation de masse des éprouvettes de mortier formulées avec le sable LTF, protégées de l'environnement extérieur et conservées à 20°C.....	279
Figure AII-15 : Variation de masse des éprouvettes de mortier formulées avec le sable calcaire enrichi en sulfates et conservées dans l'eau à 5°C.....	280
Figure AII-16 : Variation de masse des éprouvettes de mortier formulées avec le sable calcaire enrichi en sulfates, protégées de l'environnement extérieur et conservées à 5°C.....	280
Figure AII-17 : Variation de masse des éprouvettes de mortier formulées avec le sable siliceux et conservées dans l'eau à 20°C.....	280

Liste des tableaux

<i>Tableau I-1 : Classes d'exposition du béton à l'agressivité chimique du milieu en fonction de la teneur en sulfates [NF EN 206-1, 2004 ; FD P 18-011, 2009]</i>	38
<i>Tableau I-2 : Choix du ciment en fonction du milieu [FD P 18-011, 2009]</i>	38
<i>Tableau I-3 : Solubilité de différents sulfates dans l'eau à 20°C [Escadeillas & Hornain, 2008]</i>	39
<i>Tableau I-4 : Teneurs limites en sulfates des différentes sources de sulfates entrant dans la composition du béton</i>	40
<i>Tableau I-5 : Valeurs maximales de la teneur en sulfates solubles dans l'acide pour les granulats [NF EN 12620+A1, 2008]</i>	42
<i>Tableau I-6 : Valeurs maximales de la teneur en sulfates solubles dans l'eau pour les granulats recyclés [NF EN 12620+A1, 2008]</i>	42
<i>Tableau I-7 : Principales raies de diffraction des rayons X de la thaumasite et de l'ettringite [Collepari, 1999]</i>	61
<i>Tableau I-8 : Caractéristiques générales de granularité [NF EN 12620+A1, 2008]</i>	62
<i>Tableau II-1 : Granulométrie du sable LTF [LERM, 2009]</i>	86
<i>Tableau II-2 : Récapitulatif des essais de lixiviation réalisés</i>	90
<i>Tableau II-3 : Prise d'essai fixée pour l'essai de lixiviation</i>	91
<i>Tableau II-4 : Composition chimique des ciments (% en poids)</i>	94
<i>Tableau II-5 : Composition minéralogique du clinker (% en poids) (Bogue)</i>	94
<i>Tableau II-6 : Constituants du ciment (% en poids)</i>	94
<i>Tableau II-7 : Constituants du ciment sursulfaté (CSS)</i>	94
<i>Tableau II-8 : Finesse Blaine des ciments</i>	95
<i>Tableau II-9 : Composition chimique des laitiers de haut fourneau utilisés pour réaliser les ciments CEM III/A PM ES et CEM III/C 32,5N-LH et le ciment sursulfaté</i>	95
<i>Tableau II-10 : Finesse des cendres volantes « Silicoline » [LERM, 2010-2]</i>	95
<i>Tableau II-11 : Composition chimique des cendres volantes « Silicoline » [LERM, 2010-2]</i>	96
<i>Tableau II-12 : Granulométrie du sable siliceux</i>	97
<i>Tableau II-13 : Granulométrie du sable calcaire Calypso [LERM, 2010-3]</i>	97
<i>Tableau II-14 : Composition chimique du sable calcaire Calypso [LERM, 2010-3]</i>	98
<i>Tableau II-15 : Compositions chimiques des matériaux utilisés pour formuler les MBE</i>	99
<i>Tableau II-16 : Composition minéralogique du clinker broyé CK</i>	99
<i>Tableau II-17 : Formulation des mortiers</i>	100
<i>Tableau II-18 : Formulation des MBE</i>	100
<i>Tableau II-19 : Formulation des bétons du LERM</i>	100
<i>Tableau II-20 : Méthode à utiliser en fonction de l'élément à doser</i>	110
<i>Tableau III-1 : Essais réalisés pour déterminer le choix de la vitesse d'agitation</i>	121
<i>Tableau III-2 : Essais réalisés pour déterminer le choix de la nature des solutions aqueuses à utiliser pour l'essai de lixiviation</i>	123
<i>Tableau III-3 : Etude de l'influence de la prise de masse sur la cinétique de lixiviation des sulfates</i>	125
<i>Tableau III-4 : Masses de SO₃ totales dans les prises d'échantillon (g)</i>	127

<i>Tableau III-5 : Teneurs en sulfates lixiviés des matériaux excavés à 0,25, 1 et 2 heures d'essai de lixiviation à 20°C en fonction de la nature de la solution aqueuse (%)</i>	131
<i>Tableau III-6 : Teneurs en sulfates lixiviés des matériaux excavés à 0,25 et 1 heures d'essai de lixiviation dans une solution d'hydroxyde de potassium à pH 13,5 en fonction de la température</i>	136
<i>Tableau III-7 : Localisation des sulfates de calcium dans les différentes fractions granulaires des matériaux excavés</i>	143
<i>Tableau III-8 : Equilibres chimiques intervenant dans la dissolution des sulfates de calcium en solution aqueuse.</i>	145
<i>Tableau IV-1 : Notation des ciments utilisés</i>	159
<i>Tableau IV-2 : Notation des sables utilisés</i>	159
<i>Tableau IV-3 : Notation des méthodes de conservation</i>	159
<i>Tableau IV-4 : Récapitulatif des éprouvettes de mortier réalisées</i>	160
<i>Tableau IV-5 : Expansion à 90 jours des éprouvettes de mortier analysées au microscope électronique à balayage</i>	173
<i>Tableau IV-6 : Expansion des éprouvettes de mortier formulées avec le sable siliceux enrichi en sulfates à 412 ± 6 jours et conservées dans l'eau à 20 et 5°C</i>	189
<i>Tableau IV-7 : Expansion des éprouvettes de mortier analysées au microscope électronique à balayage</i>	191
<i>Tableau IV-8 : Expansion des éprouvettes de mortier réalisées avec le sable calcaire enrichi en sulfates et conservées dans l'eau à 5°C ou enveloppées dans de l'aluminium et conservées à 5°C</i>	202
<i>Tableau V-1 : Formulation des éprouvettes de MBE</i>	220
<i>Tableau V-2 : Notation et teneur en sulfates des différents matériaux utilisés pour fabriquer les éprouvettes de MBE</i>	221
<i>Tableau V-3 : Récapitulatif des éprouvettes de MBE réalisées</i>	223
<i>Tableau V-4 : Pourcentage des phases minérales d'un ciment Portland [Darquennes, 2009]</i>	224
<i>Tableau V-5 : Composition chimique donnée en pourcentage pondéral des principaux oxydes d'un laitier de haut fourneau [Divet, & al., 2006]</i>	228
<i>Tableau V-6 : Teneurs en sulfates dans les éprouvettes de MBE (exprimées en pourcentage pondéral de SO₃)</i>	230
<i>Tableau V-7 : Références des éprouvettes de MBE</i>	230
<i>Tableau V-8 : Expansion des éprouvettes de MBE conservées dans l'eau à 20°C à 98 jours</i>	237

Introduction générale

La future liaison ferroviaire entre Lyon et Turin est un des projets prioritaires du schéma de transport européen. Cette nouvelle liaison est divisée en trois sections (Figure 1) : la section française entre l'agglomération lyonnaise et Saint-Jean de Maurienne dont le promoteur est RFF (Réseau Ferré de France), la section transfrontalière qui, en première phase, s'étend de Saint-Jean-de-Maurienne en Savoie à Suse dans le Piémont et dont le promoteur est la société LTF (Lyon Turin Ferroviaria) et la section italienne entre Chiusa San Michele et l'agglomération de Turin dont le promoteur est RFI (Réseau Ferré Italien).

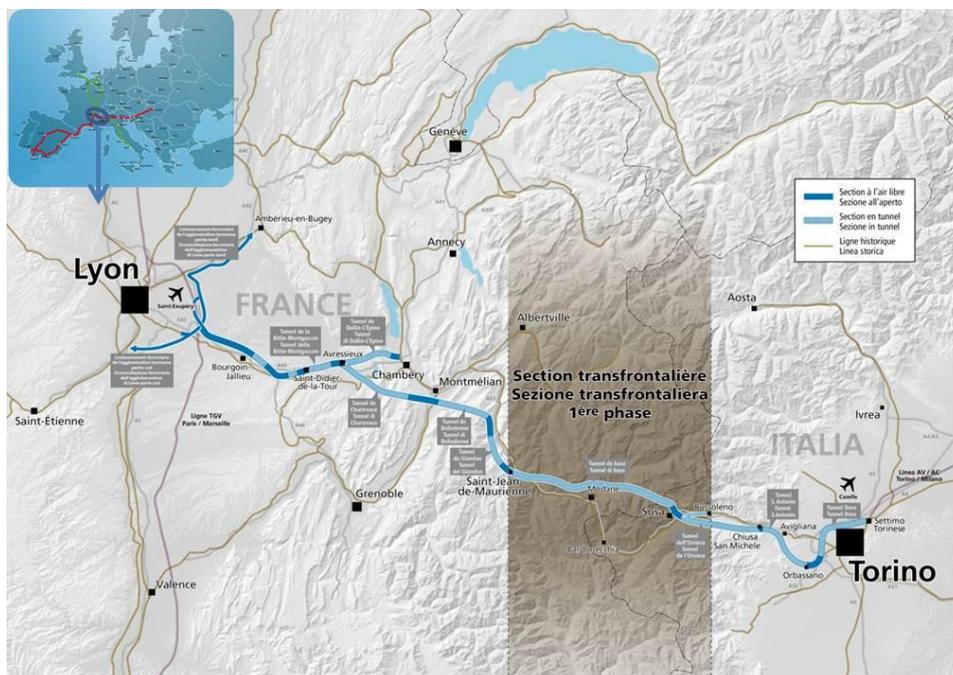


Figure 1 : Schéma du tracé de la future liaison ferroviaire Lyon-Turin

La section transfrontalière, objet des présentes études, comportera deux tunnels, le tunnel de base, long de 57 km environ, et celui de l'Orsiera, long de 19 km. Dans une première phase, seul le tunnel de base bitube de 57 km sera réalisé ainsi que deux galeries d'interconnexion à l'Est de Suse pour raccorder la ligne nouvelle à la ligne historique à Bussoleno dans l'attente de la réalisation des phases suivantes (Figure 2). Les chantiers de cette première phase génèreront environ 16 millions de m³ de déblais dont une partie, représentant à ce jour environ 25 à 30% des matériaux d'excavation produits [Burdin & al., 2005], aura les caractéristiques nécessaires pour être valorisée en granulats à béton pour le revêtement des tunnels. Cette solution a été mise en place dans une démarche de développement durable. En effet, elle permettra, d'une part, d'éviter l'excavation de nouvelles carrières, favorisant une gestion économe et durable des ressources naturelles et, d'autre part,

de limiter l'impact sur l'environnement en réduisant les transports de déblais par route, et donc l'émission de gaz à effet de serre, et en limitant la mise en dépôt définitif.

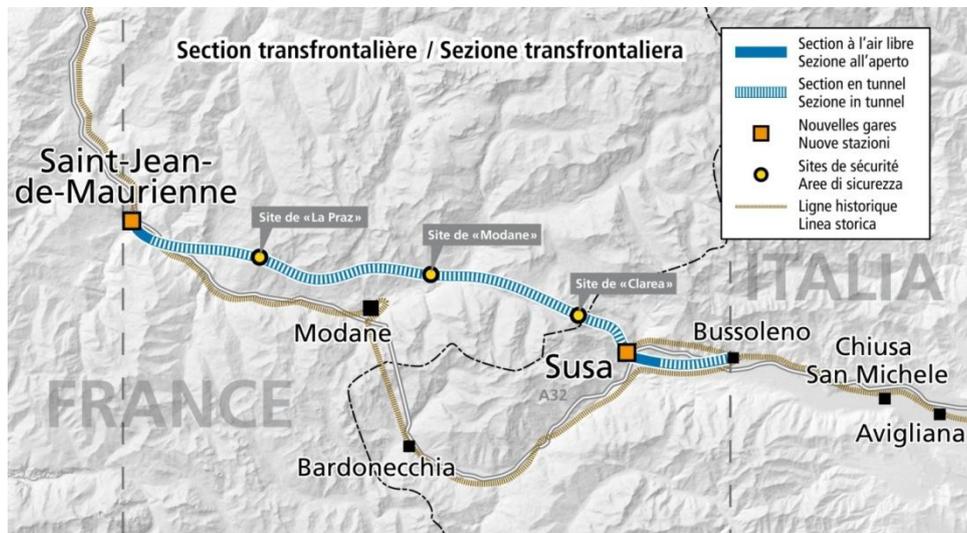


Figure 2 : Section transfrontalière de la nouvelle ligne ferroviaire Lyon-Turin selon l'accord intergouvernemental du 30/01/2012

A ce jour, trois descendries ont d'ores et déjà été creusées côté français (Figure 3). Ces descendries sont des tunnels de grande dimension qui permettent de rejoindre le niveau du tunnel de base depuis la surface. Elles ont une triple fonction :

- en phase d'études (phase actuelle), améliorer la connaissance des terrains, afin de préciser les méthodes de construction, les coûts et les délais ;
- en phase de réalisation du tunnel de base, permettre l'attaque sur plusieurs fronts en réduisant ainsi les délais de réalisation ;
- en phase d'exploitation, assurer la ventilation du tunnel et l'accès des équipes de maintenance et de secours, si nécessaire.

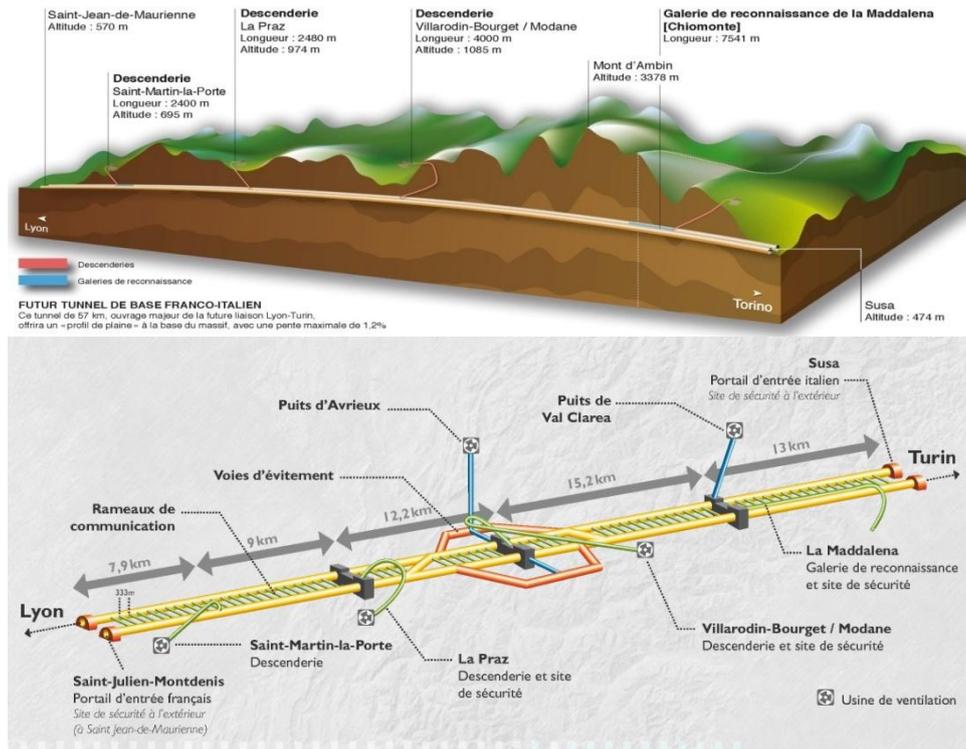


Figure 3 : Tunnel de base de la section transfrontalière

Ces trois descenderies représentent près de 9 km de galeries et ont fait l'objet de tests pour la valorisation des matériaux d'excavation en granulats pour béton. Ainsi 640 000 tonnes de matériaux issus de ces ouvrages ont été valorisés (Figure 4). Toutefois, il est apparu que, dans le secteur de la descenderie de Villarodin-Bourget/Modane, pour une partie des matériaux qui doivent être valorisés en granulats pour béton, la teneur en sulfates était supérieure à celle autorisée pour les granulats généralement utilisés dans la fabrication du béton. En effet, ces matériaux, constitutifs de la roche qui devrait être traversée par le futur tunnel de base sur 4 à 5 km, contiennent une quantité de sulfates, sous forme de gypse et d'anhydrite, allant de 1,61 à 4,30% en masse (exprimé en SO_3).



Figure 4 : Zone de stockage des granulats de la descenderie de Villarodin-Bourget/Modane

Dans un béton durci, les sulfates sont susceptibles de réagir avec certains composants présents dans le ciment pour former de l'ettringite et/ou de la thaumasite dont les conséquences sont une détérioration du matériau, voire une destruction de ce dernier par gonflement, fissuration et/ou perte des propriétés mécaniques. Afin d'éviter ces réactions sulfatiques internes, des normes limitant la teneur en sulfates pour les différents constituants du béton (granulats, ciment, eau de gâchage...) ont été établies. Malgré le respect de ces normes, il est possible que des dégradations apparaissent quelques années après la fabrication du matériau lorsque des conditions particulières sont réunies. C'est le cas sur des traverses de chemins de fer préfabriquées en Finlande, Allemagne ou encore en Afrique du Sud, où les dommages ont été attribués à un traitement thermique inadapté à la formulation du béton. Ce phénomène est aujourd'hui bien connu et dénommé « formation d'ettringite différée », couramment appelé DEF (Delayed Ettringite Formation).

La norme NF EN 12620+A1, intitulée « Granulats pour béton », restreint la quantité de sulfates dans les granulats à 0,2% en masse, exprimé en SO_3 , dans le cas d'ouvrages d'art. Ainsi, une partie des déblais de chantier du tunnel de base sont jugés non conformes et non utilisables en granulats à béton. Le problème imputé aux granulats sulfatés est réel puisqu'en 2004, en Maurienne, des granulats contenant du gypse et de l'anhydrite ont été utilisés malencontreusement dans la fabrication de béton. Le résultat a alors été l'apparition de désordres dans un délai variable de un à deux ans, selon le degré d'infiltration de l'eau dans le béton.

Par conséquent, il est fondamental de redéfinir d'une manière plus rationnelle l'exigence concernant la teneur limite en sulfates dans les granulats à béton en fonction du ciment utilisé et d'élaborer de nouvelles solutions pour valoriser cette catégorie de granulats. Dans cette optique, LTF a créé un partenariat avec l'IFSTTAR, HOLCIM, VICAT et le LERM.

L'un des objectifs de ce programme de recherche vise à étudier des liants adaptés à ce type de granulats afin d'éviter toute altération du béton par une réaction sulfatique. L'utilisation de ciments à faible teneur en aluminates tricalciques peut être une solution au même titre que des ciments à forte teneur en laitier de haut fourneau, qui sont réputés pour leur bon comportement dans les environnements riches en sulfates, ou des ciments sursulfatés dont l'activation du laitier, qui entre dans leur composition, repose sur la présence de sulfates. La formulation du béton doit être adaptée à ce type de granulats. Il est donc important de savoir s'il est possible d'utiliser les granulats tels quels ou s'il faut leur faire subir un traitement préalable, comme un lavage par exemple pour extraire une partie des sulfates. Il est également fondamental de connaître la quantité admissible de granulats issus du tunnel dans le béton. Par ailleurs, la formulation du béton doit convenir aux conditions particulières

présentes dans le tunnel. En effet, la température du tunnel devrait être de l'ordre de 25°C (Figure 5), mais peut fluctuer suivant la saison et aux passages des trains. Ce paramètre, associé à l'humidité relative caractéristique du tunnel, est susceptible de provoquer des dommages dans le béton suite à la solubilisation des sulfates des granulats.

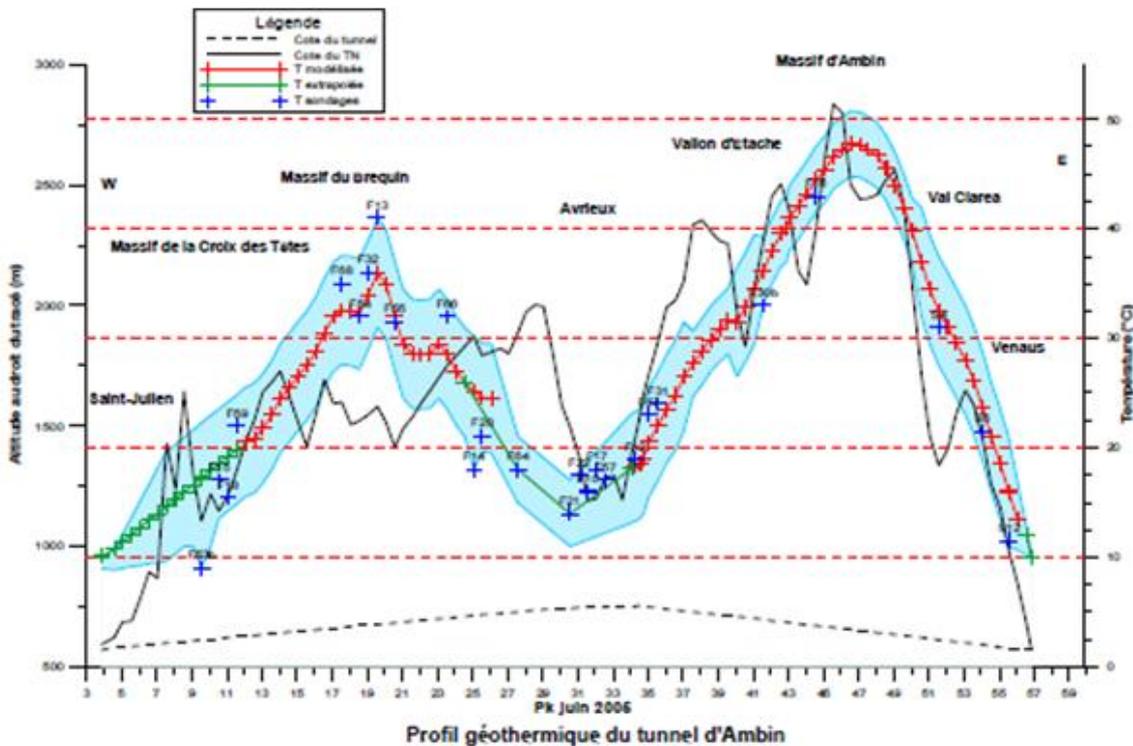


Figure 5 : Profil prévisionnel des températures le long du tunnel de base

Les travaux du tunnel de base pourraient débuter en 2015 et il est donc impératif de connaître le comportement du matériau à long terme vis-à-vis de la réactivité des sulfates issus des granulats à partir d'essais accélérés fiables. Pour cela, un essai doit être mis en place afin de caractériser le risque de réaction sulfatique interne en fonction de la teneur en sulfates dans les granulats et de la nature du ciment utilisé dans la formulation du béton.

La valorisation des déblais du tunnel ne doit toutefois pas être réalisée au détriment des autres propriétés de mise en œuvre et de durabilité nécessaires à un tel ouvrage. Ainsi, une démarche performentielle globale et prédictive de la durabilité des formules de béton retenues doit être envisagée sur la base des indicateurs de durabilité préconisés dans le guide de l'AFGC « Conception des bétons pour une durée de vie donnée des ouvrages ».

Le présent manuscrit comporte cinq chapitres. Le premier chapitre est consacré à une étude bibliographique où les différentes teneurs limites en sulfates sont précisées ainsi que la solubilité et la stabilité des deux types de sulfates de calcium rencontrés dans les granulats

d'excavation, qui sont le gypse et l'anhydrite. Sont également détaillées les connaissances sur la réaction sulfatique interne, comprenant les réactions mises en jeu, les conséquences et quelques essais accélérés mis en œuvre pour étudier cette réaction. L'utilisation de granulats recyclés, pouvant être pollués par du plâtre et donc contenir une teneur en sulfates hors normes, ce qui est proche notre problématique, est également traitée ainsi que des études menées sur ces granulats.

Le second chapitre décrit les matériaux utilisés lors des différentes études, comme les fractions granulaires des matériaux excavés, les ciments, les laitiers de haut fourneau, les mortiers... Sont également détaillés les essais réalisés ainsi que le choix des méthodes de suivi et les appareils utilisés.

Le troisième chapitre a pour objectif de connaître le comportement des sulfates de calcium issus des matériaux d'excavation, et plus précisément la quantité de sulfates libérés et la cinétique de relargage. Pour cela, un essai a été mis en place pour étudier la lixiviation des sulfates de calcium contenus dans les différentes fractions granulaires des matériaux d'excavation en fonction de la composition du béton et des conditions de service du futur tunnel de base. Les choix des paramètres de l'essai sont justifiés. Ces données définiront l'agressivité d'une éventuelle attaque sulfatique interne provoquée par l'utilisation de ces matériaux dans le béton et également un possible traitement des matériaux avant leur utilisation comme granulats à béton.

Le quatrième chapitre est consacré à une étude comparative de différents ciments supposés résistants aux sulfates. L'attaque sulfatique interne peut conduire à la formation d'ettringite et, lorsque certaines conditions sont réunies, de thaumasite. Les conditions particulières à la formation de thaumasite pouvant être rencontrées dans les conditions de service du futur tunnel de base. Pour cela, trois essais accélérés ont été développés afin de prendre en compte le risque de dégradation des matériaux cimentaires par formation d'ettringite et de thaumasite. L'accessibilité des sulfates, issus du sable excavé, dans le matériau cimentaire est également abordée.

Le cinquième et dernier chapitre concerne le gypsage de ciment par le sable excavé. Plus précisément, l'idée développée dans ce chapitre est d'utiliser les sulfates issus du sable d'excavation pour contrôler l'hydratation du ciment. Dans ce cas, les sulfates lixiviés du sable, ou une partie, sont consommés rapidement diminuant ainsi la quantité d'ions sulfate disponibles pour participer à l'attaque sulfatique interne, et donc les dégradations.

Chapitre I

Etude bibliographique

Chapitre I

Etude bibliographique

<i>Introduction</i>		35
I.1. Revue des teneurs en sulfates		37
I.1.1. Sources externes.....		37
I.1.2. Sources internes		40
I.2. Les sulfates de calcium		44
I.2.1. Le gypse		44
I.2.2. L'anhydrite.....		45
I.2.3. Solubilité des sulfates de calcium		46
I.2.3.1. Solubilité des sulfates de calcium dans l'eau.....		46
I.2.3.2. Solubilité des sulfates de calcium en milieu basique		47
I.3. La réaction sulfatique interne		48
I.3.1. Les causes de l'attaque sulfatique interne		48
I.3.2. Structure de l'ettringite		50
I.3.3. Les différents types d'ettringite.....		52
I.3.3.1. L'ettringite primaire		52
I.3.3.2. L'ettringite secondaire.....		53
I.3.3.3. L'ettringite de formation différée ou DEF.....		54
I.3.4. Le gonflement ettringitique.....		55
I.3.4.1. La théorie de la pression osmotique et/ou d'absorption d'eau par l'ettringite colloïdale		55
I.3.4.2. La théorie de la double couche électrique.....		55
I.3.4.3. La théorie des pressions de cristallisation.....		56
I.3.5. Les facteurs influents la réaction sulfatique interne		56
I.3.6. Le cas particulier de la thaumasite		59
I.4. Analyse des études sur les granulats à forte teneur en sulfates		61
I.4.1. Généralité sur les granulats		62
I.4.2. Les granulats recyclés		63
I.4.3. Les granulats à haute teneur en sulfates		65
I.5. Les essais accélérés		74
<i>Conclusion</i>		77

Introduction

Le béton est un matériau courant utilisé industriellement depuis plus d'un siècle et aujourd'hui relativement bien maîtrisé du point de vue de sa formulation pour une application donnée, mais il connaît encore des dégradations relativement rares dues à l'action des sulfates. Ces sulfates ont plusieurs provenances classées en deux origines qui font l'objet de la première partie de l'étude bibliographique. Ils peuvent provenir d'une source externe, telle que les sols, les eaux souterraines, les eaux d'infiltration et l'atmosphère, mais aussi d'une source interne, avec les granulats, les adjuvants, l'eau de gâchage ou le ciment. Les sulfates sont alors susceptibles d'être libérés dans le béton durci et de provoquer des dégradations plus ou moins importantes du matériau (expansion, augmentation de la porosité, diminution des résistances...) suite à la formation d'ettringite et/ou de thaumasite. C'est pourquoi des normes définissent la teneur limite en sulfates pour chaque composant du béton.

Pour valoriser la partie des déblais de chantier produits lors de la construction du tunnel de base de la future liaison ferroviaire entre Lyon et Turin, qui sont hors normes concernant la teneur maximale admise en sulfates, il est important de connaître le comportement de ces sulfates dans différents milieux. En effet, avoir une forte quantité de sulfates dans des constituants du béton ne signifie pas nécessairement une libération de ces sulfates et donc pas nécessairement la formation d'ettringite et/ou de thaumasite avec les conséquences qui en découlent. La quantité de sulfates et la cinétique de relargage sont des paramètres importants. Ainsi, les solubilités du gypse et de l'anhydrite, sulfates de calcium présents dans les granulats qui seront extraits du tunnel, sont étudiées dans la deuxième partie de l'étude bibliographique. A l'intérieur du tunnel devrait être de l'ordre de 25°C avec des fluctuations suivant la saison et aux passages des trains. La température peut avoir un effet au niveau des granulats et plus précisément sur la stabilité des sulfates de calcium. Ce point est également étudié puisque la conséquence peut être un éventuel changement de phase minérale avec de possibles expansions.

Lorsque les sulfates sont présents dans la pâte de ciment durcie ou non, et qu'ils ne jouent plus le rôle de régulateur de prise, ils réagissent avec différents composants du béton, faisant intervenir un certain nombre de phénomènes physico-chimiques complexes et dépendant de nombreux paramètres (type de sulfate, nature du ciment, température,...). Il s'agit de la réaction sulfatique interne, couramment appelée RSI. Les dégradations proviennent de la formation d'ettringite, issue de la réaction entre les sulfates et les aluminates tricalciques. Lorsque des conditions particulières sont réunies au moment de la mise en œuvre ou en service, comme l'humidité ou la température, les dégradations proviennent de la formation d'ettringite différée et/ou de thaumasite. La troisième partie de l'étude

bibliographique est une revue des connaissances sur ces aspects à partir d'une description des réactions et mécanismes mis en jeu et des produits formés.

L'idée d'avoir une démarche environnementale dans le génie civil n'est pas nouvelle. En effet, l'utilisation de granulats recyclés dans les graves et le béton est une pratique qui se développe. Outre l'aspect environnemental, les travaux sur ce sujet ont été motivés par la diminution des réserves de granulats et les enjeux économiques. Cependant, peu d'études ont été réalisées sur un sujet équivalent à celui proposé par Lyon Turin Ferroviaire, c'est-à-dire sur l'incorporation de granulats à forte teneur en sulfates dans le béton, compte tenu du non-respect dans ce cas de la norme préconisant un seuil limite. Les travaux ont porté principalement sur les propriétés physiques et mécaniques des granulats et du béton. La quatrième partie de l'étude bibliographique est consacrée aux études réalisées sur les granulats à fort taux de sulfates en vue de leur valorisation.

De nombreux travaux portent sur la mise en place d'essais accélérés pour étudier la réaction sulfatique interne par formation d'ettringite différée suite à un échauffement du matériau. Cependant, des essais accélérés portant sur la RSI intrinsèquement liée aux sulfates issus des constituants du béton, sont moins nombreux. La cinquième et dernière partie traite de cinq essais accélérés proposés dans la littérature pour étudier cette réaction et ses conséquences.

I.1. Revue des teneurs en sulfates

Comme évoqué précédemment, des normes existent pour limiter la teneur en sulfates dans les constituants et environnements du béton afin de réduire le risque d'attaque sulfatique et ainsi protéger le matériau et la structure de tout dommage. La Figure I-1 schématise les différentes origines et sources des sulfates que le béton peut rencontrer.

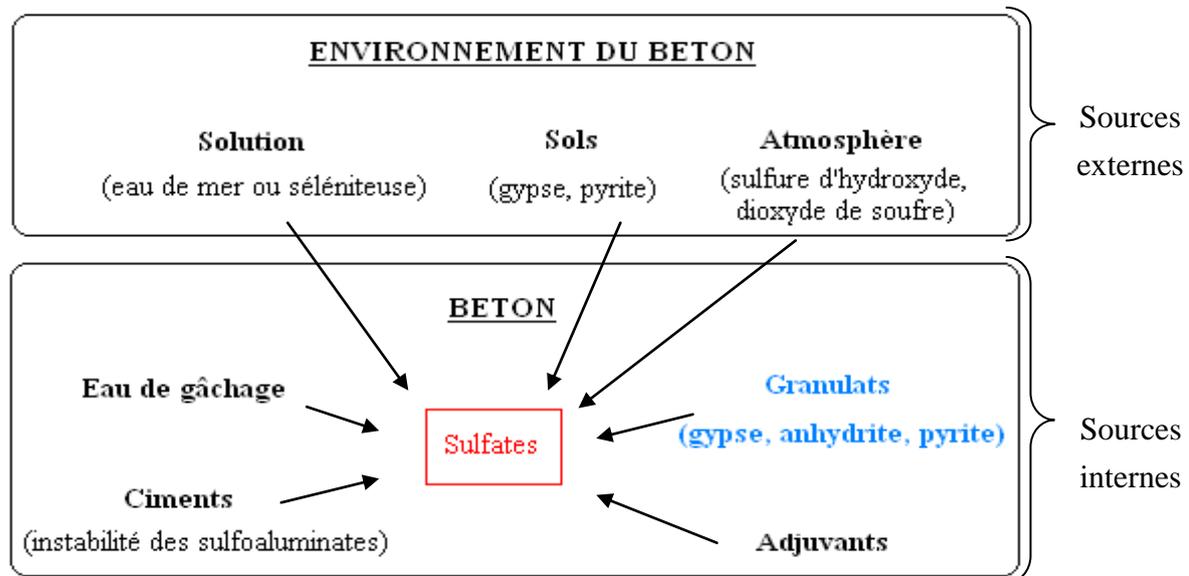


Figure I-1 : Les différentes sources de sulfates dans un béton

I.1.1. Sources externes

Les sulfates peuvent provenir d'origines externes multiples et se présenter à proximité du béton sous forme solide (sols gypseux), liquide (eaux naturelles percolant à travers les sols et solutions plus ou moins concentrées d'origines diverses), ou gazeuse (pollution atmosphérique par le SO_2).

Pour s'affranchir de la réaction sulfatique susceptible de se produire avec les sulfates provenant d'une source externe, la norme NF EN 206-1, article 4.1 [NF EN 206-1, 2004], établit trois classes d'exposition, correspondant à trois niveaux d'agressivité chimique selon la teneur en sulfates. Pour chacune de ces classes, la norme FD P 18-011 [FD P 18-011, 2009] recommande les types de ciment à utiliser. Les classes d'exposition à l'agressivité chimique sont nommées XA1, XA2 et XA3 et correspondent respectivement à :

- un environnement à faible agressivité chimique (XA1)
- un environnement d'agressivité chimique modérée (XA2)
- un environnement à forte agressivité chimique (XA3)

Le Tableau I-1 et le Tableau I-2 récapitulent les classes d'exposition à l'agressivité chimique en fonction de la teneur en sulfates ainsi que les ciments préconisés, afin d'éviter toute dégradation du béton résultant de la réaction sulfatique externe.

Tableau I-1 : Classes d'exposition du béton à l'agressivité chimique du milieu en fonction de la teneur en sulfates [NF EN 206-1, 2004 ; FD P 18-011, 2009]

Origine externe des sulfates	Norme	Teneur en sulfates
Eau de surface et souterraines	NF EN 206-1, art 4.1	$200 \leq \text{SO}_4^{2-} \leq 600 \text{ mg/L}$ (XA1)
		$600 < \text{SO}_4^{2-} \leq 3\ 000 \text{ mg/L}$ (XA2)
		$3\ 000 < \text{SO}_4^{2-} \leq 6\ 000 \text{ mg/L}$ (XA3)
Sols	NF EN 206-1, art 4.1	$2\ 000 \leq \text{SO}_4^{2-} \leq 3\ 000 \text{ mg/L}$ (XA1)
		$3\ 000 < \text{SO}_4^{2-} \leq 12\ 000 \text{ mg/L}$ (XA2)
		$12\ 000 < \text{SO}_4^{2-} \leq 24\ 000 \text{ mg/L}$ (XA3)
Atmosphère (gaz en milieu humide > 75% en présence d'oxygène)	FD P 18-011, art 6.4	$0.15 \leq \text{SO}_2 \leq 0.5 \text{ mg/m}^3 / \text{H}_2\text{S} < 0.10 \text{ mg/m}^3$ (XA1)
		$0.5 < \text{SO}_2 \leq 10 \text{ mg/m}^3 / 0.10 \leq \text{H}_2\text{S} \leq 10 \text{ mg/m}^3$ (XA2)
		$0.10 < \text{SO}_2 \leq 200 \text{ mg/m}^3 / 0.10 < \text{H}_2\text{S} \leq 200 \text{ mg/m}^3$ (XA3)

Tableau I-2 : Choix du ciment en fonction du milieu [FD P 18-011, 2009]

Milieu	Classe d'exposition	Choix du ciment
Milieu contenant des sulfates (solutions) à l'exclusion de l'eau de mer	XA1	pas de recommandations particulières
	XA2	(au-dessous de 1 500 mg/l) ciments conformes à la norme NF P 15-317 (PM) ou NF P 15-319 (ES)
		(au-dessus de 1 500 mg/l) ciments conformes à la norme NF P 15-319 (ES)
	XA3	ciments conformes à la norme NF P 15-319 (ES)
Milieu contenant des sulfates(sols)	XA1	pas de recommandations particulières
	XA2	ciments conformes à la norme NF P 15-317 (PM) ou NF P 15-319 (ES)
	XA3	ciments conformes à la norme NF P 15-319 (ES)
Milieux acides	XA1	CEM II/B-S, CEM II/B-V, CEM II/B-P, CEM II/B-Q, CEM II/B-M (S-V) CEM III/A conformes à la norme NF EN 197-1 CEM III/A conforme à la norme NF EN 197-4 ciments conformes à la norme NF P 15-317 (PM) ou NF P 15-319 (ES) et CEM IV/A et B conformes à la norme NF EN 197-1
	XA2	CEM II/B-S, CEM II/B-V, CEM II/B-P, CEM II/B-Q, CEM II/B-M (S-V) CEM III/A conformes à la norme NF EN 197-1 CEM III/A conforme à la norme NF EN 197-4 ciments conformes à la norme NF P 15-319 (ES) et CEM IV/A et B conformes à la norme NF EN 197-1
	XA3	CEM III/A, B et C, CEM V/A et B conformes à la norme NF P 15-319 ciment sursulfaté CSS conforme à la norme NF P 15-313 ciments d'aluminates de calcium conformes à la norme NF EN 14647 CEM IV/B conformes à la norme NF EN 197-1
Eaux pures	XA1	CEM III/A, B et C, CEM V/A et B conformes à la norme NF P 15-319 ciment sursulfaté CSS conforme à la norme NF P 15-313
	XA2	ciments d'aluminates de calcium conformes à la norme NF EN 14647
	XA3	CEM IV/B conformes à la norme NF EN 197-1

- **Les sols**

Dans les sols, les sulfates sont naturellement présents et constituent un élément nutritif pour les végétaux. Leur teneur, relativement faible, est comprise entre 0,01 et 0,05% en masse de sol sec [Escadeillas & Hornain, 2008]. Cependant, dans certaines régions comme le bassin parisien, les sols peuvent contenir des sulfates de calcium (gypse de formule $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ et anhydrite de formule CaSO_4) avec pour conséquence une teneur en sulfates importante dans le milieu. Il n'est pas rare de trouver des teneurs supérieures à 5% dans ce type de sols. Les pyrites, qui sont des sulfures de fer, présents dans certains sols constituent également une source potentielle de sulfates en cas d'oxydation.

A cela s'ajoute la décomposition biologique aérobie des matières organiques contenant du soufre, comme les engrais et les végétaux à la surface du sol.

- **Les eaux souterraines et d'infiltration**

Les eaux souterraines et d'infiltration peuvent se charger en ions sulfate, SO_4^{2-} , lorsqu'elles sont au contact avec certains sols contenant par exemple des sulfates de sodium, de potassium ou de calcium. Ces sulfates possèdent en général une solubilité élevée dans l'eau, excepté pour le gypse (Tableau I-3). L'agence nationale pour la gestion des déchets radioactifs a relevé des teneurs en sulfates de l'ordre de 5 à 32 mmol/L dans les eaux souterraines de certains sites géologiques. Comme le précise Planel [Planel, 2002], la teneur en sulfates dépend du site, du massif et de la nature des roches. Par ailleurs, dans les environnements industriels (industries chimiques...), les eaux souterraines et d'infiltration peuvent être riches en sulfates, avec des concentrations supérieures aux limites d'agressivité généralement admises.

Le choix du ciment est donc primordial afin d'éviter des dégradations du béton résultant de la réaction sulfatique.

Tableau I-3 : Solubilité de différents sulfates dans l'eau à 20°C
[Escadeillas & Hornain, 2008]

Type de sulfate	Solubilité en g/L
K_2SO_4	111
Na_2SO_4	58
$\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	194
$\text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	440
$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	260
$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	2

- **L'atmosphère**

Dans les environnements industriels et dans les grandes agglomérations urbaines, l'atmosphère peut se charger en dioxyde de soufre, SO₂, résultant de la combustion des charbons et des fiouls. En présence d'oxygène et d'humidité, le dioxyde de soufre peut former de l'acide sulfurique H₂SO₄. Sa présence conduit à des salissures et des dégradations de certaines façades, souvent dues à la formation superficielle de gypse issue de la réaction entre l'acide sulfurique et la chaux ou le carbonate de calcium et à la fixation de poussières [Divet, 2001].

I.1.2. Sources internes

Au sein du béton, les sulfates sont apportés par les constituants initiaux du matériau (ciment, adjuvants, eau de gâchage, granulats). Le Tableau I-4 récapitule les teneurs en sulfates limites des différentes sources de sulfates entrant dans la composition du béton.

Tableau I-4 : Teneurs limites en sulfates des différentes sources de sulfates entrant dans la composition du béton

Origine interne des sulfates	Norme	Teneur en sulfates
Eau de gâchage	NF EN 1008, art 4.3.2	SO ₄ ²⁻ ≤ 2 000 mg/L
Ciment	NF EN 197-1, art 7.3	SO ₃ ≤ 3,5% ou SO ₃ ≤ 4,0% en masse ¹
Granulats	NF EN 12620+A1	SO ₃ ≤ 0,2% (sulfates solubles dans l'acide) ²

- **Le ciment**

Le ciment Portland (CEM I) est composé de clinker et de sulfates de calcium fournissant des ions sulfate. En l'absence de ces ions, l'hydratation des aluminates tricalciques, 3CaO.Al₂O₃ ou C₃A en nomenclature cimentière³, présents dans le ciment, forme très rapidement des aluminates hydratés, ce qui conduit à une prise rapide. Afin de réguler cette hydratation, du sulfate de calcium est donc introduit dans le ciment, sous forme d'anhydrite, d'hémihydrate ou de gypse, et joue le rôle de régulateur de prise. Ces minéraux libèrent des ions sulfate, qui réagissent avec les aluminates tricalciques pour former de l'ettringite,

¹ Pour les ciments CEM I, CEM II, CEM IV et CEM V de classes de résistance 32,5N ; 32,5R et 42,5N, la teneur en SO₃ dans le ciment ne doit pas dépasser 3,5% alors qu'elle ne doit pas dépasser 4,0% pour les classes de résistance 42,5R ; 52,5N et 52,5R. Pour les CEM III, toutes classes de résistance, la valeur est limitée à 4,0% sauf pour le CEM III/C où la valeur maximum autorisée est de 4,5%. Le ciment CEM II/B-T peut contenir un maximum de 4,5% de SO₃.

² Dans le cas d'un béton d'ouvrage d'art et pour des granulats non recyclés.

³ Nomenclature cimentière

La chimie du ciment se construit essentiellement à partir de quatre oxydes majeurs auxquels est appliquée une notation, appelée notation chimique cimentière :



En ce qui concerne d'autres composés comme l'eau ou les sulfates, ils s'expriment suivant le même système :



nommée ettringite primaire, qui n'est pas néfaste compte tenu que cette formation prend place dans un béton qui n'a pas encore durci.

Le clinker lui-même est aussi une source de sulfates puisque, suivant sa provenance géographique, il peut contenir en proportions variables :

- de l'arcanite (K_2SO_4) et de l'aphthitalite, ($K_3Na(SO_4)_2$) qui sont des sulfates alcalins
- de la langbeinite de calcium ($Ca_2K_2(SO_4)_3$)
- de l'anhydrite ($CaSO_4$)
- des sulfates en substitution dans ces phases silicatées (C_2S et C_3S)

La teneur en sulfates des ciments, exprimée en SO_3 , est limitée par la norme NF EN 197-1 (article 7.3) [NF EN 197-1, 2001] à 3,5% ou 4,5% au maximum selon le ciment et sa classe de résistance.

- **Les adjuvants**

Afin de modifier les propriétés du béton à l'état frais et/ou durci, des adjuvants, en particulier les super-plastifiants, sont introduits en faible quantité au moment du malaxage. Les polymères présentant une fonction sulfonate (pour les rendre fortement solubles) peuvent libérer des ions sulfate par hydrolyse puis oxydation. Cependant, la quantité d'adjuvants est limitée à 5% en masse du ciment et la teneur en ions sulfate, SO_4^{2-} , ne devant pas dépasser 2% par rapport de l'extrait sec, l'apport en sulfates par les adjuvants reste négligeable [NF EN 934-2, 2009].

- **L'eau de gâchage**

L'eau de gâchage, utilisée pour générer les réactions d'hydratation du ciment et donner une certaine maniabilité au béton frais, est susceptible de contenir des sulfates pouvant créer des dommages dans le béton. Cependant, la norme NF EN 1008 (article 4.3.2) [NF EN 1008, 2003] limite la concentration en sulfates dans l'eau à 2000 mg/L, exprimée en ions sulfate SO_4^{2-} .

- **Les granulats**

Gypse, hémihydrate, anhydrite ou encore pyrites peuvent se retrouver dans les granulats et fournir des ions sulfate. Ce problème se rencontre principalement dans l'utilisation de granulats recyclés issus de la démolition, notamment des bâtiments qui sont enrichis en plâtre (hémihydrate) ce qui limite considérablement leur utilisation. L'emploi de granulats pollués par des minéraux contenant des sulfates fournit une quantité de sulfates supérieure à celle nécessaire à l'hydratation contrôlée du ciment et ainsi favorise la dégradation du béton par gonflement et fissurations à plus ou moins long terme.

En ce qui concerne les pyrites contenues dans les granulats, elles peuvent dégrader le matériau [Shayan, 1988 ; Ayora & al., 1998]. L'oxydation des pyrites, en présence d'oxygène et d'humidité, produit de l'acide sulfurique et de la goethite (oxyde de fer responsable de tâches brunâtres/jaunâtres pouvant apparaître à la surface du béton). L'acide sulfurique peut alors réagir avec la portlandite $\text{Ca}(\text{OH})_2$, pour former du gypse. Celui-ci est susceptible par la suite de donner naissance à l'ettringite, en réagissant avec les aluminates du ciment. Cette ettringite ainsi formée dans la pâte de ciment durcie est potentiellement expansive. Elle est alors dite tardive. Cependant, pour que ce phénomène se développe, il est nécessaire de se trouver en présence d'oxygène et d'humidité, mais également d'avoir des fissures dans les granulats afin de rendre accessibles les pyrites.

Les réactions suivantes résument l'action des pyrites sur le béton :



De manière générale, la présence de sulfates dans les granulats, qu'ils soient naturels ou recyclés, peut engendrer des dommages dans le béton suite à la formation d'ettringite/ou de thaumasite. De ce fait, la teneur en sulfates dans les granulats à béton doit être limitée. La norme NF EN 12620+A1 [NF EN 12620+A1, 2008] définit les seuils admissibles suivant les granulats utilisés et la catégorie de l'ouvrage. Le Tableau I-5 et le Tableau I-6 récapitulent les teneurs admissibles en sulfates des granulats entrant dans la composition du béton.

Tableau I-5 : Valeurs maximales de la teneur en sulfates solubles dans l'acide pour les granulats [NF EN 12620+A1, 2008]

Granulats	Teneur en sulfates solubles dans l'acide Pourcentage en masse	Catégorie AS
Granulats autres que le laitier de haut fourneau refroidi par air	$\leq 0,2$	AS _{0,2}
	$\leq 0,8$	AS _{0,8}
	$> 0,8$	AS _{Déclarée}
	Non requis	AS _{NR}
Laitier de haut fourneau refroidi par air	$\leq 1,0$	AS _{1,0}
	$> 1,0$	AS _{Déclarée}
	Non requis	AS _{NR}

Tableau I-6 : Valeurs maximales de la teneur en sulfates solubles dans l'eau pour les granulats recyclés [NF EN 12620+A1, 2008]

Teneur en sulfates solubles dans l'eau Pourcentage en masse	Catégorie SS
$\leq 0,2$	SS _{0,2}
Non requis	SS _{NR}

A noter qu'il existe deux méthodes de dosage des sulfates dans les granulats, dans l'acide pour les granulats naturels et dans l'eau pour les granulats recyclés. La teneur en sulfates solubles dans l'acide n'est déterminée que si la teneur en soufre total est supérieure à 0,08% [XP P18-545, 2008].

Quel que soit le ciment utilisé, la limite en sulfates dans les granulats proposée par la norme est identique. Dans le cas de la construction d'un ouvrage d'art, la teneur maximale dans les granulats admise par la norme est de 0,2% en masse. Cependant, certains ciments sont susceptibles de mieux se comporter face aux attaques des sulfates comme les ciments sursulfatés ou les ciments au laitier de haut fourneau, mais la norme ne fait actuellement pas de différence entre les ciments.

- **Les produits de réaction des constituants du béton**

Dans le béton, l'ettringite d'hydratation précoce, formée lors de la réaction entre les aluminates tricalciques et le gypse au jeune âge, est susceptible de subir un processus de dissolution-reprécipitation. Cela peut se produire lorsque le matériau est au contact d'une eau faiblement chargée en ions. Il se crée alors un transfert d'ions par diffusion, entre la solution agressive et l'eau interstitielle du béton. Cela entraîne des variations de concentration locales. Afin de rétablir l'équilibre dans les zones atteintes, des réactions de dissolution d'une ou plusieurs phases en cas de sous-saturation, ou de précipitation en cas de sursaturation, ont lieu. Ainsi, l'ettringite peut se dissoudre localement puis précipiter plus loin dans des fissures par exemple et ainsi aggraver la détérioration du béton [Planel, 2002].

Comme expliqué dans cette première partie, la réaction sulfatique interne peut se produire dans le béton de par sa formulation et le milieu environnant susceptibles de contenir des sulfates. Cependant, la nature du ciment utilisé ainsi que les normes limitant la concentration en sulfates dans les composants du béton permettent de réduire les risques de dégradations.

Dans ces conditions, les granulats du projet LTF, pollués par des sulfates, sont non-conformes et par conséquent non-utilisables en tant que granulats à béton. Pour ces granulats, l'attaque sulfatique interne dépendra de la quantité de sulfates relargués dans la pâte de ciment et de sa cinétique. Ce point est abordé dans la deuxième partie de l'étude bibliographique où les solubilités du gypse et de l'anhydrite, sulfates de calcium présents dans les granulats LTF, sont étudiées.

I.2. Les sulfates de calcium

Les sulfates de calcium existent sous trois formes :

- le sulfate de calcium dihydraté, appelé gypse, de formule $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
- le sulfate de calcium semihydraté, appelé hémihydrate, de formule $\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$
- le sulfate de calcium anhydre, appelé anhydrite, de formule CaSO_4

Seules les formes anhydre et dihydratée sont présentes dans la nature [Daligand, 2002]. C'est le cas des matériaux extraits du tunnel pour le projet Lyon-Turin ferroviaire.

Bien que les formules chimiques des différents sulfates de calcium soient proches, seule la quantité d'eau diffère, ces minéraux cristallisent dans des systèmes différents. Par ailleurs, ils possèdent des solubilités bien distinctes et dépendantes de la température, du pH et des autres ions en solutions.

Dans cette partie, nous nous consacrerons à un descriptif du gypse et de l'anhydrite, présents dans les granulats LTF, ainsi qu'à leur solubilité afin de connaître leur comportement suivant la nature du milieu.

I.2.1. Le gypse

Le gypse appartient à la famille des évaporites, qui sont des roches sédimentaires ayant précipité à la suite de l'évaporation de l'eau dans un milieu sursaturé. En France, les principaux gisements se situent dans le Bassin parisien, le Vaucluse, les Alpes, le Jura, les Pyrénées et les Charentes [Daligand, 2002].

A l'état pur, le gypse se présente sous forme de cristaux incolores possédant une symétrie monoclinique. Plusieurs auteurs, dont Jung [Jung, 1925], Feitknecht ou encore Palacios et Cabrera [Pascal, 1958], ont identifié sa structure cristalline dont les paramètres de la maille sont $a = 10,47 \text{ \AA}$, $b = 15,15 \text{ \AA}$, $c = 6,28 \text{ \AA}$ et $\beta = 99^\circ$. On le retrouve à l'état naturel, mais il est également produit industriellement en faisant réagir un sulfate soluble, comme l'acide sulfurique, sur une solution concentrée chaude d'un sel de calcium. Le produit formé est ensuite lavé avec des quantités d'eau limitées puis séché à une température inférieure à 60°C . Le gypse peut également être synthétisé en agitant une suspension d'hémihydrate ($\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$) dans l'eau et en laissant reposer la solution après filtration [Pascal, 1958].

I.2.2. L'anhydrite

L'anhydrite appartient tout comme le gypse à la famille des évaporites mais à l'état naturel, elle se trouve en moins grande quantité. L'anhydrite se présente sous forme de cristaux blancs orthorhombiques et suivant son mode de formation (naturel ou synthétisé), il existe plusieurs variétés de sulfates de calcium anhydre : l'anhydrite dit insoluble et l'anhydrite dit soluble.

Le sulfate de calcium anhydre insoluble, également appelé irréversible, est celui rencontré dans la nature et également celui synthétisé en chauffant du gypse à une température supérieure à 500°C, ou en déshydratant l'hémihydrate à une température supérieure à 200°C [Pascal, 1958]. Plusieurs études menées par Dickson et Brinks, Rinne et Hentschel et Wasastjerna [Pascal, 1958], dont les résultats sont en accord, ont montré que la maille orthorhombique, en réalité quasiment tétragonale, a pour paramètres $a = 6,21 \text{ \AA}$, $b = 6,95 \text{ \AA}$, $c = 6,96 \text{ \AA}$. L'extrême stabilité de l'anhydrite insoluble pourrait résulter de sa compacité. Sous sa forme stable, elle ne se réhydrate que très lentement au contact de l'eau à la température ordinaire.

Le sulfate de calcium anhydre soluble, appelé aussi réversible, terme dont l'origine provient de Van't Hoff [Van't Hoff & al., 1903], a une formule chimique sensiblement identique à celle de l'anhydrite irréversible mais présente une aptitude à la réhydratation supérieure. Newmann et Wells [Pascal, 1958] ont démontré que l'anhydrite qualifiée de réversible présente une petite quantité d'eau résiduelle qui lui apporte son aptitude à la réhydratation. Ramsdell et Partridge [Ramsdell & Partridge, 1929] ont établi qu'elle a une structure identique à celle de l'hémihydrate. Linck et Jung [Linck & Jung, 1924] ont d'ailleurs proposé que l'anhydrite soluble était tout simplement de l'hémihydrate avec des traces d'eau zéolithique. Il est d'ailleurs impossible d'enlever cette eau sans faire disparaître l'aptitude à la réhydratation. Sans rentrer dans les détails de la synthèse, Newmann et Wells [Pascal, 1958] ont permis de mettre en évidence deux variétés d'anhydrite soluble : la première, qualifiée de α , provient de la déshydratation de l'hémihydrate α dans le vide à 100°C ou bien à 110°C dans l'air saturé de vapeur d'eau. Cette variété est presque anhydre. La seconde, quant à elle, est l'anhydrite soluble β mise en évidence par Faivre et Chaudron. Elle est obtenue lors de la déshydratation de l'hémihydrate β vers 100°C ou du gypse à des températures inférieures à 200°C.

I.2.3. Solubilité des sulfates de calcium

I.2.3.1. Solubilité des sulfates de calcium dans l'eau

La solubilité des différentes formes minérales de sulfates de calcium a été étudiée par différents auteurs, comme notamment Partridge et White [Partridge & White, 1929], Halb et al. [Pascal, 1958], dont les résultats concordent. La Figure I-2, dont les résultats sont issus des études menées par Linke [Linke, 1958], Marshall et Slusher [Marshall & Slusher, 1966] et Silcock [Silcock, 1979], montre l'évolution de la solubilité des sulfates de calcium dans l'eau en fonction de la température. Ces données ont d'ailleurs été reprises par divers auteurs comme Najibi et al. [Najibi & al., 1997], Dutrizac [Dutrizac, 2002] ou encore Tung et al. [Tung & al., 2007]. A partir de 0°C, la solubilité du gypse augmente légèrement et passe par un maximum vers 50°C puis diminue de la même manière, mais reste toujours aux alentours de 2 g/L. A noter que Daligrand [Daligrand, 2002] relève une solubilité maximale de 2,10 g/L à 38°C.

Sur la Figure I-2, la solubilité de l'anhydrite concerne la forme insoluble de l'anhydrite. En effet, l'anhydrite soluble ne peut donner lieu à un équilibre du fait de son instabilité en présence d'eau. La solubilité de l'anhydrite insoluble diminue en fonction de la température, aux environs de 20°C, elle est de 3 g/L et vers 85°C, de 1 g/L.

L'intersection des courbes de solubilité du gypse et de l'anhydrite insoluble se situe au alentour de 40°C. Ainsi, le gypse est plus stable que l'anhydrite insoluble pour une température inférieure à environ 40°C mais au-dessus de cette dernière l'anhydrite devient la phase la plus stable. Cela peut entraîner des variations de volume (la masse volumique du gypse est de $2,31.10^3$ Kg/m³ et celle de l'anhydrite de $2,93.10^3$ à $3.0.10^3$ Kg/m³ [Daligrand, 2002]) et par conséquent un possible gonflement du matériau suivant la quantité de sulfates de calcium transformée.

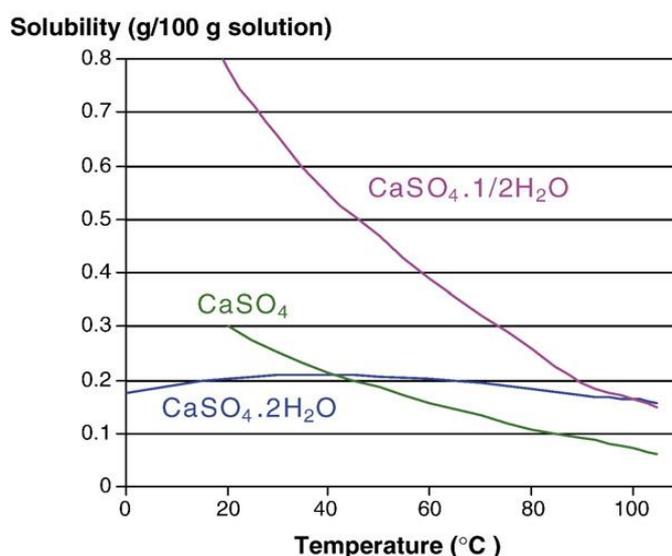


Figure I-2 : Solubilité des sulfates de calcium en fonction de la température

I.2.3.2. Solubilité des sulfates de calcium en milieu basique

Amathieu [Amathieu, 1989] a étudié la solubilité des sulfates de calcium en fonction du pH et de la température. En partant d'une suspension de 50 g/L, la dissolution a été suivie par conductimétrie et le dosage des sulfates a été réalisé par gravimétrie lorsque la conductivité était maximale. La Figure I-3 représente la solubilité du gypse en fonction du pH à 25°C.

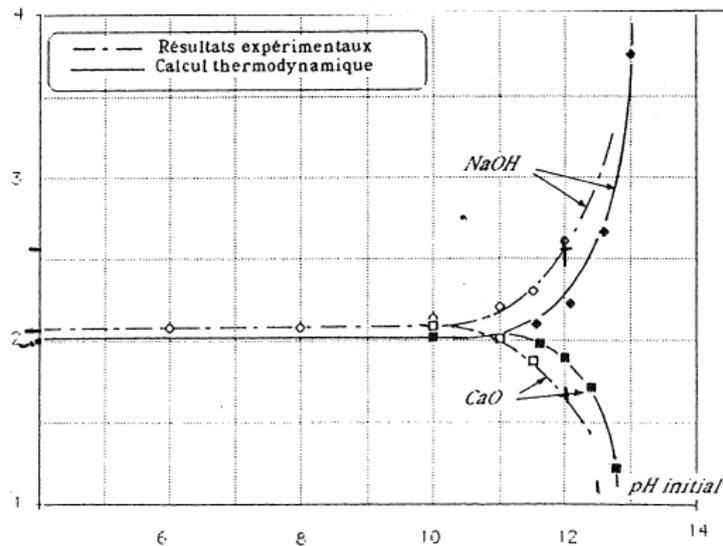


Figure I-3 : Solubilité du gypse en fonction du pH à 25°C [Amathieu, 1989]

Amathieu a constaté que la solubilité du gypse ne varie pas lorsque le pH est compris entre 3,5 et 10,5. Il explique ce phénomène par le fait que la quantité de sodium ou de calcium présente dans la solution est trop faible pour modifier la répartition des ions en solution. A pH supérieur à 10,5, l'agent utilisé pour faire varier le pH a une influence sur la solubilité du gypse. En effet, avec un apport de soude, la solubilité peut atteindre 2,55 g/L à pH = 12, alors qu'en présence de chaux, elle est de 1,7 g/L. Selon Amathieu, en milieu basique (NaOH), l'ion CaOH^+ se forme préférentiellement favorisant la dissolution du gypse. Mais lors de l'utilisation de chaux comme agent modifiant le pH, la présence d'ions calcium diminue la solubilisation du gypse, c'est l'effet d'ion commun.

La seconde partie de l'étude bibliographique a permis de mettre en évidence la faible solubilité dans l'eau des sulfates de calcium. Cependant, le pH d'un béton est très alcalin (12,5-13,5) et en milieu basique la solubilité augmente. Ainsi, les sulfates présents dans les granulats extraits du futur tunnel de base entre Lyon et Turin sont susceptibles d'être relargués dans le béton et réagir avec les composés du ciment et créer des dégradations de la structure suite à la formation de produits sulfatés (ettringite et/ou thaumasite). La solubilité des sulfates de calcium reste tout de même faible en milieu basique et l'environnement de la

pâte de ciment limitent leur relargage. Néanmoins, si ces ions sulfate sont consommés par la formation de composés stables, comme l'ettringite, les quantités dissoutes peuvent être importantes.

La température du tunnel est également un facteur à prendre en compte puisqu'aux alentours de 40°C, le gypse peut se transformer en anhydrite, plus stable, entraînant des variations de volume et donc un éventuel gonflement du matériau.

Afin de comprendre l'action des sulfates sur le béton lors de la réaction sulfatique, la troisième partie de l'étude est une revue des connaissances sur l'attaque sulfatique interne, les réactions et mécanismes mis en jeu ainsi que les produits formés.

I.3. La réaction sulfatique interne

L'attaque sulfatique interne se produit lorsque le béton est au contact d'une source interne de sulfates et se traduit par une dégradation du matériau par formation d'ettringite ou de thaumasite. Ces sulfates peuvent avoir plusieurs provenances : l'eau de gâchage, les adjuvants utilisés, le ciment lui-même ou encore les granulats dans lesquels les sulfates se trouvent sous forme de gypse, d'anhydrite et/ou de pyrite. La perméabilité du milieu est un critère important pour la vitesse de dégradation qui est dépendante des échanges ioniques : un béton, même riche en sulfates, ne réagira pas s'il n'est pas soumis à un environnement humide [Divet, 1996]. La qualité du béton (type de ciment, cure, état d'endommagement avant l'attaque...) mais également le type de sulfates et leur concentration définissent l'intensité de l'attaque sulfatique. Il faut toutefois noter que peu de désordres sont actuellement connus compte tenu des normes limitant la teneur en sulfates des composés entrant dans la fabrication du béton.

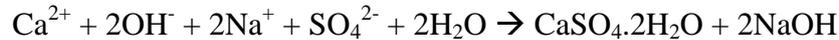
I.3.1. Les causes de l'attaque sulfatique interne

Les mécanismes de l'attaque sulfatique ne sont pas toujours bien connus et les recherches continuent. Cette attaque conduit à la formation de produits sulfatés secondaires, l'ettringite et la thaumasite étant les plus connus, susceptibles de provoquer l'expansion du béton et de détériorer ses propriétés chimiques et mécaniques. La modification de la porosité ou la création des fissures par exemple peuvent être des conséquences de cette détérioration. Suivant l'attaque sulfatique, en fonction du ciment utilisé, ces modifications peuvent conduire à la ruine du béton.

Dans un béton « pollué » par les sulfates, deux mécanismes, entrant en jeu simultanément, induisent des dégradations du matériau [Divet, 2001 ; GranDuBé, 2007] :

- Formation de gypse « tardif »

Cette réaction met en jeu un sel sulfaté et la portlandite, mais également le calcium des silicates de calcium hydratés (C-S-H) :



Le gypse nouvellement formé est nommé gypse « tardif » afin de pas le confondre avec le gypse servant de régulateur de prise lors de l'hydratation.

- Formation d'ettringite et/ou de thaumasite

Cette réaction met en jeu le gypse dit « tardif » et les aluminates de calcium anhydres ou hydratés du ciment ($4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 13\text{H}_2\text{O}$) ou également le monosulfoaluminate de calcium hydraté ($3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaSO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$) pour former de l'ettringite dans la pâte de ciment durcie et donc susceptible de provoquer des dommages dans le matériau par création de fissures (Figure I-4). Par exemple, la réaction entre le gypse et l'aluminate de calcium anhydre s'écrit :

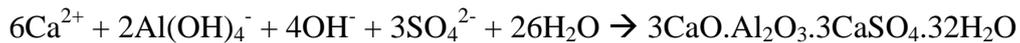
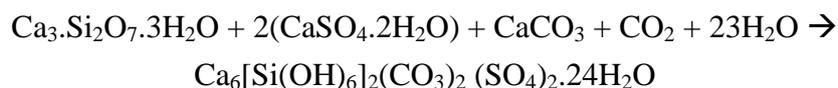
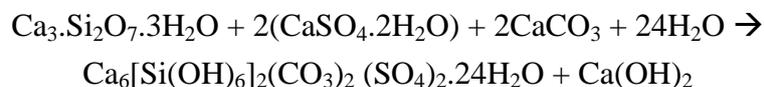


Figure I-4 : Ouvrage endommagé par l'attaque sulfatique interne (formation différée d'ettringite) [LCPC, 2007]

Lorsque certaines conditions sont réunies, telle qu'une température inférieure à 15°C et la présence d'ions sulfate et carbonate, ces derniers réagissent avec les C-S-H pour donner naissance à la thaumasite selon la réaction suivante :



ou :



La consommation des C-S-H entraîne une perte de cohésion du matériau (Figure I-5).



Figure I-5 : Exemple de bétons sans cohésion due à la formation de thaumasite (photo LCPC)

L'attaque sulfatique interne, appelée couramment RSI (Réaction Sulfatique Interne), peut également avoir lieu malgré le respect des normes lorsque certaines conditions particulières sont réunies. A cela s'ajoutent divers facteurs non nécessaires à sa formation mais accélérant et amplifiant les réactions d'expansion, comme la préexistence de fissures [Petrov & Tagnit-Hamou, 2004 ; Escadeillas & al., 2007]. Les dégradations du béton ont alors lieu plusieurs années après la fabrication. Dans ce cas, la cause de la détérioration du matériau provient de la formation différée d'ettringite, appelé DEF (Delayed Formation Ettringite). Il s'agit d'une pathologie relativement récente mise en évidence dans des bétons ayant subi un échauffement pendant la prise. Lors de la fabrication du béton, une élévation de la température du matériau peut provenir soit de l'exothermie des réactions d'hydratation, rencontrée dans les pièces massives, soit d'un cycle thermique, technique couramment utilisée en préfabrication. Les premiers cas sont apparus à partir de 1987 sur des traverses de chemins de fer préfabriquées ayant subi un traitement thermique inadapté à la formulation et à l'exposition du béton en Finlande [Tepponen & Erikson, 1987], en Allemagne [Heinz & al., 1989], en Australie [Shayan & Quick, 1992], en Afrique du Sud [Oberholster & al., 1992], ou encore en Suède [Sahu & Thaulow, 2004].

I.3.2. Structure de l'ettringite

L'ettringite, ou sel de Candlot, est un trisulfoaluminate de calcium hydraté, composé de calcium, d'aluminium, de sulfate et d'eau, ayant comme formule chimique $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$. Trente deux molécules d'eau lui sont généralement attribuées mais ce nombre dépend de la température et de l'hygrométrie. L'ettringite a été découverte par Lehmann en 1874 dans la localité allemande d'Ettringen, d'où son nom. En mélangeant des solutions saturées d'aluminates et de sulfates de calcium, Candlot la synthétisa sous forme impure en 1890 (il lui attribua une formule déficitaire en CaSO_4). C'est en 1892 que Michaelis l'obtient à l'état pur en faisant réagir du sulfate d'alumine avec de l'eau de chaux. Pour évoquer la forme et la dimension poches de bacilles, il l'appela « bacille du ciment ».

Les cristaux aciculaires d'ettringite se développent le plus souvent en rayonnant autour d'un germe central et ont l'aspect de pelotes d'épingles ou d'oursins.

La structure cristalline de l'ettringite a dans un premier temps été décrite par Bannister en 1936 avant d'être rectifiée par Moore et Taylor en 1968 [Moore & Taylor, 1968] (Figure I-6). Elle cristallise dans le système rhomboédrique et a pour formule structurale $\text{Ca}_6[\text{Al}(\text{OH})_6]_2 \cdot 24\text{H}_2\text{O} \cdot [\text{SO}_4]_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Cette formule nous renseigne sur la façon dont sont agencés les différents atomes dans le cristal. L'ettringite est composée de quatre colonnes, chargées positivement $\{\text{Ca}_6[\text{Al}(\text{OH})_6]_2 \cdot 24\text{H}_2\text{O}\}^{6+}$, orientées suivant l'axe c. Ces colonnes, quasi cylindriques, sont en fait constituées d'octaèdres d'hydroxyde d'aluminium $\{\text{Al}(\text{OH})_6\}^{3-}$ liés par des groupes de calcium $\{3\text{Ca}^{2+}\}$, chaque calcium étant octacoordonné par quatre molécules d'eau et quatre ions hydroxyle. Les « chenaux intra-ettringite », situés entre les colonnes, sont constitués de $\{[\text{SO}_4]_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}^{6-}$ afin que la structure soit électriquement neutre. L'isolement des colonnes, dont l'arrangement constitue l'essentiel de la charpente cristalline, explique la croissance préférentielle suivant l'axe c [Dron & Brivot, 1985 ; Orsetti, 1997 ; Divet, 2001].

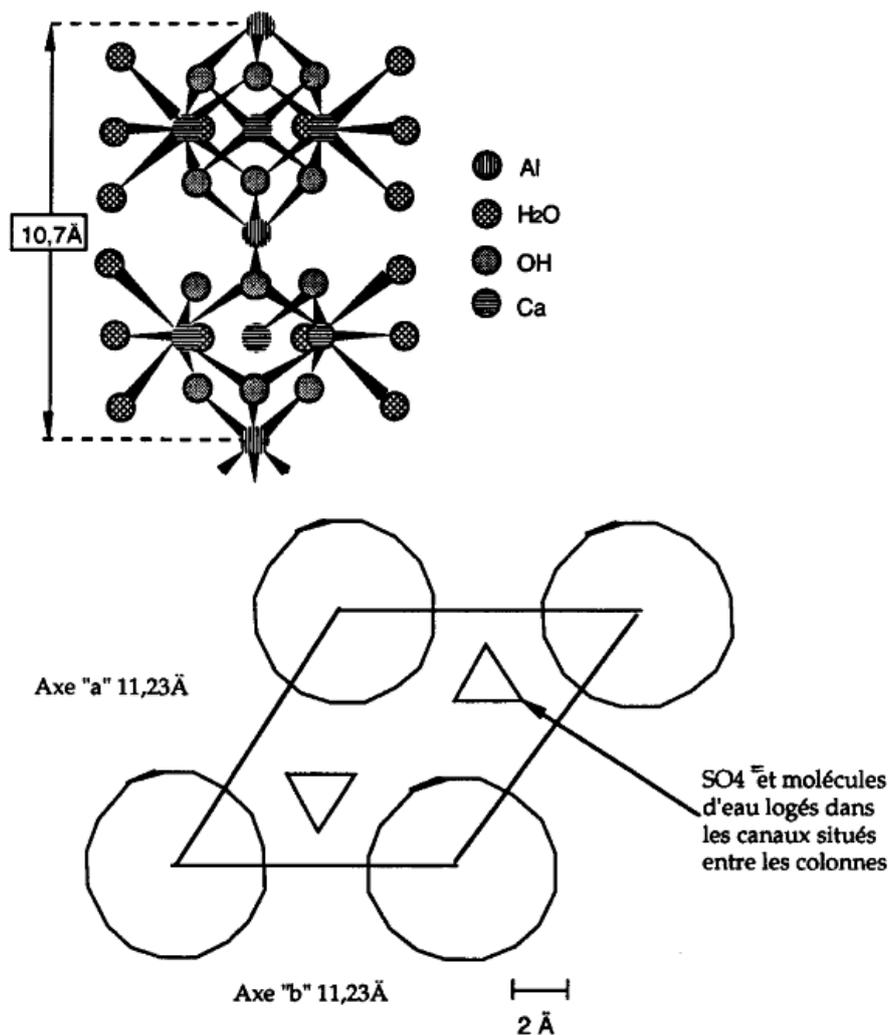


Figure I-6 : Structure de l'ettringite selon Moore et Taylor [Moore & Taylor, 1968]

I.3.3. Les différents types d'ettringite

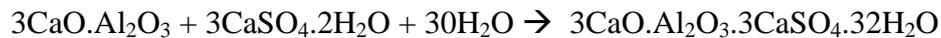
Dans un béton, trois types d'ettringite, de compositions chimique et minéralogique identiques, peuvent coexister. Leurs différences résident dans le moment où le minéral se forme et dans le processus de formation, ce qui produit des effets différents sur le matériau cimentaire.

Suivant les définitions adoptées par le groupe de travail AFGC-RGCU « grandeurs associées à la durabilité du béton », la nomenclature des trois types d'ettringite est la suivante :

- Ettringite primaire
- Ettringite secondaire
- Ettringite de formation différée ou DEF (Delayed Ettringite Formation)

I.3.3.1. L'ettringite primaire

L'ettringite primaire est un produit normal de l'hydratation du ciment. Elle se forme par réaction entre le régulateur de prise (plus précisément les sulfates issus des sulfates de calcium ajoutés au clinker) et l'aluminate tricalcique (C_3A) du clinker, selon la réaction :



La réaction ayant lieu dans la pâte de ciment fluide, l'ettringite cristallise dans les espaces libres du matériau sans provoquer d'effet délétère ou de gonflement, et est à l'origine de la prise et du durcissement contrôlés du matériau. L'ettringite est bien cristallisée et se présente sous forme d'aiguilles (Figure I-7, Figure I-8).

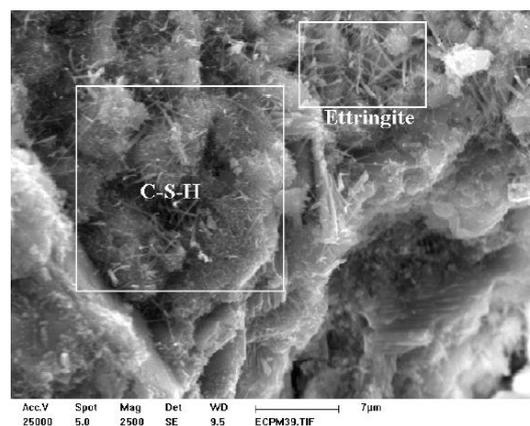


Figure I-7 : Fines aiguilles d'ettringite primaire au sein de la pâte de ciment [Castella, 2011]

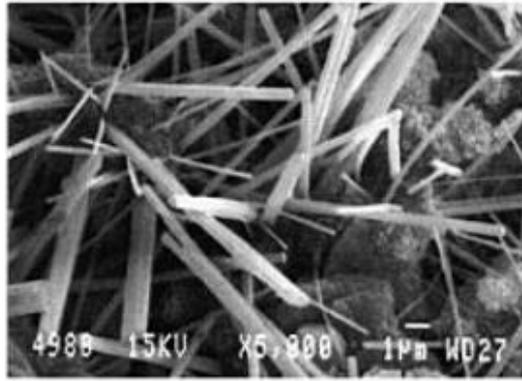


Figure I-8 : Ettringite primaire non nocive et bien cristallisée [GranDubé, 2007]

I.3.3.2. L'ettringite secondaire

L'ettringite secondaire, appelée également ettringite « tardive », se forme dans le béton qui a déjà durci par l'action des sulfates apportés par le milieu extérieur ou par un excès de sulfates internes (utilisation de granulats à haute teneur en sulfates ou gypsage excessif du ciment par exemple). La matrice ayant acquis un certain degré de durcissement, cette ettringite peut provoquer un gonflement et une désagrégation du matériau. Contrairement au faciès non expansif, l'ettringite secondaire se présente sous une forme massive et comprimée au niveau des sites réactifs dans la pâte de ciment durcie. L'ettringite secondaire peut être également due à la dissolution et recristallisation, engendrées par les mouvements d'eau, de l'ettringite préexistante (ettringite primaire, ettringite de formation différée) dans un béton soumis à un environnement humide. L'ettringite ainsi formée cristallise dans les espaces vides du matériau (pores, fissures, interfaces pâte-granulats) et ne présente pas de caractère expansif. En revanche, elle peut accompagner l'expansion si le phénomène de dissolution/recristallisation a lieu dans des fissures d'ettringite ayant provoqué un gonflement. La Figure I-9 et la Figure I-10 montrent respectivement de l'ettringite secondaire dans la pâte de ciment et dans un pore.

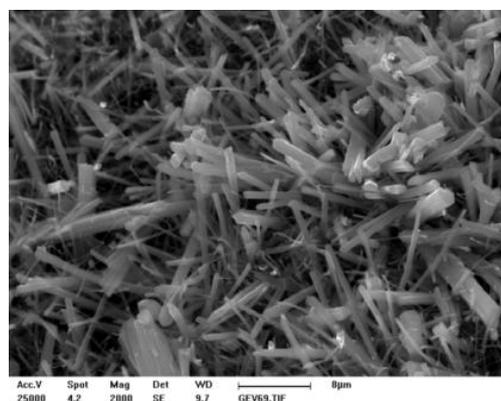


Figure I-9 : Aperçu d'aiguilles d'ettringite secondaire [Castella, 2011]

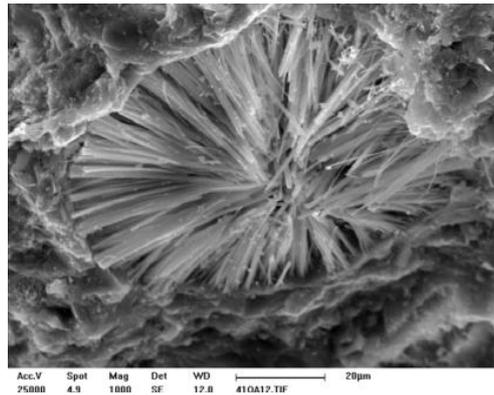


Figure I-10 : Formation d'aiguilles d'ettringite secondaire au sein d'un pore [Castella, 2011]

I.3.3.3. L'ettringite de formation différée ou DEF

La DEF apparaît dans le béton durci lorsqu'il a subi un échauffement pendant sa prise. La particularité de ce type d'ettringite résulte en sa formation. En effet, on ne parle pas de formation à proprement parlée mais plutôt d'une décomposition thermique de l'ettringite primaire, suivi d'une (re)précipitation différée de l'ettringite. Il s'agit donc d'une réaction sulfatique d'origine interne. Afin de former de l'ettringite différée, il faut que le béton ait subi une élévation de température au moins supérieure à 60-70°C selon les auteurs [Famy, 1999 ; Kelham, 1999 ; Sahu & Thaulow, 2004 ; Yang et al., 1999]. Le béton ayant durci, l'ettringite a alors du « mal à cristalliser » et se présente sous forme massive (Figure I-11) ce qui peut induire gonflement et fissuration du matériau. L'élévation de la température peut être due à un traitement thermique inadapté à la formulation du béton ou à l'exothermie des réactions d'hydratation. Cependant, l'élévation de la température ne permet pas à elle seule de former la DEF. D'autres paramètres, comme la composition du ciment, la formulation du béton et l'environnement, sont des facteurs à prendre en considération.

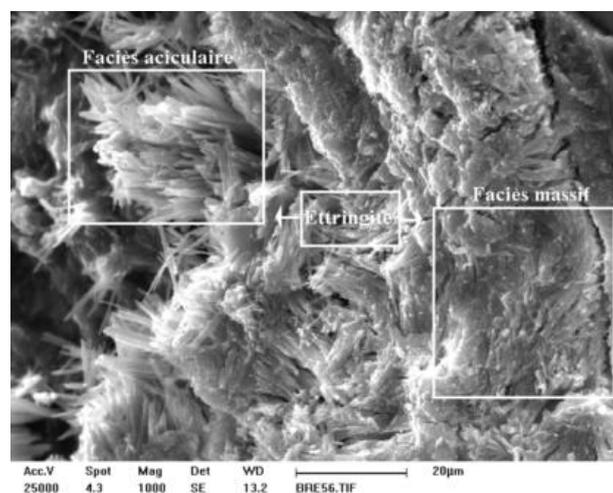


Figure I-11 : Aperçu de l'ettringite sous forme aciculaire et massive

I.3.4. Le gonflement ettringitique

Différentes théories ont été proposées pour expliquer le mécanisme suivant lequel l'ettringite provoque l'expansion du béton :

- La théorie de la pression osmotique et/ou d'absorption d'eau par l'ettringite colloïdale
- La théorie de la double couche électrique
- La théorie de la pression de cristallisation

Les mécanismes exacts par lesquels la formation d'ettringite est susceptible de générer des pressions au sein du béton ne font pas encore l'unanimité mais la théorie de la pression de cristallisation est reprise par de nombreux auteurs.

I.3.4.1. La théorie de la pression osmotique et/ou d'absorption d'eau par l'ettringite colloïdale

Selon Mehta [Mehta, 1973], les particules d'ettringite formées en présence de chaux sont colloïdales, hydrophiles et expansives. Au contact de la solution interstitielle du béton, elles absorbent l'eau, ce qui engendre un gonflement du « gel » d'ettringite et par la suite un gonflement du matériau. Cette hypothèse a été peu reprise par la suite. L'eau dans le « gel » d'ettringite a un niveau d'énergie libre plus faible que l'eau de la solution interstitielle [Divet, 2001]. Ainsi, l'eau pénètre dans le « gel » et induit des pressions de type osmotique.

I.3.4.2. La théorie de la double couche électrique

Pour Li et al. [Li & al., 1996], le gonflement ettringitique peut s'expliquer par la répulsion due à la double couche électrique. L'ettringite colloïdale, chargée négativement et présentant une surface spécifique élevée, est susceptible de se former dans un milieu alcalin et ainsi fixer des ions alcalin (K^+ , Na^+). Lors de la lixiviation du matériau, les alcalins diffusent vers l'extérieur et leur concentration au sein de l'ettringite colloïdale diminue. Cette diminution a pour conséquence la dominance des forces de répulsion électrostatique sur les forces d'attraction de Van der Waals, entraînant une augmentation de la distance des particules d'ettringite qui génère un gonflement. Les forces de répulsion électrostatique dépendent alors du pH et de la force ionique de la solution interstitielle. La force ionique peut évoluer au cours de la vie de la structure en béton en fonction par exemple des risques de lixiviation du matériau [Divet, 2001].

I.3.4.3. La théorie des pressions de cristallisation

La théorie des pressions de cristallisation [Dron & Brivot, 1989 ; Diamond, 1996], suggère que la pression engendrée par la précipitation d'un sel quelconque est reliée au taux de sursaturation de la solution par la relation suivante :

$$p = \frac{RT}{V_s} \cdot \log\left(\frac{C}{C_s}\right)$$

où : R = constante des gaz parfait

T = température absolue

V_s = volume molaire du sel

C = concentration du sel dans la solution

C_s = concentration du sel à la saturation

C/C_s = taux de saturation

Le taux de sursaturation se retrouve dans les fissures et les pores du béton favorisant la cristallisation de l'ettringite et par conséquent des pressions susceptibles d'engendrer des gonflements.

La pression de cristallisation dépend à la fois du taux de saturation mais également de la taille des pores et/ou fissures. Ainsi, si l'ettringite précipite dans les pores et/ou fissures les plus grands, elle ne développera pas de pression de cristallisation significative. A l'inverse, si l'ettringite précipite dans un nanopore, les pressions de cristallisation dépendent du degré de sursaturation de la solution interstitielle par rapport au sel [Scherer, 2004].

La pression de cristallisation peut atteindre 3 à 8,2 MPa [Famy, 1999 ; Planel, 2002] mais certains auteurs donnent des valeurs beaucoup plus élevées, comme 70 MPa [Dron & Brivot, 1989], 240 MPa [Ouyang et al., 1987] ou 350 MPa [Mather, 2000]. Ces valeurs sont nettement supérieures à la résistance en traction du béton, qui est de l'ordre de 3 à 6 MPa.

I.3.5. Les facteurs influents la réaction sulfatique interne

De nombreux auteurs se sont intéressés aux différents facteurs favorisant la réaction sulfatique interne. Les travaux ont porté sur les dégradations engendrées par la DEF. Six conditions ont été mises en évidences :

- le traitement thermique
- la teneur en sulfates et aluminates du ciment
- la teneur en alcalins du ciment
- les caractéristiques des granulats
- le rapport eau/ciment (rapport E/C)
- les conditions de conservation

- **Traitement thermique**

Plusieurs études ont démontré que la DEF se développe dans le béton lorsque l'hydratation a été effectuée à des températures supérieures à 60-70°C [Older & Chen, 1995 ; Famy, 1999 ; Kelham, 1999 ; Lawrence, 1999 ; Sahu & Thaulow, 2004]. Au delà de cette température, l'ettringite n'est plus stable et il peut alors se produire des mécanismes de dissolution-précipitation avec formation du monosulfoaluminate de calcium hydraté, qui lui est stable à haute température. Les sulfates libres peuvent aussi s'accumuler en solution et donner lieu à plus ou moins long terme à la recristallisation de l'ettringite lorsque les conditions thermodynamiques le permettent.

- **Teneur en sulfates et aluminates (rapport $\text{SO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$) du ciment**

La plupart des cas d'expansion et de détérioration des matériaux cimentaires a été observé sur des bétons conçus avec des ciments riches en aluminates tricalciques ($\text{C}_3\text{A} > 10\%$) et en sulfates ($\text{SO}_3 > 3\%$). Day [Day, 1992] relie ces deux paramètres par un rapport $\text{SO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ du ciment, afin d'évaluer le potentiel expansif du béton. Il met en évidence que, pour certains traitements thermiques et conditions d'exposition, l'utilisation d'un ciment avec un rapport $\text{SO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ supérieur à 0,7 peut engendrer la DEF et donc la dégradation du matériau. Zhang et al. [Zhang & al., 2002] confirment ces résultats en indiquant un seuil critique du rapport $\text{SO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ à 0,8. Au lieu d'utiliser ce rapport, d'autres auteurs préfèrent parler du rapport $(\text{SO}_3)^2/\text{Al}_2\text{O}_3$. Pour Heinz et al. [Heinz & al., 1989], les ciments ayant un rapport $(\text{SO}_3)^2/\text{Al}_2\text{O}_3$ inférieur à 2 ne présentent pas de risque de formation d'ettringite différée. A l'inverse, si ce rapport est supérieur à 2, l'expansion augmentera fortement puis diminuera pour des rapports plus élevés. Par conséquent, l'expansion et le désordre seront maximaux pour une certaine valeur du rapport $(\text{SO}_3)^2/\text{Al}_2\text{O}_3$.

A noter toutefois qu'Older et Chen [Older & Chen, 1995] constatent une accentuation du gonflement avec l'augmentation à la fois de la concentration en aluminates et de la concentration en sulfates du ciment, et donc que ces rapports n'ont pas d'impact sur l'expansion. Pour Leklou [Leklou, 2008], la DEF peut se développer avec des ciments à faible teneur en C_3A sous certaines conditions.

- **Teneur en alcalins du ciment**

Le caractère expansif du matériau dépend de sa teneur en alcalins. Les alcalins retardent la formation de l'ettringite d'hydratation et augmente sa solubilité [Divet, 2001]. Ainsi, l'utilisation de ciments contenant des teneurs en alcalins élevées favorise l'apparition de l'ettringite différée. Pour Heinz et al. [Heinz & al., 1999] ainsi que pour Hime et Marusin [Hime & Marusin, 1999], le risque de DEF, et donc de dégradation, augmente lorsque la teneur en alcalins du ciment est supérieure à 1%. L'étude menée par Lewis [Lewis et al., 1995] montre que l'expansion d'un mortier, due à la formation différée de l'ettringite, dépend fortement de sa teneur en alcalins (Figure I-12).

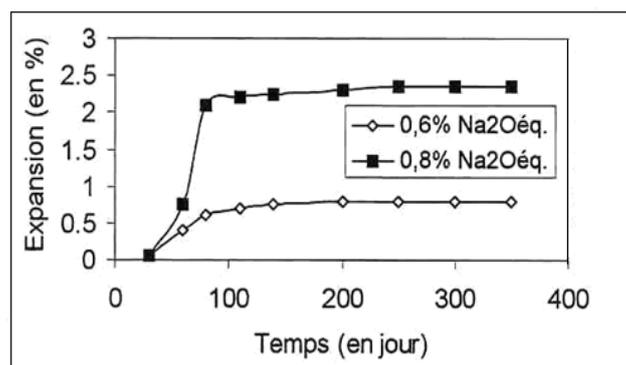


Figure I-12 : Effet de la teneur en alcalins sur l'expansion de mortiers [Lewis et al., 1995]

• Caractéristiques des granulats

Les granulats utilisés lors de la fabrication des bétons, et plus précisément leur taille et leur nature minéralogique, ont une incidence sur les expansions induites par la DEF.

Certaines expériences [Grattan-Bellew & al., 1998] montrent que l'utilisation de granulats siliceux, principalement le quartz, entraîne un gonflement plus important que celui obtenu avec des granulats calcaires. Ce résultat est sûrement dû à la nature minéralogique des granulats qui modifie l'interface entre la pâte de ciment et les granulats. La zone de transition se différencie de la pâte de ciment par la nature des hydrates formés et une porosité plus élevée. L'utilisation de granulats calcaires augmente la densité de la zone de transition alors que les granulats siliceux la rendent plus poreuse et fragile. Ainsi, ces derniers accélèrent le transport de matières et favorisent les mécanismes de dégradation.

Ces auteurs ont également établi que l'expansion induite par la DEF est d'autant plus importante que les granulats sont petits. Ils suggèrent une corrélation entre surface spécifique des granulats et vitesse d'expansion du matériau.

• Rapport E/C

Les propriétés du béton et notamment la porosité et la perméabilité dépendent fortement du rapport eau/ciment (E/C). Son rôle dans le développement de la formation différée d'ettringite a été étudié mais ne fait pas encore l'unanimité du fait de sa complexité. En effet, un rapport E/C élevé augmente la porosité et par conséquent le nombre d'espaces disponibles pour la (re)précipitation de l'ettringite. L'ettringite peut alors précipiter sans créer de pression de gonflement sur les parois des pores et donc sans créer de gonflement et/ou de fissuration du matériau. Cela a été mis en évidence par les travaux de Stark et Bollmann [Stark & Bollmann, 1992], où l'expansion diminuait lorsque le rapport E/C augmentait. A l'inverse, pour d'autres auteurs, l'expansion augmente avec le rapport E/C [Ouyang & al., 1988]. La porosité du matériau augmente et facilite ainsi les transferts, qu'ils soient liquides ou gazeux, nécessaires pour que la réaction se produise.

- **Conditions de conservation**

L'eau est le milieu réactionnel nécessaire au développement de la réaction sulfatique. Elle intervient aussi bien dans les processus de transfert (les mouvements de l'eau permettent aux sulfates libres de la solution interstitielle et/ou physiquement liés aux C-S-H d'atteindre les sites réactionnels) que dans la formation des produits de réaction. Selon Heinz et Ludwig [Heinz & Ludwig, 1987], les expansions dues à la DEF ont lieu lorsque l'humidité relative atteint au minimum 90%, alors que pour Graf et Vagn [Graf & Vagn, 2007], les expansions et fissurations sont présentes pour 92% d'humidité relative minimum. A noter que la dégradation est plus importante lorsque le matériau est immergé [Famy & al., 2001].

I.3.6. Le cas particulier de la thaumasite

Outre l'ettringite, un autre composé peut exister issu de la réaction sulfatique et susceptible de provoquer des dégradations dans le béton. La thaumasite, de formule $\text{CaSiO}_3 \cdot \text{CaSO}_4 \cdot \text{CaCO}_3 \cdot 15\text{H}_2\text{O}$, a été observée dans des mortiers de maçonnerie, des bétons de fondations, de tunnels... [Bickley J.A, 1999 ; Collepari, 1999, Mingyu & al., 2006]. Seul un cas à été recensé en France dans un ouvrage d'art suite à l'expertise du mortier de la digue du large de port de Cherbourg [Regourd et al., 1978]. La thaumasite a été observé en présence d'ettringite. Crammon [Crammond, 2002] a rédigé une synthèse des cas d'ouvrages atteints par cette pathologie.

La thaumasite est un carbo-sulfo-silicate présent à l'état naturel dans les basaltes, dolérites et calcaires altérés sous forme d'aiguilles de longueur allant de 0,5 à 1,5 mm. Dans les mortiers, elle cristallise en pelotes d'aiguilles ou en aiguilles individualisées souvent plus trapues que celles de l'ettringite (Figure I-13). Que ce soit dans la nature ou le béton, sa couleur varie de blanc à incolore. La thaumasite cristallise dans un système cristallin hexagonal ayant comme paramètres $a = 11,04 \text{ \AA}$ et $c = 10,39 \text{ \AA}$, avec une densité égale à 1,87 (soit légèrement supérieure à l'ettringite possédant une densité de 1,75).

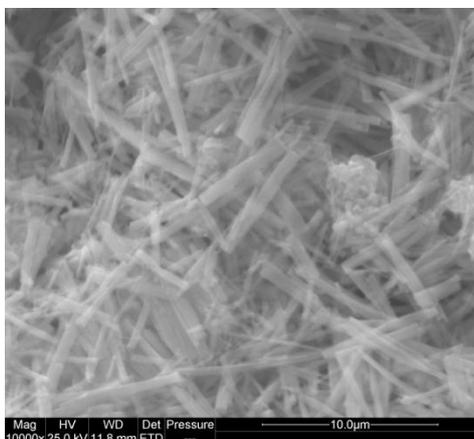


Figure I-13 : Aiguilles trapues de thaumasite [Castella, 2011]

A la différence de l'ettringite, la thaumasite consomme de la silice pour se former. Ainsi, un béton atteint par cette pathologie perd sa cohésion. Les conséquences sur le béton sont principalement dues à la décomposition des C-S-H et pas seulement à la formation de la thaumasite [Crammond & Halliwell, 1997]. La formation de thaumasite est l'attaque chimique la plus sévère que le béton peut endurer. Bien qu'il s'agisse généralement d'une réaction relativement lente, dans des conditions très favorables, la pathologie peut se développer en seulement quelques mois. En Chine, le barrage de Yongan a été construit en 2003 et en 2004 le béton présentait des dégradations suite à la formation de thaumasite [Mingyu & al., 2006]. Malgré les désordres qu'elle est susceptible d'engendrer, il n'existe pas de recommandation ou de norme françaises pour lutter contre son apparition.

Pour que la thaumasite se développe dans le matériau, il est nécessaire que certaines conditions soient réunies ce qui explique sa rareté :

- une température assez basse, inférieure à 15°C
- une source d'ions silicate (les C-S-H ou autre forme de silice réactive)
- une source d'ions carbonate (calcite, dioxyde de carbone atmosphérique ou dissous...)
- une source d'ions calcium (chaux, silicates de calcium)
- une source d'ions sulfate (source interne ou externe)
- une quantité d'eau suffisante (afin de pouvoir assurer le transport des espèces réactives)

La thaumasite ne présentant pas d'alumine dans sa composition, la diminution de la teneur en aluminates tricalciques du clinker n'a pas d'effet sur sa formation [Schmidt & al., 2008].

La thaumasite peut également se former à partir de l'ettringite, grâce à leur structure cristalline proche et par un processus de nucléation de la thaumasite sur la surface de l'ettringite [Kökler & al., 2006]. C'est la raison pour laquelle lorsque la thaumasite est présente, on retrouve régulièrement de l'ettringite. D'ailleurs, selon Trägårdh cité dans le livre « La durabilité des bétons » [Escadeillas & Hornain, 2008], bien que la thaumasite n'ait pas d'alumine dans sa composition, la teneur en aluminates tricalciques accélère la réaction.

Il est fréquent de confondre l'ettringite et la thaumasite puisqu'elles présentent des structures cristallographique et morphologique proches. L'analyse par diffraction des rayons X permet de les différencier par les raies principales, bien que relativement proches. Le Tableau I-7 présente les principales raies de diffraction des rayons X de la thaumasite et de l'ettringite [Collepari, 1999].

Tableau I-7 : Principales raies de diffraction des rayons X de la thaumasite et de l'ettringite [Collepari, 1999]

Thaumasite		Ettringite	
2θ Cu $K\alpha$	Intensité relative	2θ Cu $K\alpha$	Intensité relative
9,15	100	9,08	100
16,00	45	15,75	80
32,98	35	32,25	40

Lorsque la thaumasite est susceptible de se former dans le béton, l'utilisation d'un béton compact est conseillée, ce qui réduit les transferts d'eau et de matières, d'éviter les infiltrations d'eau et de limiter la présence de fines calcaires dans le béton. Le choix du ciment est également primordial. Une étude a montré que les ciments Portland, même pauvres en C_3A , et les ciments à base de cendres volantes sont sujets à la dégradation par formation de thaumasite, tandis que les ciments à forte teneur en laitier de haut fourneau résistent très bien à ce type de détérioration [Crammond, & al., 2006].

La réaction sulfatique interne fait intervenir un certain nombre de phénomènes physico-chimiques complexes et dépendant de nombreux paramètres (type de sulfate, nature du ciment, température...). L'ettringite et/ou la thaumasite, ainsi formées, peuvent entraîner des dégradations sévères dans le béton. De ce fait, les sulfates des granulats provenant du tunnel entre Lyon et Turin sont susceptibles de provoquer des désordres pouvant aller jusqu'à la ruine du béton. Des résultats d'études menées sur l'incorporation de granulats enrichis en sulfates dans le béton sont présentés dans la quatrième partie de l'étude bibliographique.

I.4. Analyse des études sur les granulats à forte teneur en sulfates

Le choix des granulats est primordial puisqu'ils représentent environ 70% en masse du béton, constituant ainsi le squelette granulaire interne du matériau, et permettent d'améliorer sa résistance. Une description générale sur les granulats est développée pour connaître leur rôle.

L'utilisation de granulats enrichis en sulfates dans le béton est freinée par les normes, mais l'emploi de granulats recyclés dans les graves et les bétons est une pratique qui se développe dans le cadre d'une démarche environnementale. Ces travaux ont également été motivés par la diminution des réserves de granulats et les enjeux économiques. Cet aspect est également traité.

I.4.1. Généralité sur les granulats

Les granulats pour béton, qu'ils soient naturels, artificiels ou recyclés, sont définis comme un ensemble de grains minéraux classés suivant leurs dimensions, comprises entre 0 et 125 mm, en fillers, sable, gravillons, granulats de classe naturelle 0/8 mm et graves [NF EN 12620+A1, 2008]. Tous les granulats, à l'exception des fillers, sont désignés en termes de classes granulaires d/D en utilisant deux tamis, où d équivaut à la dimension inférieure des granulats et D à la dimension supérieure, comme l'indique le Tableau I-8.

Tableau I-8 : Caractéristiques générales de granularité [NF EN 12620+A1, 2008]

Granulat	Dimensions	Pourcentage en masse du passant					Catégorie G ⁽¹⁾
		2 D	1,4 D ^{(a) (b)}	D ^(c)	d ^(b)	d/2 ^{(a) (b)}	
Gravillons	D/d ≤ 2 ou D ≤ 11,2 mm	100	98 à 100	85 à 99	0 à 20	0 à 5	G _C 85/20
		100	98 à 100	80 à 99	0 à 20	0 à 5	G _C 80/20
	D/d > 2 et D > 11,2 mm	100	98 à 100	90 à 99	0 à 15	0 à 5	G _C 90/15
sable	D ≤ 4 mm et d = 0	100	95 à 100	85 à 99	—	—	G _F 85
Granulat de classe naturelle 0/8	D = 8 mm et d = 0	100	98 à 100	90 à 99	—	—	G _{NG} 90
Grave	D ≤ 45 mm et d = 0	100	98 à 100	90 à 99	—	—	G _A 90
		100	98 à 100	85 à 99	—	—	G _A 85

Les performances mécaniques des granulats conditionnent la résistance mécanique du béton et leurs caractéristiques géométriques et esthétiques définissent en particulier l'aspect des parements des ouvrages. Les granulats sont en général moins déformables que la matrice cimentaire et s'opposent alors à la propagation des microfissures provoquées dans la pâte par le retrait d'hydratation. Le choix des granulats entrant dans la composition du béton est donc un facteur primordial. En particulier, les caractéristiques propres du granulat (porosité, résistance à l'usure, résistance au gel-dégel...) doivent être étudiées en fonction des performances attendues notamment sur le plan de la durabilité. Un béton fabriqué avec un spectre granulométrique continu et étendu permet d'améliorer sa compacité et son ouvrabilité. De ce fait, disposer de granulats de bonne qualité est un premier atout, mais il faut aussi tenir compte de la distribution de la taille des grains [Nguyen, 2007]. L'étendue de la taille des granulats dans les bétons est illustrée dans la Figure I-14.

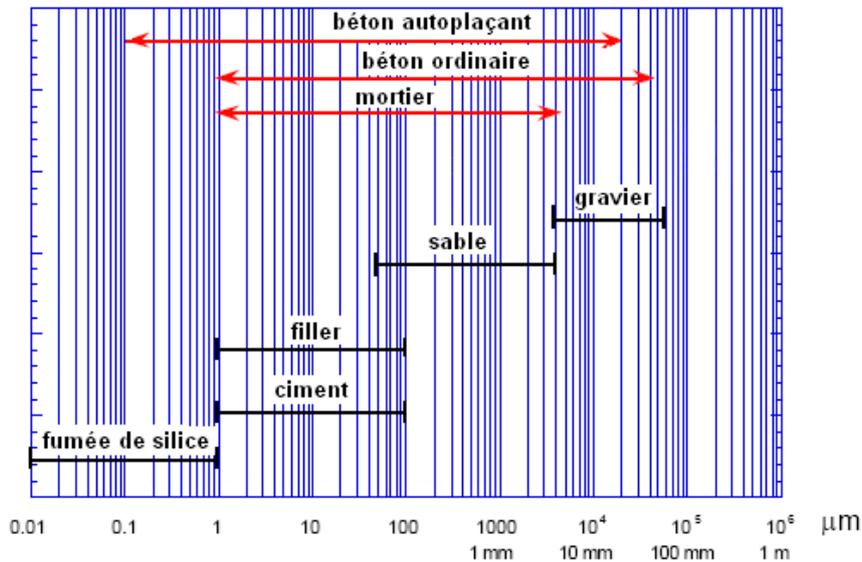


Figure I-14 : Etendue de la taille des granulats dans les bétons [Nguyen, 2007]

Introduits dans un béton, les granulats subissent dans cet environnement basique une agression chimique qui dépend de leur composition chimique et de leurs propriétés physico-chimiques. Ainsi, certains granulats sont susceptibles de provoquer une réaction sulfatique interne et/ou une réaction alcali-granulat, couramment appelée RAG, et notamment alcali-silice qui est le problème le plus fréquemment rencontré pour ce type de dégradation.

I.4.2. Les granulats recyclés

Les besoins en construction, justifiés par le développement humain, a pour conséquence une consommation de plus en plus importante de matériaux. Cependant, il est également nécessaire de démolir et/ou de reconstruire pour mieux aménager l'espace. Il y a donc une production permanente de matériaux qu'il convient soit de mettre en décharge soit de réutiliser [Hervy, 2000]. De plus, en s'intéressant de plus près aux flux de matériaux, il y a localement davantage de stocks de matériaux issus de la démolition que de besoin en matériaux pour les constructions, comme par exemple à Lille (Figure I-15) [Habert et al., 2008].

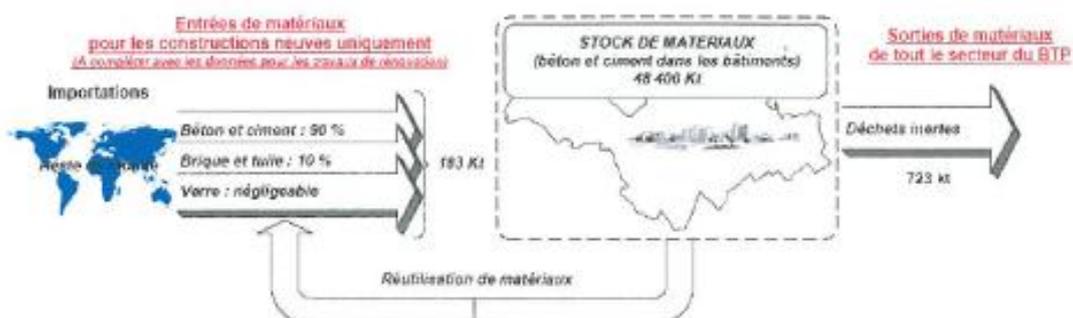


Figure I-15 : Analyse des flux de matériaux de construction sur le territoire de Lille (AFME de l'agglomération lilloise) [Habert et al., 2008]

Il est donc important de trouver des solutions pour réutiliser les granulats de construction et de démolition dans le génie civil. De nombreux travaux ont été réalisés et ont permis de valoriser les granulats recyclés dans le domaine routier [Habert et al., 2008], et c'est le Japon qui est le plus avancé dans ce domaine puisque 90% des déchets de construction et de démolition sont réutilisés, essentiellement en sous-couche routière [Rao & al., 2007]. Toutefois, la faible quantité de ciment utilisée dans ce domaine limite les réactions néfastes pouvant se produire avec de tels granulats, comme notamment la réaction sulfatique. Les études menées ont porté principalement sur les propriétés physico-chimiques de ces granulats puisqu'ils disposent de propriétés différentes de celles des granulats naturels, notamment une absorption d'eau plus grande [Rao & al., 2007] et une densité plus faible [Shima & al., 2005].

L'emploi des granulats recyclés dans le béton, notamment ceux issus du bâtiment, est freiné par le fait qu'ils sont pollués par divers composants comme la brique, le papier, le plâtre ou le ciment, et ces deux derniers constituent une source de sulfates supplémentaire pour les granulats, pouvant engendrer une réaction sulfatique et provoquer des dommages dans le matériau. Les granulats peuvent ainsi contenir une teneur en sulfates supérieure à la norme et ne peuvent donc pas être préconisés pour entrer dans la composition du béton. Néanmoins, des exemples en Belgique, en Suisse ou encore au Danemark [Hadjieva-Zaharieva, 1998] ont démontré qu'il était possible d'utiliser des granulats recyclés dans le béton. Cependant, seule une partie des granulats était des granulats recyclés, à cause de leurs propriétés physico-chimiques différentes de celles des granulats naturels, et la teneur en sulfates des granulats recyclés était conforme à la norme NF EN 12620+A1.

Habert, dans son article présentant une synthèse de l'utilisation des granulats recyclés, souligne deux approches pour les valoriser en tant que granulats à béton [Habert & al., 2008] :

- La première est « l'amélioration du béton contenant des granulats recyclés », c'est-à-dire un tri des matériaux servant de granulats recyclés [Dosho, 2007], ou une modification du procédé de fabrication du béton, principalement pour lutter contre la grande absorption d'eau des granulats recyclés [Tam & al., 2005] ou encore une modification de la formule du béton pour compenser la perte de qualité des granulats (en diminuant le taux de clinker, en ajoutant des fines...). Cependant cette démarche tient compte de granulats avec une teneur en sulfates conforme et se consacre à obtenir une durabilité du béton aussi proche que possible de celle d'un béton composé avec des granulats naturels.
- Dans l'optique de pouvoir utiliser des granulats à forte concentration en sulfates, la deuxième approche consiste à « améliorer la qualité des granulats recyclés », soit par traitement chimique [Tam & al., 2007], traitement mécanique [LinB & Mueller, 2004 ; Schubert & al., 2005] ou traitement thermique avant broyage [Shima & al., 1999] (actuellement appliquée au Japon à l'échelle industrielle). L'objectif de cette seconde approche vise à enlever le ciment ou le plâtre adhérents aux granulats afin d'obtenir des granulats conformes à la norme en terme de sulfates.

I.4.3. Les granulats à haute teneur en sulfates

Il existe peu d'exemples de sinistres suite à l'utilisation de granulats à forte teneur en sulfates, compte tenu encore une fois du respect de la norme préconisant un seuil limite. Les granulats recyclés et susceptibles de contenir une quantité de sulfates trop importante sont utilisés essentiellement dans le domaine routier. Les dégâts sont rencontrés dans des graves traitées ou non, des remblais, des trottoirs... Le cas de sinistre sur béton de fondations le plus récent en France date de 2006 [Le Moniteur, 2006], et montre tout l'intérêt de ce programme de recherche sur la valorisation des matériaux excavés riches en sulfates en granulats à béton. En 2004, du béton a été produit malencontreusement avec des granulats pollués par de l'anhydrite. Le résultat a alors été un gonflement et un « éclatement » du matériau en l'espace de deux ans. Une expertise menée par le LCPC [Pavoine & al., 2010] a mis en évidence la présence d'ettringite et de thaumasite dans le béton, formulé à partir d'un ciment Portland CEM I PM ES dont la teneur en aluminates tricalciques était relativement faible. Des carottes de béton, prélevées sur sites, ont été conservées dans de l'eau à 20°C et à 5°C. Les résultats sont présentés respectivement dans la Figure I-16 et la Figure I-17.

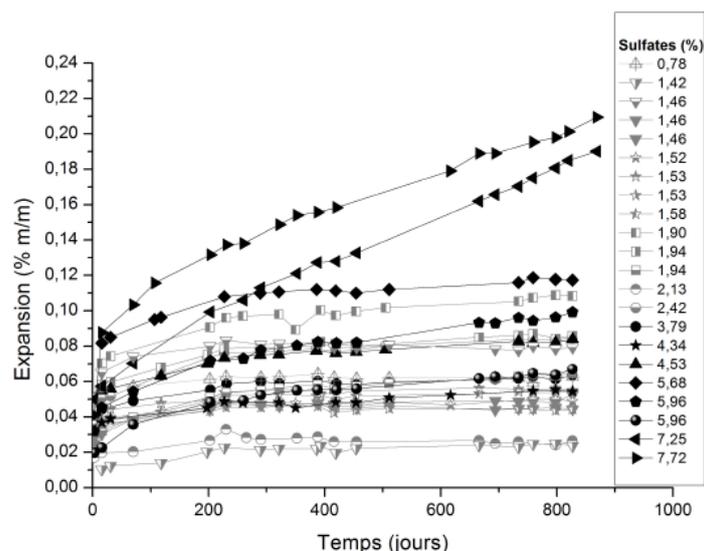


Figure I-16 : Expansion de carottes de béton conservées dans l'eau à 20°C pour des teneurs en sulfates dans le béton différentes

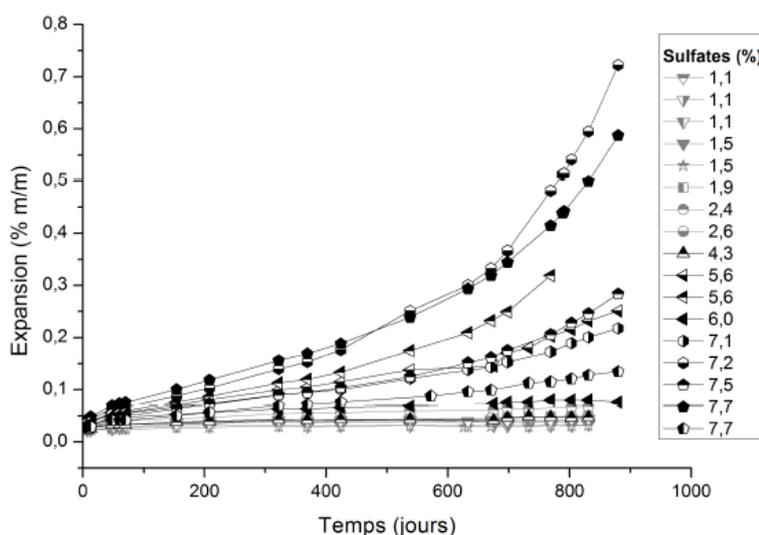


Figure I-17 : Expansion de carottes de béton conservées dans l'eau à 5°C pour des teneurs en sulfates dans le béton différentes

Le suivi des bétons indique des réactions de gonflement au cours de l'essai pour de fortes teneurs en sulfates dans le béton. Pavoine ajoute qu'aucun gonflement n'est mesuré sur les bétons dont la teneur en sulfates est inférieure à 3% et qu'au-dessus de ce seuil, le gonflement n'est pas systématique. Les expansions les plus importantes sont observées pour les échantillons avec une teneur en sulfates supérieures à 5% et conservées à 5°C. Le gonflement provoque d'ailleurs une nette diminution du module d'élasticité dynamique. L'auteur indique qu'ici la conservation des bétons dans l'eau à 5°C a favorisé la formation de thaumasite. Les observations au microscope électronique montrent que la thaumasite est concomitante avec de l'ettringite alors qu'à 20°C, elle est observée en moindre quantité.

Cependant, il n'est pas possible de préciser si cette formation est antérieure au prélèvement du béton sur site. Cette expertise a également montré que la formation de thaumasite a un impact nettement plus sévère que celui dû à la formation d'ettringite. Ceci peut s'expliquer en partie par l'utilisation d'un ciment Portland de type CEM I PM-ES limitant le gonflement ettringitique mais pas celui résultant de la formation de thaumasite.

Afin d'appréhender le comportement de différents liants vis-à-vis de la teneur en plâtre dans les granulats, Orsetti [Orsetti, 1997] a formulé des éprouvettes $7 \times 7 \times 28 \text{ cm}^3$ comprenant 10% de liant et conservées dans un maturateur Ranc à 38°C et à 97-100% d'humidité relative. Le suivi de la dégradation est effectué par mesure d'expansion. La Figure I-18, la Figure I-19, la Figure I-20 et la Figure I-21 présentent les résultats d'expansion pour quatre ciments différents. L'auteur a également réalisé des essais sur des liants routiers qui ne sont pas repris ici.

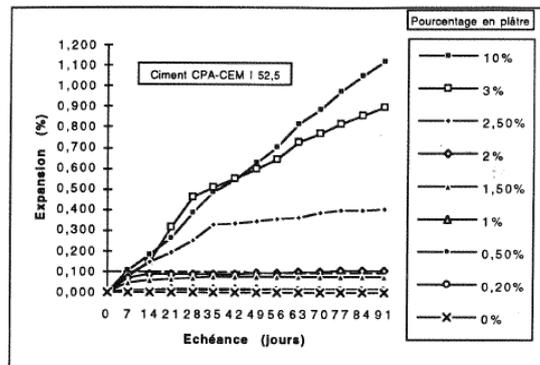


Figure I-18 : Expansion en fonction du temps et de la teneur en plâtre d'éprouvettes $7 \times 7 \times 28 \text{ cm}^3$ réalisées avec le liant CPA-CEM I 52,5 [Orsetti, 1997]

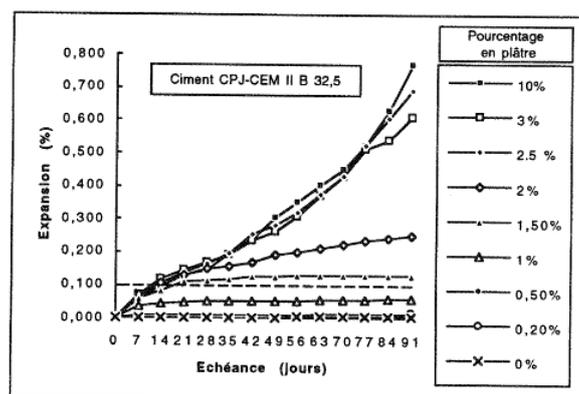


Figure I-19 : Expansion en fonction du temps et de la teneur en plâtre d'éprouvettes $7 \times 7 \times 28 \text{ cm}^3$ réalisées avec le liant CPJ-CEM II B 32,5 [Orsetti, 1997]

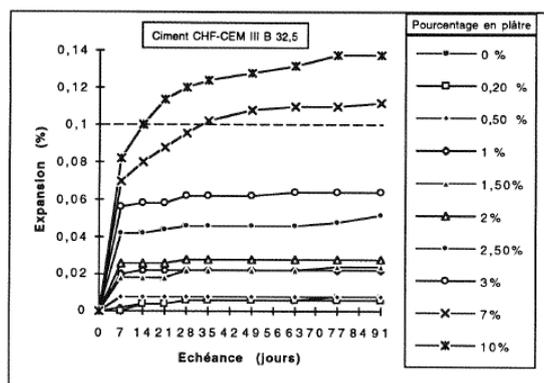


Figure I-20 : Expansion en fonction du temps et de la teneur en plâtre d'éprouvettes 7 x 7 x 28 cm³ réalisées avec le liant CHF-CEM III B 32,5 [Orsetti, 1997]

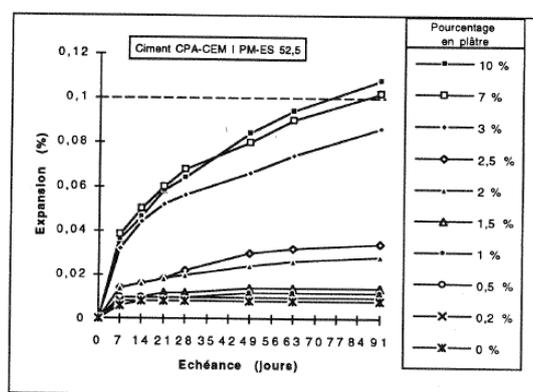


Figure I-21 : Expansion en fonction du temps et de la teneur en plâtre d'éprouvettes 7 x 7 x 28 cm³ réalisées avec le liant CPA-CEM I PM-ES 52,5 [Orsetti, 1997]

Pour les différents liants employés, le phénomène est similaire. Le gonflement est précoce et l'expansion est proportionnelle au pourcentage de plâtre et donc à la teneur en sulfates dans les granulats. Les sulfates issus du plâtre sont donc accessibles rapidement pour former de l'ettringite. Orsetti classe ces ciments en deux familles suivant l'allure des courbes d'expansion :

- La famille I, comprenant les ciments CPA-CEM I 52,5 et CPJ-CEM II B 32,5, possède une forte teneur en aluminates tricalciques (supérieure à 7,6%) et présente des valeurs d'expansion les plus élevées.

Pour des teneurs en plâtre supérieures à 2,5%, les expansions ne sont pas terminées à 91 jours. Orsetti ajoute que, puisque l'expansion est due à la naissance de l'ettringite (par croissance cristalline et pression de cristallisation) et non à de l'ettringite déjà formée, les minéraux expansifs se forment encore après trois mois d'essai.

- La famille II, comprenant les ciments CHF-CEM III B 32,5 et CPA-CEM I PM-ES 52,5, possède une teneur en aluminates tricalciques faible (inférieure à 2%) et présente les expansions les plus faibles.

Ces matériaux montrent des courbes d'expansion stabilisées ou qui vont bientôt l'être à 91 jours. Pour les éprouvettes avec 10% de plâtre, l'expansion tend à se stabiliser à 0,14% alors que pour les ciments de la famille I, elle dépasse 0,8% et continue à croître après 3 mois.

Orsetti ajoute que l'expansion progressive du ciment CPA-CEM I PM-ES 52,5 peut provenir de sa composition. Ce liant, composé exclusivement de clinker, contient une faible teneur en aluminates tricalciques (2%) et une teneur importante en alumino-ferrite tétracalcique C_4AF (14%). Le C_4AF , n'étant pas aussi réactif que le C_3A , s'hydrate et réagit lentement. La faible quantité d'ettringite ferrifère qu'il génère occasionne moins d'expansion que l'ettringite exclusivement alumineuse. Cependant, il faut prêter attention à ce type d'expansion progressive au cours du temps car c'est dans une matrice durcie que la pression de cristallisation causée par la formation d'ettringite secondaire s'exprime le mieux.

Dans ses travaux [Orsetti, 1997], l'auteur a également étudié l'influence de la granulométrie du plâtre sur le gonflement d'un matériau traité au liant hydraulique. 5% des granulats sont remplacés par 5% de plâtre avec diverses granulométries dans le matériau constitué de 10% de ciment avec un rapport E/C de 1. Les éprouvettes $7 \times 7 \times 28 \text{ cm}^3$ sont conservées dans un maturateur Ranc à 38°C et 97-100% d'humidité relative. Les résultats sont présentés sur la Figure I-22.

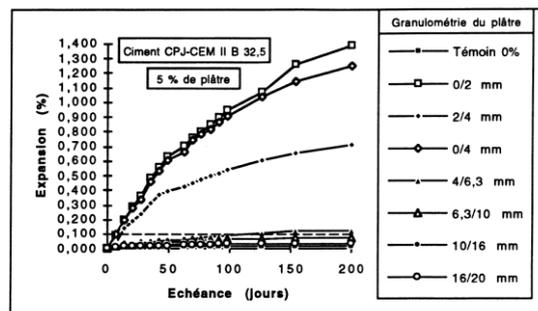


Figure I-22 : Influence de la granulométrie du plâtre - Expansion mesurée sur éprouvettes $7 \times 7 \times 28 \text{ cm}^3$ élaborées avec le liant CPJ-CEM II B 32,5 et 5% de plâtre [Orsetti, 1997]

Le plâtre ajouté sous la forme de fines provoque l'expansion la plus importante. Cette constatation est logique compte tenu que plus la surface du matériau au contact du milieu est importante, plus la quantité solubilisée est grande. De plus, les éprouvettes à granularité en plâtre de 0/2 mm et 0/4 mm ont commencé à fissurer à 265 jours et avaient peu de cohésion lors du sciage, et celles de granulométrie 2/4 mm ont fissuré à 330 jours mais avec une

cohésion moyenne. Orsetti conclut, tout comme Hansen [Hansen, 1992] et Morel et Gallias [Morel & Gallias, 1994], que la fraction fine doit être écartée lors de la fabrication du matériau mais seulement à partir d'une certaine teneur en plâtre.

Une autre représentation de ces résultats montre l'évolution de l'expansion en fonction de la surface spécifique du plâtre (Figure I-23) et permet de mettre en évidence que pour ce type de liant et cette formulation, la granulométrie du plâtre n'a pas d'influence jusqu'à des valeurs de $1/D_{moy}$ proche de 0,2 (D_{moy} étant le diamètre moyen des grains exprimé en mm).

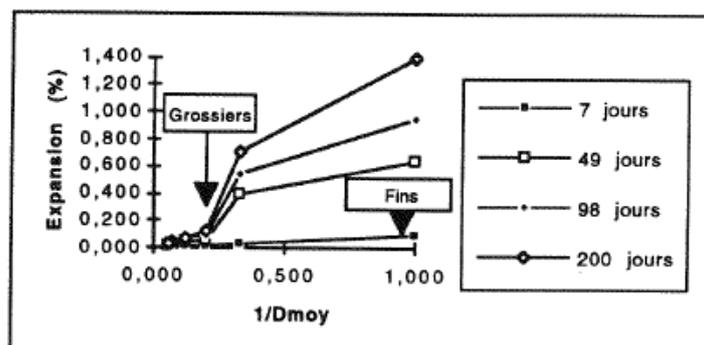


Figure I-23 : Expansion des éprouvettes $7 \times 7 \times 28 \text{ cm}^3$ élaborées avec le liant CPJ-CEM II B 32,5 et 5% de plâtre en fonction de la surface spécifique du plâtre [Orsetti, 1997]

Selon Orsetti [Orsetti, 1997], la formation d'ettringite autour des granulats grossiers limite fortement ou empêche la dissolution ultérieure du plâtre et par conséquent bloque la réaction. Cependant, le lessivage des granulats, en présence abondante d'eau, peut éloigner les sulfates et le plâtre pourra se dissoudre à nouveau.

Concernant les granulats de taille moyenne, la porosité intergranulaire plus faible que pour les gros grains et leur surface spécifique plus élevée facilitent la libération des sulfates par dissolution du plâtre. Ainsi, les sulfates seront plus nombreux localement et la quantité d'ettringite sera plus importante.

Il en est de même pour les granulats très fins, avec une libération des sulfates encore plus marquée. Toutefois, une partie des fines de plâtre peut se dissoudre rapidement dans la matrice non encore durcie ce qui permet alors la formation d'ettringite non expansive.

La différence entre les matériaux utilisés dans les travaux d'Orsetti et les granulats à haute teneur en sulfates du projet de Lyon Turin ferroviaire repose sur l'accessibilité des sulfates. Pour la construction du Tunnel entre Lyon et Turin, les sulfates se trouvent dans les granulats et non autour. Le problème de l'accessibilité des sulfates est donc à prendre en compte.

Une étude menée par Samarai [Samarai, 1976] pour étudier l'influence de l'utilisation de sable sulfaté sur l'expansion du béton met en évidence, tout comme celle d'Orsetti, une

relation entre teneur en C_3A du ciment et expansion des mortiers. Les courbes indiquent une augmentation de l'expansion avec une augmentation de la teneur en C_3A du ciment, bien qu'à partir de 9 jours, l'expansion des mortiers composés avec 13% de C_3A soit au-dessus de celle obtenue avec 15% de C_3A (Figure I-24).

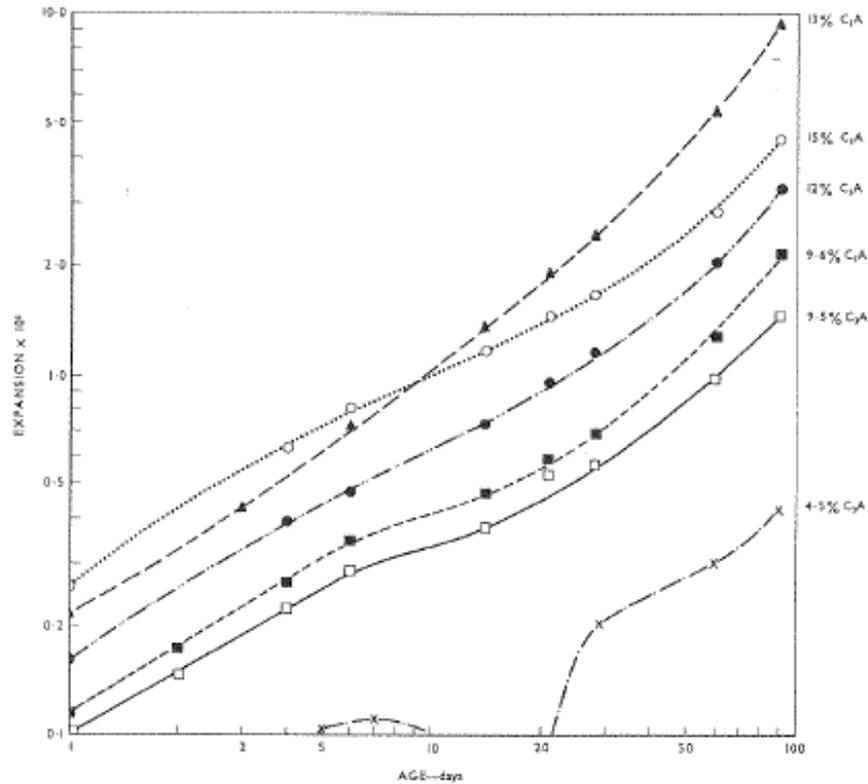


Figure I-24 : Effet de la teneur en C_3A du ciment sur l'expansion de mortiers $4 \times 4 \times 16 \text{ cm}^3$ contenant 7% de SO_3 [Samarai, 1976]

Cependant, d'autres facteurs dans la composition du ciment affectent l'expansion. A noter que la teneur en C_3A n'a pas d'influence significative sur l'expansion pour les éprouvettes de mortier fabriquées avec du sable contenant moins de 5% de SO_3 . Les essais de Samarai démontrent également qu'augmenter la teneur en SO_3 dans le sable induit une augmentation de l'expansion (Figure I-25).

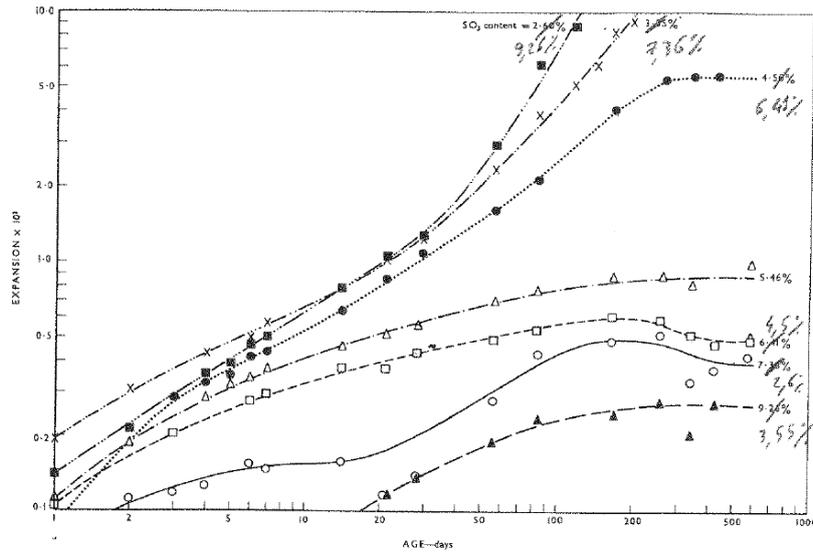


Figure I-25 : Effet de la teneur en SO_3 du sable sur l'expansion de mortiers fabriqués avec un ciment Portland ordinaire de type I ($C_3A : 12,0\%$) [Samarai, 1976]

Les ajouts minéraux dans le ciment sont connus pour améliorer la résistance du béton à l'attaque sulfatique. Les travaux d'Atahan [Atahan & Dikme, 2011] confirment leur influence positive. La Figure I-26 et la Figure I-27 présentent les résultats d'expansion de différentes compositions de mortier. Le sable utilisé est un sable pollué par des sulfates à hauteur de 1,6% pour le sable provenant de Baghdad et de 2,0% pour celui de Kerbela. Ici, le pourcentage massique est donné en sulfates solubles dans l'eau. Les échantillons sont conservés à 22°C dans une solution d'hydroxyde de calcium saturée. Les additions minérales utilisées sont les suivantes : nano-silice (NS), micro-silice (MS), cendres volantes (FA) et laitiers de haut fourneau (GGBS).

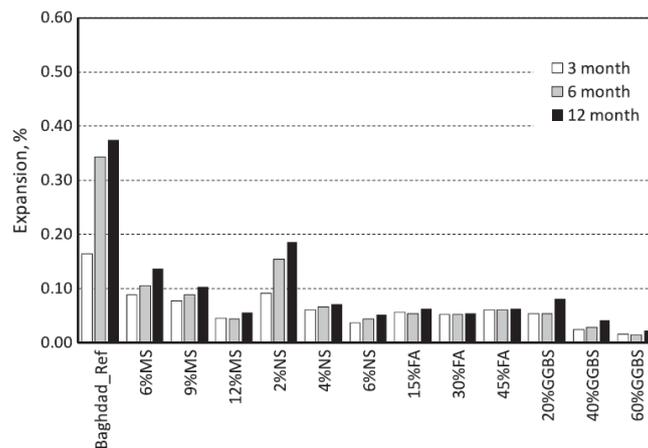


Figure I-26 : Expansion après 3, 6 et 12 mois des mortiers fabriqués avec le sable de Baghdad [Atahan & Dikme, 2011]

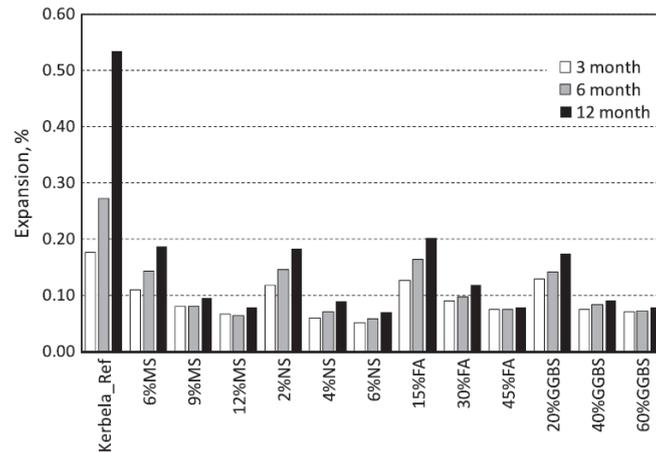


Figure I-27 : Expansion après 3, 6 et 12 mois des mortiers fabriqués avec le sable de Kerbela [Atahan & Dikme, 2011]

Les échantillons fabriqués avec les sables pollués par des sulfates sans addition minérale présentent des expansions nettement supérieures à celles des échantillons contenant des additions minérales. Cela reflète bien le problème engendré par des granulats riches en sulfates si on ne prend pas de précaution pour la formulation du béton. Les additions minérales permettent de réduire considérablement l'expansion, soit en d'autres termes, d'améliorer la résistance du matériau à l'attaque sulfatique. En se fixant une limite d'expansion à 0,1% à 12 mois, au-dessous de laquelle il n'y aura pas de dégradation notable, Atahan montre que, pour ce type de granulats, au moins 9% de micro silice ou 4% de nano silice dans le ciment suffisent pour que le matériau ne subisse pas de dommage. Malgré les taux de remplacement très faibles utilisés, l'efficacité de la nano silice est très significative. Ce résultat peut être attribué à une très grande surface spécifique et une grande pureté de ce matériau. Il est composé majoritairement de silice amorphe qui réagit avec l'hydroxyde de calcium pour former des hydrates de silicate de calcium (C-S-H), améliorant la résistance aux sulfates.

15% de cendres volantes ou 20% de laitier de haut fourneau sont nécessaires pour réduire l'expansion des mortiers à moins de 0,1%, sauf dans le cas des granulats de Kerbela, possédant 2,0% de sulfates solubles dans l'eau, où il faut ajouter 45% de cendres volantes ou 40% de laitier de haut fourneau.

L'incorporation de granulats riches en sulfates dans le béton crée des désordres dans le matériau très rapidement. Les sulfates sont relargués des granulats et peuvent réagir avec les composants du ciment pour former de l'ettringite et/ou de la thaumasite entraînant des dégradations dans le matériau. Le risque de dommage de la structure du futur tunnel de base entre Lyon et Turin est donc réel. Il est important de s'intéresser aux essais accélérés qui ont

été mis en place afin de garantir une bonne durabilité dans le temps de l'ouvrage. La cinquième et dernière partie de l'étude bibliographique concerne cet aspect.

I.5. Les essais accélérés

De nombreuses études ont été réalisées afin de développer un essai accéléré concernant l'attaque sulfatique externe et l'attaque sulfatique interne, comme la méthode d'essai n°66 du Laboratoire Central de Ponts et Chaussées [Pavoine & Divet, 2007]. Cependant, les travaux portant sur l'attaque sulfatique interne sans échauffement du béton, c'est-à-dire formation d'ettringite et/ou de thaumasite intrinsèquement liée à la teneur en sulfates issus des composants du béton, et principalement des granulats, sont rares du fait de la limitation de la teneur en sulfates par les normes. Cette partie rapporte cinq essais sur l'attaque sulfatique interne sans échauffement du béton.

Lors de la définition d'un essai accéléré, différents points doivent être pris compte afin d'obtenir un essai représentatif de la réalité et reproductible. Les paramètres à considérer sont les suivants :

- la formulation des éprouvettes
- la géométrie des éprouvettes
- les conditions de cure s'il y a lieu
- les conditions de conservation

Le test américain ASTM C452 [ASTM C452, 2010], intitulé « Standard Test Method for Potential Expansion of Portland-Cement Mortars Exposed to Sulfate », a été développé pour évaluer la performance aux attaques sulfatiques des ciments Portland fabriqués à partir de ciment auquel est ajouté du gypse. Le gypse est incorporé de façon à obtenir 7,0% de SO_3 en masse dans le mélange. Après une cure en armoire humide à $23 \pm 2^\circ C$ pendant 22 à 23 heures, les éprouvettes de mortier $25 \times 25 \times 285 \text{ mm}^3$ (E/C = 0,48 ; ciment/sable = 0,36) sont ensuite stockées dans l'eau à $23 \pm 2^\circ C$. L'ASTM C150 [ASTM C150, 2011] stipule une expansion maximale limite de 0,04% à 14 jours pour une utilisation du ciment quand une grande résistance aux sulfates est désirée. Un des avantages de ce test est d'être rapide (14 jours) mais le principal inconvénient est qu'il ne convient pas aux ciments composés [Xu & al., 1998]. En effet, dans la période des 14 jours, où la mesure d'expansion est réalisée, les liants n'ont pas suffisamment avancé dans leur hydratation. De plus, le fait d'ajouter du gypse dans la gâchée entraîne bien des réactions sulfatiques mais ces dernières se produisent lors de l'hydratation et donc dans la pâte de ciment frais, ce qui n'est pas représentatif de la réalité [Messad, 2009].

Orsetti [Orsetti, 1997] a développé un essai accéléré adapté aux conditions de chantier pour des bétons fabriqués à partir de granulats de recyclage, généralement pollués par du plâtre. L'objectif était de tester le couple liant-granat et de juger de la qualité et de la viabilité d'un stock de granulats issus de produits de démolition avec un liant donné. L'essai consiste à réaliser des éprouvettes de mortier 20 x 20 x 80 mm³ avec du sable recyclé de fraction 0/3,15 mm humide à 7% de teneur en eau, du ciment et de l'eau (E/C = 1,3 ; ciment/granulats = 1/10). Les moules sont ensuite placés à 20°C et 90% d'humidité relative pendant 24 heures au minimum (le temps dépend du type de liant utilisé). Après démoulage, les éprouvettes sont conservées dans une enceinte à 38°C et à 97-100% d'humidité relative. La mesure de la dégradation est effectuée par le suivi de l'expansion. Orsetti a défini des seuils critiques à trois jours de cure dont la valeur dépend du type de liant utilisé. Si ce seuil est dépassé, la teneur en plâtre est excessive et peut provoquer des désordres inacceptables dans le béton fabriqué avec le ciment testé. Le seuil critique en expansion à trois jours pour les liants à forte teneur en C₃A, comme les liants CEM I 52,5 ou CEM II/B 32,5, est défini à 0,07% et à 0,04% pour les liants à faible teneur en C₃A comme les liants routiers, aux laitiers de haut fourneau ou aux cendres volantes (supérieur à 65% en laitier de haut fourneau ou cendres volantes).

Bien que portant sur une attaque sulfatique externe, l'essai développé par Messad [Messad, 2009] est intéressant par la manière de faire pénétrer les sulfates.

Afin de mettre au point un essai de vieillissement accéléré de l'attaque sulfatique externe, Messad a utilisé une méthode particulière pour incorporer les sulfates dans le béton. En s'inspirant du protocole proposé par le guide AFPC-AFREM [AFPC-AFREM, 1997], les éprouvettes de bétons (Ø11 cm x 22 cm), après une cure humide de 28 jours, sont séchées à 80°C pour libérer le maximum de pores, puis saturées sous vide par une solution de sulfate de sodium à 8,9 g/L. Elles sont ensuite conservées en immersion dans l'eau contenant 8,9 g/L de sulfate de sodium, à un pH de 7 régulé par ajout d'acide sulfurique et à 25°C. Le suivi de la dégradation des éprouvettes est réalisé par mesure d'expansion, variation de masse, coefficient de diffusion des ions chlorure, coefficient d'absorption capillaire, résistance mécanique en compression et observations au microscope électronique à balayage. La durée totale de l'essai est de 17 semaines. Incorporer les sulfates sous vide permet de s'affranchir de la cinétique de pénétration des ions sulfate. Messad ajoute d'ailleurs que si la pénétration des ions n'était due qu'à leur seule diffusion dans la porosité du béton, le temps nécessaire pour obtenir des quantités de sulfates suffisantes dans le béton pour induire des dégradations notables serait trop long et incompatible avec la définition d'un essai de vieillissement accéléré. Cependant, le séchage à 80°C du matériau risque de déstabiliser l'ettringite primaire et ainsi créer de l'ettringite de formation différée lors du refroidissement de l'éprouvette de béton.

L'essai d'Atahan [Atahan & Dikme, 2011] mis en place pour évaluer l'efficacité des additions minérales sur la résistance à l'attaque sulfatique, consiste à réaliser des éprouvettes de mortier 4 x 4 x 16 cm³ qui sont ensuite conservées à 22 ± 2°C dans une solution d'hydroxyde de calcium saturée. Les proportions des constituants des éprouvettes sont gardées constantes (Eau = 0,5 ; Sable = 2,75 ; Ciment = 1). Le sable utilisé est un sable naturellement pollué par des sulfates. La dégradation du matériau s'effectue par des mesures d'expansion. L'avantage de la conservation des éprouvettes de mortier dans une solution d'hydroxyde de calcium résulte dans la diminution du risque de lixiviation des ions du matériau. Cependant, elle conduit à introduire des ions calcium dans l'éprouvette ce qui peut réduire la solubilité des sulfates de calcium contenus dans les granulats et ainsi diminuer l'attaque sulfatique interne.

Samarai [Samarai, 1976] utilise, dans son essai, des éprouvettes de mortier 4 x 4 x 16 cm³ constituées en proportion d'un rapport ciment/sable égal à 1/3, le sable étant enrichi en sulfates par du gypse pré-hydraté. La teneur en eau est définie de manière à avoir un écoulement de 100 à 115 mm selon la norme ASTM Method C 109 [ASTM C109, 2011]. Les éprouvettes sont conservées dans l'eau à 23°C. Elle est changée tous les jours pendant une semaine puis une fois par semaine pendant un mois et ensuite une fois par mois. Le comportement du matériau est suivi par mesure d'expansion. Le renouvellement de l'eau peut diminuer l'attaque sulfatique interne puisqu'il est possible qu'une partie des sulfates, introduits sous forme de gypse, sortent du matériau et changer l'eau provoquera une nouvelle lixiviation potentielle des sulfates.

Conclusion

La réaction sulfatique interne peut se développer dans le béton de par sa formulation et le milieu environnant susceptibles de contenir des sulfates. Elle entraîne alors la formation de produits expansifs, ettringite et/ou thaumasite, conduisant à des désordres dans le matériau pouvant aller jusqu'à sa ruine. Cependant, la nature du ciment utilisé ainsi que l'existence de normes limitant la concentration en sulfates dans les composants du béton permettent de réduire les risques de dégradations.

L'étude sur la solubilité du gypse et de l'anhydrite, sulfates de calcium présents dans les matériaux excavés du futur tunnel de base entre Lyon et Turin, a montré une faible solubilité dans l'eau. Cependant, le pH d'un béton est très alcalin (12,5-13,5) et en milieu basique la solubilité augmente. Ainsi, les sulfates présents dans les granulats sont susceptibles d'être relargués dans le béton et réagir avec les composés du ciment et créer des dégradations de la structure suite à la formation de produits sulfatés. La solubilité des sulfates de calcium reste tout de même faible en milieu basique et l'environnement de la pâte de ciment limitent leur relargage. Néanmoins, si ces ions sulfate sont consommés par la formation de composés stables, comme l'ettringite, les quantités dissoutes peuvent être importantes.

Le comportement des sulfates des granulats excavés du projet LTF définit le risque de dégradation du béton par la réaction sulfatique interne. Ainsi, la première étude du programme de recherche a porté sur la localisation des sulfates de calcium dans les différentes fractions granulaires des matériaux excavés et leurs cinétiques de libération.

Dans le contexte actuel, où l'environnement prend une place importante, la valorisation de granulats dans les graves ou le béton est une pratique qui se développe. Ainsi, des études ont été réalisées portant sur les propriétés physiques et mécaniques des granulats et du béton. Les granulats recyclés contenant des sulfates, plâtre ou ciment, sont, soit traités, comme au Japon, soit non utilisés en tant que granulats dans des graves ou bétons. En effet, ils constituent une source de sulfates supplémentaire pouvant engendrer une réaction sulfatique et provoquer des dommages dans le matériau. Cependant, des études, bien que peu nombreuses, ont montré que certains ciments permettent l'emploi de granulats riches en sulfates dans le béton. Additions minérales ou faible teneur en aluminates tricalciques sont des facteurs permettant au ciment une bonne tenue face à de tels granulats. De ce fait, un essai accéléré a été mis en place afin de connaître le comportement de différents ciments vis-à-vis de l'attaque sulfatique interne provoquée par les matériaux excavés sulfatés. Essai d'autant plus important que les travaux du tunnel sont programmés courant 2015, il est donc indispensable de juger de la qualité d'un ciment face à la RSI à long terme. Il s'agit de la deuxième étude.

Au cours de l'étude bibliographique, un aspect des sulfates a été évoqué mais jamais encore été utilisé. Il s'agit du gypage du ciment. En effet, bien que les sulfates soient susceptibles de provoquer des désordres dans le béton, leur utilisation est pourtant indispensable pour réguler la prise. L'idée est de valoriser les matériaux excavés du futur tunnel de base par la valorisation de leurs sulfates pour contrôler l'hydratation du ciment. La troisième et dernière étude réalisée traite de ce point.

Chapitre II

Matériaux et techniques expérimentales

Chapitre II

Matériaux et techniques expérimentales

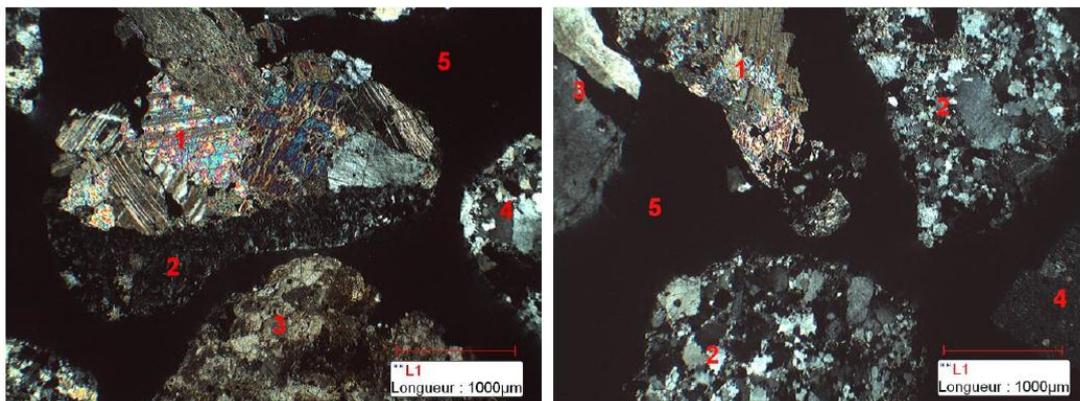
II.1.	Caractérisation des matériaux excavés sulfatés	83
II.2.	Etude des matériaux excavés en solution aqueuse	89
II.3.	Etude sur mortiers et MBE (Mortier de Béton Equivalent)	92
II.3.1.	Matériaux utilisés pour les mortiers	92
II.3.1.1.	Ciments	92
II.3.1.1.	Sables	96
II.3.1.2.	Gypse et anhydrite.....	98
II.3.2.	Matériaux utilisés pour les MBE.....	98
II.3.3.	Formulation des éprouvettes de mortier et de MBE.....	99
II.3.3.1.	Eprouvettes de mortier	99
II.3.3.2.	Eprouvettes de MBE	100
II.3.4.	Fabrication des éprouvettes.....	101
II.3.4.1.	Fabrication des éprouvettes de mortier.....	101
II.3.4.2.	Fabrication des éprouvettes de MBE.....	102
II.3.5.	Conservation des éprouvettes.....	102
II.4.	Méthode de suivi des éprouvettes de mortier et de MEB	103
II.4.1.	Suivi de masse.....	104
II.4.2.	Suivi de l'expansion.....	104
II.4.3.	Suivi du module dynamique.....	105
II.4.4.	Mesures ponctuelles	105
II.4.4.1.	Mesure d'étalement.....	105
II.4.4.2.	Résistance à la compression	106
II.4.4.3.	Examen au microscope électronique à balayage	107
II.4.5.	Caractérisation chimique des matériaux.....	109
II.4.5.1.	Préparation des échantillons	109
II.4.5.2.	Analyses chimiques.....	109
II.4.5.3.	Appareils utilisés	110
II.4.5.3.1.	Diffraction des rayons X	110
II.4.5.3.2.	Analyses thermiques	111
II.4.5.3.3.	Spectrométrie d'émission atomique à source plasma.....	112

Ce chapitre est consacré à la présentation des matériaux utilisés, des formulations de mortiers et de mortiers de béton équivalent (MBE) retenues et les techniques expérimentales employées.

II.1. Caractérisation des matériaux excavés sulfatés

Comme nous l'avons évoqué dans l'étude bibliographique, bien qu'essentiels pour le béton, puisqu'ils représentent environ 70% en masse du matériau et conditionnent sa résistance mécanique, les granulats peuvent engendrer des réactions néfastes dans le béton. Les sulfates et/ou la silice, entre autres, contenus dans les granulats sont susceptibles d'entraîner respectivement des réactions sulfatiques et/ou des réactions alcali-granulats au sein du béton et, à terme, des dommages irréversibles pour les structures.

Pour évaluer ce risque, les matériaux issus du creusement des descenderies du futur tunnel de base entre Lyon et Turin ont été caractérisés par le Laboratoire d'Etudes et de Recherches sur les Matériaux (LERM), partenaire du programme de recherche, par un examen pétrographique (Figure II-1), une analyse minéralogique par diffraction des rayons X (Figure II-2) et une analyse thermogravimétrique (Figure II-3) [LERM, 2010-1].



Microscopie optique en lumière réfléchie : LPA
Sable 22807-1003 – fraction > 2,5 mm
1 et 2 = fragment d'anhydrite (1) et de gypse (2) isolé,
3 = fragment calcaire, 4 = grès quartzitique, 5 = résine d'imprégnation

Microscopie optique en lumière réfléchie : LPA
Sable 22807-1003 – fraction supérieure > 2,5 mm
1 = fragment d'anhydrite isolé, 2 = grès quartzitique riche en paillettes
argileuse, 3 = quartzite, 4 = siliceux, 5 = résine d'imprégnation

Figure II-1 : Exemples d'observations par examen pétrographique d'un échantillon de sable LTF

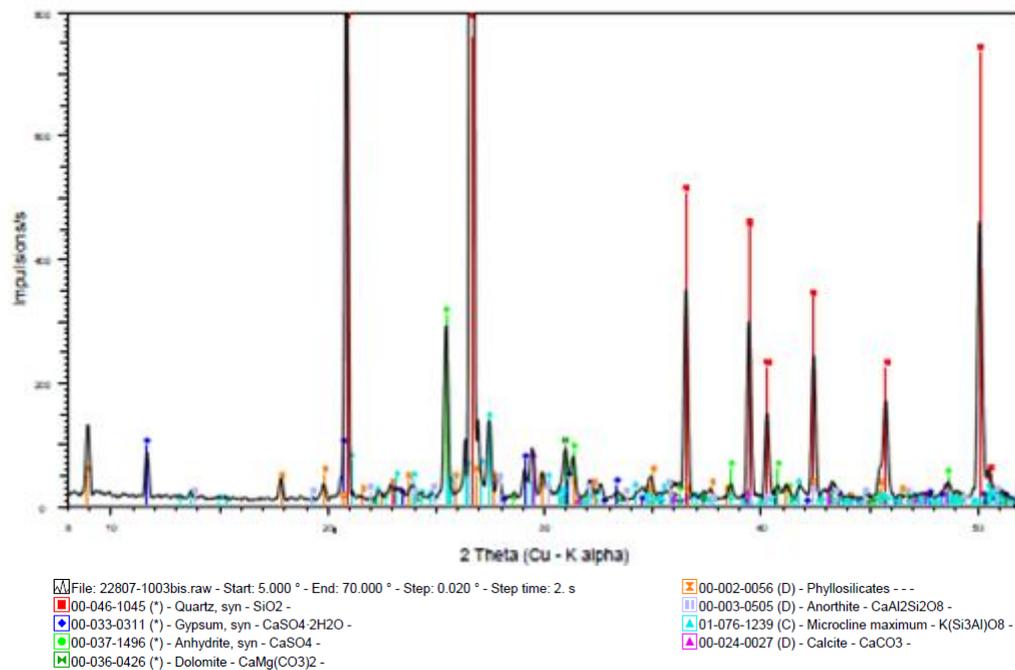


Figure II-2 : Exemple d'un diffractogramme d'un échantillon de sable LTF

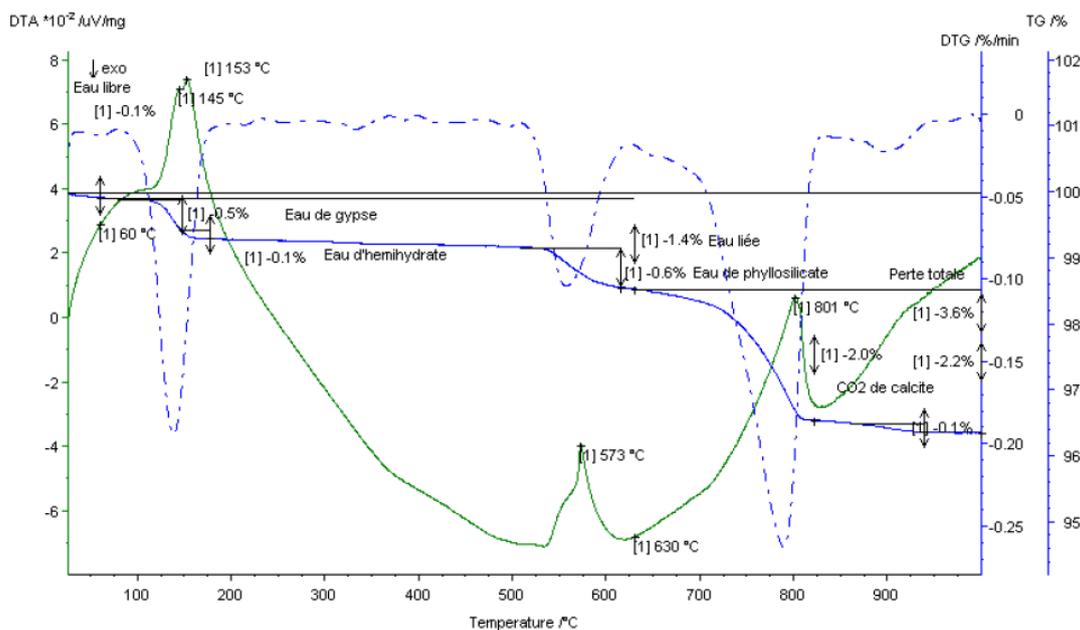


Figure II-3 : Exemple d'un thermogramme d'un échantillon de sable LTF

Les caractérisations du LERM ont permis de mettre en évidence le fait que les matériaux excavés ont des faciès correspondant à des grès quartzitiques avec présence de feldspaths de types anorthite et microcline, de gypse, d'anhydrite et de calcaire, ce dernier étant le plus souvent associé sous forme de calcite et de dolomite. La teneur en calcite, exprimée en carbonate de calcium (CaCO₃), dans le sable (fraction 0/4 mm) et les gravillons (fractions 4/8 et 8/16 mm) sont respectivement de l'ordre de 4,8 et 2,2% en pourcentage pondéral de granulat sec.

Les analyses ont montré des teneurs en sulfates élevées pour les matériaux excavés, 3,47% pour le sable et 1,67% pour les gravillons, exprimées en pourcentage pondéral de SO_3 , présents sous forme d'anhydrite et de gypse. Dans le sable, le rapport $\text{SO}_{3(\text{anhydrite})} / \text{SO}_{3(\text{gypse})}$ est de l'ordre de 60/40 et de 20/80 pour les gravillons. Les études du LERM ont également montré un enrichissement en grains individuels de sulfates de calcium au fur et à mesure de l'augmentation de la finesse des matériaux concassés. Il en est de même pour les grains de quartz.

Pour être utilisés dans le béton, la teneur en sulfates dans les granulats est limitée à 0,2% [NF EN 12620+A1, 2008] pour éviter une réaction sulfatique interne. Ainsi, le risque de dégradation du béton par ces matériaux est à prendre en considération. Cette attaque sera vraisemblablement favorisée par les fractions fines.

La réactivité potentielle des matériaux excavés vis-à-vis de l'alcali-réaction doit, elle, être considérée comme peu probable d'un point de vue pétrographique. En effet, ces matériaux renferment une teneur en silice réactive estimée comme inférieure à la limite de 4% préconisée dans le cas général par le fascicule de documentation P18-542 [P18-542, 2004]. Un essai de stabilité dimensionnelle en milieu alcalin, réalisé suivant la norme XP P18-594 [XP P18-594, 2004] permettrait de vérifier ce classement.

Dans le cadre des travaux de recherche, l'IFSTTAR a réceptionné trois lots de matériaux excavés correspondant à du sable (fraction 0/4 mm) et des gravillons (fractions 4/8 et 8/16 mm). Afin de déterminer le potentiel de l'attaque sulfatique des matériaux réceptionnés, des analyses complémentaires, portant sur la granulométrie et la teneur en sulfates, ont été effectuées. L'échantillonnage a été réalisé à l'aide d'un répartiteur rotatif PK 1000 de la marque RETSCH (Figure II-4) dans le but d'obtenir un échantillon représentatif de celui de départ.

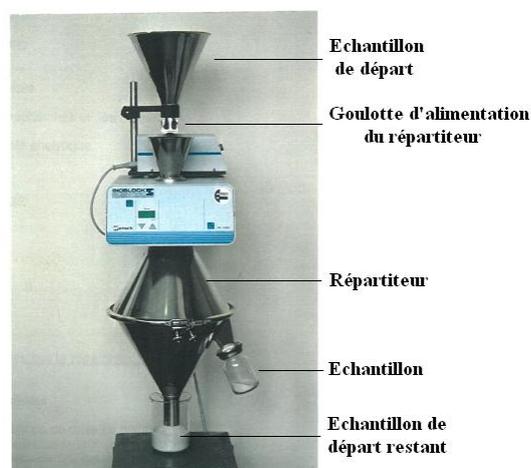


Figure II-4 : Répartiteur rotatif PK 1000 de marque RETSCH

La granulométrie par tamisage du sable est donnée en fonction de trois fractions granulaires (0/0,315, 0,315/1 et 1/4 mm). Elle a été réalisée sur 10 kg de chaque fraction. Les gravillons n'entrant pas dans la composition des mortiers, dont la formulation est détaillée dans la partie II-3, leurs granulométries n'ont pas été effectuées. Les résultats sont comparés à ceux du LERM (Tableau II-1) dans la Figure II-5 et permettent d'affirmer que le sable réceptionné est représentatif du sable provenant des matériaux excavés du futur tunnel de base entre Lyon et Turin. Il est composé de 27, 28 et 46% respectivement des fractions granulaires 0/0,315, 0,315/1 et 1/4 mm.

Tableau II-1 : Granulométrie du sable LTF [LERM, 2009]

Ouverture des tamis (mm)	Tamisats cumulés (%)
0,063	7
0,125	13
0,250	24
0,500	38
1,000	54
2,000	76
4,000	97
5,000	100
8,000	100

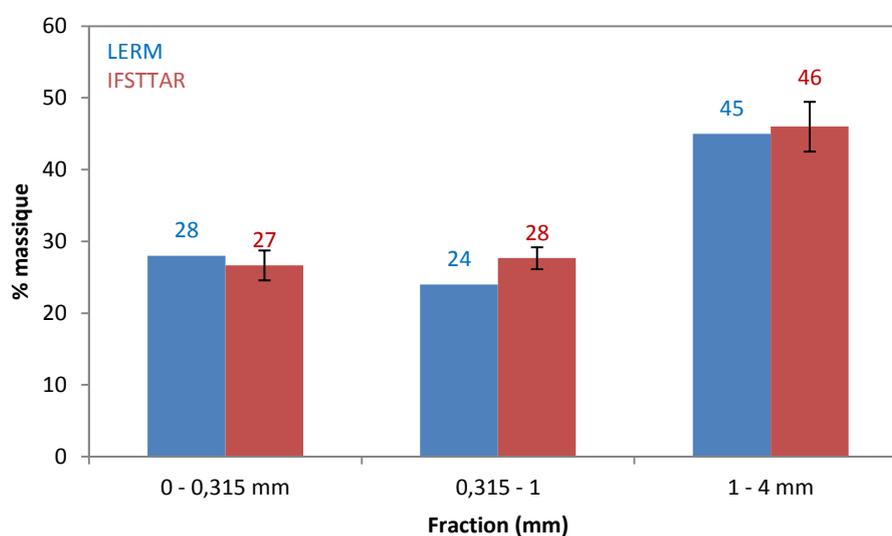


Figure II-5 : Analyse granulométrique du sable LTF par tamisage

L'étude du LERM a indiqué une augmentation de la teneur en sulfates lorsque la finesse du matériau augmente. Afin de quantifier cette observation, la teneur en sulfates en fonction de la granulométrie des matériaux excavés a été déterminée. Pour cela, 200 g ont été prélevés pour chaque fraction granulaire par l'intermédiaire du répartiteur puis broyés à une

granulométrie inférieure à 80 μm . Après une attaque à l'acide nitrite sur 1 g, suivant le protocole M1 interne à l'IFSTTAR [Mode opératoire M1], les sulfates, exprimés en SO_3 , ont été analysés par spectrométrie d'émission atomique. Les caractéristiques du répartiteur ne permettant pas d'utiliser la fraction 8/16 mm telle quelle, un concassage de cette fraction a été nécessaire afin de s'affranchir de ce problème. Un prélèvement aléatoire des granulats de cette même fraction non concassés a été également effectué. La Figure II-6 présente les teneurs moyennes en sulfates issues de trois échantillonnages pour chaque fraction granulaire. Nous retrouvons les observations du LERM, à savoir une augmentation de la teneur en sulfates avec une augmentation de la finesse des matériaux. Les teneurs en sulfates sont de 1,24, 1,37, 1,60, 2,77 et 7,22%, exprimées en SO_3 pondéral, respectivement pour les fractions 8/16, 4/8, 1/4, 0,315/1 et 0/0,315 mm. La fraction la plus fine se distingue par sa forte teneur, 3 à 6 fois plus importante que celle des autres fractions.

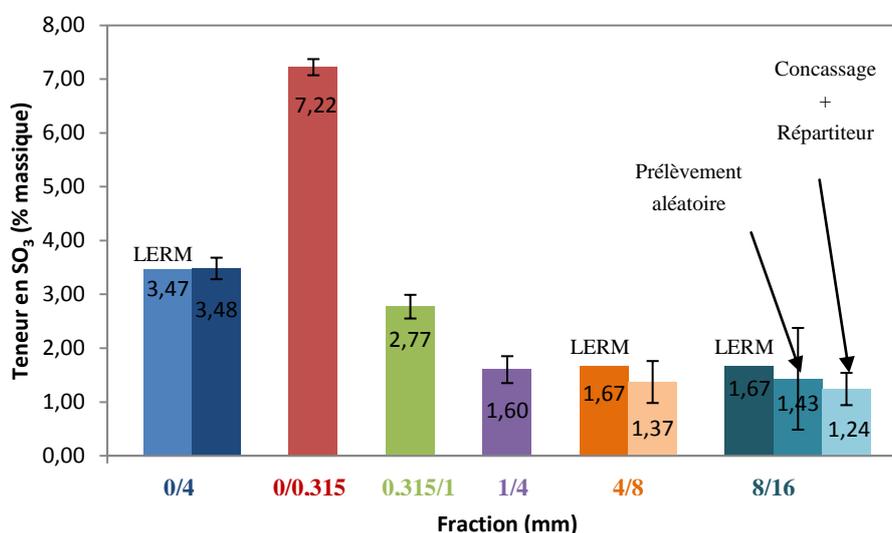


Figure II-6 : Teneur moyenne en sulfates en fonction de la granulométrie des matériaux excavés

Les résultats des teneurs en sulfates dans les différentes fractions granulaires confirment la présence de sulfates dans les matériaux excavés, les rendant non-conformes pour être utilisés en granulats à béton par la norme actuelle [NF EN 12620+A1, 2008]. On peut alors se poser la question de l'intérêt de garder la fraction la plus fine pour la fabrication du béton. En effet, l'utilisation des matériaux excavés sans la fraction 0/0,315 mm permettrait de réduire de manière importante la teneur en sulfates dans les granulats du béton et ainsi de rendre ce dernier moins exposé à l'attaque sulfatique interne.

La diffraction des rayons X a permis de montrer que les sulfates présents dans les matériaux excavés se trouvent sous la forme d'anhydrite et de gypse. A partir des teneurs en sulfates et par analyse thermique, il est possible de déterminer la répartition des sulfates dans les différentes fractions granulaires. Les résultats sont présentés dans la Figure II-7. Pour toutes les fractions granulaires, le rapport $\text{SO}_3(\text{anhydrite})/\text{SO}_3(\text{gypse})$ est de l'ordre de 60/40 sauf pour la fraction 8/16 mm où il est de 68/32. Les pourcentages d'anhydrite et de gypse dans les gravillons sont différents de ceux observés par le LERM, à savoir un rapport de 20/80 pour les gravillons (fractions 4/8 et 8/16 mm).

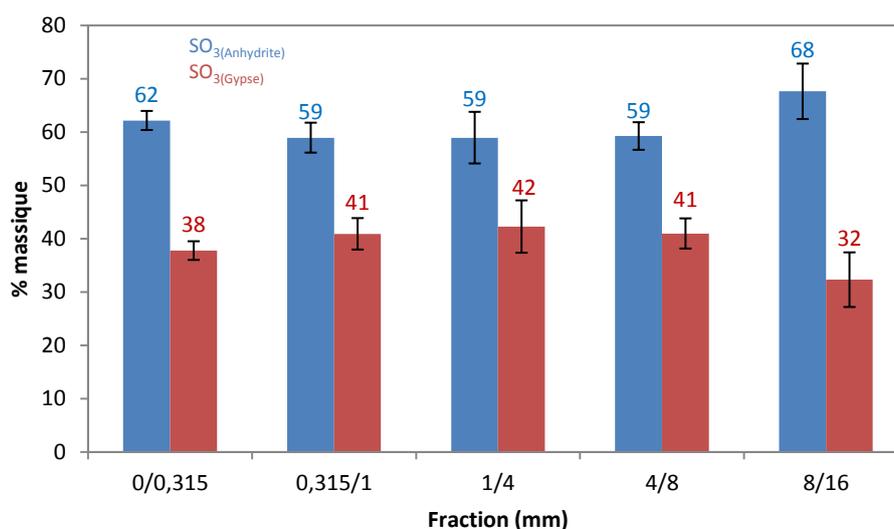


Figure II-7 : Répartition des sulfates dans les différentes fractions granulaires

La caractérisation des granulats a mis en évidence la présence de sulfates dans les matériaux excavés, les rendant non utilisables en tant que granulats à béton. De plus, plus la finesse du matériau augmente et plus la teneur en sulfates est élevée, la fraction 0/0,315 mm présentant une teneur en sulfates nettement supérieure aux autres fractions. Les sulfates se présentent sous la forme d'anhydrite et de gypse, avec un rapport proche de 60/40. Ainsi, un béton formulé avec ces matériaux est susceptible d'être dégradé par une réaction sulfatique interne. L'attaque pourrait être moins sévère si la fraction 0/0,315 mm n'est pas utilisée. En ce qui concerne le risque d'alcali-réaction, il est considéré comme peu probable.

Pour définir des solutions afin de valoriser les matériaux excavés, trois études ont été menées sur ces granulats :

- au contact de solutions aqueuses
 - afin de connaître le comportement des sulfates, la quantité libérée et la cinétique de relargage, pour définir l'agressivité de la réaction sulfatique
 - afin de définir les paramètres d'un traitement potentiel des matériaux
- en tant que sable dans des mortiers
 - afin de définir la formulation du béton adaptée à ce type de granulats pour réduire ou annuler le risque de dégradation
- en tant que sable régulateur de prise du ciment dans des MBE (Mortier de Béton Equivalent)
 - afin que les sulfates contenus dans les matériaux excavés soient utilisés pour contrôler la cinétique d'hydratation du ciment

II.2. Etude des matériaux excavés en solution aqueuse

Un béton formulé avec des granulats riches en sulfates est susceptible de se dégrader par une réaction sulfatique interne si et seulement si les sulfates contenus dans les granulats sont lixiviés. L'agressivité de l'attaque dépend alors du moment de la libération et de la concentration des sulfates dans le béton.

Par conséquent, le comportement des sulfates de calcium issus des matériaux excavés a été étudié en prenant en compte différents paramètres :

- la fraction granulaire : les fractions étudiés sont les fractions 0/0,315 mm, 0,315/1 mm, 1/4 mm, 4/8 mm et 8/16 mm ;
- le milieu de relargage : le milieu, plus précisément les ions qui le composent, peut modifier la solubilité des sulfates de calcium. Lors de la fabrication d'un béton, les granulats sont au contact de l'eau de gâchage possédant un pH relativement neutre. Mais très vite, les granulats se retrouvent dans un environnement très alcalin, celui du béton. Pour chaque fraction, les cinétiques de libération des sulfates ont été étudiées dans trois solutions aqueuses : l'eau et deux solutions d'hydroxyde de potassium à pH 12,5 et 13,5 ;

- la température : elle influe sur la solubilité de l'anhydrite et du gypse. De plus, au-dessus d'une température d'environ 40°C, la stabilité des sulfates de calcium est modifiée pouvant entraîner à son tour une modification de la cinétique de relargage. Compte tenu que cette température peut être dépassée lors de l'hydratation du béton et/ou lors de la cure, pour chaque fraction granulaire et solution aqueuse étudiée, la libération des sulfates a été évaluée à trois températures : 20, 35 et 50°C. Ces températures pourront être rencontrées dans les conditions d'exploitation du tunnel Lyon-Turin.

La durée des essais de lixiviation des sulfates contenus dans les matériaux excavés a été fixée à 9 jours, choix expliqué dans le chapitre III. Le Tableau II-2 synthétise les essais réalisés.

Tableau II-2 : Récapitulatif des essais de lixiviation réalisés

0/0,315 mm								
<i>Eau</i>			<i>KOH (pH=12,5)</i>			<i>KOH (pH=13,5)</i>		
20°C	35°C	50°C	20°C	35°C	50°C	20°C	35°C	50°C
0,315/1 mm								
<i>Eau</i>			<i>KOH (pH=12,5)</i>			<i>KOH (pH=13,5)</i>		
20°C	35°C	50°C	20°C	35°C	50°C	20°C	35°C	50°C
1/4 mm								
<i>Eau</i>			<i>KOH (pH=12,5)</i>			<i>KOH (pH=13,5)</i>		
20°C	35°C	50°C	20°C	35°C	50°C	20°C	35°C	50°C
4/8 mm								
<i>Eau</i>			<i>KOH (pH=12,5)</i>			<i>KOH (pH=13,5)</i>		
20°C	35°C	50°C	20°C	35°C	50°C	20°C	35°C	50°C
8/16 mm								
<i>Eau</i>			<i>KOH (pH=12,5)</i>			<i>KOH (pH=13,5)</i>		
20°C	35°C	50°C	20°C	35°C	50°C	20°C	35°C	50°C

Afin de permettre la dissolution totale des sulfates de calcium présents dans les matériaux excavés, l'essai de lixiviation des sulfates a été réalisé dans des solutions toujours sous-saturées en sulfates. La teneur totale en sulfates dans les différentes fractions granulaires étudiées est gardée constante à $1,35 \pm 0,15$ g de SO_3 . Le Tableau II-3 donne les prises d'essai pour chaque fraction granulaire des matériaux excavés.

Tableau II-3 : Prise d'essai fixée pour l'essai de lixiviation

Fraction (mm)	Prise d'essai fixée
0/0,315	19 ± 2
0,315/1	48 ± 6
1/4	84 ± 9
4/8	98 ± 11
8/16	94 ± 10

L'échantillon, prélevé par le répartiteur rotatif PK 1000, est introduit dans une bouteille en plastique (PEHD) pouvant contenir 2 L de solution qui est ensuite placée sur un agitateur à rouleaux dans un incubateur. La vitesse de l'agitateur à rouleaux est de 4 tours par seconde. L'incubateur permet de fixer la température entre 20°C et 50°C (Figure II-8). L'incubateur et l'agitateur à rouleaux sont de la marque BELLCO Biotechnology.

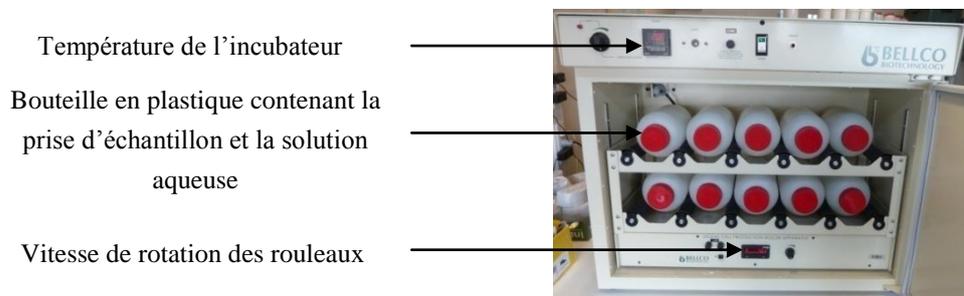


Figure II-8 : Agitateur à rouleaux et incubateur

A différents temps d'agitation, la teneur en sulfates de la solution de relargage, exprimée en SO_3 , est mesurée par spectrométrie d'émission atomique sur 10 mL de solution aqueuse prélevée et 10 mL de la solution de lixiviation sont rajoutés dans la bouteille en plastique afin de garder un volume constant. Une fois l'essai terminé, les granulats sont récupérés par filtration puis séchés à 105°C. La teneur en sulfates dans les granulats est alors analysée, toujours par spectrométrie d'émission atomique, après qu'ils aient été broyés et aient subi une attaque à l'acide nitrique. Cette teneur en sulfates des granulats, associée à la concentration en sulfates dans la solution de lixiviation, permettent de déterminer la teneur initiale en sulfates de la prise d'essai.

Dans un béton formulé avec des matériaux extraits du futur tunnel de base, les sulfates ne se comporteront pas forcément de la même manière ; l'environnement de la pâte de ciment pourra limiter leurs solubilités. Cependant, les sulfates présents dans les matériaux excavés sont susceptibles d'être relargués dans le béton et de réagir avec les composants du ciment en créant des dégradations de la structure suite à la formation de produits comme l'ettringite et/ou la thaumasite. De plus, si ces ions sulfate sont consommés, les quantités dissoutes

peuvent être importantes. Par ailleurs, la cinétique de passage en solution des ions sulfate peut avoir un rôle fondamental dans le mécanisme de dégradation. L'objectif de cette partie de l'étude est de répondre à ces interrogations.

II.3. Etude sur mortiers et MBE (Mortier de Béton Equivalent)

Pour évaluer la résistance d'un ciment face à l'attaque sulfatique interne qui peut être induite par les sulfates des matériaux excavés, des éprouvettes de mortier ont été fabriquées. Diverses formulations ont été retenues présentant des niveaux de risques différents vis-à-vis de l'attaque sulfatique interne afin de valoriser les matériaux excavés du projet LTF en tant que granulats à béton. Afin d'obtenir des réponses rapides et étant donné que le début des travaux du tunnel est fixé courant 2015, nous avons choisi de travailler sur mortiers plutôt que sur bétons. Toutefois, en parallèle, des éprouvettes de béton ont été fabriquées par le LERM, avec les mêmes matériaux et suivies par le LERM, HOLCIM et VICAT, partenaires du programme de recherche. Les formulations et résultats sur béton ne sont pas détaillés dans le présent travail.

En ce qui concerne l'utilisation des matériaux excavés en tant que source de sulfates pour contrôler l'hydratation du ciment, des mortiers de béton équivalent, appelés MBE, ont été fabriqués. L'avantage d'étudier ce type de mortier résulte dans les résultats qui peuvent être corrélés directement au béton. Une corrélation existe entre l'étalement du MBE et le slump du béton. Cette étude a été réalisée en collaboration avec la société HOLCIM. La fabrication des mortiers et les essais ont eu lieu dans le laboratoire d'HOLCIM à Obourg.

II.3.1. Matériaux utilisés pour les mortiers

II.3.1.1. Ciments

L'étude bibliographique a révélé que la teneur en aluminates tricalciques (C_3A) et la présence d'additions minérales dans le ciment sont des facteurs à prendre en considération pour l'élaboration d'un béton résistant aux sulfates [Atahan & Dikme, 2011 ; Orsetti, 1997 ; Samarai, 1976], ce qui a motivé le choix des ciments utilisés. Il faut également noter que la teneur en sulfates dans les granulats ainsi que la granulométrie des sulfates de calcium peuvent accélérer les réactions de dégradation, mais dans la problématique de LTF, ces deux critères sont fixés par les matériaux excavés. Six ciments ont été sélectionnés pour les raisons suivantes :

- afin d'apprécier le comportement des ciments face à l'attaque sulfatique induite par des granulats riches en sulfates, un ciment de référence a été retenu. Il s'agit d'un ciment Portland CEM I 52,5N, fourni par la société HOLCIM, présentant une forte teneur en aluminates tricalciques ($C_3A = 7,13\%$) et donc à priori peu résistant à l'attaque sulfatique ;
- a l'inverse, un ciment Portland CEM I 52,5N PM, produit par la société VICAT, possédant une très faible teneur en aluminates tricalciques ($C_3A = 0,92\%$) et en alcalins ($Na_2O_{eq} = 0,39\%$), a été sélectionné pour sa bonne tenue présumée ;
- trois ciments contenant des additions minérales ont également été utilisés,
 - un ciment au laitier de haut fourneau CEM III/A PM-ES contenant 59% de laitier de haut fourneau,, fourni par la société HOLCIM ;
 - un ciment au laitier de haut fourneau CEM III/C 32,5N-LH contenant 82% de laitier de haut fourneau, produit par la société HOLCIM ;
 - et un ciment Portland CEM I 52,5N PM-ES auquel sont ajoutées 25% de cendres volantes. Le ciment et les cendres ont été fourni par la société VICAT ;
- un dernier ciment a été retenu du fait de sa composition et de sa résistance à de nombreux agents agressifs. Il s'agit d'un ciment sursulfaté, liant hydraulique classé comme ciment à très faible chaleur d'hydratation, constitué principalement de laitier granulé de haut fourneau et de sulfates de calcium [NF EN 15743, 2010]. Ce ciment a été fabriqué en laboratoire par le LERM.

Pour des raisons pratiques, les ciments sont notés de la manière suivante :

- CEM I 52,5N → CEM I
- CEM I 52,5N PM → CEM I PM
- CEM I 52,5N PM-ES → CEM I ES
- CEM III/A PM ES « LTF » → CEM III/A
- CEM III/C 32,5 N-LH → CEM III/C
- Ciment sursulfaté → CSS

La composition chimique des ciments, la composition minéralogique des clinkers, les constituants des ciments et les finesses Blaine des ciments sont donnés dans le Tableau II-4 au Tableau II-8. Le Tableau II-9 indique la composition chimique des laitiers de haut fourneau utilisés pour réaliser les ciments au laitier de haut fourneau et le ciment sursulfaté.

Tableau II-4 : Composition chimique des ciments (% en poids)

	<i>CEM I</i>	<i>CEM I PM</i>	<i>CEM I ES</i>	<i>CEM III/A</i>	<i>CEM III/C</i>	<i>CSS</i>
<i>SiO₂</i>	18,02	20,33	21,55	31,14	31,42	28,66
<i>Al₂O₃</i>	4,91	3,14	3,63	8,62	8,85	10,64
<i>TiO₂</i>	0,31	0,17	0,20	0,53	0,51	0,66
<i>Fe₂O₃</i>	4,11	4,44	3,88	1,52	0,65	0,60
<i>CaO</i>	61,73	63,14	63,20	48,25	45,43	40,33
<i>MgO</i>	0,77	0,75	0,86	5,84	6,04	7,16
<i>Na₂O</i>	1,56	0,08	0,12	0,37	0,70	0,22
<i>K₂O</i>	1,39	0,48	0,49	0,70	0,49	0,39
<i>SO₃</i>	3,08	1,07	1,91	1,50	1,37	5,94
<i>Cl</i>	0,05	0,00	0,00	0,09	0,43	0,05
<i>S²⁻</i>	0,12	0,00	0,00	0,79	0,55	0,96
<i>MnO</i>	0,08	0,04	0,04	0,30	0,20	0,37
<i>P₂O₅</i>	0,88	ND ³	ND ³	ND ³	0,04	ND ³
<i>RI¹</i>	1,17	4,91	1,95	0,72	1,70	1,94
<i>PAF²</i>	1,20	1,24	1,84	0,83	1,50	2,82
<i>Total</i>	99,38	99,79	99,67	101,20	99,88	100,74

¹ : Résidu insoluble ; ² : Perte au feu à 950°C ; ³ : Non déterminé

Tableau II-5 : Composition minéralogique du clinker (% en poids) (Bogue)

	<i>CEM I</i>	<i>CEM I PM</i>	<i>CEM I ES</i>	<i>CEM III/A</i>	<i>CEM III/C</i>	<i>CSS</i>
<i>C₃S</i>	70,79	75,12	57,34	59,60	59,60	57,34
<i>C₂S</i>	7,39	8,80	26,01	10,69	10,69	26,01
<i>C₃A</i>	7,13	0,92	3,43	9,58	9,58	3,43
<i>C₄AF</i>	14,69	15,15	13,21	12,98	12,98	13,21

Tableau II-6 : Constituants du ciment (% en poids)

	<i>CEM I</i>	<i>CEM I PM</i>	<i>CEM I ES</i>	<i>CEM III/A</i>	<i>CEM III/C</i>
<i>Clinker</i>	98	98	98	39	15
<i>LHF¹</i>	0	0	0	59	82
<i>Autre</i>	2	2	2	2	3

¹ : Laitier de haut fourneau

Tableau II-7 : Constituants du ciment sursulfaté (CSS)

	<i>CSS</i>
<i>CEM I ES</i>	5
<i>LHF¹</i>	80
<i>Anhydrite</i>	15

¹ : Laitier de haut fourneau

Tableau II-8 : Finesse Blaine des ciments

	<i>CEM I</i>	<i>CEM I PM</i>	<i>CEM I ES</i>	<i>CEM III/A</i>	<i>CEM III/C</i>	<i>CSS</i>
Finesse Blaine (cm^2/g)	3769	4170	3920	4429	4352	5080

Tableau II-9 : Composition chimique des laitiers de haut fourneau utilisés pour réaliser les ciments CEM III/A PM ES et CEM III/C 32,5N-LH et le ciment sursulfaté

	<i>Laitier utilisé pour le ciment CEM III/A PM ES</i>	<i>Laitier utilisé pour le ciment CEM III/C 32,5N-LH</i>	<i>Laitier utilisé pour le ciment sursulfaté</i>
<i>SiO₂</i>	35,40	35,64	35,22
<i>Al₂O₃</i>	10,86	11,24	12,84
<i>TiO₂</i>	0,66	0,64	0,89
<i>Fe₂O₃</i>	0,68	0,33	0,45
<i>CaO</i>	41,68	42,42	39,55
<i>MgO</i>	8,81	7,75	8,02
<i>Na₂O</i>	0,29	0,30	0,26
<i>K₂O</i>	0,37	0,42	0,42
<i>Cl</i>	0,00	0,02	-
<i>Mn₂O₃</i>	0,32	0,37	0,57
<i>P₂O₅</i>	0,01	0,02	0,01
<i>SrO</i>	0,00	0,06	0,05
<i>S (SO₃ total)</i>	2,17	2,11	1,14
<i>Total</i>	101,25	101,32	101,32

Comme il a été indiqué précédemment, le ciment Portland CEM I 52,5N PM-ES a été utilisé en ajoutant 25% de cendres volantes « Silicoline » dans le liant. Il s'agit de cendres volantes silico-alumineuses issues de la combustion de la houille pulvérisée en centrale thermique à flamme à la température d'environ 1400°C. La finesse et la composition chimique des cendres volantes sont indiquées respectivement dans le Tableau II-10 et le Tableau II-11.

Tableau II-10 : Finesse des cendres volantes « Silicoline » [LERM, 2010-2]

	<i>Essai 1</i>	<i>Essai 2</i>
Résidu de tamis 0,045 mm : r_{corr} (%)	25,5	25,7
$R_{corrige\ moy}$ (%)	25,6	

Tableau II-11 : Composition chimique des cendres volantes « Silicoline » [LERM, 2010-2]

<i>Oxyde</i>	<i>% massique</i>
<i>SiO₂</i>	57,53
<i>Al₂O₃</i>	24,20
<i>TiO₂</i>	1,09
<i>Fe₂O₃</i>	5,95
<i>CaO</i>	3,12
<i>MgO</i>	1,43
<i>Na₂O</i>	0,38
<i>K₂O</i>	1,76
<i>SO₃</i>	0,33
<i>Cl</i>	< 0,01
<i>MnO</i>	0,10
<i>P₂O₅</i>	0,60
<i>Cr₂O₃</i>	0,02
<i>SrO</i>	0,10
<i>PAF</i>	3,74
<i>Total</i>	100,35
<i>CaO libre</i>	0,42
<i>CO₂</i>	< 0,10
<i>CaO réactive</i>	2,89
<i>SiO₂ réactive</i>	39,52
<i>Essai Chapelle</i>	215 mg de CaO fixée

¹ : Perte au feu à 950°C

II.3.1.1. Sables

En plus du sable LTF, dont les caractéristiques sont données dans la partie II-1, deux autres types de sable ont été retenus pour la fabrication des bétons. Il s'agit d'un sable siliceux et d'un sable calcaire.

Le sable siliceux est un sable normalisé certifié CEN, EN 196-1 [NF EN 196-1, 2006]. Il s'agit d'un sable naturel siliceux (au moins 97% de silice) dont les grains sont de forme généralement isométrique et arrondie. Il est séché (teneur en eau inférieure à 0,2%) et est conditionné dans des sacs de contenance 1350 ± 5 g. La composition granulométrique se situe dans les limites indiquées dans le Tableau II-12. Dans certaines éprouvettes de mortier, ce sable a été utilisé tel quel afin de visualiser un éventuel gonflement du matériau causé par la prise d'eau. Pour évaluer le comportement des sulfates issus du sable LTF dans les mortiers, des éprouvettes de mortier ont été réalisées avec ce sable siliceux préalablement enrichi en sulfates. Les sulfates ont été introduits dans le sable dans les mêmes proportions que dans le sable LTF, soit à hauteur de 3,47% en masse sous forme d'anhydrite et de gypse avec un

rapport de 60/40. Une partie de la fraction 0/0,315 mm du sable siliceux a été remplacée par ces sulfates de calcium.

Tableau II-12 : Granulométrie du sable siliceux

Ouverture des tamis (mm)	Tamisats cumulés (%)
0,08	1 ± 5
0,16	13 ± 5
0,50	33 ± 5
1,00	67 ± 5
1,60	93 ± 5
2,00	100

Dans un béton, lorsque la réaction sulfatique interne a lieu, la thaumasite peut apparaître sous certaines conditions. Une d'entre elles est la présence d'ions carbonate. Pour cette raison, un sable calcaire, fourni par la société VICAT et nommé sable calcaire Calypso, a été retenu. Le Tableau II-13 et le Tableau II-14 indiquent respectivement la granulométrie du sable et sa composition chimique. Lors de la fabrication des éprouvettes, le sable calcaire a été enrichi en sulfates de la même manière que pour le sable siliceux.

Tableau II-13 : Granulométrie du sable calcaire Calypso [LERM, 2010-3]

Ouverture des tamis (mm)	Tamisats cumulés (%)
0,063	3,8
0,125	10
0,200	14
0,250	18
0,500	30
1,000	47
2,000	73
2,800	85
3,150	89
4,000	97
5,000	100
5,500	100
6,300	100

Tableau II-14 : Composition chimique du sable calcaire Calypso [LERM, 2010-3]

<i>Oxyde</i>	<i>% massique</i>
<i>SiO₂</i>	17,58
<i>Al₂O₃</i>	1,17
<i>TiO₂</i>	0,06
<i>Fe₂O₃</i>	0,76
<i>CaO</i>	43,02
<i>MgO</i>	1,37
<i>Na₂O</i>	0,06
<i>K₂O</i>	0,44
<i>SO₃</i>	0,42
<i>Cl</i>	<0,01
<i>SrO</i>	0,03
<i>Mn₂O₃</i>	0,03
<i>P₂O₅</i>	0,21
<i>PAF²</i>	34,95
<i>Total</i>	100,1

¹ : Perte au feu à 950°C

II.3.1.2. Gypse et anhydrite

Afin d'ajuster la teneur en sulfates dans les sables siliceux et calcaire, du gypse et de l'anhydrite commerciaux de pureté 99% ont été utilisés.

II.3.2. Matériaux utilisés pour les MBE

Pour l'étude du gypsage du ciment par les sulfates contenus dans le sable LTF, des MBE ont été réalisés. Le ciment utilisé est un ciment composé en laboratoire à partir d'un clinker, d'un laitier de haut fourneau et d'un gypse broyés. Les matériaux utilisés pour fabriquer les MBE ont été fournis par HOLCIM.

Les compositions chimiques du clinker (appelé CK), du laitier de haut fourneau et du gypse (appelé gypse Taverny) sont données dans le Tableau II-15. Le Tableau II-16 indique la composition minéralogique du clinker broyé CK.

Tableau II-15 : Compositions chimiques des matériaux utilisés pour formuler les MBE

	<i>Clinker broyé (CK)</i>	<i>Laitier de haut fourneau broyé</i>	<i>Gypse Taverny broyé</i>
<i>SiO₂</i>	19,31	35,64	1,28
<i>Al₂O₃</i>	6,34	11,24	0,07
<i>TiO₂</i>	0,33	0,64	0,01
<i>Fe₂O₃</i>	4,27	0,33	0,08
<i>CaO</i>	65,29	42,42	31,89
<i>MgO</i>	0,97	7,75	0,12
<i>Na₂O</i>	0,26	0,30	ND
<i>K₂O</i>	0,63	0,42	0,01
<i>Cl</i>	0,00	0,02	ND
<i>SrO</i>	0,16	0,06	0,58
<i>Mn₂O₃</i>	0,10	0,37	0,00
<i>P₂O₅</i>	0,38	0,02	0,01
<i>S(SO₃ total)</i>	1,40	2,11	45,40
<i>PAF¹</i>	0,21	ND	21,24
<i>Total</i>	99,65	101,38	100,69
<i>CaO libre</i>	1,70	-	-
<i>CO₂</i>	0,08	-	-
<i>SO₃ réel</i>	1,31	-	44,90

¹ : Perte au feu à 950°C

Tableau II-16 : Composition minéralogique du clinker broyé CK

<i>Composé</i>	<i>% massique</i>
<i>C₃S</i>	59,60
<i>C₂S</i>	10,69
<i>C₃A</i>	9,58
<i>C₄AF</i>	12,98

Lors de la fabrication des éprouvettes de MBE, deux sables ont été utilisés : un sable LTF (possédant une teneur en SO₃ de 3,45%) et un sable normalisé certifié CEN, EN 196-1 [NF EN 196-1, 2006]. Les caractéristiques de ces sables ont été données dans les paragraphes précédents.

II.3.3. Formulation des éprouvettes de mortier et de MBE

II.3.3.1. Eprouvettes de mortier

La formulation des mortiers retenue est celle des mortiers normalisés (rapport eau/ciment de 0,5 et sable/ciment de 3) décrite dans la norme NF EN 196-1 [NF EN 196-1, 2006] en utilisant un sable préalablement séché. La formulation appliquée pour les mortiers est donnée dans le Tableau II-17. Les sables utilisés sont un sable siliceux, un sable siliceux enrichi en sulfates, un sable LTF et un sable calcaire enrichi en sulfates. L'eau utilisée est l'eau de réseau.

Tableau II-17 : Formulation des mortiers

<i>Matériau</i>	<i>Masse (g)</i>
Ciment	450 ± 2
Sable	1350 ± 5
Eau	225 ± 1

II.3.3.2. Eprouvettes de MBE

La formule des MBE retenue est indiquée dans le Tableau II-18. Le rapport E/C de 0,49 et le rapport sable/ciment de 2,07 ont été définis à partir de la formulation des bétons utilisée par le LERM, donnée dans le Tableau II-19, pour étudier le risque de la réaction sulfatique interne causée par les granulats LTF. La quantité de sable LTF dans les MBE a été calculée par rapport à la surface spécifique des granulats utilisés dans les bétons du LERM. Le sable a été humidifié à 4% juste avant la fabrication. Au besoin, un adjuvant a été ajouté pour obtenir un étalement de 200 ± 20 mm. L'adjuvant utilisé, Glenium sky 537, est un super plastifiant haut réducteur d'eau. La quantité d'eau efficace a alors été déduite en prenant en compte l'eau totale, l'eau apportée par le sable et l'adjuvant. L'eau utilisée est de l'eau distillée afin de s'affranchir de tout ajout supplémentaire de sulfates.

Tableau II-18 : Formulation des MBE

<i>Matériau</i>	<i>Masse (g)</i>
Ciment	800
Sable humide	1658
Eau totale	390

Tableau II-19 : Formulation des bétons du LERM

<i>Matériau</i>	<i>Masse (Kg/m³)</i>
Liant	400
Sable LTF (0/4 mm)	770
Gravillons LTF 4/8 mm	280
Gravillons LTF 8/16 mm	700
Eau efficace	192
Plastifiant / Réducteur d'eau	Selon nature du ciment

Dans cette étude, pour ne pas confondre un ciment contenant la quantité optimale de gypse et un ciment sans gypse, qui il est vrai n'est pas réellement un ciment, nous utiliserons les termes suivants :

- ciment « classique » lorsque l'on parle d'un ciment correctement gypsé par des sulfates de calcium ajoutés au clinker
- ciment « non gypsé » lorsque l'on parle d'un ciment contenant seulement du clinker et éventuellement du laitier de haut fourneau broyé

Avec les matériaux décrits dans le paragraphe II-3-2, un ciment non gypsé de type CEM III/B (noté CIII/B) a été utilisé pour la fabrication des MBE. Ne connaissant ni la quantité de sulfates provenant du sable LTF pouvant être libérée dans le mortier ni le moment de la lixiviation, du gypse Taverny a été ajouté en proportion variable dans la composition du mélange dans le but d'essayer de gypser correctement le ciment.

Des éprouvettes de MBE avec un ciment CEM III/B et du sable normalisé certifié CEN ont été fabriquées pour évaluer la capacité des sulfates issus du sable LTF à contrôler l'hydratation du ciment. Un ciment Portland de type CEM I a également été synthétisé et utilisé avec le sable LTF dans le but de comparer le comportement des éprouvettes avec et sans additions minérales.

II.3.4. Fabrication des éprouvettes

II.3.4.1. Fabrication des éprouvettes de mortier

Les mortiers ont été coulés dans des moules métalliques de dimensions $4 \times 4 \times 16 \text{ cm}^3$ équipés de plots métalliques inoxydables à chaque extrémité (Figure II-9) afin de mesurer l'expansion engendrée par la réaction sulfatique interne.

La procédure de fabrication des éprouvettes de mortier suit la norme NF EN 196-1 [NF EN 196-1, 2006]. Le ciment et l'eau sont introduits dans le malaxeur réglé à une vitesse de 140 ± 5 tours/min. Après 30 secondes, le sable est introduit régulièrement pendant 30 secondes puis le malaxage se poursuit à une vitesse 285 ± 10 tours/min durant 30 secondes supplémentaires. Après raclage du mélange pendant 30 secondes et 60 secondes sans agitation, le malaxage est repris à 285 ± 10 tours/min pendant 60 secondes. Le mélange est ensuite introduit en deux couches dans un moule et vibré à chaque couche à l'aide d'une table à chocs pendant 60 chocs. Le démoulage des éprouvettes est effectué après une cure humide (100% HR) de 24 heures.

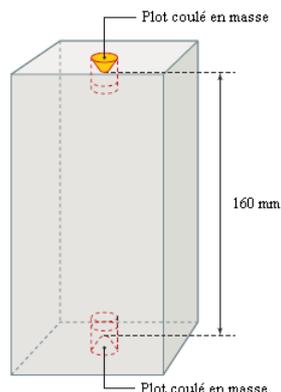


Figure II-9 : Représentation d'une éprouvette prismatique ($4 \times 4 \times 16 \text{ cm}^3$) équipée de deux plots coulés en masse

II.3.4.2. Fabrication des éprouvettes de MBE

Pour la fabrication des MBE, les éprouvettes ont été coulées dans des moules métalliques de dimensions $4 \times 4 \times 16 \text{ cm}^3$ pour les mesures de résistance à la compression et dans des moules métalliques de mêmes dimensions équipés de plots métalliques inoxydables à chaque extrémité afin de mesurer l'expansion éventuelle causée par la réaction sulfatique interne.

Le clinker, le laitier de haut fourneau, le gypse et le sable sont introduits dans le malaxeur et mélangés à 140 ± 5 tours/min. Après 30 secondes, l'eau est ajoutée pendant 30 secondes. Puis durant 6 minutes et 30 secondes, le mélange est malaxé à 285 ± 10 tours/min. Il est ensuite introduit en deux couches dans un moule vibré à l'aide d'une table vibrante pendant 1 minute et 30 secondes. Le démoulage des éprouvettes est effectué après une cure humide (100% HR) de 24 heures.

II.3.5. Conservation des éprouvettes

L'étude bibliographique a montré que différents types de conservation sont utilisés. La conservation dans une solution d'hydroxyde de calcium saturée [Samarai, 1976] présente un inconvénient dans notre problématique. En effet, elle conduit à introduire des ions calcium dans l'éprouvette ce qui peut réduire la solubilité des sulfates de calcium contenus dans le sable LTF. L'avantage de conserver les éprouvettes dans l'eau avec un renouvellement de la solution permet d'accélérer la diffusion des ions contenus dans la solution interstitielle. Cependant, dans notre cas ce type de conservation favorise la lixiviation des ions de l'éprouvette vers la solution de conservation. Il est alors possible que les sulfates soient lixiviés et donc que l'attaque sulfatique interne soit diminuée. Pour ces raisons, les éprouvettes d'une même gâchée, et donc d'une même formulation, sont immergées totalement

dans un minimum d'eau et conservées dans des boîtes hermétiques. Le niveau de la solution d'immersion est contrôlé régulièrement et ajusté si nécessaire par de faible quantité d'eau. L'eau utilisée est celle du réseau.

L'étude bibliographique a également montré que la température influence la nature des produits formés. En effet, pour étudier le risque d'endommagement suite à la formation d'ettringite, les essais se déroulent à 20°C tandis qu'à 5°C les dégradations par formation de thaumasite sont accélérées. Ainsi, les éprouvettes de mortier fabriquées avec le sable LTF et normalisé sont conservées dans l'eau à 20°C et à 5°C et les éprouvettes avec le sable calcaire à 5°C. En ce qui concerne les éprouvettes de MBE, elles sont conservées dans l'eau à 20°C dans le laboratoire d'HOLCIM.

Pour des raisons pratiques, l'ensemble des éprouvettes de MBE réalisées pour les essais de résistance en compression sont immergées dans l'eau à 20°C et conservé dans le même bac.

Pour chaque formulation, trois éprouvettes sont fabriquées et conservées dans l'eau à 20°C ou 5°C. Trois éprouvettes supplémentaires sont réalisées également pour chaque formulation, hormis celles exclusivement avec du sable normalisé et pour les MBE, et enveloppées dans trois couches d'aluminium. Elles sont conservées dans des boîtes hermétiques sans eau puis placées à 20°C ou à 5°C lorsqu'elles ont été formulées avec le sable calcaire enrichi en sulfates. L'objectif est d'empêcher tout échange d'humidité avec l'extérieur et donc de limiter les dommages.

L'ensemble des formulations des éprouvettes de mortier est détaillé dans le chapitre IV et des éprouvettes de MBE dans le chapitre V.

II.4. Méthode de suivi des éprouvettes de mortier et de MEB

De manière à suivre l'évolution des éprouvettes de mortier et de MBE au cours du temps, chaque éprouvette a fait l'objet d'un suivi régulier. Le suivi doit permettre d'étudier les grandeurs pertinentes vis-à-vis de la formation d'ettringite et/ou de thaumasite. Les grandeurs suivantes ont été mesurées pour chaque échéance :

- suivi de masse ;
- suivi de l'expansion ;
- suivi du module dynamique.

L'ensemble de ces mesures sont réalisées dans une salle dont la température est maintenue à $20 \pm 2^\circ\text{C}$. Pour chaque formulation, trois éprouvettes de mortier ou de MBE font l'objet de ce suivi. La valeur de la grandeur mesurée correspond à la moyenne des mesures sur les trois

épreuves. Les éprouvettes de mortier conservées dans l'eau à 5°C sont mises en 20°C quatre heures avant le suivi.

Le suivi des éprouvettes de mortier est réalisé par l'IFSTTAR et le suivi des éprouvettes de MBE est effectué par la société HOLCIM.

II.4.1. Suivi de masse

Le suivi de masse permet de déterminer la quantité d'eau apportée à l'éprouvette au cours du temps pendant son immersion. Lors d'un gonflement d'une éprouvette, des fissures se créent et la porosité augmente. Ainsi, l'eau pénètre dans le matériau et sa masse augmente, traduisant une dégradation.

Le suivi est effectué en appliquant la méthode d'essai des LPC n°67 [Méthode d'essai des LPC n°67, 2009]. Elle s'obtient par pesée de l'éprouvette à l'aide d'une balance de résolution inférieure au dixième de gramme. Les éprouvettes une fois sorties de l'eau présentent une eau ruisselante. Afin de limiter l'incertitude liée à la masse d'eau présente sur la surface de l'échantillon, cette dernière est éliminée à l'aide d'un tissu humide avant de procéder à la pesée. La première pesée est réalisée juste après le démoulage et juste avant l'immersion des éprouvettes. Les mesures sont réalisées ensuite à 1, 2, 4, 6 et 8 semaines puis une fois toutes les 4 à 5 semaines.

Ce suivi est réalisé à la fois pour les éprouvettes de mortier et de MBE.

II.4.2. Suivi de l'expansion

Il s'agit a priori de la grandeur la plus pertinente vis-à-vis de la formation d'ettringite. Lorsque l'ettringite se forme dans la pâte de ciment durci, elle génère un gonflement synonyme de dégradation du matériau. Le gonflement, en dehors de toute notion d'endommagement du matériau, peut suffire à générer des efforts importants sur un ouvrage, et entraîner sa ruine.

La technique utilisée pour mesurer l'expansion suit celle décrite par la norme NF P15-433 [NF P15-433, 1994]. Afin de déterminer la dimension initiale de l'éprouvette, une mesure est effectuée après démoulage. Les mesures d'expansion sont réalisées à 1, 2, 4, 6 et 8 semaines puis une fois toutes les 4 à 5 semaines. L'appareil utilisé est un extensomètre d'une précision de 1 μm .

Ce suivi est réalisé pour les éprouvettes de mortier et de MBE.

II.4.3. Suivi du module dynamique

Le module dynamique est une grandeur proche du module d'Young traduisant la raideur du matériau. Une diminution du module dynamique implique que les caractéristiques mécaniques du matériau sont réduites, le matériau s'endommage.

La mesure est réalisée en suivant la méthode d'essai des LPC n°67 [Méthode d'essai des LPC n°67, 2009] s'inspirant de la norme NF EN 14146 « Détermination du module d'élasticité dynamique (par la mesure de fréquence de résonance fondamentale) » [NF EN 14146, 2004] et dont le domaine d'emploi concerne les pierres naturelles.

La masse et l'expansion du matériau, au moment de la mesure de sa fréquence de résonance, doivent être connues pour calculer le module dynamique. La fréquence de résonance longitudinale est liée à la géométrie et aux caractéristiques du matériau analysé par la relation :

$$f_{longi} = \frac{1}{2L} \sqrt{\frac{E_{dyn}}{\rho}}$$

- f_{longi} = fréquence propre de résonance longitudinale [s^{-1}]
- L = hauteur de l'éprouvette [m]
- E_{dyn} = module dynamique de déformation longitudinale [Pa]
- ρ = masse volumique du matériau de l'éprouvette [Kg/m^3]

Cette relation suppose une propagation plane de l'onde, sans réflexion sur la surface latérale. En pratique, les réflexions existent mais ne modifient pas significativement la valeur de la première fréquence d'oscillation longitudinale.

Ce suivi est réalisé uniquement pour les éprouvettes de mortier à 1, 2, 4, 6 et 8 semaines puis une fois toutes les 4 à 5 semaines.

II.4.4. Mesures ponctuelles

II.4.4.1. Mesure d'étalement

La rhéologie des formulations de MBE au moment de la gâchée est déterminée par un essai d'étalement au mini-cône. Un cône métallique de hauteur 15 cm est placé sur une plaque en acier. La surface interne du cône est humidifiée pour éviter toute adhérence du mélange avec le cône. Le mélange y est ensuite introduit en deux couches. Après chaque introduction, une tige métallique est utilisée pour homogénéiser le mélange en donnant 10 coups répartis sur le volume du cône. Une fois cette étape terminée, le haut du cône est arasé afin d'enlever

l'excédent de mélange puis le cône est retiré verticalement de façon automatique. L'étalement est mesuré une fois le mélange statique.

II.4.4.2. Résistance à la compression

La résistance à la compression est une donnée importante pour un matériau cimentaire puisque c'est elle, entre autres, qui définit les capacités mécaniques d'une structure. Plusieurs études, dont celles de Brunetaud [Brunetaud, 2005] et de Pavoine [Pavoine, 2003], ont montré que plus les gonflements d'un matériau sont importants, plus sa résistance à la compression chute.

La mesure de la résistance en compression sur mortier est issue de la norme NF EN 196-1 [NF EN 196-1, 2006]. Après démoulage à 24 heures, l'ensemble des éprouvettes sont immergées dans l'eau à 20°C et conservées dans un même bac. Avant de réaliser la résistance en compression, l'éprouvette subit une flexion dans le but d'obtenir deux demi-éprouvettes. Pour cela, l'appareil utilisé, schématisé en Figure II-10, est constitué de deux rouleaux d'appui en acier de 10 mm de diamètre distants de 100 mm et d'un rouleau de mise en charge, également en acier, de même diamètre et équidistant des deux premiers. Les demi-éprouvettes obtenues subissent par la suite l'essai de résistance en compression. Le dispositif utilisé, Figure II-11, permet un taux de montée en charge de 2400 ± 200 N/s. La mise en place de l'éprouvette est réalisée de sorte que la compression se fasse sur la section 4×4 cm.

Les essais de compression sont réalisés uniquement sur les éprouvettes de MBE à 2, 7, 28, 56 et 90 jours.

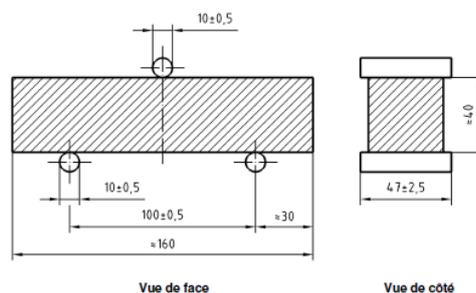


Figure II-10 : Principe du bâti de résistance en flexion (dimensions en millimètres) [NF EN 196-1, 2006]

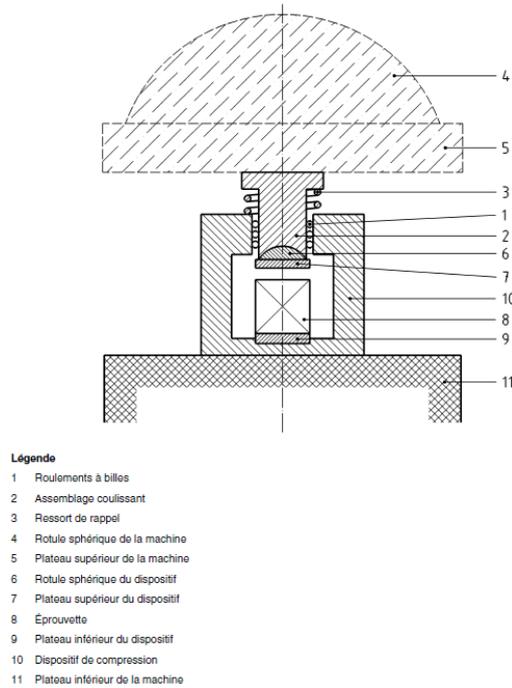


Figure II-11 : Principe du bâti de résistance à la compression [NF EN 196-1, 2006]

II.4.4.3. Examen au microscope électronique à balayage

Les suivis de la masse, de l'expansion et du module dynamique permettent de mettre en évidence une éventuelle dégradation de l'éprouvette. Cependant, les produits formés, bien que supposés être, soit de l'ettringite, soit de la thaumasite, et leur localisation dans le matériau restent à déterminer. La microscopie électronique à balayage a été utilisée dans cette optique.

La microscopie électronique à balayage (MEB) est une technique basée sur le principe des interactions électrons-matière, capable de produire des images en haute résolution de la surface d'un échantillon. Le principe de base consiste à utiliser les électrons émis à la surface d'un échantillon lorsqu'il est bombardé par un faisceau d'électrons transmis par un filament de tungstène. Un dispositif intermédiaire permet au faisceau de balayer la surface à examiner. Lorsque l'électron incident interagit avec l'échantillon, plusieurs émissions d'électrons sont émises. Les électrons utilisés lors de nos études au microscope électronique à balayage sont les électrons secondaires, les électrons rétrodiffusés et les photons X.

Les électrons secondaires résultent d'une interaction inélastique des électrons incidents avec le matériau analysé et sont émis dans les couches superficielles proches de la surface (inférieur à 10 nm). Provenant des couches superficielles de l'échantillon, les électrons secondaires sont très sensibles aux variations de la surface, car chaque variation va modifier la

quantité d'électrons collectés. Ces électrons nous donnent donc un renseignement topographique de l'échantillon analysé.

Les électrons rétrodiffusés sont des électrons résultant de l'interaction des électrons du faisceau primaire avec des noyaux d'atomes de l'échantillon, et qui ont réagi de façon quasi élastique avec les atomes de l'échantillon. Ces électrons fortement énergétiques peuvent pénétrer jusqu'à 450 nm et être réémis par la matière. Ils sont sensibles au numéro atomique des atomes constituant l'échantillon. Les atomes les plus lourds réémettront plus d'électrons que les atomes légers car ils ont une quantité plus importante de protons. Ainsi, les zones claires correspondront aux atomes lourds et les zones sombres aux atomes plus légers.

Les photons X résultent d'une interaction entre les électrons primaires à haute énergie et la couche externe de l'atome. L'analyse de ces rayons permet de connaître la nature chimique de l'atome. Ainsi, les photons X serviront à identifier la composition élémentaire des phases observées.

Le microscope électronique à balayage utilisé est un PHILIPS XL30 équipé d'une microsonde EDAX DX 4i pour l'analyse en sélection d'énergie du spectre X émis (photon X). La tension d'accélération appliquée au filament est de 20 KeV.

Les observations ont été réalisées sur des fractures fraîches et sur des surfaces polies :

- la fracture fraîche consiste à casser l'échantillon puis à le coller sur un plot après séchage. L'échantillon est ensuite métallisé au carbone avant d'être observé au MEB. Dans ce cas, les électrons utilisés sont les électrons secondaires.
- la surface polie consiste à polir jusqu'au micromètre un fragment d'échantillon sec placé dans de la résine. Dans ce cas, ce sont les électrons rétrodiffusés qui sont utilisés. La surface polie est également métallisée au carbone avant d'être observée au MEB.

Concernant les mortiers et MBE, un sciage de l'éprouvette a permis de récupérer 2 cm de matériau à 3 cm de l'extrémité. Sur ces 2 cm d'échantillon, prélevés à cœur, la fracture fraîche et la surface polie ont été réalisées (Figure II-12).

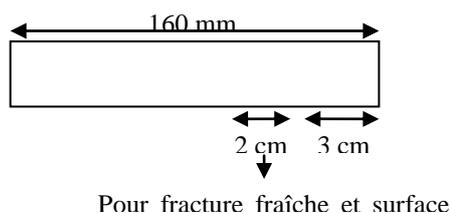


Figure II-12 : Schéma du sciage d'une éprouvette de mortier pour analyse au microscope électronique à balayage

Pour les granulats, seule l'observation sur surface polie a été réalisée.

II.4.5. Caractérisation chimique des matériaux

II.4.5.1. Préparation des échantillons

Les matériaux, granulats et éprouvettes de mortier ou de MBE, doivent subir une préparation avant d'être analysés par analyses thermiques, diffraction des rayons X et spectrométrie d'émission atomique. La préparation consiste à réduire l'échantillon à l'état de poudre et à stopper l'hydratation des mortiers.

La poudre est obtenue par concassage puis broyage jusqu'à une finesse inférieure à 80 μm du matériau préalablement séché. La température de séchage peut varier suivant le ou les éléments à déterminer et le matériau. Par exemple, le séchage est effectué à 105°C en général mais si l'on souhaite déterminer le pourcentage de gypse et d'anhydrite contenus dans les matériaux excavés, le séchage se fait à 35°C pour éviter une éventuelle transformation de l'anhydrite en gypse.

II.4.5.2. Analyses chimiques

Au cours de ce travail de recherche, différents éléments ont été dosés, que ce soit dans les ciments, les mortiers ou les granulats. La méthode de dosage est choisie en fonction de l'élément à doser et du matériau considéré. Le Tableau II-2 regroupe les méthodes utilisées et les éléments dosés.

Le dosage par gravimétrie s'obtient par formation d'un précipité par la quinoléine pour la silice [Mode opératoire M3] et par le chlorure de baryum pour l'anhydride sulfurique [Mode opératoire M5].

Le dosage par potentiométrie est réalisé pour les chlorures en titrant la solution par du nitrate d'argent dont l'équivalence est obtenue par brusque variation du potentiel [Mode opératoire M7]. Pour l'analyse du soufre des sulfures, le soufre est précipité sous forme de sulfure d'argent et l'excès de nitrate d'argent est titré par une solution d'acide chlorhydrique [Mode opératoire M8].

Le résidu insoluble est lui déterminé par pesée après calcination à 1000°C [Mode opératoire M1].

La teneur en chaux libre est quantifiée par un dosage acido-basique des ions hydroxydes (OH⁻) par l'acide chlorhydrique suite à la dissolution de la chaux dans de l'éthylène glycol [Mode opératoire M9].

La spectroscopie d'émission atomique à plasma, encore appelé ICP–AES (Inductively Coupled Plasma – Atomic Emission Spectroscopy), permet de doser entre autres la silice, l'aluminium, le fer, le magnésium, le manganèse, le titane, le calcium, le sodium et le potassium par comparaison avec des courbes d'étalonnage. Les résultats sont généralement exprimés sous formes d'oxydes.

La mise en solution des échantillons est réalisée par une attaque à l'acide nitrique dilué au 1/50^{ème} suivant le mode opératoire M1 du LCPC [Mode opératoire M1]. La procédure suivie pour analyser les éléments est celle décrite par le mode opératoire M10 du LCPC [Mode opératoire M10].

Tableau II-20 : Méthode à utiliser en fonction de l'élément à doser

<i>Elément</i>		<i>Méthode</i>
Silice soluble	SiO ₂	Gravimétrie / ICP-AES
Oxyde d'aluminium	Al ₂ O ₃	ICP-AES
Oxyde de titane	TiO ₂	ICP-AES
Oxyde de fer	Fe ₂ O ₃	ICP-AES
Oxyde de calcium	CaO	ICP-AES
Oxyde de magnésium	MgO	ICP-AES
Oxyde de sodium	Na ₂ O	ICP-AES
Oxyde de potassium	K ₂ O	ICP-AES
Anhydride sulfurique	SO ₃	Gravimétrie / ICP-AES
Chlorure	Cl	Potentiométrie
Soufre des sulfures	S	Potentiométrie
Résidu insoluble	RI	Voie chimique
Perte au feu à 1000°C	PAF	Analyse thermique
Oxyde de manganèse	MnO	ICP-AES
Oxyde de phosphore	P ₂ O ₅	ICP-AES
Chaux libre	Ca(OH) ₂	Acidimétrie

II.4.5.3. Appareils utilisés

II.4.5.3.1. Diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X consiste à bombarder l'échantillon avec des rayons X et à regarder l'intensité des rayons X qui est diffusée selon l'orientation de l'espace. Les rayons X provoquent un déplacement du nuage électronique par rapport au noyau dans les atomes. Ces oscillations induites entraînent une réémission d'ondes électromagnétiques de même

fréquence. La longueur d'onde des rayons X étant de l'ordre de grandeur des distances interatomiques, les interférences des rayons diffusés vont être alternativement constructives ou destructives. Selon la direction de l'espace, il y a un flux important de photons X ou au contraire très faible. Ces variations selon les directions forment le phénomène de diffraction des rayons X. Les directions dans lesquelles les interférences sont constructives, appelées « pics de diffraction », peuvent être déterminées par la loi de Bragg :

$$n \cdot \lambda = 2d_{hkl} \cdot \sin\theta$$

- n est le nombre entier de l'ordre de réflexion
- λ est la longueur d'onde des rayons X
- d_{hkl} est la distance interréticulaire (distance entre deux plans cristallographiques) désignée par les indices de Miller (h,k,l)
- θ est l'angle de diffraction

Cette méthode permet de détecter les phases cristallines présentes dans l'échantillon, comme par exemple le gypse ou le quartz. Chaque espèce cristallisée présente un diagramme de diffraction caractéristique.

Les analyses diffractométriques ont été effectuées sur un diffractomètre PHILIPS PW 380 (Figure II-13) avec un rayonnement K_{α} du cobalt (40 KV et 30 mA) et au moyen d'un compteur proportionnel. Le diagramme est enregistré entre 4 et 76° /2 θ avec un pas de 0,02° /2 θ et un temps de comptage de 2 secondes.



Figure II-13 : Vue d'ensemble des installations de diffraction de rayons X

II.4.5.3.2. Analyses thermiques

L'analyse thermique comprend à la fois l'analyse thermogravimétrique, appelé ATG, et l'analyse thermique différentielle, ATD.

L'ATG consiste à suivre la variation de masse d'un échantillon soumis à des conditions évolutives : température, atmosphère réactionnelle (milieu oxydant ou réducteur). Dans les analyses effectuées, seule la température évolue et l'atmosphère utilisée est l'air.

Chaque perte de masse est attribuée à une réaction chimique dans le système, comme une déshydratation ou une décomposition de la portlandite par exemple. L'interprétation des résultats est facilitée par une courbe dérivée de celle de l'ATG, notée DTG, permettant de distinguer les différentes étapes des pertes enregistrées par la courbe ATG.

L'ATD permet de suivre les variations de température entre l'échantillon et un matériau témoin inerte. L'ATD s'appuie sur la mesure de la chaleur libérée ou absorbée par la matière au cours des transformations physico-chimiques. La courbe se caractérise par la suite de pics exothermique ou endothermique.

Les analyses thermogravimétriques et les analyses thermiques différentielles ont été effectuées avec un analyseur thermique simultané NETZSCH STA 409E (Figure II-14), avec les conditions suivantes :

- chauffage de 25°C à 1150°C à une vitesse de 10°C/min sous balayage d'air (80 mL/min)
- prise d'essai de l'ordre de 170 mg placée dans un creuset en platine

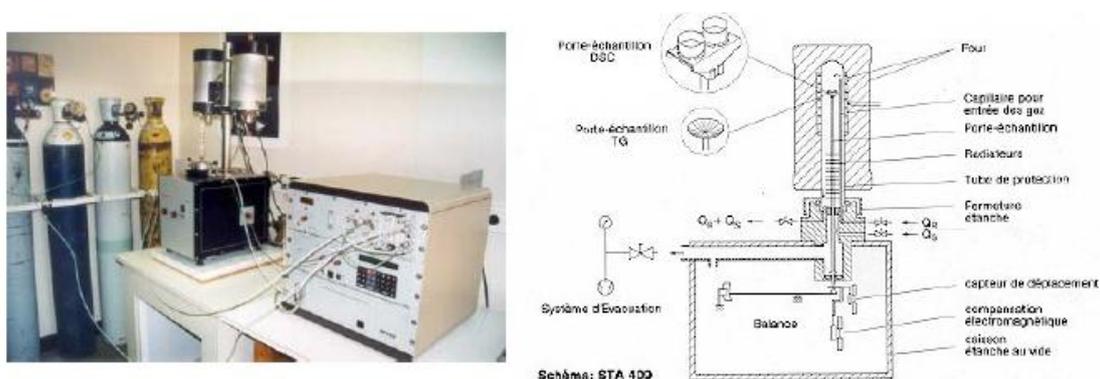


Figure II-14 : Vue d'ensemble et schéma de principe du NETZSCH STA 409E

II.4.5.3.3. Spectrométrie d'émission atomique à source plasma

La spectrométrie d'émission atomique est basée sur l'excitation d'un plasma par haute fréquence. Un atome possède un grand nombre de niveaux d'énergie possibles. Une raie spectrale résulte de la transition électronique entre certains de ces niveaux. De ce fait, lorsqu'un atome est excité, il quitte l'état fondamental pour passer à un niveau électronique supérieur. Cette forme étant instable, l'atome revient à son niveau fondamental en réémettant un rayonnement à des longueurs d'ondes caractéristiques de l'élément. Etant donné que chaque atome émet un ensemble de raies spectrales à des longueurs d'ondes caractéristiques, parfaitement connues et répertoriées, et que l'intensité des rayonnements est proportionnelle à la quantité d'éléments à doser, une comparaison des rayonnements émis, analysés par un

dispositif optique et traités par informatique, avec ceux obtenus lors de l'étalonnage de l'appareil permet de caractériser chaque élément qualitativement et quantitativement. Le plasma est un gaz partiellement ionisé et électriquement neutre. A l'intérieur de celui-ci, les températures atteintes, de l'ordre de 5000 à 6000°C, permettent d'analyser une grande partie des éléments du tableau périodique.

Le spectromètre d'émission atomique utilisé est un ULTIMA 2000 de Jobin-Yvon (Figure II-15). L'échantillon sous forme de solution aqueuse est introduit par un gaz d'argon dans le plasma sous forme d'aérosol. Il subit alors successivement une désolvation, une atomisation, une ionisation et une excitation.



Figure II-15 : Appareil ICP – AES ULTIMA 2000

L'ensemble des résultats obtenus par les différents essais détaillés dans cette partie font l'objet des chapitres suivants.

Chapitre III

Lixiviation des sulfates

Chapitre III

Lixiviation des sulfates

<i>Introduction</i>	119
III.1. Mise au point d'un essai de lixiviation	120
III.1.1. Choix des fractions granulaires	120
III.1.2. Choix de la vitesse d'agitation	120
III.1.3. Choix des solutions aqueuses	122
III.1.4. Choix des températures	124
III.1.5. Choix de la prise d'essai.....	125
III.1.6. Choix de la durée de l'essai.....	126
III.2. Lixiviation des sulfates de calcium	126
III.2.1. Conformité des prises d'essai	126
III.2.2. Influence de la solution aqueuse.....	128
III.2.2.1. Résultats expérimentaux	128
III.2.2.2. Discussion sur l'influence de la solution aqueuse.....	132
III.2.3. Influence de la température	133
III.2.3.1. Résultats expérimentaux	133
III.2.3.2. Discussion sur l'influence de la température	136
III.3. Examen au microscope électronique à balayage	137
III.4. Modélisation de la dissolution des sulfates	144
<i>Conclusion</i>	151

Introduction

Dans un béton, l'attaque sulfatique interne se développe lorsque des sulfates réagissent avec les composants du ciment. Pour éviter toute altération du matériau provoquée par cette réaction et la formation de produits sulfatés (ettringite et/ou thaumasite) qui en résulte, les teneurs en sulfates des composants du béton sont limitées par des normes et les granulats ne font pas exception. Les sulfates présents dans les matériaux excavés du futur tunnel de base entre Lyon et Turin sont donc susceptibles d'être relargués dans le béton et de provoquer des dégradations. Bien que l'étude bibliographique ait permis de mettre en évidence la faible solubilité dans l'eau des sulfates de calcium, le pH d'un béton est très alcalin (12,5-13,5) et en milieu basique cette solubilité augmente mais reste modérée. Par ailleurs, l'environnement de la pâte de ciment peut limiter le relargage des sulfates. Néanmoins, si ces ions sulfate sont consommés par la formation de composés stables, comme l'ettringite ou la thaumasite, les quantités dissoutes peuvent être importantes.

De manière générale, le moment de la libération des sulfates et leur concentration dans le béton conditionnent l'agressivité de l'attaque sulfatique. Les sulfates lixiviés des granulats dans la pâte de ciment fluide favorisent la formation d'ettringite non expansive. A l'inverse, si les ions sulfate sont libérés dans le matériau durci, l'ettringite est alors susceptible de créer des pressions de cristallisation et donc d'avoir un effet délétère pour la structure.

L'étude sur la lixiviation des sulfates des matériaux excavés du futur tunnel de base à été réalisée dans l'optique de mieux appréhender les cinétiques de dissolution des sulfates dans différentes conditions expérimentales et fait l'objet de ce chapitre III.

La première partie de ce chapitre est consacrée au développement d'un essai de lixiviation où sont justifiés les paramètres utilisés. L'essai a ensuite été appliqué aux matériaux d'excavation et les résultats sont présentés et interprétés dans la deuxième partie. La troisième partie traite des observations au microscope électronique à balayage effectuées sur les matériaux excavés afin de localiser les sulfates de calcium. Une modélisation du passage en solution des sulfates des matériaux excavés a été réalisée et fait l'objet de la dernière partie de ce chapitre.

III.1. Mise au point d'un essai de lixiviation

L'essai de lixiviation vise à déterminer la cinétique de lixiviation des sulfates de calcium, gypse et anhydrite, contenus dans les matériaux excavés. Pour cela, différents paramètres du protocole expérimental ont été fixés et d'autres ont fait l'objet d'études complémentaires. Le choix de ces différents paramètres est explicité dans cette partie.

III.1.1. Choix des fractions granulaires

Dans le cadre du programme de recherche sur l'utilisation dans le béton des matériaux excavés du futur tunnel de base, nous avons réceptionné trois fractions granulaires, du sable de fraction 0/4 mm et des gravillons de fractions 4/8 et 8/16 mm. Comme nous l'avons expliqué dans le chapitre II, le sable a été tamisé pour obtenir trois fractions, 0/0,315, 0,315/1 et 1/4 mm. Nous avons alors fait le choix d'étudier le comportement à la lixiviation de ces cinq fractions.

III.1.2. Choix de la vitesse d'agitation

Lors de la fabrication d'un béton, ciment, eau de gâchage, sable et granulats sont malaxés ce qui peut favoriser la libération des sulfates. L'étude bibliographique a permis de mettre en évidence que la solubilité des sulfates de calcium dépendait de la solution environnante, dans notre cas l'eau de gâchage et la pâte de ciment. Sans agitation, le phénomène de lixiviation des sulfates issus des matériaux excavés peut être freiné par une possible sursaturation locale du milieu. L'objectif de cette étude, pour la mise en place d'un essai de lixiviation, est de déterminer la vitesse d'agitation nécessaire pour permettre d'étudier correctement et de manière répétable le comportement des sulfates issus des matériaux excavés. Deux agitateurs ont été utilisés, le premier possède deux vitesses réglables à 38 et 100 tours/minute et le second une vitesse fixe à 4 tours/minute. Le premier agitateur peut contenir des flacons de 1 L alors qu'avec le second, leur contenance peut aller jusqu'à 2 L. L'essai s'est déroulé à plusieurs vitesses d'agitation, 0, 4, 38 et 100 tours/minute sur une prise d'échantillon de $27 \pm 1,5$ g de la fraction 0/4 mm et en utilisant des flacons en PEHD de 1 L. Le Tableau III-1 détaille les essais réalisés et la Figure III-1 donne les résultats obtenus.

Tableau III-1 : Essais réalisés pour déterminer le choix de la vitesse d'agitation

Fraction (mm)	Prise d'essai (g)	Vitesse agitation (tours/min)	Solution aqueuse	Volume (L)	Température (°C)
0/4	28,15	100	Eau	1	20
0/4	25,53	100	Eau	1	20
0/4	26,85	38	Eau	1	20
0/4	27,96	38	Eau	1	20
0/4	27,57	4	Eau	1	20
0/4	26,71	4	Eau	1	20
0/4	26,65	0	Eau	1	20
0/4	25,90	0	Eau	1	20

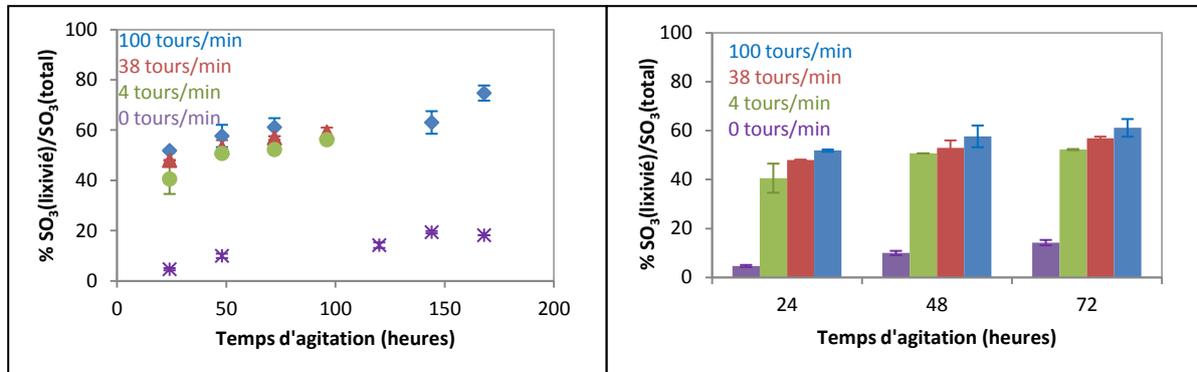


Figure III-1 : Lixiviation des sulfates du sable excavé (fraction 0/4 mm) dans l'eau à 20°C en fonction de la vitesse d'agitation

Après 24 heures d'essai, la teneur en sulfates lixiviés passe de 4,6% lorsque qu'il n'y a pas d'agitation à 40,6% pour le mélange agité à 4 tours/minute. Une agitation est donc nécessaire pour favoriser la lixiviation des sulfates du sable excavé. Il est également intéressant de noter que les sulfates passent d'autant plus rapidement en solution que la vitesse d'agitation est élevée. A 72 heures, 52,3, 56,9 et 61,2% des sulfates du sable excavé passent en solution respectivement à des vitesses d'agitation de 4, 38 et 100 tours/minute. Par ailleurs, les sulfates semblent être accessibles très rapidement. Pour l'essai réalisé à 100 tours/min, 52,9 et 74,8% des sulfates sont lixiviés respectivement à 24 et 168 heures d'agitation dans l'eau.

La différence de comportement observée en fonction de la vitesse d'agitation, bien qu'elle soit relativement faible, peut provenir d'une attrition du sable excavé à forte agitation. L'attrition du sable serait ainsi susceptible de rendre accessibles les sulfates de calcium, préalablement piégés en inclusion dans les matériaux de la fraction 0/4 mm, et donc, de favoriser leur passage en solution. Cependant, la Figure III-2, qui présente la granulométrie du

sable avant et après l'essai de lixiviation, indique que l'agitation ne modifie pas le squelette granulaire de l'échantillon. La différence de cinétique de lixiviation des sulfates sous agitation est alors probablement due à l'organisation des granulats dans le flacon. En effet, même en prenant soin de répartir le sable excavé dans le flacon, une partie des granulats se retrouve entourée d'autres granulats et est donc moins au contact avec la solution de lixiviation. L'agitation de 4 tours/minute n'est alors pas suffisante pour désorganiser complètement cet arrangement, ce qui n'est pas le cas avec une vitesse d'agitation beaucoup plus élevée. C'est d'ailleurs la raison pour laquelle lorsqu'il n'y a pas d'agitation, la quantité de sulfates lixiviés est faible.

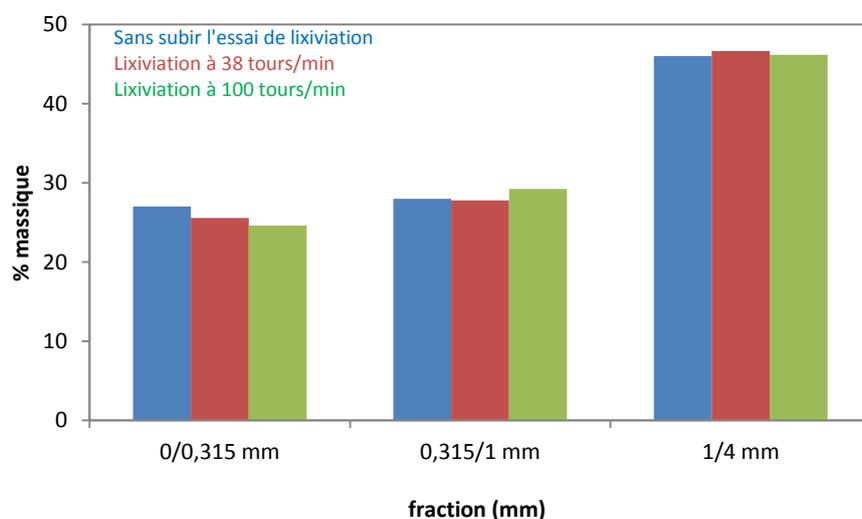


Figure III-2 : Granulométrie du sable avant et après avoir subi l'essai de lixiviation pendant 9 jours

Même si une agitation élevée favorise la lixiviation des sulfates, il nous a semblé plus judicieux d'utiliser la vitesse de 4 tours/minute pour l'essai car, d'une part, la différence des cinétiques de lixiviation est relativement faible et, d'autre part, l'appareillage pour cette vitesse d'agitation permet de travailler avec des flacons de 2 L et dans ces conditions, les prises d'échantillons plus grandes permettent une meilleure représentativité du lot de départ.

III.1.3. Choix des solutions aqueuses

Lors de la fabrication d'un béton, les granulats sont tout d'abord au contact avec l'eau de gâchage possédant un pH neutre. Mais très vite, ils se retrouvent dans un environnement très alcalin défini par l'hydroxyde de calcium et les hydroxydes de potassium et de sodium du ciment qui passent en solution (pH d'environ 12,5-13,5).

Compte tenu que la nature de la solution environnante peut influencer la solubilité des sulfates de calcium, des essais préliminaires ont été réalisés pour définir la composition des solutions qui seront utilisées lors des essais de lixiviation. Ces essais ont été menés sur la fraction granulaire 0/0,315 mm des matériaux excavés dans quatre milieux différents :

- eau distillée ;
- solution de chaux saturée ayant un pH de 12,6 ;
- solution d'hydroxyde de sodium à pH 13,5 ;
- solution d'hydroxyde de potassium à pH 13,5.

Le Tableau III-2 rassemble les conditions expérimentales des essais réalisés et la Figure III-3 présente les résultats obtenus pour ces essais.

Tableau III-2 : Essais réalisés pour déterminer le choix de la nature des solutions aqueuses à utiliser pour l'essai de lixiviation

Fraction (mm)	Prise d'essai (g)	Vitesse agitation (tours/min)	Solution aqueuse	Volume (L)	Température (°C)
0/0,315	22,30	4	Eau (pH=5)	2	20
0/0,315	21,87	4	Eau (pH=5)	2	20
0/0,315	21,55	4	KOH (pH=13,5)	2	20
0/0,315	21,16	4	KOH (pH=13,5)	2	20
0/0,315	20,65	4	NaOH (pH=13,5)	2	20
0/0,315	20,45	4	NaOH (pH=13,5)	2	20
0/0,315	19,99	4	Ca(OH) ₂ (pH=12,6)	2	20
0/0,315	19,89	4	Ca(OH) ₂ (pH=12,6)	2	20

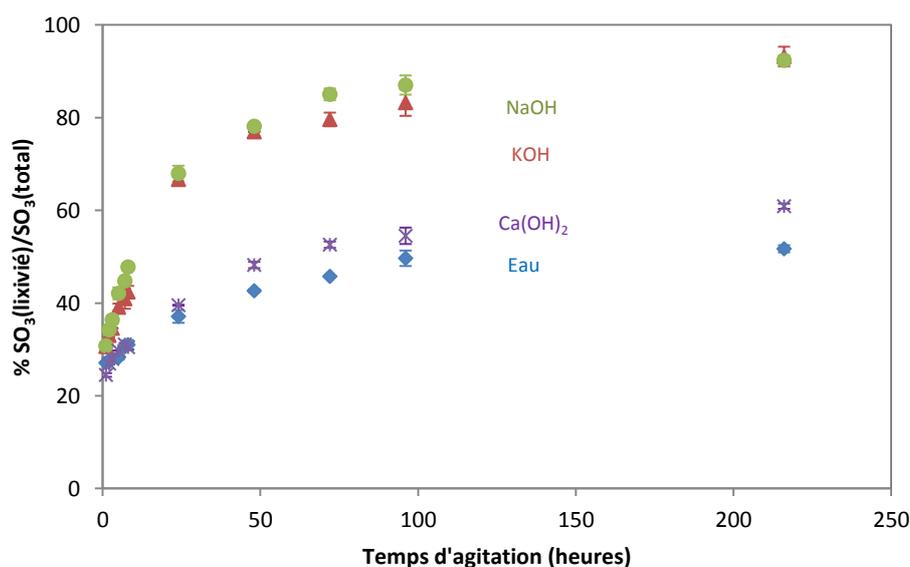


Figure III-3 : Lixiviation des sulfates de la fraction 0/0,315 mm des matériaux excavés en fonction de la nature de la solution aqueuse

En accord avec les résultats d'Amathieu [Amathieu, 1989], la lixiviation des sulfates dépend du pH de la solution aqueuse. Ainsi, dans l'eau, possédant un pH de 5, et à 96 heures d'essai, 55% des sulfates des granulats sont lixiviés contre 92% dans une solution d'hydroxyde de potassium à pH 13,5. Pour un pH identique, les solutions d'hydroxydes de potassium et de sodium donnent des cinétiques de lixiviation des sulfates très proches. Dans le cas de la solution d'hydroxyde de calcium (pH 12,6), il est vraisemblable que la limitation de la teneur en sulfates lixiviés, comparable à celle dans l'eau, résulte d'un effet d'ions communs, dans ce cas le calcium.

Compte tenu des résultats de ces essais préliminaires, nous avons choisi d'effectuer l'essai de lixiviation en utilisant trois solutions aqueuses :

- l'eau (représentative de l'eau initiale de gâchage) ;
- une solution d'hydroxyde de potassium à un pH de 12,5 ;
- une solution d'hydroxyde de potassium à un pH de 13,5.

Les deux solutions d'hydroxyde de potassium sont représentatives du milieu alcalin du béton, contrôlé par la présence respectivement d'hydroxyde de calcium et d'hydroxydes de sodium et de potassium. Compte tenu de l'effet d'ions communs généré par la présence du calcium, il nous a semblé plus intéressant pour étudier l'influence du pH d'utiliser l'hydroxyde de potassium à pH 12,5.

III.1.4. Choix des températures

L'étude bibliographique a révélé que la température influence la solubilité de l'anhydrite et du gypse. Ainsi, les températures au moment de la fabrication du béton et en service à l'intérieur du tunnel auront une influence sur la teneur en sulfates lixiviés des matériaux excavés et donc sur l'agressivité de l'attaque sulfatique. De plus, au-dessus d'une température d'environ 40°C, la stabilité des différents sulfates de calcium est modifiée et peut également entraîner une modification de la cinétique de relargage des sulfates. Compte tenu que cette température de 40°C peut être dépassée lors de l'hydratation du béton et/ou lors de la cure, pour chaque fraction des matériaux excavés et pour chaque solution aqueuse étudiée, la libération des sulfates a été évaluée pour trois températures, 20, 35 et 50°C. Ces températures pourront également être rencontrées dans les conditions d'exploitation du tunnel Lyon-Turin.

III.1.5. Choix de la prise d'essai

Afin de permettre la dissolution totale des sulfates de calcium présents dans les matériaux excavés, nous avons choisi de réaliser l'essai de lixiviation des sulfates dans des solutions toujours sous-saturées en sulfates. La teneur totale en sulfates dans les différentes fractions granulaires étudiées est gardée constante à $1,35 \pm 0,15$ g de SO_3 . La teneur en sulfates étant différente d'une fraction granulaire à l'autre, la masse d'échantillon est elle aussi différente.

Compte tenu des prises différentes suivant les fractions granulométriques, nous nous sommes interrogés sur l'influence de la masse de l'échantillon sur la cinétique de lixiviation des sulfates, afin de savoir s'il serait possible de comparer les résultats obtenus pour les différentes fractions granulaires. Pour cela, des essais ont été réalisés sur le sable excavé (0/4 mm) en faisant varier la prise d'échantillon et le volume de la solution. Le Tableau III-3 regroupe les essais effectués et la Figure III-4 présente les résultats obtenus.

Tableau III-3 : Etude de l'influence de la prise de masse sur la cinétique de lixiviation des sulfates

Fraction (mm)	Prise d'essai (g)	Vitesse agitation (tours/min)	Solution aqueuse	Volume (L)	Température (°C)
0/4	27,57	4	Eau	1	20
0/4	26,71	4	Eau	1	20
0/4	53,67	4	Eau	2	20
0/4	53,99	4	Eau	2	20

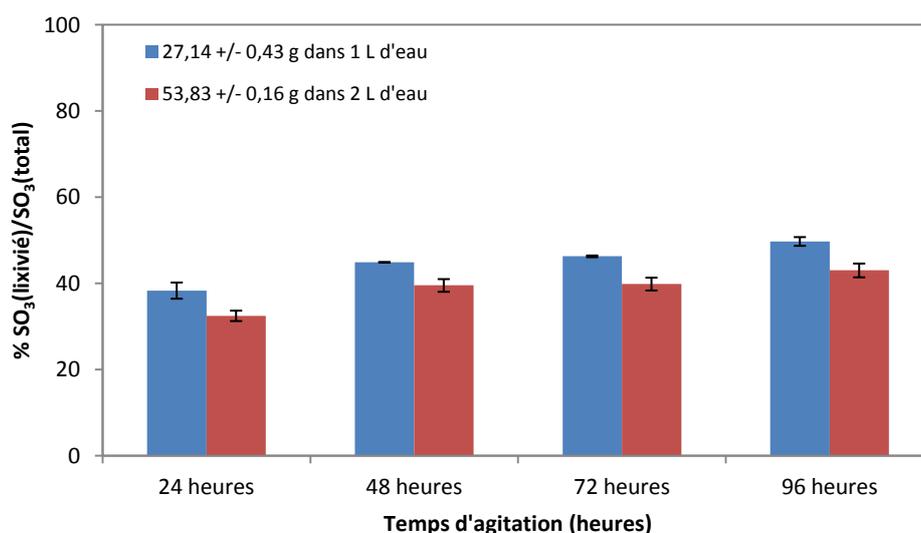


Figure III-4 : Lixiviation des sulfates du sable excavé (fraction 0/4 mm) en fonction de la prise d'essai et du volume de la solution de lixiviation

L'augmentation de la prise d'échantillon ne modifie pas de manière significativement la cinétique de lixiviation des sulfates lorsque le rapport entre la quantité de sulfates et le volume de la solution de lixiviation est constant. Quel que soit le temps d'agitation, le pourcentage de sulfates lixiviés diminue entre 5 et 6% lorsque la masse de l'échantillon et le volume de la solution aqueuse sont multipliés par deux. Cette différence peut provenir de la teneur totale initiale en sulfates des échantillons ayant subis l'essai. Cette teneur n'a pas été analysée et les calculs du rapport $\frac{SO_3(\text{lixivié})}{SO_3(\text{total})}$ (en pourcentage) se sont basés sur une teneur initiale en sulfates dans le sable excavé de 3,48%.

La masse de la prise d'essai influençant que légèrement la cinétique de lixiviation, les résultats de l'essai de lixiviation obtenus pour les différentes fractions granulaires des matériaux d'excavation pourront être comparés entre eux.

III.1.6. Choix de la durée de l'essai

L'essai accéléré doit permettre de connaître le comportement des sulfates issus des matériaux excavés dans différentes solutions aqueuses simulant l'environnement du béton. En reprenant les résultats des essais réalisés pour définir la nature des solutions aqueuses étudiées (Figure III-3), on constate qu'au bout de 9 jours d'essai, tous les sulfates contenus dans la fraction granulaire 0/0,315 mm sont lixiviés dans une solution d'hydroxyde de potassium et de sodium contre 52% dans l'eau. Le pH du béton étant alcalin, il nous alors semblé judicieux de fixer la durée de l'essai de lixiviation à 9 jours.

III.2. Lixiviation des sulfates de calcium

L'essai de lixiviation a pour objectif de donner des informations sur le comportement des sulfates de calcium présents dans les matériaux excavés afin de déterminer l'agressivité de l'attaque sulfatique interne et la possibilité d'un traitement des matériaux avant leur utilisation en granulats à béton. La totalité des résultats obtenus est rassemblée en Annexe I.

III.2.1. Conformité des prises d'essai

Comme nous l'avons expliqué, les essais de lixiviation des sulfates des matériaux d'excavation s'effectuent en sous-saturation par rapport aux sulfates. Dans ces conditions, la qualité de ces essais repose sur la teneur réelle en sulfates des prises d'échantillon. Il est alors important de vérifier la conformité des différents échantillonnages réalisés afin de mieux interpréter les résultats obtenus. Le Tableau III-4 représente les masses de SO_3 totales dans les

différentes prises d'échantillon et la Figure III-5 donne les moyennes des teneurs totales en sulfates mesurées des échantillonnages en fonction de la fraction granulaire.

Tableau III-4 : Masses de SO_3 totales dans les prises d'échantillon (g)

	0/0,315 mm	0,315/1 mm	1/4 mm	4/8 mm	8/16 mm
Eau-20°C	1,48	1,32	1,18	1,36	3,06
Eau-35°C	1,44	1,29	1,34	1,31	1,39
Eau-50°C	1,44	1,29	1,34	1,31	1,39
KOH (pH=12,5)-20°C	1,41	1,33	1,16	1,57	2,59
KOH (pH=12,5)-35°C	1,35	1,25	1,14	0,86	1,96
KOH (pH=12,5)-50°C	1,30	1,32	1,31	1,64	1,37
KOH (pH=13,5)-20°C	1,37	1,33	1,09	1,89	3,55
KOH (pH=13,5)-35°C	1,38	1,24	1,38	1,95	0,25
KOH (pH=13,5)-50°C	1,31	1,25	1,49	1,33	2,16

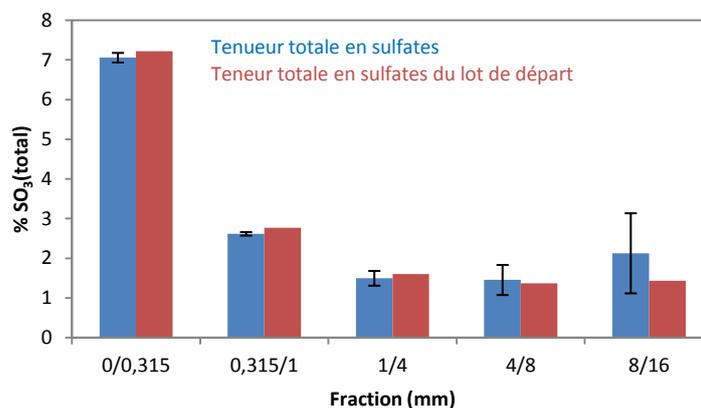


Figure III-5 : Moyenne de la teneur en sulfates des prises d'essai exprimée en pourcentage pondéral de SO_3

Comme attendu, la méthode de prélèvement avec un répartiteur a permis d'obtenir des masses de SO_3 dans les prises d'essai comprises dans l'intervalle fixé (Tableau III-4). Seuls certains prélèvements présentent des masses de SO_3 légèrement différentes. Pour la fraction 8/16 mm, en raison des caractéristiques du répartiteur, le prélèvement a été réalisé aléatoirement, donnant des prises d'essai non représentatives par rapport à celle du lot de départ et non répétables entre elles en termes de teneur en sulfates. Par conséquent, les interprétations des résultats de l'essai de lixiviation devront prendre en compte ces variations de teneurs en sulfates.

En ce qui concerne les teneurs totales moyennes en sulfates (Figure III-5), elles sont également répétables et proches de celles des lots initiaux.

III.2.2. Influence de la solution aqueuse

III.2.2.1. Résultats expérimentaux

La Figure III-6 à la Figure III-10 présentent les résultats des essais réalisés à 20°C pour chaque fraction granulaire.

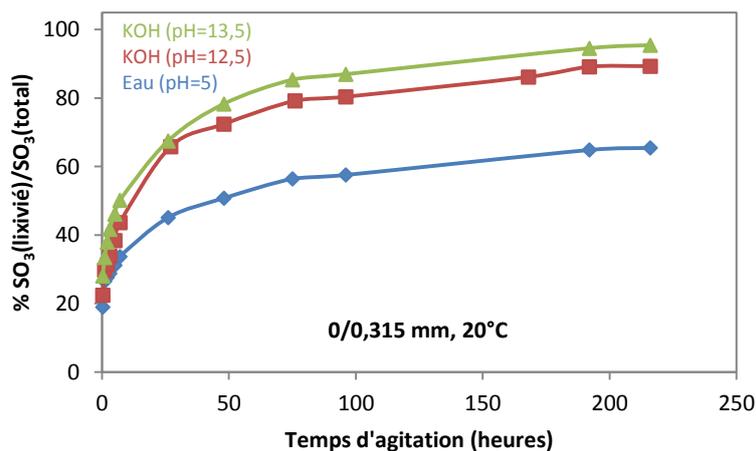


Figure III-6 : Lixiviation des sulfates de la fraction granulaire 0/0,315 mm à 20°C en fonction de la nature de la solution aqueuse

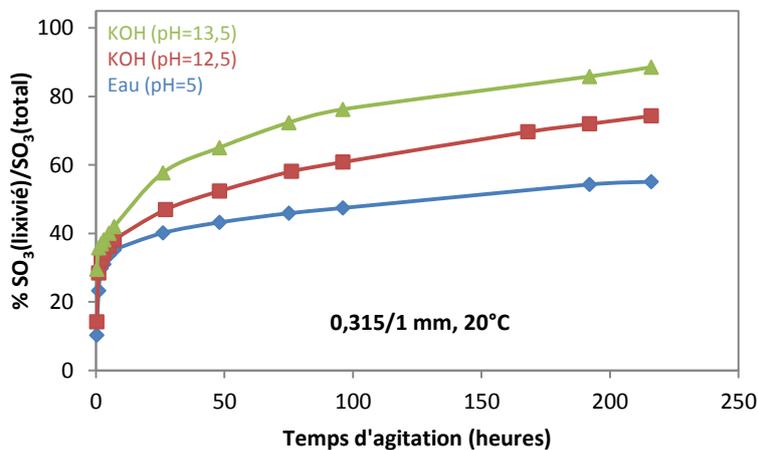


Figure III-7 : Lixiviation des sulfates de la fraction granulaire 0,315/1 mm à 20°C en fonction de la nature de la solution aqueuse

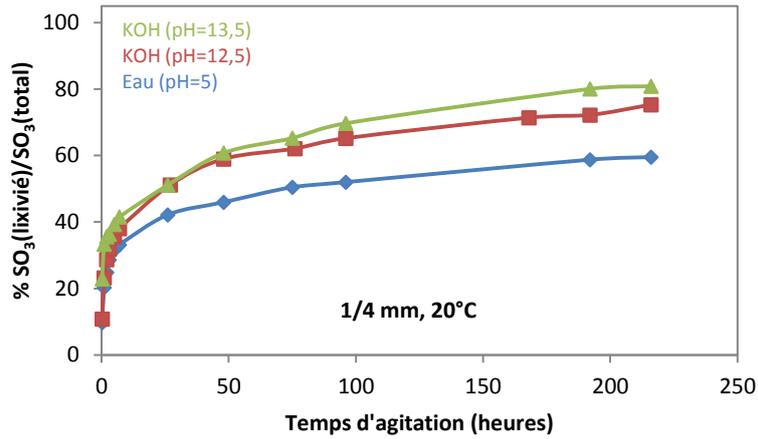


Figure III-8 : Lixiviation des sulfates de la fraction granulaire 1/4 mm à 20°C en fonction de la nature de la solution aqueuse

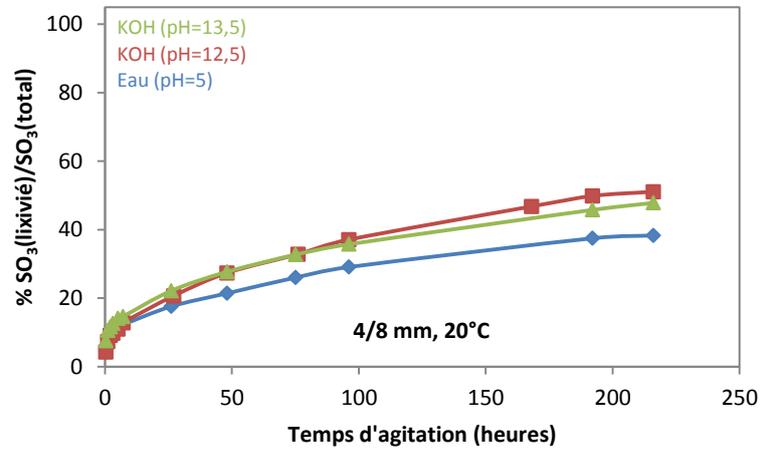


Figure III-9 : Lixiviation des sulfates de la fraction granulaire 4/8 mm à 20°C en fonction de la nature de la solution aqueuse

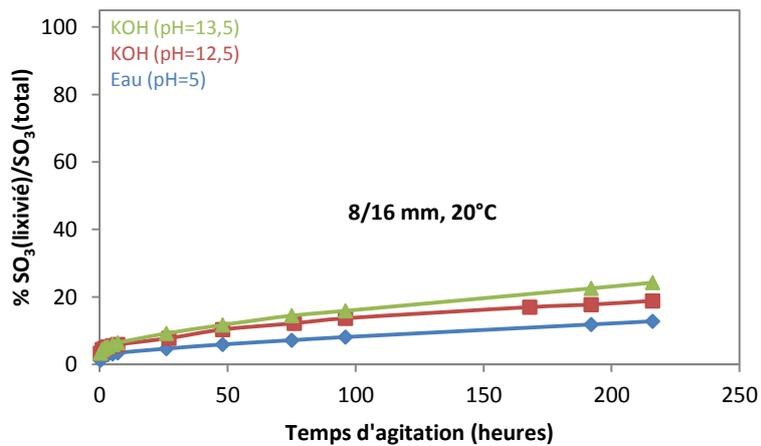


Figure III-10 : Lixiviation des sulfates de la fraction granulaire 8/16 mm à 20°C en fonction de la nature de la solution aqueuse

De manière générale, lorsque le pH de la solution aqueuse augmente, la cinétique de lixiviation des sulfates contenus dans les matériaux excavés augmente. Par exemple, pour la fraction granulaire 0/0,315 mm des matériaux d'excavation (Figure III-6) et à 9 jours, 95% des sulfates sont lixiviés dans une solution d'hydroxyde de potassium à pH 13,5 contre 89 et 65% respectivement à pH 12,5 et dans l'eau.

Il est important de remarquer que trois comportements de lixiviation des sulfates existent quelle que soit la solution aqueuse utilisée, illustré par exemple par la Figure III-11 :

- une lixiviation des sulfates élevée, correspondant aux trois fractions granulaires du sable excavé (0/0,315, 0,315/1 et 1/4 mm). Durant les premières heures de l'essai, la cinétique de lixiviation est rapide puis diminue lentement. Par exemple, pour la fraction 0/0,315 mm ayant subi l'essai dans l'eau à 20°C, 34% des sulfates sont lixiviés des granulats lors des 7 premières heures contre 11% entre 7 heures et 24 heures et 20% de 24 heures à 216 heures. A 216 heures d'essai, la teneur en sulfates de ces fractions granulaires qui est passée en solution est supérieure à 60% ;
- une lixiviation des sulfates modérée, pour la fraction 4/8 mm, où la cinétique de lixiviation est plus lente et le pourcentage de sulfates relargués n'excède pas 51% à 216 heures ;
- une lixiviation des sulfates faible, correspondant à la fraction la plus grossière des matériaux d'excavation (8/16 mm). La teneur en sulfates lixiviés est inférieure à 25% avec une cinétique de passage en solution très faible.

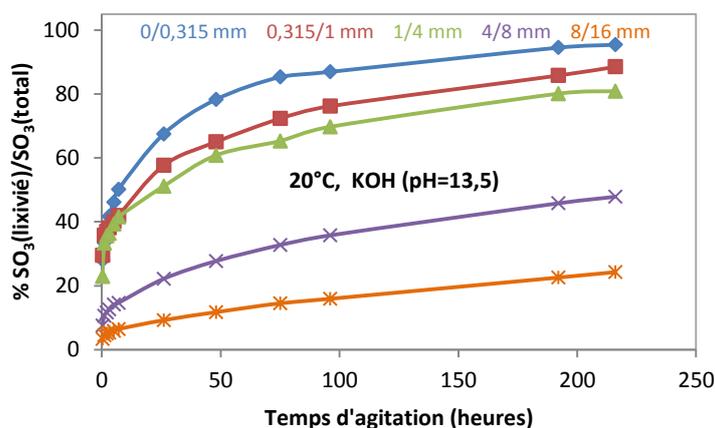


Figure III-11 : Lixiviation des sulfates des différentes fractions granulaires dans une solution d'hydroxyde de potassium à pH=13,5 et à 20°C

Les résultats à 9 jours d'essai, présentés dans la Figure III-12, et notamment ceux obtenus avec une solution d'hydroxyde de potassium à pH 13,5, donnent des informations importantes sur l'accessibilité des sulfates. Les sulfates de calcium contenus dans les trois fractions les plus fines, 0/0,315, 0,315/1 et 1/4 mm, sont entièrement accessibles et donc mobilisables alors qu'ils le sont plus difficilement pour les fractions granulaires 4/8 et 8/16 mm des matériaux d'excavation.

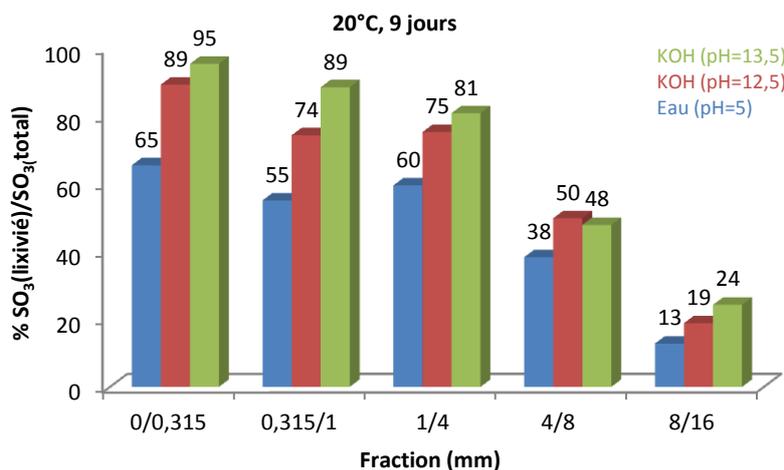


Figure III-12 : Teneurs en sulfates lixiviés des différentes fractions granulaires à 9 jours et à 20°C en fonction de la nature de la solution aqueuse

A très court terme, une part importante des sulfates est lixiviée des fractions granulaires 0/0,315, 0,315/1 et 1/4 mm. Elle représente environ 26% des sulfates en seulement 15 minutes d'agitation dans une solution d'hydroxyde de potassium à pH 13,5 alors qu'elle est de seulement 13% dans l'eau (Tableau III-5).

Tableau III-5 : Teneurs en sulfates lixiviés des matériaux excavés à 0,25, 1 et 2 heures d'essai de lixiviation à 20°C en fonction de la nature de la solution aqueuse (%)

20°C	0/0,315 mm		0,315/1 mm		1/4 mm		4/8 mm		8/16 mm	
	Eau	KOH (pH=13,5)	Eau	KOH (pH=13,5)	Eau	KOH (pH=13,5)	Eau	KOH (pH=13,5)	Eau	KOH (pH=13,5)
0,25 h	19	28	10	29	10	23	5	7	1	3
1 h	26	33	23	36	20	33	8	11	2	4
2 h	28	39	30	37	25	36	10	12	3	5

Compte-tenu des résultats obtenus sur la lixiviation de sulfates en fonction de la nature de la solution aqueuse, nous pouvons supposer que les sulfates de calcium ne sont pas localisés de la même façon dans les différentes fractions granulaires des matériaux excavés. Cela induit des cinétiques de lixiviation des sulfates différentes. Le gypse et l'anhydrite

peuvent se retrouver en périphérie des matériaux ou bien, tout simplement en tant que grains de sulfates de calcium indépendants des granulats des matériaux excavés, et sont donc accessibles facilement. Cela peut être le cas pour les fractions du sable (0/0,315, 0,315/1 et 1/4 mm). A l'inverse, les sulfates de calcium peuvent être localisés en inclusion dans les granulats des matériaux excavés et sont donc plus difficiles à atteindre, comme cela peut être le cas pour les fractions granulaires 4/8 et 8/16 mm.

Des analyses au microscope électronique à balayage ont été effectuées afin de localiser les sulfates de calcium dans les différentes fractions granulaires des matériaux d'excavation. Elles sont présentées dans la partie III.3.

III.2.2.2. Discussion sur l'influence de la solution aqueuse

Les sulfates de calcium contenus dans les matériaux excavés sont tous rapidement accessibles en milieu basique pour les fractions les plus fines (0/0,315, 0,315/1 et 1/4 mm) et plus difficilement pour les fractions plus grossières (4/8 et 8/16 mm).

Le milieu béton est basique ce qui devrait donc favoriser la lixiviation des sulfates des granulats. Ainsi, l'utilisation de ces matériaux excavés dans le béton est susceptible de conduire à une attaque sulfatique interne au sein du matériau cimentaire par réaction entre les sulfates lixiviés des granulats avec les composants du béton. L'agressivité de l'attaque sulfatique dépendra de la courbe granulométrique des matériaux utilisés pour la fabrication du béton. Néanmoins, la cinétique de lixiviation rapide des sulfates permet à une partie non négligeable d'entre eux d'être relarguée lors des étapes de gâchage et de malaxage du béton. Ces ions sulfate pourront alors réagir avec les composants du ciment pour former de l'ettringite dans le matériau fluide sans créer de dommage immédiat dans le matériau mais des re-dissolutions et re-précipitations peuvent également avoir lieu une fois le matériau durci avec cette fois des dégradations importantes.

Pour limiter le développement de la réaction sulfatique interne résultant de l'emploi des matériaux excavés des chantiers du futur tunnel de base, un traitement des matériaux par lavage en milieu aqueux peut être envisagé. Ce traitement ne permettra pas d'annuler le risque de développement d'une réaction sulfatique interne dans le béton mais de le diminuer fortement. Un lavage dans une solution d'hydroxyde de potassium à pH 13,5 serait plus le plus efficace mais ce type de traitement peut être difficile à mettre en œuvre et poser des problèmes de gestion des déchets d'un point de vue environnemental.

III.2.3. Influence de la température

III.2.3.1. Résultats expérimentaux

Pour évaluer l'effet de la température sur la lixiviation des sulfates, nous avons choisi de présenter les résultats des essais uniquement en solution d'hydroxyde de potassium à pH 13,5. Cette solution aqueuse donne les cinétiques de lixiviation les plus élevées et par conséquent l'impact de la température sur la lixiviation est plus évidente. Les résultats des essais sont donnés de la Figure III-13 à la Figure III-17.

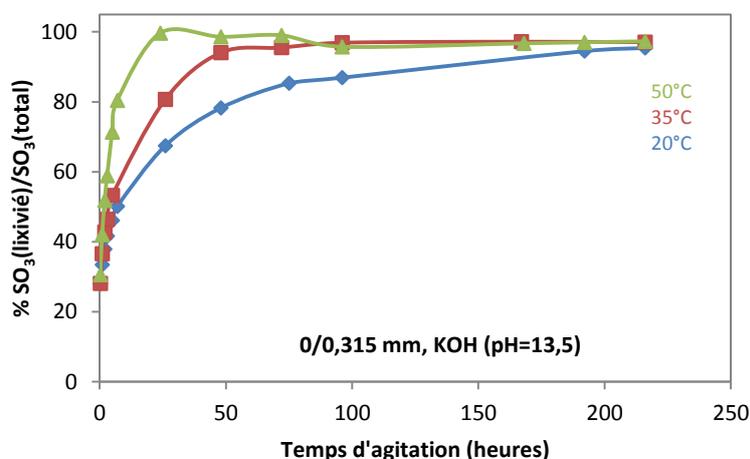


Figure III-13 : Lixiviation des sulfates de la fraction granulaire 0/0,315 mm dans une solution d'hydroxyde de potassium à pH 13,5 en fonction de la température

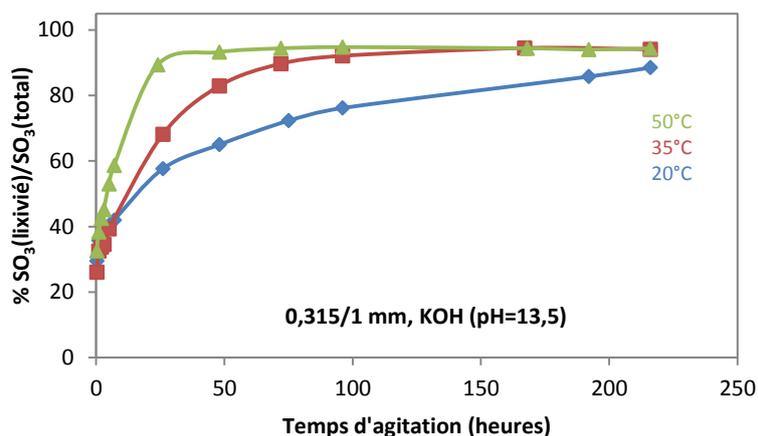


Figure III-14 : Lixiviation des sulfates de la fraction granulaire 0,315/1 mm dans une solution d'hydroxyde de potassium à pH 13,5 en fonction de la température

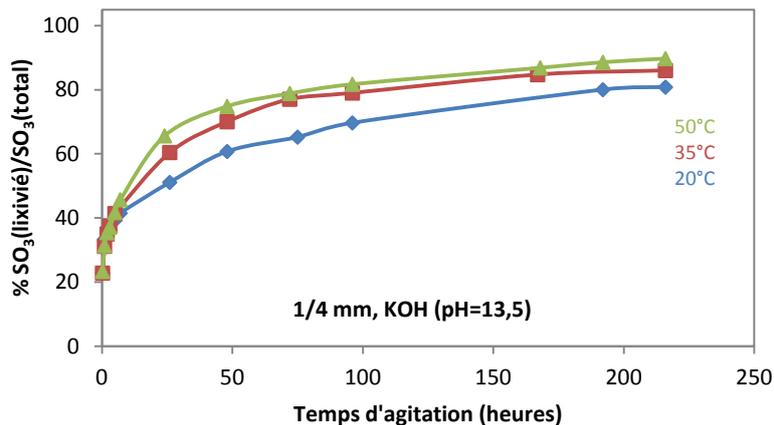


Figure III-15 : Lixiviation des sulfates de la fraction granulaire 1/4 mm dans une solution d'hydroxyde de potassium à pH 13,5 en fonction de la température

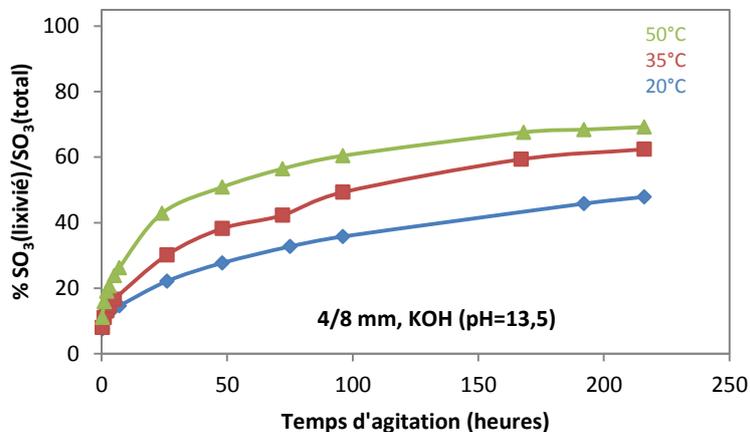


Figure III-16 : Lixiviation des sulfates de la fraction granulaire 4/8 mm dans une solution d'hydroxyde de potassium à pH 13,5 en fonction de la température

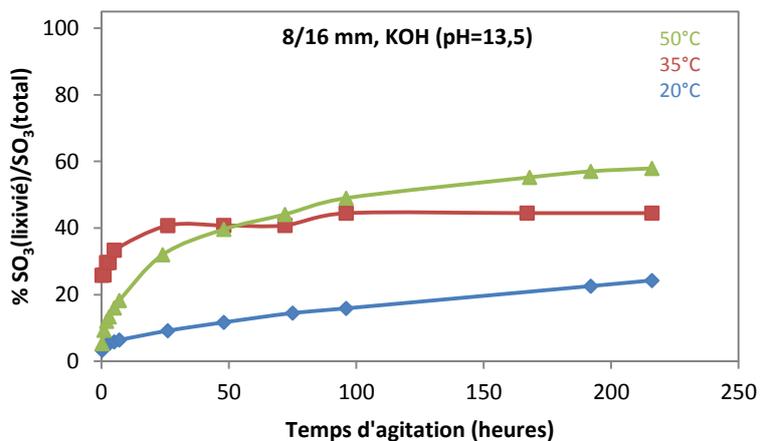


Figure III-17 : Lixiviation des sulfates de la fraction granulaire 8/16 mm dans une solution d'hydroxyde de potassium à pH 13,5 en fonction de la température

De manière générale, pour chaque fraction granulaire, une élévation de la température accélère la cinétique de lixiviation des sulfates. A 24 heures d'essai, 100% des sulfates de la fraction granulaire 0/0,315 mm (Figure III-13) ont été lixiviés dans une solution d'hydroxyde de potassium à pH 13,5 et à 50°C contre 80 et 67 respectivement à 35 et 20°C.

Dans une solution d'hydroxyde de potassium à pH 13,5 et à 50°C, au moins 90% des sulfates des fractions granulaires 0/0,315, 0,315/1 et 1/4 mm sont passés en solution à 9 jours d'essai contre moins de 69% pour les fractions granulaires 4/8 et 8/16 mm (Figure III-18). Ces résultats confirment que les sulfates de calcium contenus dans les fractions granulaire du sable sont entièrement accessibles contrairement à ceux des fractions plus grossières.

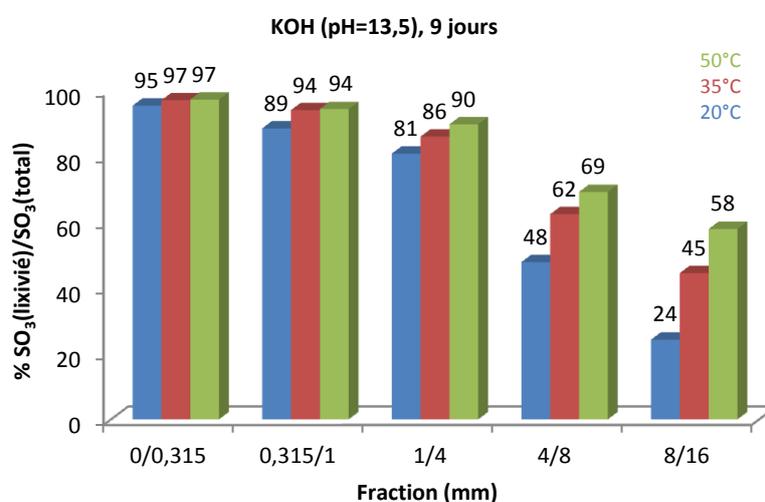


Figure III-18 : Teneurs en sulfates lixiviés des différentes fractions granulaires à 9 jours dans une solution d'hydroxyde de potassium à pH 13,5 en fonction de la température

Les trois comportements de lixiviation des sulfates (rapide, modéré et lent) que nous avons décrits précédemment se retrouvent logiquement quelle que soit la température de la solution aqueuse, comme le montre la Figure III-19.

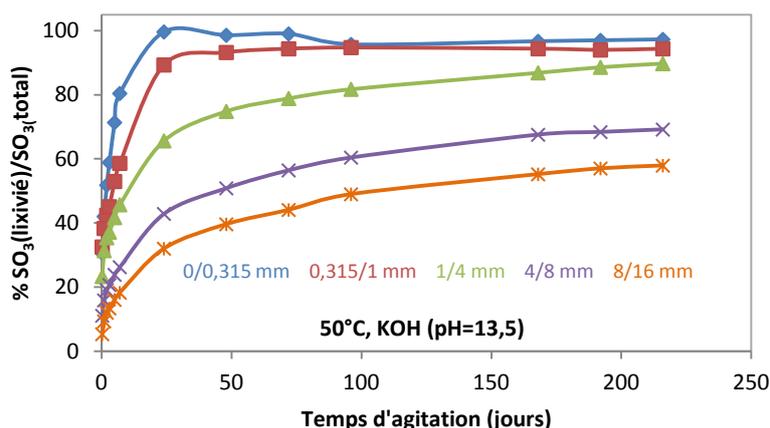


Figure III-19 : Lixiviation des sulfates des différentes fractions granulaires dans une solution d'hydroxyde de potassium à pH 13,5 et à 50°C

Les résultats obtenus pour la fraction granulaire 8/16 mm dans une solution d'hydroxyde de potassium à pH 13,5 et à 35°C (Figure III-17) sont très intéressants du point de vue de l'accessibilité des sulfates de calcium. A partir de 96 heures d'essai, la teneur en sulfates lixiviiés reste constante à 44%. Or les sulfates de calcium de cet échantillon ne sont pas en sursaturation dans le milieu. En effet, il possède 0,25 g de SO₃. Ainsi, une partie des sulfates contenus dans cette prise d'essai n'est pas accessible. Cela conforte l'idée que l'accessibilité des sulfates de calcium contenus dans les différentes fractions granulaires est définie par leur localisation dans les granulats excavés.

A très court terme, la température ne modifie que très légèrement la lixiviation des sulfates de calcium contrairement à l'augmentation du pH de la solution aqueuse, comme le montre le Tableau III-6. Près de 27% des sulfates sont lixiviiés des fractions granulaires 0/0,315, 0,315/1 et 1/4 mm en 15 minutes d'essai indépendamment de la température.

Tableau III-6 : Teneurs en sulfates lixiviiés des matériaux excavés à 0,25 et 1 heures d'essai de lixiviation dans une solution d'hydroxyde de potassium à pH 13,5 en fonction de la température

KOH (pH=13,5)	0/0,315 mm		0,315/1 mm		1/4 mm		4/8 mm		8/16 mm	
	0,25 h	1 h	0,25 h	1 h	0,25 h	1 h	0,25 h	1 h	0,25 h	1 h
20°C	28	33	29	36	23	33	8	11	3	4
35°C	28	36	26	32	23	31	8	11	26	26
50°C	31	42	33	38	23	31	11	16	5	9

III.2.3.2. Discussion sur l'influence de la température

L'augmentation de la température de la solution de lixiviation des sulfates des matériaux excavés conduit à une augmentation de la cinétique de passage en solution des ions sulfate.

L'agressivité de l'attaque sulfatique par les sulfates des matériaux excavés utilisés dans le béton dépendra donc de la température de ce dernier. Un échauffement du béton dû à la prise ou dans le cas d'une préfabrication des éléments en béton, pour laquelle une température élevée est utilisée pour atteindre les résistances plus rapidement, favoriseront la libération de sulfates des matériaux. La conséquence sera alors une augmentation du risque de développement de la réaction sulfatique interne dans le matériau.

Pour utiliser les matériaux d'excavation sulfatés comme granulats à béton, le lavage dans une solution aqueuse a été évoqué pour limiter le développement de la réaction sulfatique. Compte tenu de l'influence de la température sur la lixiviation des sulfates, la solution de lavage sera alors plus efficace en augmentant la température. Cependant, le coût énergétique imputé par un chauffage de la solution de lavage peut constituer un frein à son utilisation.

III.3. Examen au microscope électronique à balayage

Les essais de lixiviation ont permis de mettre en évidence une accessibilité totale ou partielle des sulfates présents dans les différentes fractions granulométriques des matériaux excavés. Nous avons imputé cette constatation à la localisation des sulfates de calcium dans les matériaux excavés du futur tunnel de base suivant leur granulométrie. Pour vérifier cette hypothèse, des observations au microscope électronique à balayage (MEB) ont été réalisées sur surface polie pour chaque fraction granulaire des matériaux. Les observations en électrons rétrodiffusés ont été complétées par des cartographies du soufre pour une meilleure visualisation des sulfates de calcium. La Figure III-20 à la Figure III-24 présentent des observations au microscope électronique à balayage en électrons rétrodiffusés et la cartographie du soufre pour la première observation. L'interprétation de ces images est qualitative. Toutes les images ont la même échelle. Les sulfates de calcium sont indiqués par des flèches blanches.

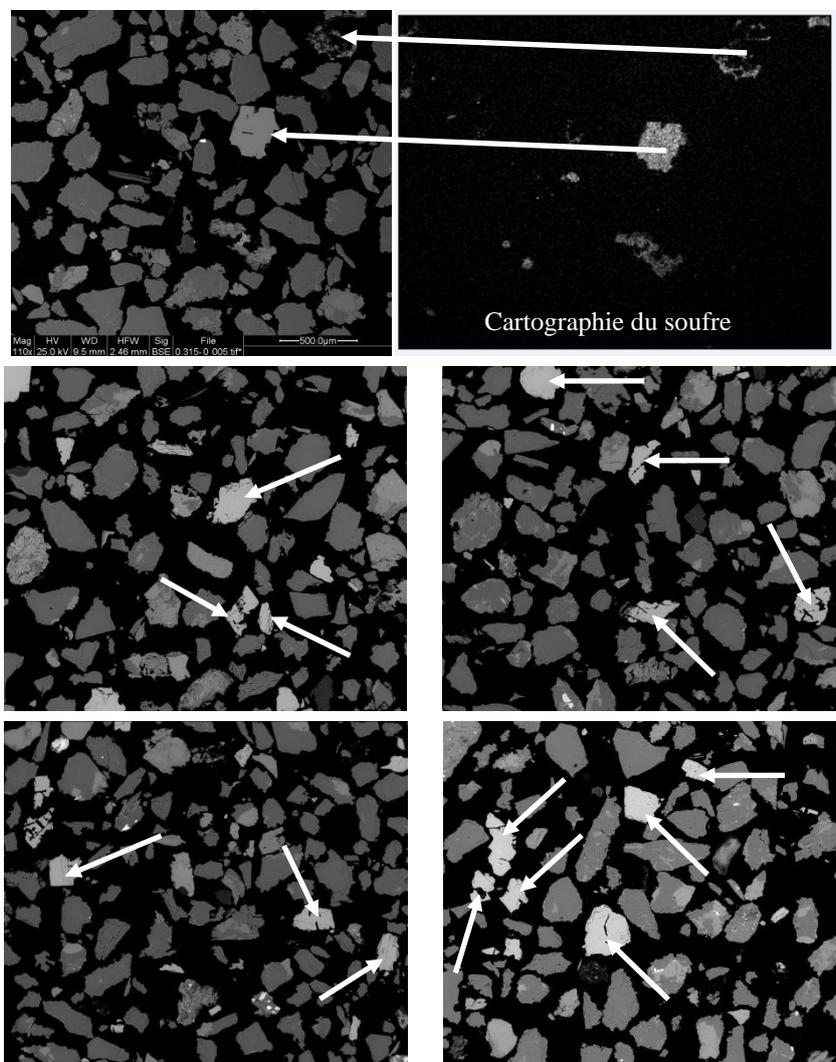


Figure III-20 : Observations au microscope électronique à balayage des sulfates de calcium dans la fraction granulaire 0/0,315 mm des matériaux excavés

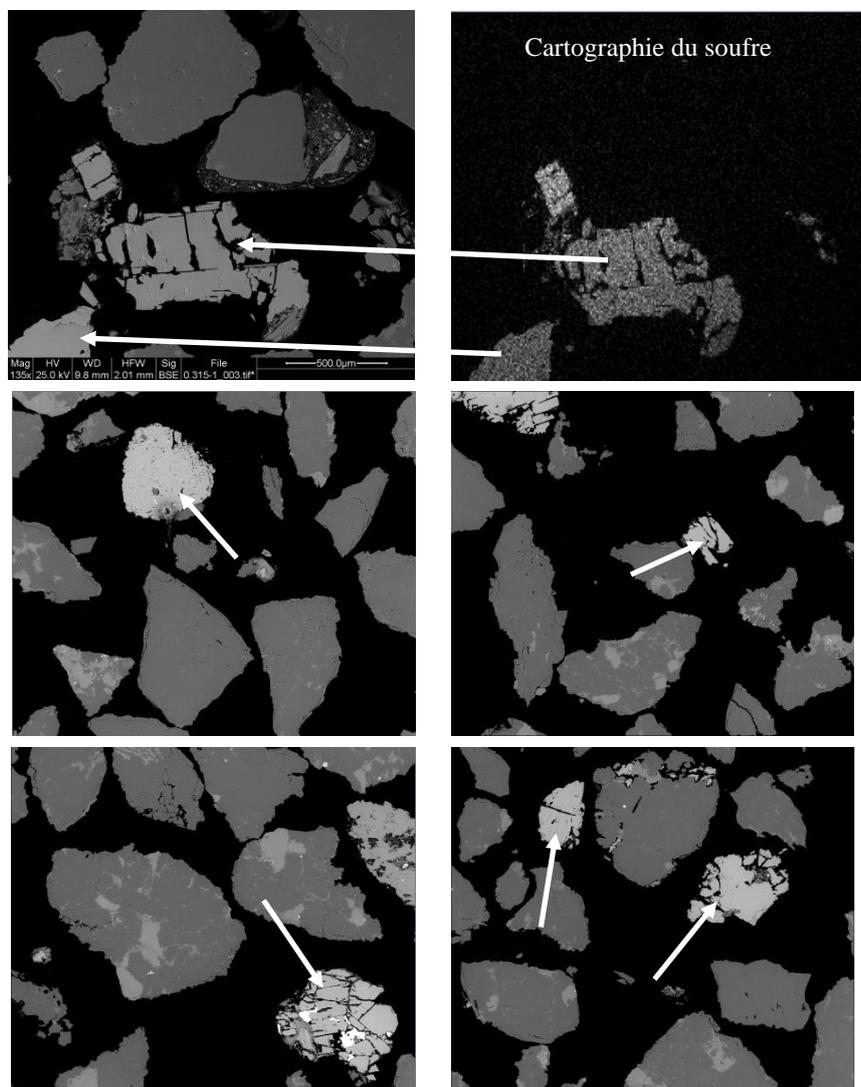


Figure III-21 : Observation au microscope électronique à balayage des sulfates de calcium dans la fraction granulaire 0,315/1 mm des matériaux excavés

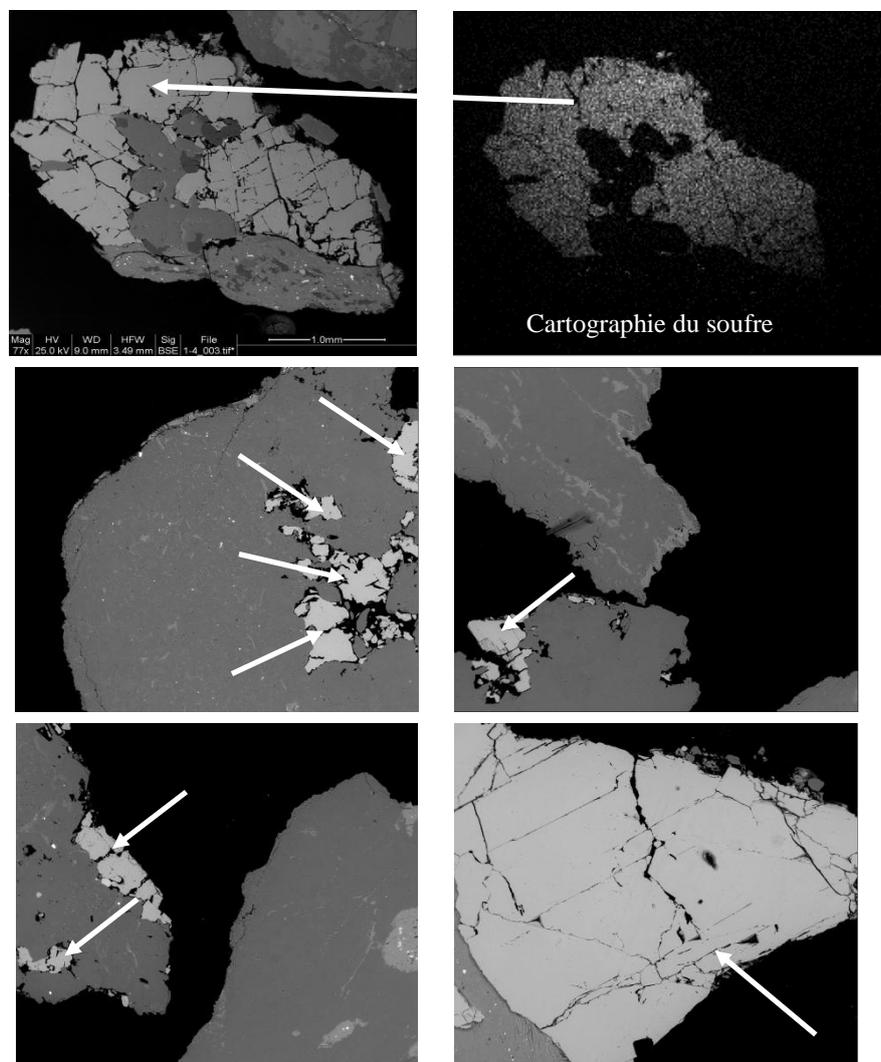


Figure III-22 : Observations au microscope électronique à balayage des sulfates de calcium dans la fraction granulaire 1/4 mm des matériaux excavés

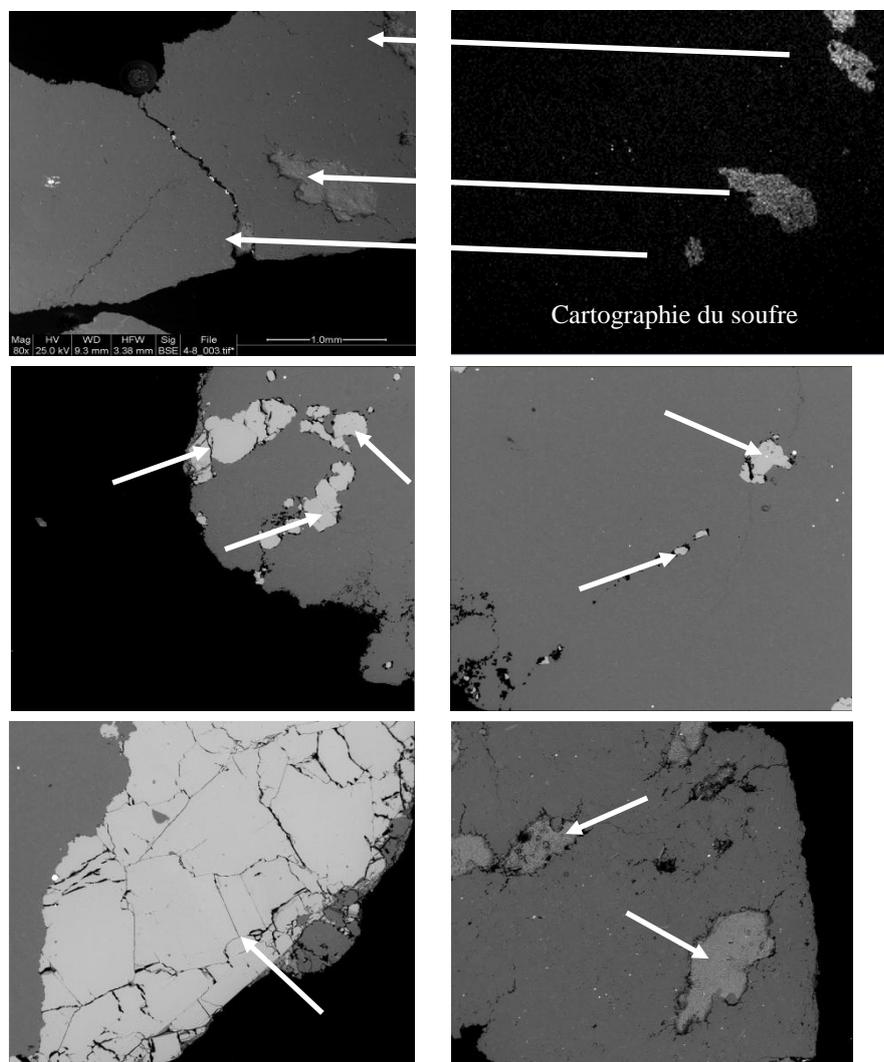


Figure III-23 : Observation au microscope électronique à balayage des sulfates de calcium dans la fraction granulaire 4/8 mm des matériaux excavés

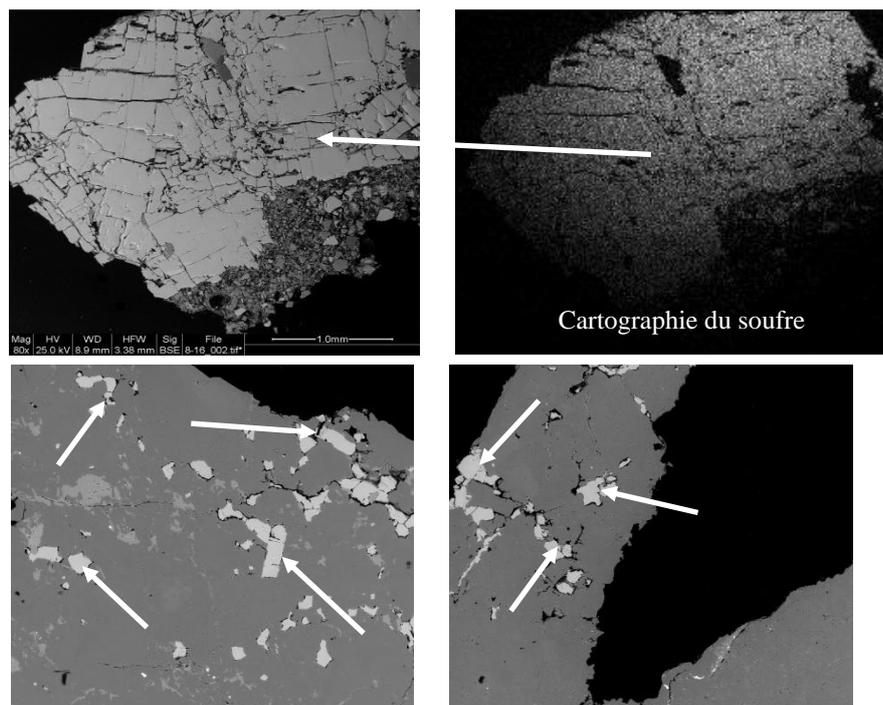


Figure III-24 : Observations au microscope électronique à balayage des sulfates de calcium dans la fraction granulaire 8/16 mm des matériaux excavés

Le gypse et l'anhydrite dans les deux fractions les plus fines, 0/0,315 et 0,315/1 mm des matériaux d'excavation (Figure III-20 et Figure III-21), se présentent sous forme de grains de sulfates de calcium indépendants et ne se trouvent pas en inclusion dans les granules de ces fractions. La cinétique de lixiviation des sulfates plus élevée dans la fraction granulaire 0/0,315 mm peut s'expliquer par une plus grande finesse des sulfates de calcium que pour celle des sulfates de calcium présents dans la fraction granulaire 0,315/1 mm.

Concernant les fractions 1/4 et 4/8 mm (Figure III-22 et Figure III-23), les sulfates de calcium sont localisés à la périphérie et en inclusion dans les granules issus des matériaux excavés. Pour la fraction 1/4 mm, les sulfates de calcium se concentrent majoritairement à la périphérie des granules.

Pour la fraction 8/16 mm (Figure III-24), les sulfates de calcium se présentent sous forme de grains de sulfates de calcium indépendants et également en inclusion dans les granules.

Le Tableau III-7 synthétise la localisation des sulfates de calcium dans les différentes fractions granulaires des matériaux d'excavation.

Tableau III-7 : Localisation des sulfates de calcium dans les différentes fractions granulaires des matériaux excavés

	<i>Fraction granulaire des matériaux excavés</i>					
	<i>0/0,3115</i>	<i>0,315/1</i>	<i>1/4</i>	<i>4/8</i>	<i>8/16</i>	
Localisation des sulfates de calcium	<i>Grains de sulfates de calcium</i>	+++	+++			+
	<i>A la périphérie des granulats des matériaux excavés</i>			++	+	+
	<i>En inclusion dans les granulats des matériaux excavés</i>			+	+	+

Notation : +++ exclusivement, ++ majoritairement, + présence

Les observations au microscope électronique à balayage ont montré que le gypse et l'anhydrite sont présents dans les matériaux excavés, soit sous forme de grains de sulfates de calcium indépendants, soit à la périphérie des granulats, soit en inclusion dans ces granulats. Selon la fraction granulaire des matériaux excavés, leur localisation est différente ce qui a une incidence sur la cinétique de lixiviation des sulfates.

Lorsque les sulfates de calcium sont présents en tant grains indépendants, les sulfates sont facilement et entièrement accessibles. C'est le cas pour les fractions granulaires 0/0,315 et 0,315/1 mm.

L'accessibilité des sulfates est diminuée lorsque les sulfates de calcium sont présents à la périphérie des granulats, où toute la surface des sulfates de calcium n'est plus au contact avec la solution, et sont difficilement accessibles, voire inaccessibles, quand ils sont en inclusion dans les granulats. Ces deux situations se rencontrent dans les fractions granulaires 1/4 et 4/8 mm des matériaux excavés. La différence de comportement de lixiviation des sulfates entre ces deux fractions s'explique d'une part par la présence des sulfates de calcium majoritairement en périphérie des granulats de la fraction 1/4 mm. D'autre part, le volume des granulats de cette fraction est plus faible par rapport à la fraction 4/8 mm. Les sulfates de calcium localisés en inclusion dans les granulats sont alors plus accessibles.

Concernant la fraction granulaire 8/16 mm, la localisation des sulfates de calcium associée à un prélèvement aléatoire des échantillons pour l'essai de lixiviation des sulfates

permet d'obtenir des cinétiques de lixiviation très différentes. Lorsque les sulfates de calcium se rencontrent sous forme de grains indépendants, la cinétique de lixiviation est élevée. C'est le cas pour l'essai réalisé à 50°C dans une solution d'hydroxyde de potassium à pH 12,5 (Annexe I, Figure AI-6). La faible teneur en sulfates lixiviés de la fraction 8/16 mm s'explique par la présence des sulfates de calcium en inclusion dans les granulats de cette fraction. Cela se rencontre par exemple dans l'essai à 35°C dans une solution d'hydroxyde de potassium à pH 13,5 (Figure III-17).

III.4. Modélisation de la dissolution des sulfates

Cette approche pour modéliser la dissolution des sulfates de calcium présents dans les matériaux d'excavation du futur tunnel a été réalisée avec l'aide de Patrice Chatellier du Département Mesure Auscultation et Calcul Scientifique (MACS) de l'IFSTTAR. Nous nous sommes exclusivement focalisés sur la fraction granulaire inférieure à 0,315 mm compte tenu de l'accessibilité totale des sulfates pour cette fraction. Comme nous l'avons vu précédemment, les cinétiques de passage en solution des sulfates ont été réalisées pour trois températures (20, 35 et 50°C) et pour trois pH (5, 12,5 et 13,5) dans des solutions toujours sous-saturées en sulfates pour permettre la dissolution totale des sulfates de calcium présents dans les matériaux.

Les objectifs de ce travail sont, d'une part, de vérifier que les mécanismes de passage en solutions des ions sulfate sont valables quels que soient le pH et la température et, d'autre part, d'estimer les cinétiques de ces réactions en fonction de la température.

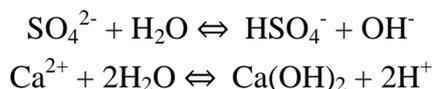
Le modèle repose sur les réactions chimiques d'équilibres rassemblées dans le Tableau III-8. Afin de permettre une grande flexibilité, ce modèle est défini de la façon la plus générale possible. Nous avons notamment introduit dans cette liste d'équilibres chimiques la formation intermédiaire de complexes en solution résultant du passage en solution de l'anhydrite (complexe CA) et du gypse (complexe CG). Ces complexes, appelés paires d'ions, pour notre cas (Ca^{2+} , SO_4^{2-}), résultent des interactions ioniques fortes entre certaines espèces ioniques dont les ions sulfate⁴.

⁴ Il est intéressant de noter qu'une analyse de la dissolution des sulfates de calcium par dosage au moyen d'une électrode ionique spécifique par exemple conduit à minorer la part de sulfate de calcium dissoute compte tenu de l'existence de ces complexes.

Tableau III-8 : Equilibres chimiques intervenant dans la dissolution des sulfates de calcium en solution aqueuse.

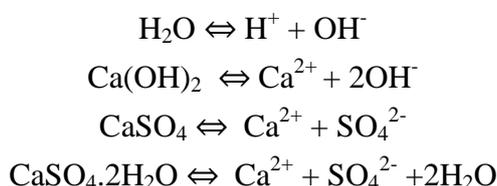
<i>Equilibre</i>	<i>Réaction</i>
Dissociation de l'eau	$R_E : H_2O \Leftrightarrow H^+ + OH^-$
Dissociation de l'hydroxyde de calcium	$R_P : Ca(OH)_2 \Leftrightarrow Ca^{2+} + 2OH^-$
Dissociation de l'anhydrite	$R_{A1} : CaSO_4 \Leftrightarrow Ca^{2+} + SO_4^{2-}$
Complexation de l'anhydrite	$R_{A2} : CaSO_4 \Leftrightarrow CA$
Dissociation du complexe CA	$R_{A3} : CA \Leftrightarrow Ca^{2+} + SO_4^{2-}$
Dissociation du gypse	$R_{G1} : CaSO_4 \cdot 2H_2O \Leftrightarrow Ca^{2+} + SO_4^{2-} + 2H_2O$
Complexation du gypse	$R_{G2} : CaSO_4 \cdot 2H_2O \Leftrightarrow CG$
Dissociation du complexe CG	$R_{G3} : CG \Leftrightarrow Ca^{2+} + SO_4^{2-} + 2H_2O$

La portlandite est prise en compte dans ce système d'équilibres chimiques compte tenu que les espèces ioniques résultant de la dissolution des sulfates de calcium, Ca^{2+} et SO_4^{2-} peuvent être considérées comme étant une base et un acide avec des équilibres qui interviennent après réaction avec l'eau en solution :



Ce système d'équilibres chimiques ayant plus de réactions que nécessaire, il est possible de supprimer les couples de réactions (R_{A2} , R_{G2}) ou (R_{A3} , R_{G3}). D'un point de vue mathématique, il est plus simple d'enlever le couple de réactions (R_{A3} , R_{G3}) ce qui permet d'éviter la gestion d'une réaction en chaîne. Par contre, d'un point de vue chimique, il est préférable d'enlever le couple d'équilibres (R_{A2} , R_{G2}), c'est-à-dire de considérer que les sulfates de calcium à l'état solide passent par des formes complexes avant dissolution sous formes ioniques.

Pour les expériences réalisées dans le cadre de ce travail de recherche, le taux de saturation en sulfates n'est jamais atteint compte tenu des conditions définies précédemment et par conséquent le système peut être limité aux quatre équilibres chimiques suivants :



Avec $K_E = [H^+].[OH^-] = 10^{-14}$
 $K_P = [Ca^{2+}].[OH^-]^2 = 10^{-6}$
 $K_{SO_4} = [Ca^{2+}].[SO_4^{2-}] = 10^{-4,4}$

qui sont des données issues de la littérature ([Damidot & Glasser, 1992 ; Damidot & Glasser, 1993] cités dans [Divet, 2001]).

Pour cette modélisation, nous n'avons pas tenu compte de la formation des complexes susceptibles de se trouver en solution du fait que l'analyse par spectrométrie d'émission atomique donne un résultat qui englobe à la fois les ions sulfate et les complexes, donc la totalité des sulfates passés en solution. Pour introduire les aspects cinétiques, nous avons exprimé les cinétiques de dissolution des composés sulfatés, anhydrite et gypse, et la cinétique de précipitation de la portlandite par des relations qui prennent en compte, d'une part, l'écart de la composition ionique des solutions par rapport aux constantes d'équilibre de ces composés et, d'autre part, l'effet de la température en l'exprimant suivant des lois de type Arrhenius. Les expressions de ces cinétiques pour la précipitation de la portlandite et les dissolutions de l'anhydrite et du gypse sont les suivantes :

$$R_P = R_{\max P} \cdot (K_P - [Ca^{2+}] \cdot [OH^-]^2)$$

$$R_{A1} = R_{\max A} \cdot (K_{SO4} - [Ca^{2+}] \cdot [SO_4^{2-}])$$

$$R_{G1} = R_{\max G} \cdot (K_{SO4} - [Ca^{2+}] \cdot [SO_4^{2-}])$$

Avec $R_{\max} = a \cdot e^{-b/(273+T)}$ et a et b deux constantes.

Le modèle consiste en des calculs itératifs pour définir un bon ajustement de toutes les cinétiques expérimentales avec les données calculées.

Pour effectuer les calculs, les données présentées précédemment et exprimées en % massique de SO_3 ont été transformées en concentrations en ions sulfate SO_4^{2-} dans les solutions. Les résultats des comparaisons après ajustement des coefficients du modèle sont présentés sur la Figure III-25 à la Figure III-33 et les paramètres liés pour chaque composé à l'influence de la température sont les suivants :

$$R_{\max P} = 0,231 \cdot e^{-61/(273+T)}$$

$$R_{\max A} = 0,84 \cdot e^{-2088/(273+T)}$$

$$R_{\max G} = 11,2 \cdot e^{-1600/(273+T)}$$

avec T exprimé en °C.

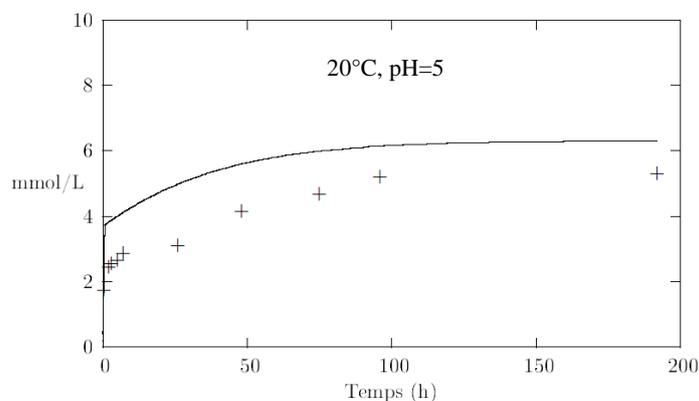


Figure III-25 : Modélisation de la lixiviation des sulfates issus de la fraction granulaire 0/0,315 mm des matériaux excavés dans l'eau à 20°C

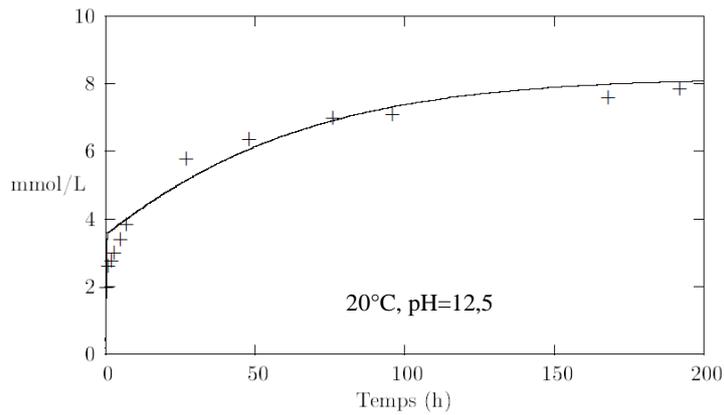


Figure III-26 : Modélisation de la lixiviation des sulfates issus de la fraction granulaire 0/0,315 mm des matériaux excavés dans une solution d'hydroxyde de potassium à pH 12,5 à 20°C

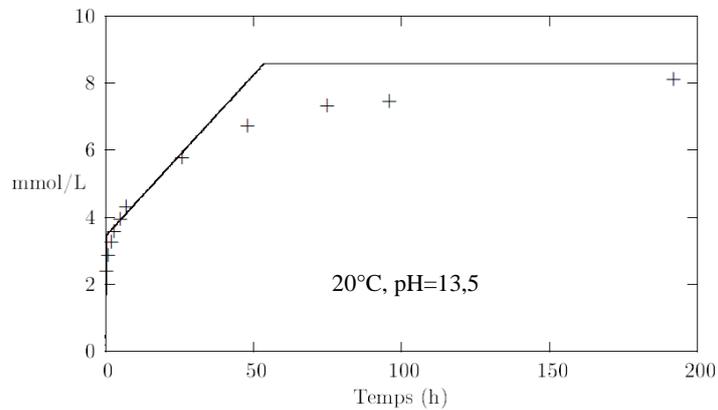


Figure III-27 : Modélisation de la lixiviation des sulfates issus de la fraction granulaire 0/0,315 mm dans une solution d'hydroxyde de potassium à pH 13,5 à 20°C

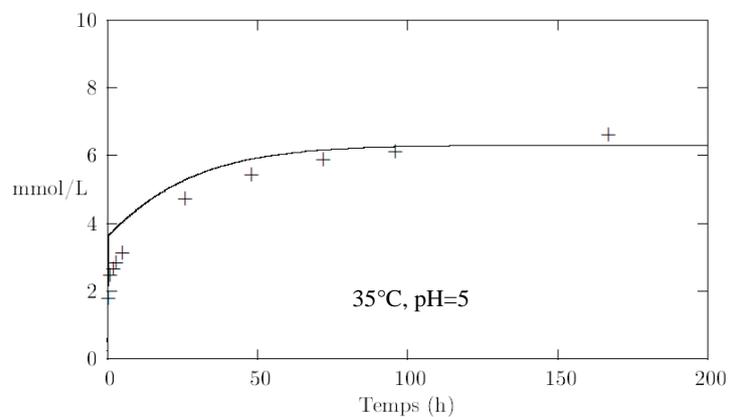


Figure III-28 : Modélisation de la lixiviation des sulfates issus de la fraction granulaire 0/0,315 mm des matériaux excavés dans l'eau à 35°C

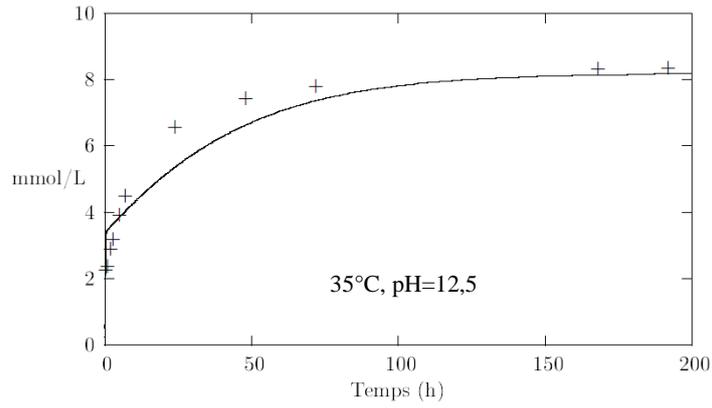


Figure III-29 : Modélisation de la lixiviation des sulfates issus de la fraction granulaire 0/0,315 mm des matériaux excavés dans une solution d'hydroxyde de potassium à pH 12,5 à 35°C

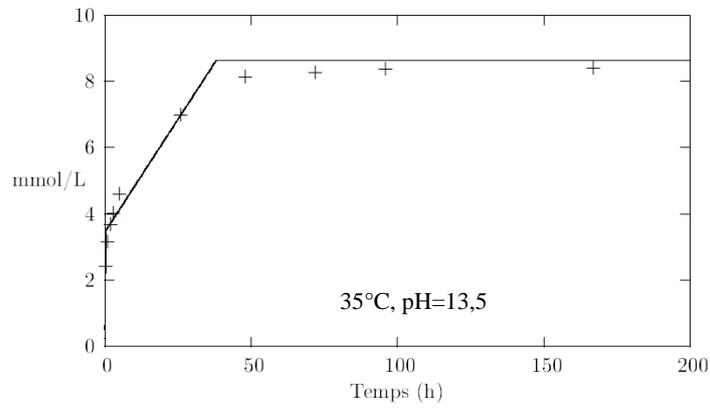


Figure III-30 : Modélisation de la lixiviation des sulfates issus de la fraction granulaire 0/0,315 mm des matériaux excavés dans une solution d'hydroxyde de potassium à pH 13,5 à 35°C

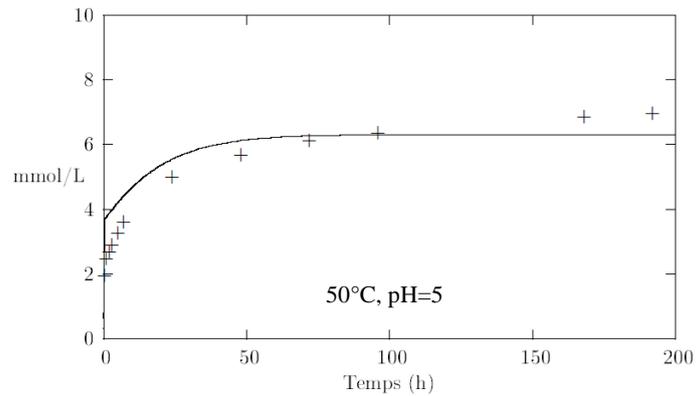


Figure III-31 : Modélisation de la lixiviation des sulfates issus de la fraction granulaire 0/0,315 mm des matériaux excavés dans l'eau à 50°C

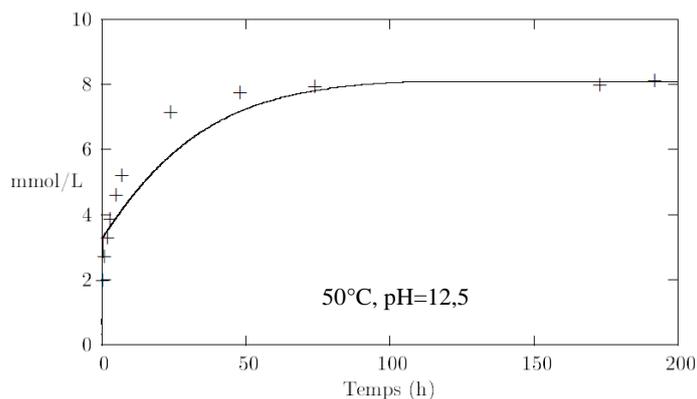


Figure III-32 : Modélisation de la lixiviation des sulfates issus de la fraction granulaire 0/0,315 mm des matériaux excavés dans une solution d'hydroxyde de potassium à pH 12,5 à 50°C

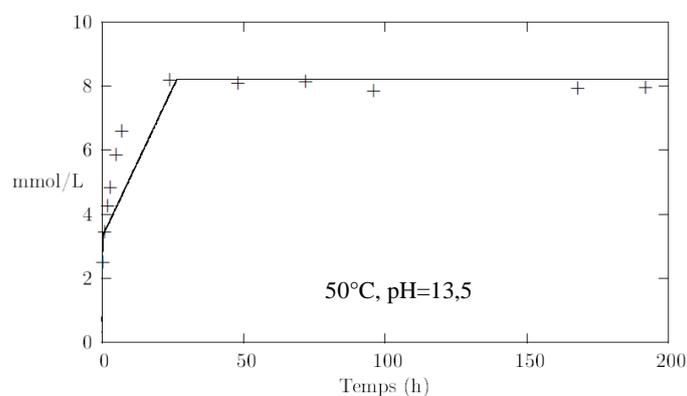


Figure III-33 : Modélisation de la lixiviation des sulfates issus de la fraction granulaire 0/0,315 mm des matériaux excavés dans une solution d'hydroxyde de potassium à pH 13,5 à 50°C

De manière générale, la modélisation de la dissolution des sulfates issus de la fraction granulaire 0/0,315 mm est proche des résultats obtenus quels que soient la température et le pH de la solution aqueuse.

L'influence du pH, quelle que soit la température, est mise en évidence par l'augmentation de la quantité de sulfates libérés dans la solution lorsque le pH augmente avec à pH 13,5 un palier rapidement atteint qui correspond à la mise en solution totale des sulfates présents dans la fraction considérée.

L'influence de la température sur la cinétique de dissolution du gypse et de l'anhydrite et sur la précipitation de l'hydroxyde de calcium est mise en évidence dans la Figure III-34. L'augmentation de la température augmente significativement la cinétique de dissolution du gypse alors que son influence est négligeable sur la cinétique de dissolution de l'anhydrite.

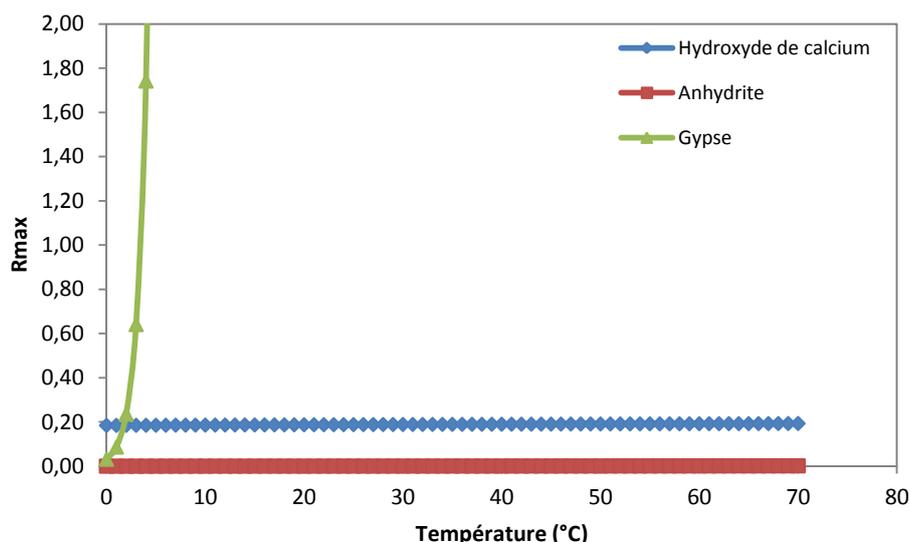


Figure III-34 : Influence de la température sur la cinétique de dissolution du gypse et de l'anhydrite et sur la précipitation de l'hydroxyde de calcium

La modélisation de la dissolution des sulfates de calcium a porté sur la fraction granulaire inférieure à 0/0,315 mm pour laquelle seul l'effet de la température intervient sur la cinétique de dissolution compte tenu de l'accessibilité des sulfates de calcium. Afin de modéliser la lixiviation des sulfates contenus dans les fractions granulaires plus grossières (1/4, 4/8 et 8/16 mm), un second paramètre doit être pris en compte. Il s'agit de l'éventuelle diffusion des ions sulfate lorsque les sulfates de calcium se trouvent en inclusion dans les granulats.

La modélisation de la lixiviation des sulfates pour toutes les fractions granulométriques des matériaux excavés sera poursuivie en dehors de la présente étude et visera à relier cette lixiviation avec la formation des produits expansifs dans le béton et les éventuelles dégradations ou expansions constatées. Un des avantages d'un tel modèle sera la possibilité d'estimer la possibilité de dégradation sur des échelles de temps beaucoup plus longues que celles des expérimentations.

Conclusion

La localisation des sulfates de calcium dans les différentes fractions granulaires des matériaux excavés a permis d'expliquer les cinétiques de lixiviation des sulfates. Ainsi, pour les fractions granulaires inférieures à 4 mm, où les sulfates de calcium se présentent sous forme de grains indépendants, les sulfates sont tous accessibles. Pour les fractions granulométriques plus grossières, lorsque les sulfates de calcium sont présents en périphérie ou en inclusion dans les granulats excavés, les sulfates sont plus difficilement accessibles.

Le pH ainsi que la température de la solution aqueuse modifient la cinétique de lixiviation des sulfates. Une augmentation d'un de ces deux paramètres entraîne une augmentation de la cinétique de dissolution des sulfates de calcium.

L'accessibilité et la cinétique de lixiviation élevées des sulfates de calcium permettent de mettre en évidence un possible traitement des matériaux avant leur utilisation dans le béton. En effet, un lavage de ces matériaux dans une solution aqueuse éliminera une partie non négligeable des sulfates dans les matériaux d'excavation. L'agressivité de la réaction sulfatique dans un béton avec des matériaux excavés traités dépendra à la fois de la durée du lavage, du pH et de la température de la solution aqueuse. Le choix de ces paramètres devra tenir compte de l'environnement pour le recyclage de la solution aqueuse de lavage, mais également du coût engendré par le chauffage et la durée d'agitation.

Afin de limiter les risques de dommages dans le béton, une seconde solution, évoquée dans le chapitre II lors de la caractérisation des matériaux excavés (paragraphe II.1), est d'éliminer la fraction granulaire inférieure à 0,315 mm des matériaux excavés. Cette fraction contient une teneur en sulfates nettement supérieure à celles des autres fractions. Elle contient en moyenne sur l'ensemble de nos essais 7,06% de sulfates (exprimée en pourcentage pondéral de SO_3). Le remplacement de la fraction 0/0,315 mm contenant des sulfates par une même fraction sans sulfate dans le sable excavé permettrait ainsi de diminuer la teneur en sulfates dans le sable de 3,33% à 1,92%⁵ (exprimé en pourcentage pondéral de SO_3), soit une baisse de 0,43% de la teneur en sulfates. Cependant, la teneur en sulfates dans le sable LTF reste au-dessus de la valeur admissible pour être utilisé dans le béton. Le risque d'attaque sulfatique interne n'est alors pas évité.

⁵ Le calcul tient compte de la granulométrie du sable excavé et de la moyenne des teneurs en sulfates obtenues par les essais de lixiviation.

La suppression de la fraction granulaire 0/0,315 mm et le lavage des matériaux excavés peuvent être associées afin de limiter de manière plus significative la teneur en sulfates dans ces matériaux.

Chapitre IV

Réactivité des ciments vis-à-vis de la RSI

Chapitre IV

Réactivité des ciments vis-à-vis de la RSI

<i>Introduction</i>	157
IV.1. Suivi de l'expansion	162
IV.1.1. Détermination de l'expansion due à l'hydratation	162
IV.1.2. Réactivité vis-à-vis de la formation d'ettringite	163
IV.1.2.1. Comportement des ciments face à la formation d'ettringite	163
IV.1.2.2. Cas de l'utilisation des matériaux excavés	168
IV.1.2.3. Examen au microscope électronique à balayage.....	173
IV.1.2.4. Conclusion sur la réactivité des ciments vis-à-vis de la formation d'ettringite	177
IV.1.3. Réactivité vis-à-vis de la formation de thaumasite.....	178
IV.1.3.1. Cas de l'utilisation des matériaux excavés	178
IV.1.3.2. Cas de l'utilisation du sable calcaire enrichi en sulfates.....	182
IV.1.3.3. Examen au microscope électronique à balayage.....	190
IV.1.3.4. Conclusion sur la réactivité des ciments vis-à-vis de la formation de thaumasite ..	199
IV.1.4. Influence des échanges ioniques	199
IV.2. Suivi du module dynamique	202
IV.3. Suivi de la variation de masse	207
IV.4. Propriétés mécaniques des matériaux	210
<i>Conclusion</i>	213

Introduction

La réaction sulfatique interne se développe dans un matériau lorsque celui-ci est sujet à une élévation de la température, est au contact avec une solution sulfatée ou lorsqu'il présente dans sa composition des teneurs en sulfates trop importantes. Les dommages encourus résultent de la formation de produits sulfatés, généralement l'ettringite et/ou la thaumasite, engendrant des gonflements dans le matériau pouvant conduire à la ruine de la structure. Afin d'éviter tout dommage, les normes actuellement en vigueur limitent la teneur en sulfates dans les constituants du béton, y compris les granulats [NF EN 12620+A1, 2008].

Utiliser les granulats excavés à fortes teneurs en sulfates provenant du futur tunnel de base comme granulats à béton pour le revêtement du tunnel, est donc risqué pour la pérennité de l'ouvrage. De plus, l'étude de la lixiviation des sulfates issus de ces matériaux a montré que les sulfates de calcium se dissolvent rapidement en solution aqueuse et sont tous accessibles. Le risque est d'autant plus élevé qu'en milieu basique, la cinétique de lixiviation des sulfates augmente. Des solutions existent pour limiter l'action néfaste des sulfates dans le béton. En effet, diverses études ont montré que certains facteurs, tels que la teneur en aluminates tricalciques ou la présence d'additions minérales dans le ciment, permettent de limiter l'attaque sulfatique et, par conséquent, d'obtenir des bétons plus durables. Une étude comparative de différents ciments a ainsi été mise en place afin de valoriser de façon pérenne les matériaux excavés contenant des sulfates de calcium en tant que granulats à béton. Ce chapitre fait l'objet de cette étude.

Le choix des ciments étudiés a été motivé par l'étude bibliographique et défini en collaboration avec les différents partenaires du programme de recherche. Les raisons de ce choix ont été justifiées dans le chapitre II « Matériaux et techniques expérimentales ». Six ciments, dont cinq supposés résistants à cette pathologie, ont été sélectionnés :

- un ciment Portland CEM I 52,5N présentant une teneur en aluminates tricalciques de 7,13% ;
- un ciment Portland résistant aux sulfates CEM I 52,5N PM ES avec ajout de cendres volantes (mélange 75/25) ;
- un ciment Portland CEM I 52,5N PM possédant un faible teneur en aluminates tricalciques ($C_3A=0,92\%$) ;
- un ciment au laitier de haut fourneau CEM III/A PM ES comportant 59% de laitier de haut fourneau ;
- un ciment au laitier de haut fourneau CEM III/C 32,5N-LH comportant 84% de laitier de haut fourneau ;
- un ciment sursulfaté.

Trois types d'essai accéléré ont été mis en place :

- le premier mené sur une série d'éprouvettes de mortier formulées avec un sable siliceux enrichi en sulfates et sur une autre série d'éprouvettes formulées avec le sable LTF. Ces éprouvettes ont été conservées dans l'eau à 20°C. Cet essai a été mis en place pour évaluer le risque de formation d'ettringite et la réactivité des sulfates provenant du sable LTF ;
- le second, réalisé sur les éprouvettes de mortier contenant le sable LTF et conservées dans l'eau à 5°C, a lui été mis en place pour évaluer le risque de formation de thaumasite ;
- le troisième mené sur une série d'éprouvettes de mortier formulées avec un sable calcaire enrichi en sulfates afin de favoriser le développement de la thaumasite. Les éprouvettes ont été conservées dans l'eau à 5°C. Ce troisième type d'essai a également été mené sur des éprouvettes de mortier fabriquées avec du sable siliceux enrichi en sulfates pour mettre en évidence les dommages imputés uniquement à la formation de la thaumasite.

Pour étudier l'influence des échanges ioniques, des éprouvettes supplémentaires ont été réalisées pour chaque formulation, exceptée pour celles contenant le sable siliceux enrichi en sulfates et LTF conservées dans l'eau à 5°C. Les éprouvettes ont été enveloppées dans trois couches d'aluminium puis conservées à 20 ou 5°C dans des boîtes hermétiques sans eau. L'objectif est d'empêcher tout échange d'humidité avec l'extérieur et donc de limiter les dommages.

Un éventuel gonflement des éprouvettes dû à la seule prise d'eau a été suivi sur des éprouvettes de mortier réalisées uniquement avec un sable siliceux et conservées dans l'eau à 20°C.

Trois éprouvettes ont été fabriquées pour chaque formulation. Après une cure humide (100% HR) de 24 heures, elles sont soit immergées dans l'eau, soit enveloppées dans trois couches d'aluminium puis placées dans une boîte hermétique à 20 ou 5°C.

Les sulfates ont été introduits dans les sables calcaire et siliceux dans les mêmes proportions que dans le sable LTF, soit à hauteur de 3,47% en masse sous forme d'anhydrite et de gypse avec un rapport de 60/40 (exprimé en SO₃).

Toutes les éprouvettes de mortier ont fait l'objet d'un suivi régulier de leur expansion, de leur module dynamique et de leur masse. Les mesures initiales ont été réalisées après la cure humide et avant l'immersion dans l'eau, ou après la protection avec l'aluminium. Pour chaque formulation, l'ensemble des résultats est donné par la moyenne et l'écart-type des trois mesures, issues des trois éprouvettes. Des analyses au microscope électronique à balayage ont

été réalisées afin d'identifier et localiser les produits formés par la réaction sulfatique interne. Les résistances mécaniques des éprouvettes ont également été déterminées.

Les notations des ciments, des sables et des méthodes de conservations sont données respectivement dans le Tableau IV-1, le Tableau IV-2 et le Tableau IV-3.

Tableau IV-1 : Notation des ciments utilisés

<i>Ciment</i>	<i>Notation</i>
CEM I 52,5N	CEM I
CEM I 52,5N PM ES + Cendres volantes (75/25)	CEM I ES+CV
CEM III/A PM ES	CEM III/A
CEM III/C 32,5N-LH	CEM III/C
CEM I 52,5N PM	CI PM
Ciment sursulfaté	CSS

Tableau IV-2 : Notation des sables utilisés

<i>Sable</i>	<i>Notation</i>
Siliceux	S
Siliceux enrichi en sulfates ¹	SS
LTF	LTF
Calcaire enrichi en sulfates ¹	CS

¹ : Enrichi par des sulfates à hauteur de 3,47% sous forme d'anhydrite et de gypse dans un rapport 60/40 (exprimé en SO₃).

Tableau IV-3 : Notation des méthodes de conservation

<i>Méthode de conservation</i>	<i>Notation</i>
Dans l'eau à 20°C	20
Dans l'eau à 5°C	5
Dans aluminium à 20°C	T20
Dans aluminium à 5°C	T5

L'ensemble de formulations étudiées est donné dans le Tableau IV-4 avec leurs références. Ces dernières, qui seront reprises dans l'interprétation des résultats, suit le schéma suivant :

Notation du ciment-Notation du sable-Notation de la méthode de conservation

Dans un premier temps, les résultats du suivi des expansions seront présentés avec les observations au microscope électronique à balayage pour déterminer le ou les produits expansifs. Dans un second temps, seront analysés les résultats de suivi du module dynamique et dans un troisième temps ceux du suivi de la masse. Enfin, les résistances mécaniques des mortiers seront discutées.

Tableau IV-4 : Récapitulatif des éprouvettes de mortier réalisées

Ciment utilisé	Composition (g)			Sable utilisé	Conservation	Méthodes de suivi	Référence
	Ciment	Sable	Eau				
CEM I 52,5N	450	1350	225	LTF	dans l'eau à 20°C dans l'eau à 5°C dans l'aluminium à 20°C	expansion, masse, module dynamique, MEB, résistances à la compression et flexion	CEM I-LTF-20 CEM I-LTF-5 CEM I-LTF-T20
				siliceux enrichi en sulfates	dans l'eau à 20°C dans l'eau à 5°C dans l'aluminium à 20°C		CEM I-SS-20 CEM I-SS-5 CEM I-SS-T20
				calcaire enrichi en sulfates	dans l'eau à 5°C dans l'aluminium à 5°C		CEM I-CS-5 CEM I-CS-T5
				siliceux	dans l'eau à 20°C		CEM I-S-20
CEM I 52,5N PM ES + Cendres volantes (75/25)	450	1350	225	LTF	dans l'eau à 20°C dans l'eau à 5°C dans l'aluminium à 20°C	expansion, masse, module dynamique, MEB, résistances à la compression et flexion	CEM I ES+CV-LTF-20 CEM I ES+CV-LTF-5 CEM I ES+CV-LTF-T20
				siliceux enrichi en sulfates	dans l'eau à 20°C dans l'eau à 5°C dans l'aluminium à 20°C		CEM I ES+CV-SS-20 CEM I ES+CV-SS-5 CEM I ES+CV-SS-T20
				calcaire enrichi en sulfates	dans l'eau à 5°C dans l'aluminium à 5°C		CEM I ES+CV-CS-5 CEM I ES+CV-CS-T5
				siliceux	dans l'eau à 20°C		CEM I ES+CV-S-20
CEM III/A PM ES	450	1350	225	LTF	dans l'eau à 20°C dans l'eau à 5°C dans l'aluminium à 20°C	expansion, masse, module dynamique, MEB, résistances à la compression et flexion	CEM III/A-LTF-20 CEM III/A-LTF-5 CEM III/A-LTF-T20
				siliceux enrichi en sulfates	dans l'eau à 20°C dans l'eau à 5°C dans l'aluminium à 20°C		CEM III/A-SS-20 CEM III/A-SS-5 CEM III/A-SS-T20
				calcaire enrichi en sulfates	dans l'eau à 5°C dans l'aluminium à 5°C		CEM III/A-CS-5 CEM III/A-CS-T5
				siliceux	dans l'eau à 20°C		CEM III/A-S-20

CEM III/C 32,5N-LH	450	1350	225	LTF	dans l'eau à 20°C dans l'eau à 5°C dans l'aluminium à 20°C	expansion, masse, module dynamique, MEB, résistances à la compression et flexion	CEM III/C-LTF-20 CEM III/C-LTF-5 CEM III/C-LTF-T20
				siliceux enrichi en sulfates	dans l'eau à 20°C dans l'eau à 5°C dans l'aluminium à 20°C		CEM III/C-SS-20 CEM III/C-SS-5 CEM III/C-SS-T20
				calcaire enrichi en sulfates	dans l'eau à 5°C dans l'aluminium à 5°C		CEM III/C-CS-5 CEM III/C-CS-T5
				siliceux	dans l'eau à 20°C		CEM III/C-S-5
CEM I 52,5N PM	450	1350	225	LTF	dans l'eau à 20°C dans l'eau à 5°C dans l'aluminium à 20°C	expansion, masse, module dynamique, MEB, résistances à la compression et flexion	CEM I PM-LTF-20 CEM I PM-LTF-5 CEM I PM-LTF-T20
				siliceux enrichi en sulfates	dans l'eau à 20°C dans l'eau à 5°C dans l'aluminium à 20°C		CEM I PM-SS-20 CEM I PM-SS-5 CEM I PM-SS-T20
				calcaire enrichi en sulfates	dans l'eau à 5°C dans l'aluminium à 5°C		CEM I PM-CS-5 CEM I PM-CS-T5
				siliceux	dans l'eau à 20°C		CEM I PM-S-5
Ciment sursulfaté	450	1350	225	LTF	dans l'eau à 20°C dans l'eau à 5°C dans l'aluminium à 20°C	expansion, masse, module dynamique, MEB, résistances à la compression et flexion	CSS-LTF-20 CSS-LTF-5 CSS-LTF-T20
				siliceux enrichi en sulfates	dans l'eau à 20°C dans l'eau à 5°C dans l'aluminium à 20°C		CSS-SS-20 CSS-SS-5 CSS-SS-T20
				calcaire enrichi en sulfates	dans l'eau à 5°C dans l'aluminium à 5°C		CSS-CS-5 CSS-CS-T5
				siliceux	dans l'eau à 20°C		CSS-S-20

IV.1. Suivi de l'expansion

IV.1.1. Détermination de l'expansion due à l'hydratation

Une expansion de 0,04% du matériau est généralement utilisée comme seuil arbitraire d'une expansion significative. Cette même valeur critique se retrouve dans de nombreuses études, comme celles de Brunetaud [Brunetaud, 2005] et de Leklou [Leklou, 2008]. Un essai de performance sur des éprouvettes de béton, développé en partenariat entre l'ATILH (Association Technique de l'Industrie du Béton), le LCPC et le CERIB (Centre d'Etudes et de Recherches de l'Industrie du Béton), a permis de mettre en évidence ce seuil de 0,04% comme étant une valeur critique en-dessous de laquelle le béton est considéré comme apte à l'emploi [Méthode d'essai des LPC n°66, 2007]. Ce seuil est aussi donné dans le guide technique du LCPC pour se prémunir des réactions sulfatiques internes [Guide technique LCPC, 2007].

Dans le cadre de notre étude, la majorité des éprouvettes de mortier sont conservées dans l'eau. L'imbibition des éprouvettes par la porosité et l'hydratation tardive du ciment anhydre résiduel conduisent à une prise de masse [Leklou, 2008 ; Messad, 2009]. Afin de ne pas discriminer le comportement des ciments face à la réaction sulfatique interne, il nous a semblé important de connaître le gonflement éventuel des éprouvettes de mortier uniquement dû à la prise d'eau. Pour cela, des éprouvettes de mortier ont été formulées en utilisant un sable siliceux puis conservées dans l'eau à 20°C. Les résultats du suivi de l'expansion sont représentés dans la Figure IV-1. Ils montrent un léger gonflement stabilisé dès 8 jours proche de 0,01% sauf pour les éprouvettes de mortier contenant les ciments au laitier de haut fourneau (CEM III/A-S-20 et CEM III/C-S-20), où une expansion comprise entre 0,02 et 0,03% est observée. Les expansions mesurées restant inférieures à 0,04%, cette valeur a été fixée comme seuil arbitraire d'une expansion significative pour nos matériaux. De plus, bien que cette valeur limite ait été définie pour des bétons, lorsqu'elle est appliquée aux mortiers elle permet de réduire considérablement les éventuels risques de dégradations du béton à long terme, ce qui constitue un facteur de sécurité compte tenu de l'importance du projet de Lyon Turin Ferroviaire ainsi que de la durée de vie de l'ouvrage d'au moins 150 ans.

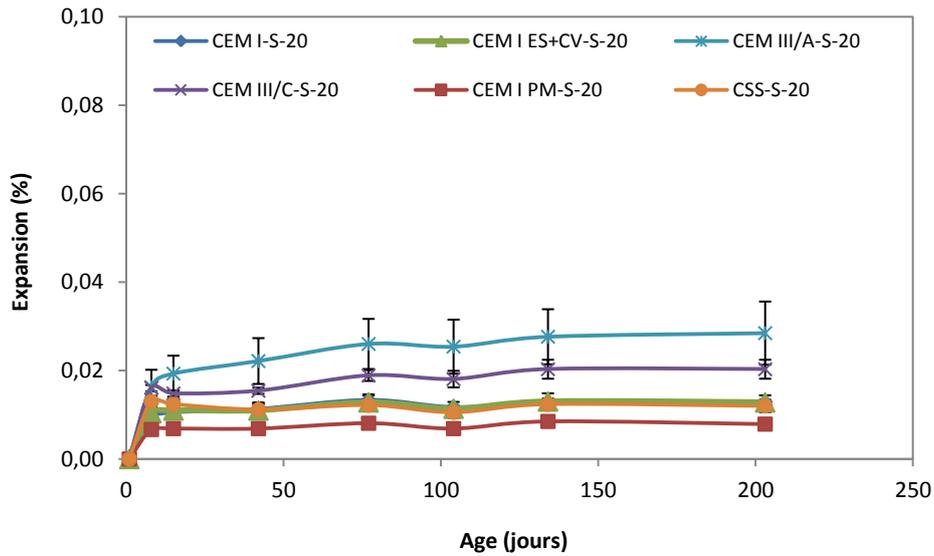


Figure IV-1 : Expansion des éprouvettes de mortier formulées avec le sable siliceux et les différents ciments, et conservées dans l'eau à 20°C

IV.1.2. Réactivité vis-à-vis de la formation d'ettringite

IV.1.2.1. Comportement des ciments face à la formation d'ettringite

Les résultats du suivi d'expansion des éprouvettes de mortier formulées avec le sable siliceux enrichi en sulfates et conservées dans l'eau à 20°C sont présentés dans la Figure IV-2. A titre d'exemple, la Figure IV-3 donne les expansions obtenues à 412 jours.

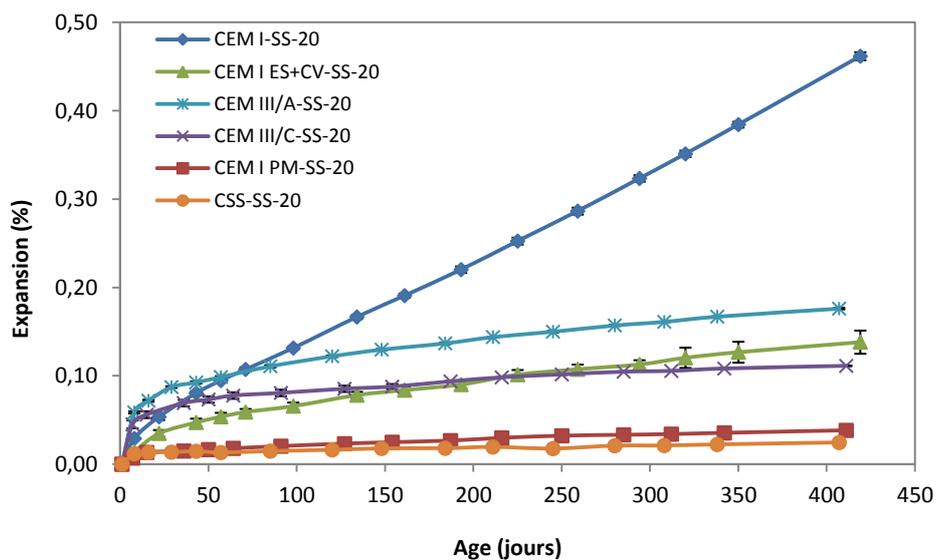


Figure IV-2 : Expansion des éprouvettes de mortier formulées avec le sable siliceux enrichi en sulfates et les différents ciments, et conservées dans l'eau à 20°C

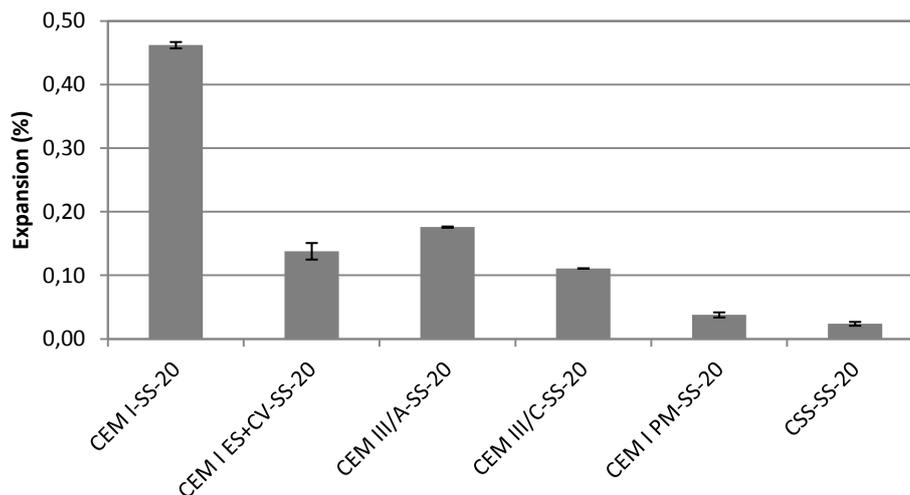


Figure IV-3 : Comparaison des expansions à 412 ± 6 jours des éprouvettes de mortier formulées avec le sable siliceux enrichi en sulfates et conservées dans l'eau à 20°C

Au vue des résultats, les gonflements peuvent être classés en trois groupes :

- les gonflements linéaires ou quasi-linéaires en fonction du temps avec une vitesse d'expansion dépendante du ciment utilisé. Les mortiers fabriqués avec le ciment CEM I 52,5N (CEM I-SS-20), qui a été sélectionné pour son mauvais comportement face à la réaction sulfatique interne, présentent une expansion nettement supérieure aux autres (0,46% à 419 jours). Les éprouvettes de mortier réalisées avec le ciment CEM I 52,5N PM ES, auquel sont ajoutées 25% de cendres volantes (CEM I ES+CV-SS-20) montrent une vitesse de gonflement plus faible leurs donnant une expansion de 0,14% à 419 jours. Ce type de gonflement linéaire en fonction du temps a été observé par Brunetaud et Leklou [Brunetaud, 2005 ; Leklou, 2008] pour des bétons ayant subi un traitement thermique ;
- les gonflements rapides durant les premiers jours qui tendent à se stabiliser par la suite. Ainsi, les mortiers fabriqués avec les ciments au laitier de haut fourneau, présentent une expansion de l'ordre de 0,05% à 8 jours puis 0,18 et 0,11% à 409 ± 2 jours respectivement pour ceux réalisés avec les ciments CEM III/A PM ES (CEM III/A-SS-20) et CEM III/C 32,5N-LH (CEM III/C-SS-20) ;
- les gonflements négligeables et stabilisés donnant des expansions inférieures à 0,04%. Sont concernés, les mortiers fabriqués avec le ciment Portland CEM I 52,5N PM (CEM I PM-SS-20) et le ciment sursulfaté (CSS-SS-20).

Pour expliquer la différence de comportement entre les mortiers fabriqués avec les ciments Portland CEM I 52,5N et CEM I 52,5N PM, une première approche est de considérer que la teneur en aluminates tricalciques (C_3A) du ciment est un facteur déterminant de l'attaque sulfatique interne. En effet, l'ettringite se forme par réaction entre les sulfates et les C_3A . Par conséquent, une diminution de la teneur en C_3A du ciment revient à diminuer la quantité du produit expansif formé ce qui limite la dégradation. Une étude menée par Ouyang [Ouyang, 1988] sur des échantillons mis en contact avec une solution contenant des sulfates, dont les résultats sont rassemblés dans la Figure IV-4, reflète cette relation, comme celle de [Samarai, 1976]. Cependant, l'étude bibliographique a révélé que la teneur en alcalins et en sulfates dans le ciment influencent également le gonflement. Selon Leklou [Leklou, 2008], la teneur en C_3A intervient sur l'amplitude du gonflement mais n'est en aucun cas un facteur limitant dans l'apparition de cette pathologie. Pour étudier le caractère expansif d'un matériau face à la DEF suite à un échauffement thermique, certains auteurs relient la teneur en SO_3 à celle en Al_2O_3 du ciment. Day [Day, 1992] les relie par le rapport SO_3/Al_2O_3 et considère qu'au-dessus d'une valeur critique de 0,7, la DEF est susceptible de se développer. Cependant, dans notre cas où des ions sulfate sont apportés par le sable, ce rapport n'est pas applicable puisque la teneur en SO_3 dans le matériau est susceptible d'augmenter suivant la quantité de sulfates disponibles. D'autres auteurs ont montré qu'un matériau présente un risque de dégradation causée par la DEF pour des teneurs en alcalins du ciment supérieures à 1% [Heinz & al., 1999 ; Hime & Marusin, 1999]. Les alcalins retardent la formation de l'ettringite d'hydratation précoce et augmentent la solubilité de l'ettringite [Divet, 2001]. Au regard de la composition chimique de ces deux ciments Portland, il apparaît que la teneur en oxydes de sodium équivalent pour le clinker du ciment Portland CEM I 52,5N est 6 fois plus importante que celle du clinker du ciment Portland CEM I 52,5N PM (2,47% contre 0,39%). Dans notre étude, il est vraisemblable que la teneur en alcalins joue un rôle primordial sur l'amplitude du gonflement de nos éprouvettes compte tenu de son influence sur la solubilité de l'ettringite mais les mécanismes exactes restent à expliquer.

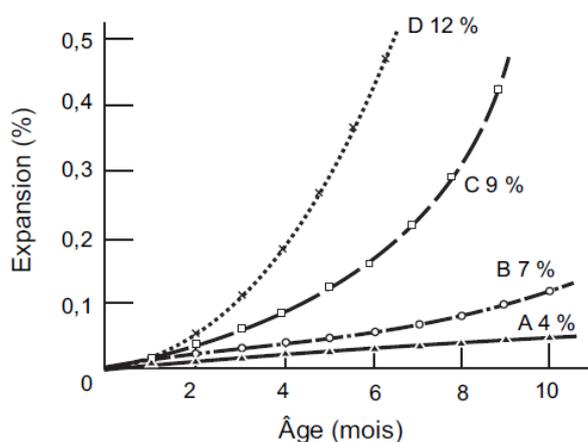


Figure IV-4 : Expansion d'éprouvettes de mortier en fonction de la teneur en C_3A du ciment [Ouyang, 1988]

Le gonflement négligeable des éprouvettes de mortier contenant le sable siliceux enrichi en sulfates et le ciment Portland CEM I 52,5N PM (CEM I PM-SS-20) apporte des informations sur la possible dégradation du matériau par la formation de gypse. En effet, la teneur en C_3A très faible limite la formation de l'ettringite mais n'a pas d'influence directe sur la formation du gypse issu de la lixiviation des sulfates du sable, qui est susceptible d'engendrer des dommages. Tian et Cohen [Tian & Cohen, 2000] ont observé un gonflement de pâtes d'alite (C_3S) et de bélite (C_2S) conservées dans une solution de sulfate de sodium qu'ils ont attribué à la formation de gypse. Cependant, les résultats obtenus pour les mortiers fabriqués avec le CEM I 52,5N PM indiquent que la formation potentielle de gypse dans le milieu n'entraîne pas de dégradations notables. Deux hypothèses peuvent expliquer cela. La première réside dans la précipitation de gypse dans les pores et donc non expansive. Le seconde résulte du fait que dans nos essais, les sulfates sont apportés par du gypse et de l'anhydrite provenant du sable, contrairement aux études de Tian et Cohen [Tian & Cohen, 2000], où les sulfates pénétraient dans le matériau sous forme d'ions via une solution de conservation sulfatée. Ainsi, la quantité de sulfates contenus dans le matériau est limitée par la solubilisation des sulfates de calcium du sable qui, par conséquent, limite la quantité de gypse susceptible de se former suivant le degré de saturation du milieu. Lors d'une attaque externe par une solution sulfatée, la quantité d'ions sulfate qui pénètrent dans l'échantillon dépend de la porosité et de la perméabilité du matériau.

Les ciments au laitier de haut fourneau (CEM III/A PM ES et CEM III/C 32,5N-LH) permettent de diminuer notablement la dégradation du matériau. A 412 ± 6 jours, le gonflement diminue de 0,46 à 0,18% pour une teneur en laitier de haut fourneau de 59% dans le ciment. Cela a déjà été mis en évidence dans de nombreuses études, comme celle de Atahan [Atahan, 2011]. En effet, dans les ciments au laitier de haut fourneau, le laitier est activé par une activation sulfato-calcique, c'est-à-dire que l'hydratation du laitier consomme des sulfates de calcium et de la chaux libérée par l'hydratation des silicates du clinker, C_3S et C_2S , selon la réaction (en notation cimentière, où la formule moyenne du laitier peut s'écrire C_5S_3) [Divet & al., 2006] :



La consommation de la chaux, associée à un effet de dilution du ciment dû au laitier de haut fourneau, et donc de la teneur en C_3A , permettent d'augmenter la résistance aux attaques sulfatiques. De plus, l'ajout de laitier de haut fourneau augmente la compacité des hydrates et réduit la taille moyenne des pores, d'où une diminution des propriétés de transfert [Rozière, 2007] limitant le développement de la réaction sulfatique.

Les compositions chimiques des laitiers utilisés dans les ciments CEM III/A PM ES et CEM III/C 32,5N-LH sont similaires (chapitre II, paragraphe II.3.1.1). De même que les compositions minéralogiques des clinkers sont globalement identiques sauf pour la teneur en

C₂S (chapitre II, paragraphe II.3.1.1) qui influe sur la quantité de chaux libérée dans le mortier lors de l'hydratation. Ainsi, augmenter la teneur en laitier de haut fourneau dans le ciment permet de diminuer la teneur en aluminates tricalciques et de consommer davantage de chaux ce qui donne un matériau plus performant vis-à-vis de la réaction sulfatique interne. En effet, nous pouvons constater qu'à 409 ± 2 jours, l'utilisation du ciment CEM III/C 32,5N-LH, contenant 84% de laitier de haut fourneau, réduit l'expansion des éprouvettes à 0,11% (CEM III/C-SS-20) contre 0,18% pour le ciment CEM III/A PM ES (CEM III/A-SS-20).

Le gonflement aux premiers jours des éprouvettes de mortier réalisées avec les ciments au laitier de haut fourneau (entre 0,05 et 0,06% à 7 jours) est surprenant et supérieur aux autres formulations. La raison de ce gonflement peut résulter des réactions d'hydratation, d'une porosité plus grande pour ces échantillons ou d'un faible gonflement ettringitique. Lors du suivi de l'expansion des éprouvettes de mortier réalisées avec le sable siliceux uniquement (Figure IV-1), les éprouvettes formulées avec les ciments au laitier de haut fourneau (CEM III/A-S-20 et CEM III/C-S-20) présentaient des comportements proches des autres éprouvettes de mortier aux premiers jours. La seule différence entre ces mortiers et ceux réalisés avec le sable siliceux enrichi en sulfates est la présence d'ions sulfate. De ce fait, la formation d'ettringite dans les sept premiers jours est probablement responsable de ce faible gonflement.

Les éprouvettes de mortier réalisées avec le ciment sursulfaté et le sable siliceux enrichi en sulfates (CSS-SS-20) se comportent très bien vis-à-vis de la réaction sulfatique interne, avec une expansion de 0,02% à 407 jours. Le bon comportement peut s'expliquer par la quasi absence de clinker dans le ciment ce qui se traduit par une teneur en portlandite négligeable dans la pâte de ciment. Suivant la teneur en portlandite, la formation d'ettringite peut être expansive ou non. Dans les produits riches en chaux (cas des ciments Portland), la solubilité de l'ettringite est réduite. Elle se forme alors au contact des aluminates de calcium en présence d'une quantité très limitée de solution sursaturée. Cela conduit à la formation en masse de petits cristaux créant de l'expansion. En revanche, dans le ciment sursulfaté (CSS), qui ne libère pas de portlandite lors de son hydratation⁶, l'ettringite précipite à partir de la solution dans les vides interstitiels du matériau et la cristallisation en aiguilles bien formée n'est pas expansive [Duval & Hornain, 1992].

L'utilisation du ciment Portland CEM I 52,5N PM ES, auquel sont ajoutées 25% de cendres volantes, donne une meilleure résistance aux éprouvettes formulées avec le sable siliceux enrichi en sulfates (CEM I ES+CV-SS-20) à l'attaque sulfatique interne par rapport à celles fabriquées avec le ciment Portland CEM I 52,5N (CEM I-SS-20). Ils présentent une

⁶ Dans un ciment sursulfaté, le laitier est activé par une activation sulfatique. L'hydratation conduit à la formation de C-S-H et d'ettringite [Divet & al., 2006] : $C_6S_3A + 3C\bar{S}H_x + \gamma H \rightarrow 3CSH + C_3A3C\bar{S}H_{32}$

expansion de 0,14% alors que celle des mortiers contenant le ciment Portland CEM I 52,5N est de 0,46% à 419 jours. Deux effets expliquent l'amélioration de la résistance, la composition du clinker et la présence des cendres volantes. Le ciment Portland CEM I 52,5N PM ES possède des teneurs en alcalin et en C₃A plus faibles que celles du ciment Portland CEM I 52,5N. La teneur en Na₂O équivalent est de 0,44% contre 2,47% et celle du C₃A dans le clinker est de 3,43% contre 7,13%. Les propriétés pouzzolaniques⁷ des cendres volantes ont aussi pour conséquence une consommation de la portlandite, diminuant ainsi le risque de gonflement ettringitique.

Les ciments utilisés dans la fabrication des éprouvettes de mortier contenant du sable siliceux enrichi en sulfates démontrent des résistances différentes face à la réaction sulfatique interne résultant de la formation d'ettringite. Le même type d'essai a été réalisé avec le sable LTF afin de déterminer la réactivité de ses sulfates. Les résultats d'expansion sont présentés dans la partie suivante.

IV.1.2.2. Cas de l'utilisation des matériaux excavés

De manière générale, l'agressivité de l'attaque sulfatique est définie par le type de ciment utilisé et la teneur en ions sulfate disponibles dans le matériau. Dans le cas d'une utilisation de granulats pollués par du gypse et de l'anhydrite, la teneur en ions sulfate réactifs est déterminée par l'accessibilité des sulfates de calcium. L'étude de la lixiviation des matériaux d'excavation a permis de mettre en évidence que tous les sulfates de calcium semblent accessibles en milieu fortement alcalin (pH=12,5-13,5) pour les fractions granulaires composant la fraction 0/4 mm (0/0,315, 0,315/1 et 1/4 mm). Cependant, la finesse des sulfates de calcium, lorsqu'ils sont présents sous forme de grains indépendants, et leur localisation lorsqu'ils sont présents en inclusion dans les granulats issus du futur tunnel de base, peuvent avoir une influence sur la cinétique de gonflement et son amplitude. Afin d'étudier la réactivité des sulfates provenant des matériaux d'excavation, des éprouvettes de mortier ont été confectionnées en utilisant le sable LTF contenant 3,47% de sulfates (exprimé en SO₃) et conservées dans l'eau à 20°C. Les résultats du suivi des expansions des mortiers fabriqués avec le sable LTF sont comparés à ceux obtenus avec les mortiers réalisés avec le sable siliceux enrichi en sulfates. Ces comparaisons sont présentées dans la Figure IV-5 à la Figure IV-10.

⁷ La réaction pouzzolanique fait intervenir la portlandite du matériau et la silice des cendres volantes selon la réaction :

$$CH + S \rightarrow CSH$$

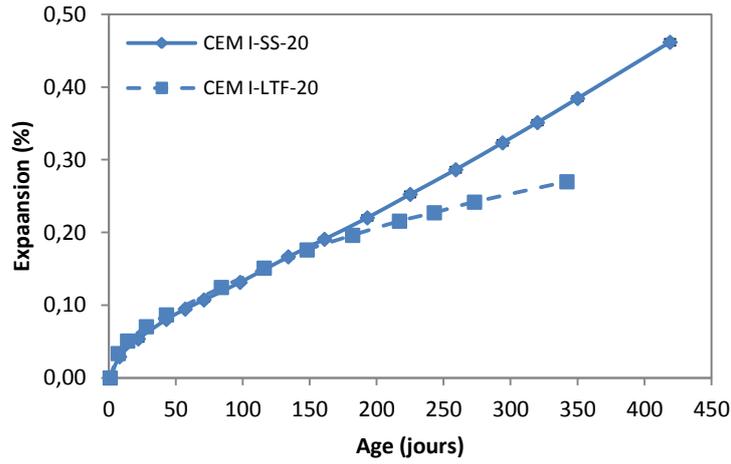


Figure IV-5 : Expansion des éprouvettes de mortier formulées avec le ciment CEM I 52,5N et le sable siliceux enrichi en sulfates ou le sable LTF, et conservées dans l'eau à 20°C

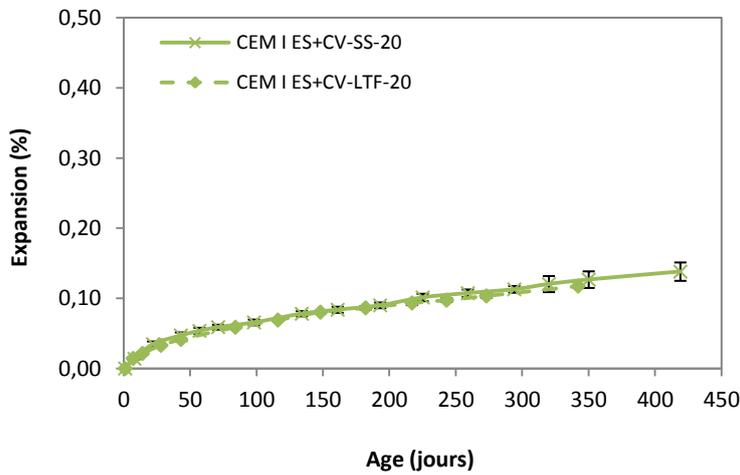


Figure IV-6 : Expansion des éprouvettes de mortier formulées avec le ciment CEM I 52,5N PM ES, auquel sont ajoutées 25% de cendres volantes, et le sable siliceux enrichi en sulfates ou le sable LTF, et conservées dans l'eau à 20°C

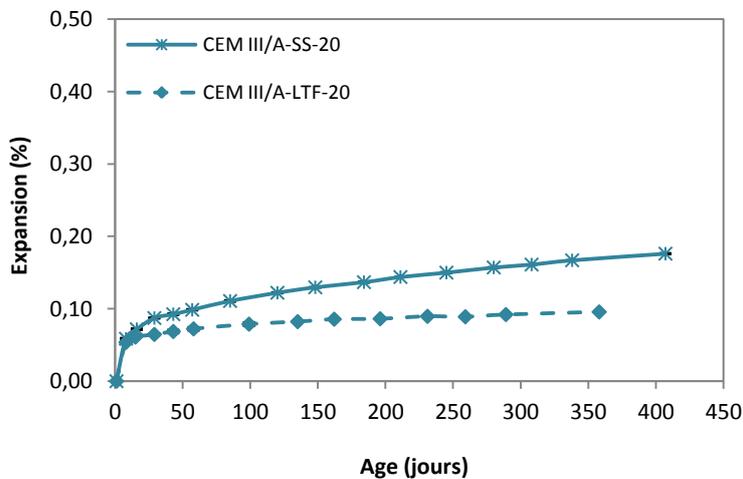


Figure IV-7 : Expansion des éprouvettes de mortier formulées avec le ciment CEM III/A PM ES et le sable siliceux enrichi en sulfates ou le sable LTF, et conservées dans l'eau à 20°C

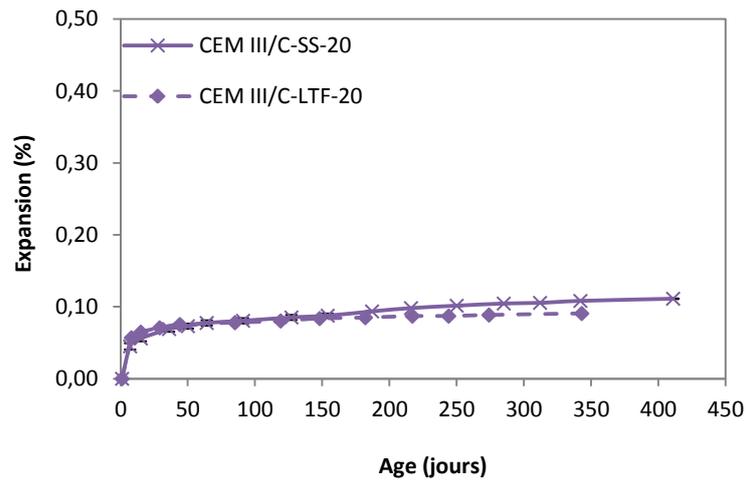


Figure IV-8 : Expansion des éprouvettes de mortier formulées avec le ciment CEM III/C 32,5N-LH et le sable siliceux enrichi en sulfates ou le sable LTF, et conservées dans l'eau à 20°C

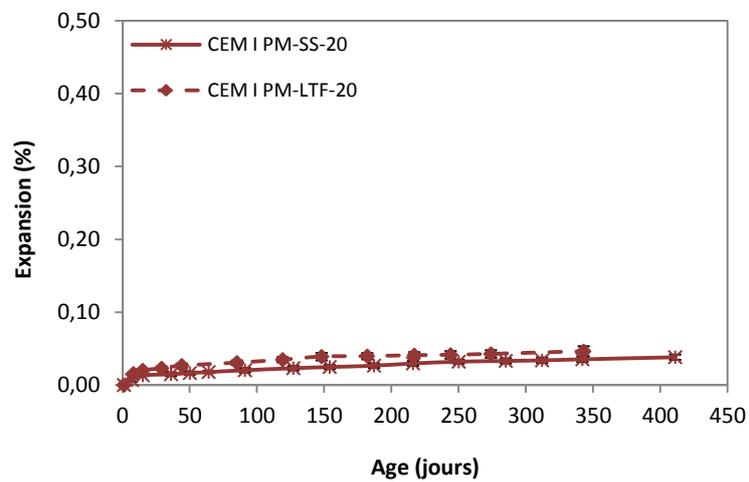


Figure IV-9 : Expansion des éprouvettes de mortier formulées avec le ciment CEM I 52,5N PM et le sable siliceux enrichi en sulfates ou le sable LTF, et conservées dans l'eau à 20°C

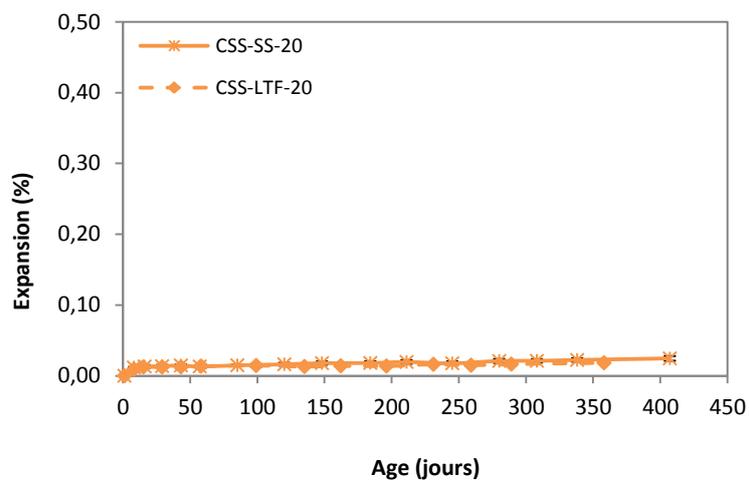


Figure IV-10 : Expansion des éprouvettes de mortier formulées avec le ciment sursulfaté et le sable siliceux enrichi en sulfates ou le sable LTF, et conservées dans l'eau à 20°C

Les courbes d'expansion pour les éprouvettes de mortier immergées dans l'eau à 20°C, réalisées avec le sable siliceux enrichi en sulfates ou avec le sable LTF, présentent des allures semblables. Avant d'interpréter les résultats obtenus, il est nécessaire de discuter de l'impact de la granulométrie du sable sur la porosité et la perméabilité des mortiers.

Dans nos essais, deux sables ont été utilisés ayant des granulométries différentes. La porosité et perméabilité des éprouvettes sont donc susceptibles d'être affectées et ainsi d'avoir une influence sur le comportement du matériau, et plus précisément sur son gonflement. Selon certains auteurs [Stark & Bollmann, 1992], augmenter la porosité, et par conséquent augmenter le nombre d'espaces disponibles pour la (re)précipitation de l'ettringite, permet alors à cette dernière de précipiter sans créer de pression de gonflement sur les parois des pores. Cependant, pour d'autres [Ouyang & al., 1988], lorsque la porosité du matériau augmente, elle facilite les transferts, qu'ils soient liquides ou gazeux, nécessaires pour que la réaction se produise, augmentant ainsi les dégradations au sein du matériau. Pour un type de ciment, les résultats du suivi de masse des éprouvettes de mortier fabriquées avec le sable siliceux enrichi en sulfates et le sable LTF sont proches (Annexe II). Si l'on attribue la prise de masse à la porosité, dans le cas d'une absence de gonflement, on peut alors considérer que la porosité du matériau est similaire. Les granulométries de ces deux sables, données dans le chapitre II (paragraphe II.3.1.2.), ne modifient pas de manière significative la structure du matériau ce qui n'impacte pas la cinétique de dégradation.

Les résultats du suivi des expansions des éprouvettes de mortier formulées avec le ciment Portland CEM I 52,5N, ciment choisi pour sa mauvaise tenue à l'attaque sulfatique interne, sont très intéressants (Figure IV-5). L'expansion est linéaire au cours du temps pour les mortiers fabriqués avec le ciment Portland CEM I 52,5N et le sable siliceux enrichi en sulfates (CEM I-SS-20) et également avec le sable LTF (CEM I-LTF-20) jusqu'à 150 jours, soit 0,18% d'expansion. A partir de 150 jours, la cinétique de gonflement diminue pour les mortiers contenant le sable LTF contrairement à ceux formulés avec le sable siliceux enrichi en sulfates qui reste linéaire. Cette diminution peut être attribuée à une diminution de la quantité d'ions sulfate disponibles dans le milieu pour réagir avec les C_3A . Cela peut s'expliquer par la finesse des sulfates de calcium dans le sable siliceux et le sable LTF. Dans ses travaux, Orsetti [Orsetti, 1997] a démontré que le gonflement de matériaux cimentaires était plus marqué pour des faibles granulométries en plâtre. Il est alors vraisemblable de supposer que dans la Figure IV-5, les grains de sulfates de calcium du sable LTF de granulométrie similaires à ceux du sable siliceux enrichi en sulfates se dissolvent avec la même cinétique jusqu'à 150 jours. Puis, ceux sont les grains de sulfates de calcium issus du sable LTF possédant une granulométrie plus élevée que ceux ajoutés au sable siliceux qui se dissolvent avec une cinétique plus faible. Ainsi, la granulométrie des sulfates de calcium dans le sable LTF limite leur lixiviation dans le matériau. Cela a pour résultat une diminution de l'attaque sulfatique et donc une diminution des dégradations : 0,27% d'expansion avec le

sable LTF à 350 jours contre 0,38% avec le sable siliceux enrichi en sulfates pour les éprouvettes confectionnées avec le ciment Portland CEM I 52,5N, comme le met en évidence la Figure IV-11.

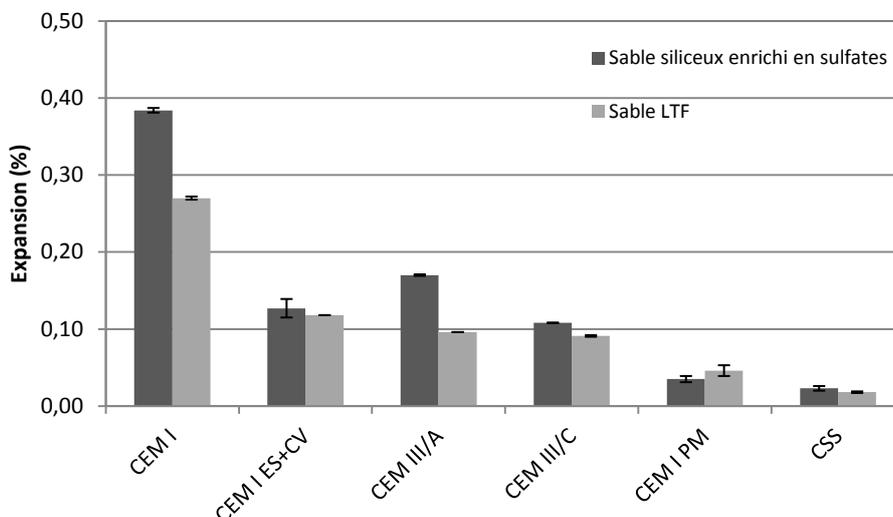


Figure IV-11 : Comparaison des expansions à 350 jours \pm 5 jours des éprouvettes de mortier formulées avec le sable siliceux et le sable LTF, et conservées dans l'eau à 20°C

Avec le sable LTF, l'effet bénéfique du ciment Portland CEM I 52,5N PM ES additionné de cendres volantes et des ciments au laitier de haut fourneau (CEM III/A PM ES et CEM III/C 32,5N-LH) sur la résistance du matériau cimentaire à l'attaque sulfatique interne est à nouveau constaté. A 350 jours, les expansions des éprouvettes de mortier sont respectivement de 0,12, 0,10 et 0,09% (Figure IV-6, Figure IV-7 et Figure IV-8). Avec les ciments au laitier de haut fourneau, les expansions des mortiers formulés avec le sable LTF (CEM III/A-LTF-20 et CEM III/C-LTF-20) sont sensiblement stabilisées (Figure IV-7 et Figure IV-8). A noter qu'avec ces ciments au laitier de haut fourneau et quel que soit le sable utilisé, l'expansion durant les premiers jours est à nouveau observée (entre 0,05 et 0,06% à 8 jours).

La Figure IV-6 montre que les expansions des mortiers fabriqués avec le ciment Portland CEM I 52,5N PM ES, auquel sont ajoutées 25% de cendres volantes, et le sable LTF sont similaires à celles obtenues avec ceux contenant le sable siliceux enrichi en sulfates. Ceci indique qu'à l'échéance de 350 jours, ce sont les sulfates de calcium les plus fins du sable LTF qui se dissolvent.

Enfin, les deux ciments, CEM I 52,5N PM et sursulfaté (CSS), présentant un bon comportement face à cette dégradation avec le sable enrichi en sulfates ne montrent pas, en toute logique, de différence de gonflement avec le sable LTF (Figure IV 9 et Figure IV-10).

Le sable LTF présente une quantité de sulfates élevée, mais la granulométrie des sulfates de calcium permet de réduire l'activité de l'attaque sulfatique interne et donc les dégradations. Ainsi, l'utilisation du sable LTF est moins néfaste pour le béton qu'un sable artificiellement pollué par des sulfates de calcium. Néanmoins, les expansions plus ou moins croissantes pour les mortiers réalisés avec les ciments Portland CEM I 52,5N et CEM I 52,5N PM ES additionné de cendres volantes ne permettent pas d'envisager la valorisation des matériaux d'excavation avec ces ciments. Les expansions obtenues pour les mortiers avec les ciments au laitier de haut fourneau, bien que stabilisées, restent significatives et susceptibles de conduire à des dommages au niveau de la structure du matériau cimentaire. Les éprouvettes confectionnées avec le ciment Portland CEM I 52,5N PM et le ciment sursulfaté (CSS) montrent des expansions négligeables. La nature chimique et minéralogique de ces ciments permette ainsi d'éviter un gonflement ettringitique.

Ces premiers résultats sont encourageants pour envisager une valorisation de granulats riches en sulfates, du moins jusqu'à des teneurs n'excédant pas 3,47% en SO_3 .

IV.1.2.3. Examen au microscope électronique à balayage

Afin d'identifier le ou les produits formés et leur localisation dans le matériau, des analyses au microscope électronique à balayage (MEB) ont été réalisées sur des fractures fraîches, mais aussi sur des surfaces polies. Les examens ont porté sur des éprouvettes de mortier formulées avec le sable LTF et après une conservation dans l'eau à 20°C et âgées de 90 jours. Le Tableau IV-5 rappelle les expansions observées sur les différents échantillons.

Tableau IV-5 : Expansion à 90 jours des éprouvettes de mortier analysées au microscope électronique à balayage

Référence de l'éprouvette de mortier	Expansion à 90 jours (%)
CEM I-LTF-20	0,12
CEM I ES+CV-LTF-20	0,06
CEM III/A-LTF-20	0,08
CEM III/C-LTF-20	0,08
CEM I PM-LTF-20	0,03
CSS-LTF-20	0,01

Sur l'ensemble des fractures fraîches observées, le ou les produits expansifs n'ont pu être décelés. Les expansions relativement faibles en sont sûrement la conséquence. Il serait alors souhaitable de réaliser des examens à des échéances plus longues pour étudier l'évolution de la microstructure. Par conséquent, seules les images issues des surfaces polies sont présentées (Figure IV-14 à Figure IV-17). L'ensemble des observations a montré la présence d'ettringite sous formes de nodules dans la pâte de ciment, dont la quantité est

dépendante du taux d'expansion. La silice apparait dans le spectre des rayons X de l'ettringite. Cela est dû à l'énergie du faisceau d'électrons suffisamment importante pour pénétrer plus en profondeur dans l'échantillon. La silice peut également provenir du diamètre du faisceau d'électron qui couvre une surface supérieure à celle du nodule d'ettringite. Cela a été vérifié en effectuant le spectre d'un anhydre (C_3A ou C_4AF) où la silice apparaissait dans le spectre des rayons X. L'échantillon provenant des mortiers fabriqués avec le ciment sursulfaté (CSS) n'a pas montré d'ettringite. Par ailleurs, les ciments Portland de type CEM I apparaissent beaucoup plus hydratés que les ciments contenant du laitier de haut fourneau, et notamment le ciment sursulfaté (CSS) pour lequel de nombreux grains de laitiers anhydres sont encore observés à l'échéance de 90 jours.

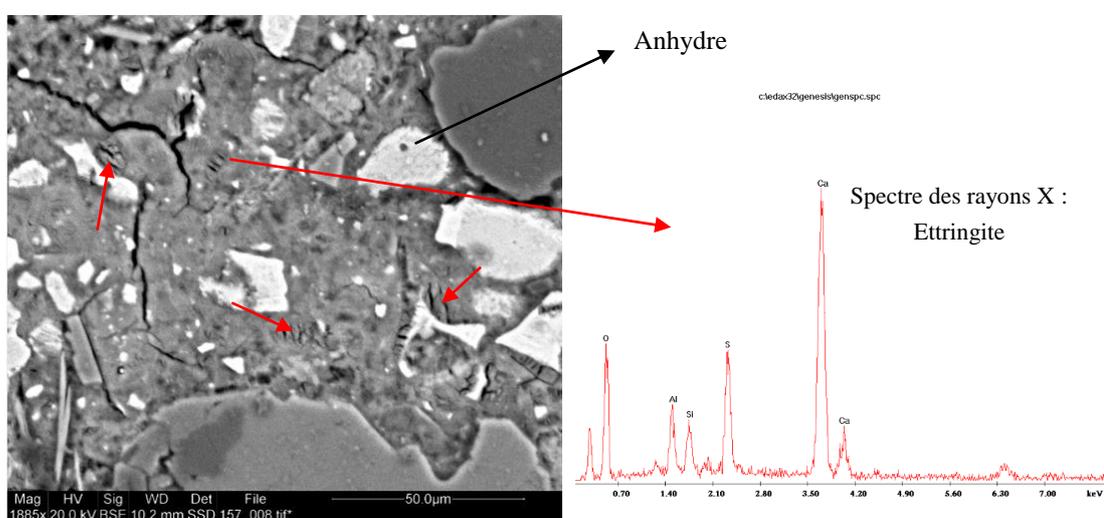


Figure IV-12 : Observation au microscope électronique à balayage à 90 jours du mortier réalisé avec le ciment CEM I 52,5N et du sable LTF, et conservé dans l'eau à 20°C (CEM I-LTF-20)

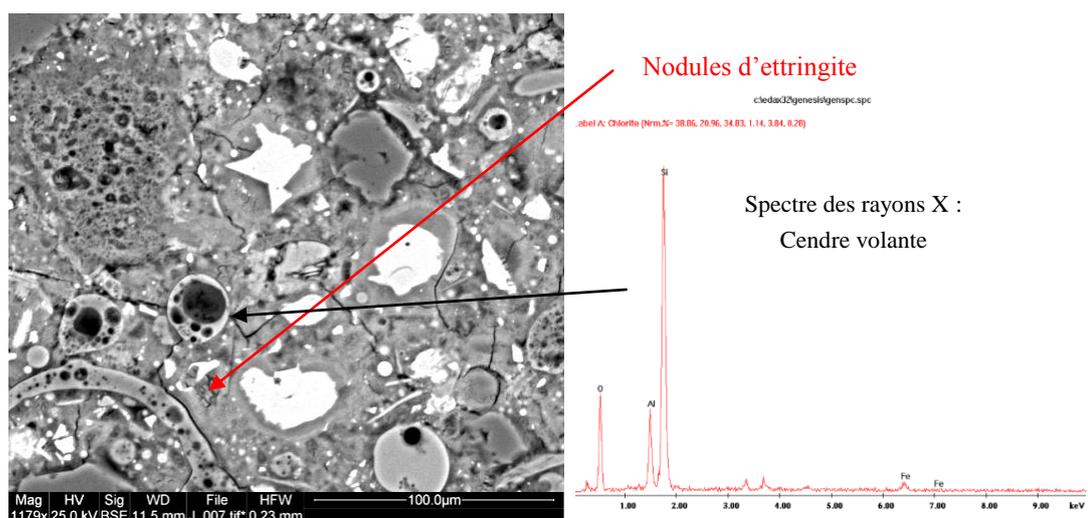


Figure IV-13 : Observation au microscope électronique à balayage à 90 jours du mortier réalisé avec le ciment CEM I 52,5N PM ES, auquel sont ajoutées 25% de cendres volantes, et le sable LTF, et conservé dans l'eau à 20°C (CEM I ES+CV-LTF-20)

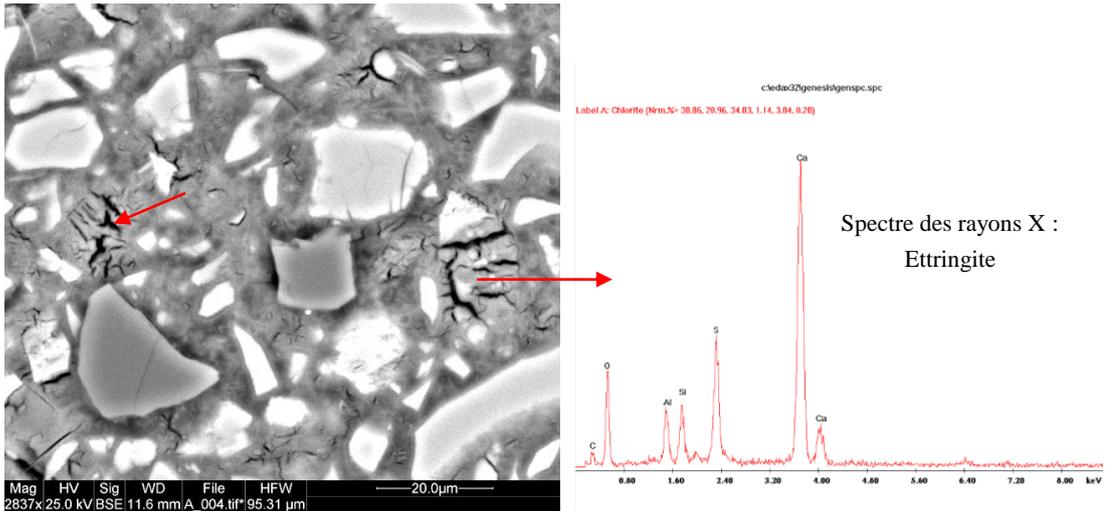


Figure IV-14 : Observation au microscope électronique à balayage à 90 jours du mortier réalisé avec le ciment CEM III/A PM ES et le sable LTF, et conservé dans l'eau à 20°C (CEM III/A-LTF-20)

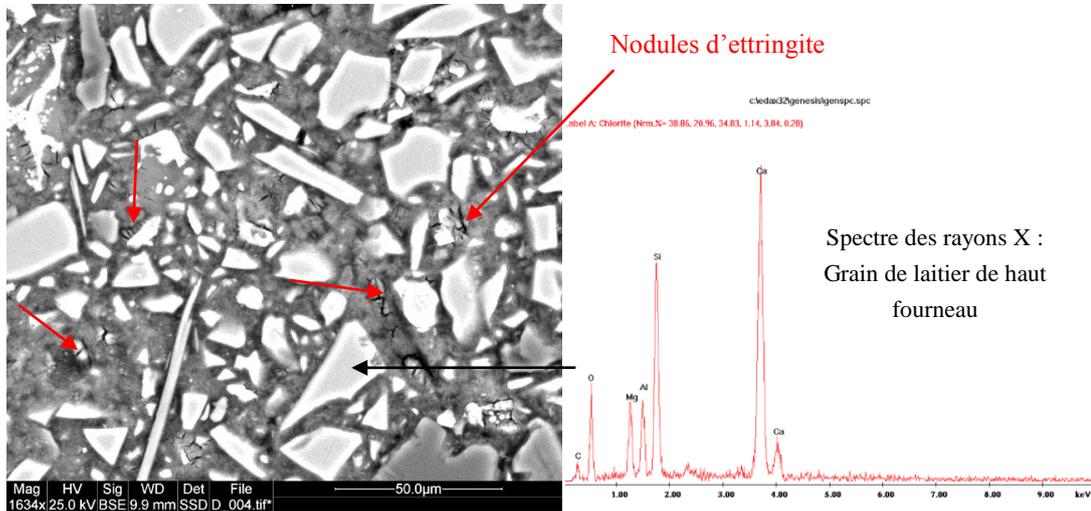


Figure IV-15 : Observation au microscope électronique à balayage à 90 jours du mortier réalisé avec le ciment CEM III/C 32,5N-LH et le sable LTF, et conservé dans l'eau à 20°C (CEM III/C-LTF-20)

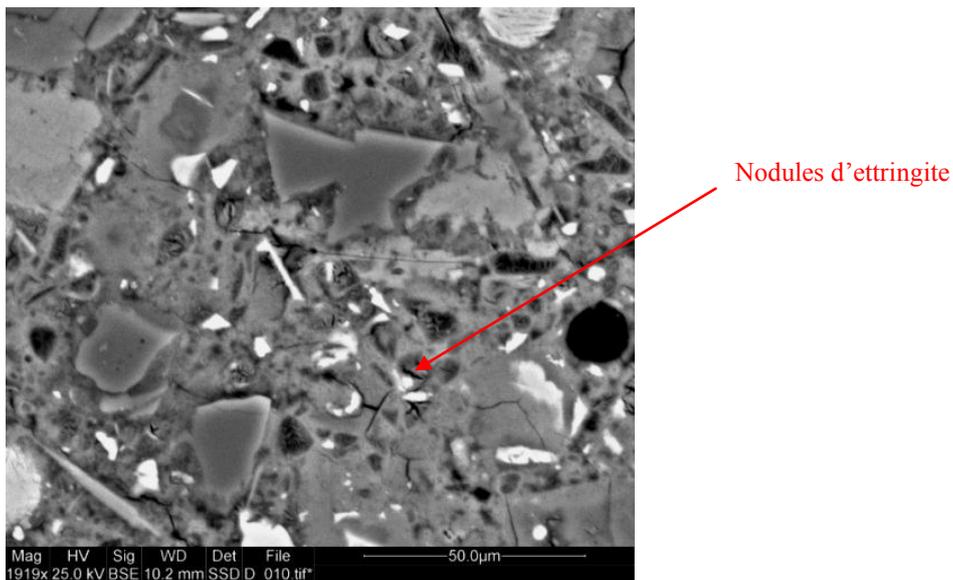


Figure IV-16 : Observation au microscope électronique à balayage à 90 jours du mortier réalisé avec le ciment CEM I 52,5N PM et le sable LTF, et conservé dans l'eau à 20°C (CEM I PM-LTF-20)

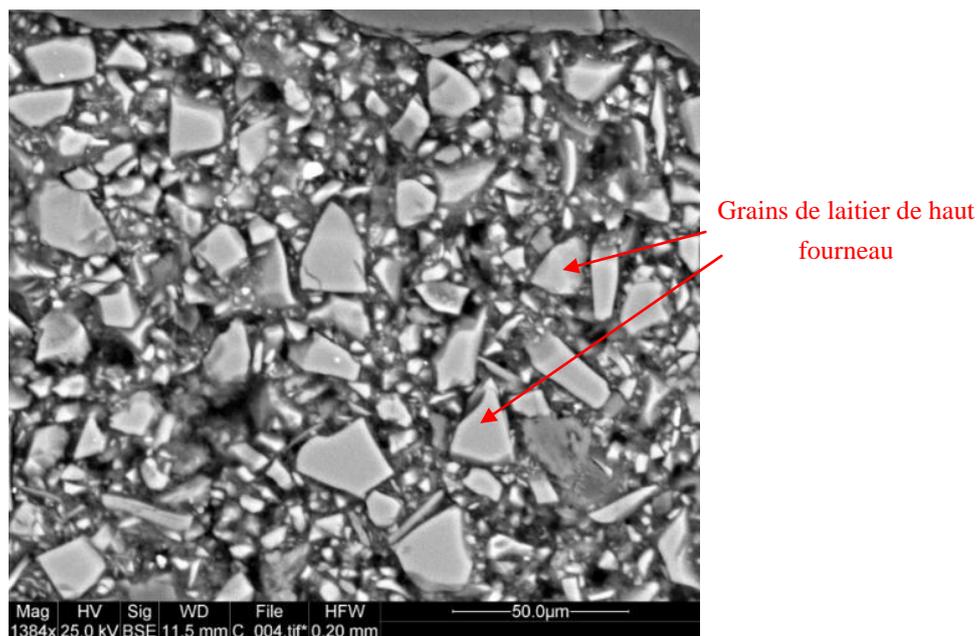


Figure IV-17 : Observation au microscope électronique à balayage à 90 jours du mortier réalisé avec le ciment CSS et le sable LTF, et conservé dans l'eau à 20°C (CSS-LTF-20)

Lors des observations au microscope électronique à balayage, des grains de sulfates de calcium plus ou moins dissous ont été visualisés sauf pour le ciment sursulfaté (CSS) (Figure IV-18, Figure IV-19 et Figure IV-20). Pour le mortier avec le ciment sursulfaté, la présence initiale des sulfates de calcium en forte proportion (15% d'anhydrite au lieu de 5% de gypse) limite la solubilité des sulfates de calcium provenant du sable LTF.

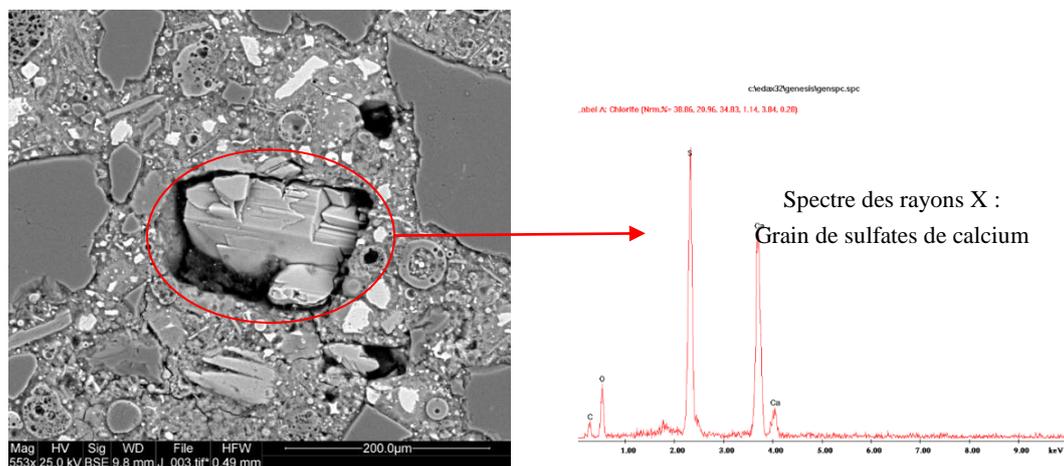


Figure IV-18 : Observation au microscope électronique à balayage à 90 jours d'un grain de sulfates de calcium partiellement dissout dans le mortier contenant le ciment CEM I 52,5N PM ES, avec 25% de cendres volantes, et le sable LTF, et conservé dans l'eau à 20°C (CEM I ES+CV-LTF-20)

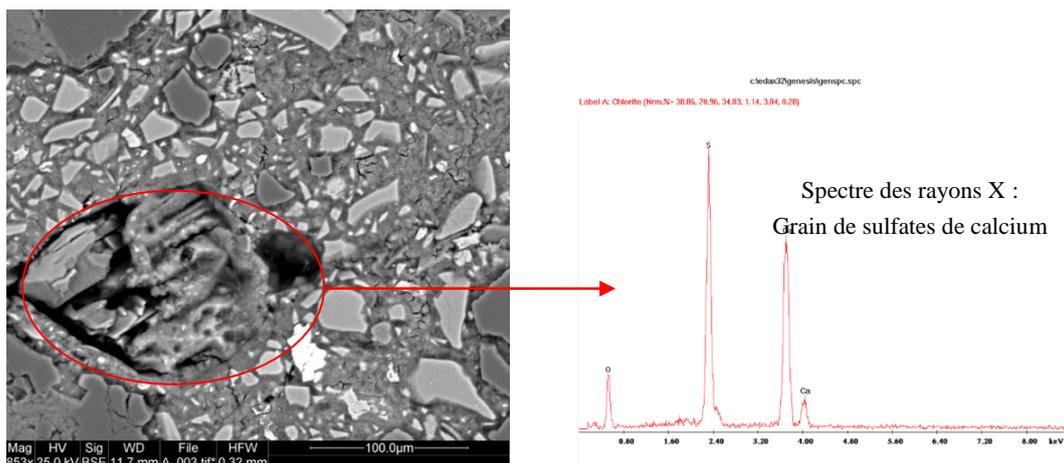


Figure IV-19 : Observation au microscope électronique à balayage à 90 jours d'un grain de sulfates de calcium partiellement dissout dans le mortier contenant le ciment CEM III/A PM ES et le sable LTF, et conservé dans l'eau à 20°C (CEM III/A-LTF-20)

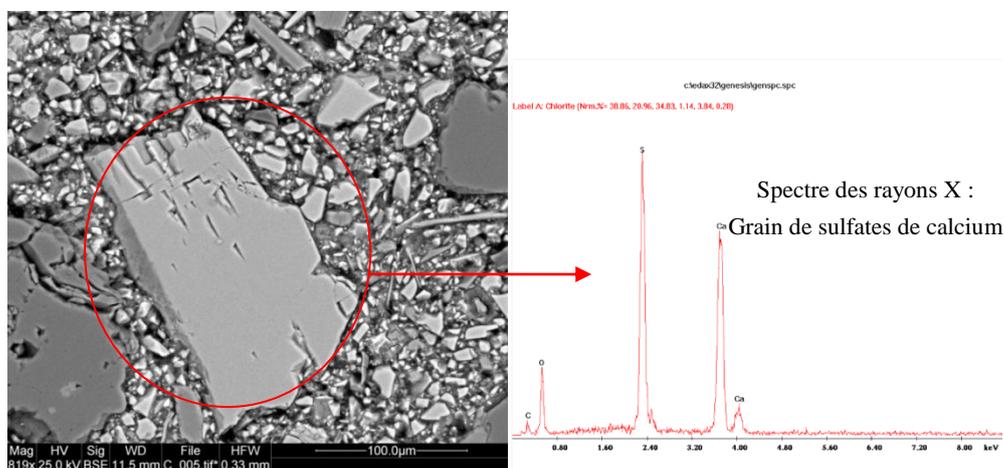


Figure IV-20 : Observation au microscope électronique à balayage à 90 jours d'un grain de sulfates de calcium non dissout dans le mortier contenant le ciment sursulfaté et le sable LTF, et conservé dans l'eau à 20°C (CSS-LTF-20)

IV.1.2.4. Conclusion sur la réactivité des ciments vis-à-vis de la formation d'ettringite

La plupart des éprouvettes de mortier présentent des expansions supérieures à la limite de 0,04% au-dessus de laquelle le matériau n'est plus considéré apte à l'emploi. Les expansions sont la conséquence de la formation d'ettringite sous forme de nodule dans la pâte de ciment. Néanmoins, il existe des solutions pour limiter les dommages comme l'utilisation de ciments au laitier de haut fourneau (CEM III/A PM ES et CEM III/C 32,5N-LH) ou d'un ciment CEM I 52,5N PM ES additionné de 25% de cendres volantes, mais sans pour autant annihiler l'attaque sulfatique imputée à des granulats à haute teneur en sulfates. Elle est faible, voir nulle, lorsqu'un ciment possédant des teneurs en aluminates tricalciques et en alcalins très faibles (CEM I 52,5N PM) ou un ciment sursulfaté (CSS) sont utilisés.

Bien que le sable d'excavation du futur tunnel de base (sable LTF) présente une quantité de sulfates élevée, la granulométrie des sulfates de calcium peut expliquer la diminution du gonflement par rapport aux mortiers avec un sable siliceux enrichi en sulfates. Cela réduit l'activité de l'attaque sulfatique interne. Ainsi, l'utilisation du sable LTF est moins préjudiciable pour le béton qu'un sable artificiellement pollué par des sulfates de calcium. Des investigations complémentaires au microscope électronique à balayage pour des expansions plus importantes et à des échéances plus longues devront être réalisées pour étudier l'évolution de la microstructure.

Chaque ciment présente une résistance différente vis-à-vis de l'attaque sulfatique interne par formation d'ettringite suite à la présence de sulfates dans les granulats. Cependant, dans certaines conditions, l'attaque peut également se manifester par la formation d'un autre composé, la thaumasite. La thaumasite est issue de la réaction entre les sulfates, les C-S-H et les carbonates, dont les conséquences sur le béton sont une perte de cohésion pouvant conduire à sa ruine. Dans ce cas, les précautions prises pour la formulation d'un béton résistant à la formation d'ettringite ne sont plus valables. En effet, l'alumine n'entrant pas dans la composition de la thaumasite, utiliser un ciment à faible teneur en aluminates de calcium ne garantit pas un bon comportement. Les granulats excavés sont constitués de calcaire qui peuvent apporter des ions carbonate nécessaires à la formation de thaumasite. Il est alors primordial d'étudier le comportement des ciments vis-à-vis de l'attaque sulfatique interne par formation de thaumasite. Les résultats de cette étude sont présentés dans la partie suivante.

IV.1.3. Réactivité vis-à-vis de la formation de thaumasite

IV.1.3.1. Cas de l'utilisation des matériaux excavés

Les caractérisations du LERM [LERM, 2010-1] ont permis de mettre en évidence la présence de calcaire, le plus souvent associé sous forme de calcite et de dolomite, dans les matériaux d'excavation du futur tunnel de base. Les teneurs en calcite, exprimées en carbonate de calcium (CaCO_3) dans le sable (fraction 0/4 mm) et dans les gravillons (fractions 4/8 et 8/16 mm) sont respectivement de l'ordre de 4,8 et 2,2% en pourcentage pondéral de matériau sec. Les ions carbonate sont susceptibles de réagir avec les composants du ciment pour former un produit sulfaté, la thaumasite, qui, à la différence de l'ettringite, consomme de la silice pour se former. De ce fait, un béton atteint par cette pathologie perd sa cohésion. Les conséquences sur le matériau cimentaire sont principalement dues à la décomposition des C-S-H et pas seulement à la formation de la thaumasite [Crammond & Halliwell, 1997]. La mesure du module dynamique peut alors mettre en évidence un endommagement du matériau. Avant de perdre sa cohésion, le matériau présente un gonflement comme le montre par

exemple l'étude menée par Pavoine et al. [Pavoine & al., 2010]. La mesure d'expansion permet donc de suivre l'éventuelle formation des produits expansifs, y compris la thaumasite. L'utilisation de ciments résistants à la formation de l'ettringite (limitation de la teneur en C_3A) ne permet pas de se prémunir des dégradations engendrées par formation de thaumasite. Ainsi, les bétons produits avec des ciments Portland, même pauvres en C_3A , ou des ciments à base de cendres volantes sont sujets à ce type de dommage. Une étude de six ans sur des cubes de béton, formulés avec des granulats carbonatés et conservés dans une solution sulfatée à 5°C, a montré que l'emploi d'un ciment Portland sans C_3A ne fournit pas une meilleure résistance à la formation de thaumasite qu'un ciment Portland avec 7,2% de C_3A . Les ciments à forte teneur en laitier de haut fourneau ont bien résisté à cette détérioration [Higgin & Crammond, 2003]. Bien que la thaumasite ait été observée à 20°C, une température basse, inférieure à 15°C, favorise sa formation [Pavoine & al., 2010]. De faibles températures peuvent se retrouver dans les conditions de service du tunnel, où, en fonction de la saison, elles peuvent atteindre 10°C. Il est ainsi important d'évaluer le risque encouru par l'utilisation du sable excavé. Pour cela, des éprouvettes de mortier ont été réalisées avec le sable LTF et conservées dans l'eau à 5°C. Les suivis des expansions sont présentés dans la Figure IV-21. Les résultats de ces mesures indiquent des allures de courbes semblables à celles obtenues pour les éprouvettes de mortier conservées dans l'eau à 20°C, mais avec des expansions plus faibles comme en témoigne la Figure IV-22.

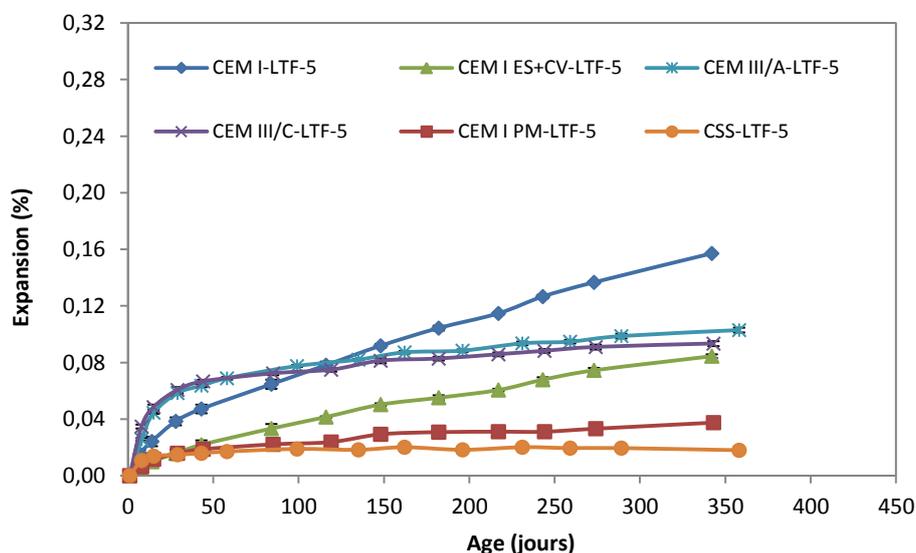


Figure IV-21 : Expansion des éprouvettes de mortier formulées avec le sable LTF et conservées dans l'eau à 5°C

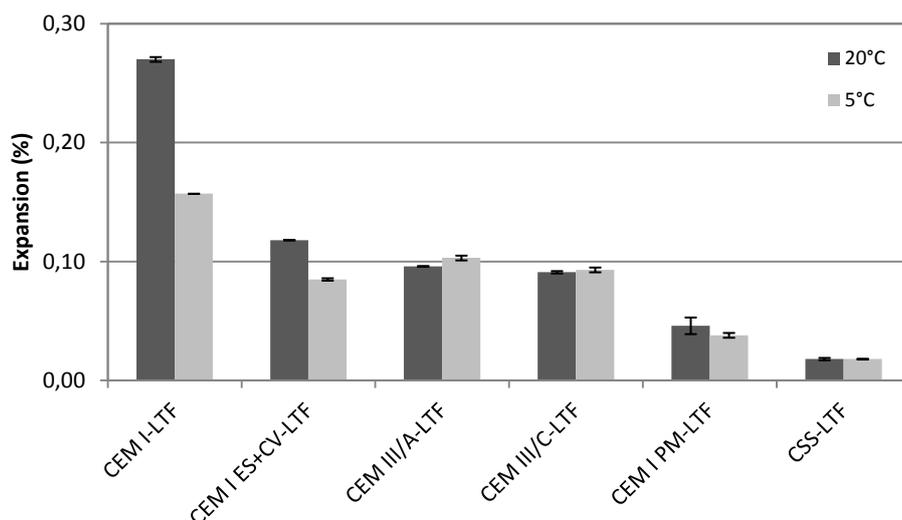


Figure IV-22 : Comparaison des expansions à 350 ± 5 jours des éprouvettes de mortier formulées avec le sable LTF et conservées dans l'eau à 20 et 5°C

Dans le cas des expansions négligeables (mortiers avec le ciment Portland CEM I 52,5N PM et le ciment sursulfaté CSS) ou des expansions rapidement stabilisées (mortiers avec les ciments au laitier de haut fourneau CEM III/A PM ES et CEM III/C 32,5N-LH), aucune différence en termes de gonflement n'est observée. Cela peut s'expliquer par la faible quantité de produits expansifs formés.

Lorsque le matériau présente une expansion, cas des mortiers avec les ciments Portland CEM I 52,5N et CEM I 52,5N PM ES additionné de cendres volantes, la température influe sur le gonflement de manière proportionnelle. La température basse favorise la formation de la thaumasite, ce qui pourrait expliquer la différence d'amplitude de gonflement en fonction de la température.

Santhanam [Santhanam, 2002] a menée une étude afin de modéliser les effets de la température de la solution de conservation sur l'attaque sulfatique externe en faisant des essais à quatre températures, 5, 21, 30 et 38°C. Il démontre qu'une augmentation de la température accélère l'expansion. Dans le cas d'une conservation dans une solution de sulfate de sodium, l'expansion est régie par la loi d'Arrhenius, c'est la cinétique de formation du produit expansif qui est le phénomène limitant. Lorsque qu'une réaction met en jeu plusieurs processus, la cinétique du processus la plus faible établit celle de la réaction. Ainsi, la formation d'ettringite est plus rapide en augmentant la température, mais l'amplitude du gonflement reste inchangée (elle augmente pour une concentration en sulfates plus importante). Dans le cas d'une conservation des mortiers dans une solution de sulfate de magnésium, c'est la diffusion des ions sulfate qui impose la cinétique d'expansion. Les ions sulfate diffusent à travers la couche de brucite formée avec ce type d'attaque. La Figure IV-23 schématise ces mécanismes d'expansion.

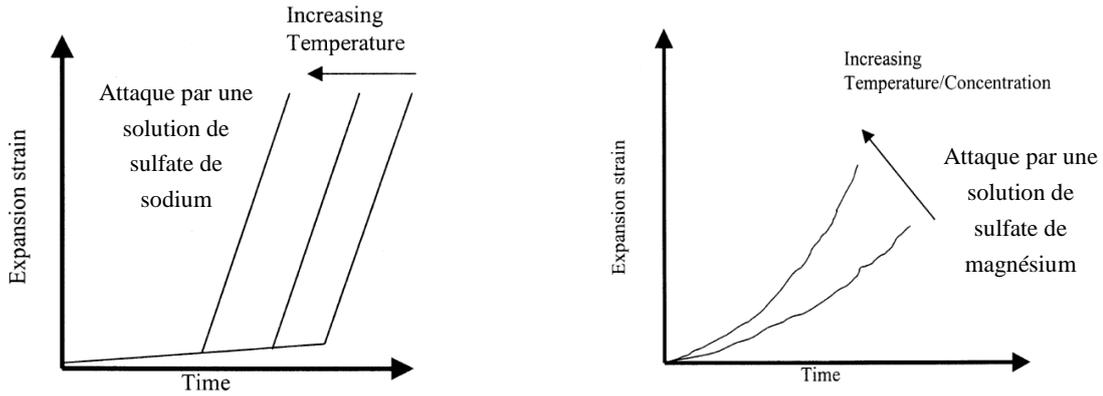


Figure IV-23 : Effet de la température sur l'expansion d'éprouvettes de mortier [Santhanam, 2002]

L'influence de la température sur la cinétique de diffusion des ions sulfate peut être mise en évidence si l'expansion suit une loi en racine du temps, caractéristique de la diffusion. Cette loi a été appliquée sur les deux mortiers qui présentent un gonflement quasi-linéaire, ceux réalisés avec le ciment Portland CEM I 52,5N et CEM I 52,5N PM ES additionné de 25% de cendres volantes, avec le sable LTF. Les résultats sont donnés dans la Figure IV-24.

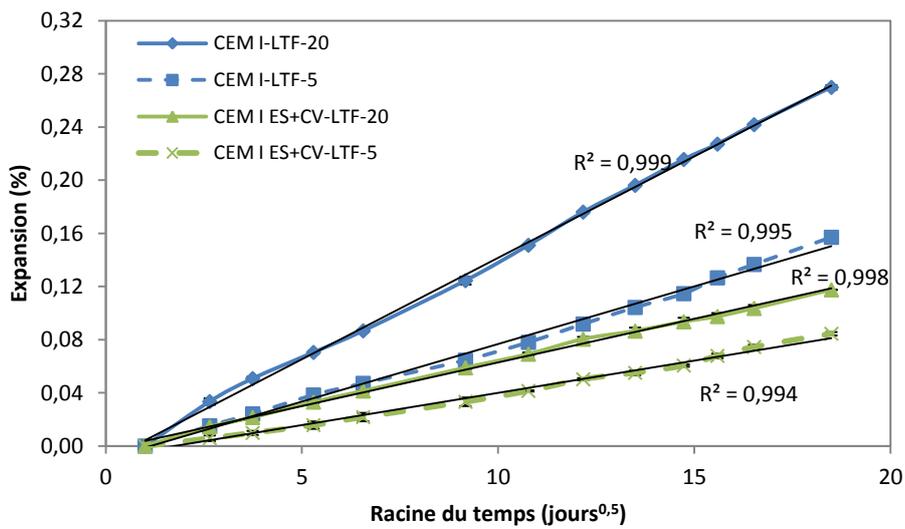


Figure IV-24 : Expansion en fonction de la racine du temps pour les éprouvettes de mortier formulées avec les ciments CEM I 52,5N et CEM I 52,5N PM ES auquel sont ajoutées 25% de cendres volantes, et le sable LTF, et conservées dans l'eau à 20 ou 5°C

La cinétique d'expansion est liée à la diffusion des ions sulfate dans le matériau et la température influe sur la cinétique de diffusion lorsque le sable LTF est utilisé. Dans le cas des mortiers contenant ce sable, la diffusion est le phénomène limitant. Cette relation vaut aussi pour les mortiers fabriqués avec le ciment Portland CEM I 52,5N PM ES avec des cendres volantes et le sable siliceux enrichi en sulfates. Cependant, dans le cas des expansions purement linéaires, elle n'est plus valable, comme par exemple avec les mortiers réalisés avec

le ciment Portland CEM I 52,5N et le sable siliceux enrichi en sulfates (Figure IV-25). Dans ce cas, l'expansion peut suivre la loi d'Arrhenius.

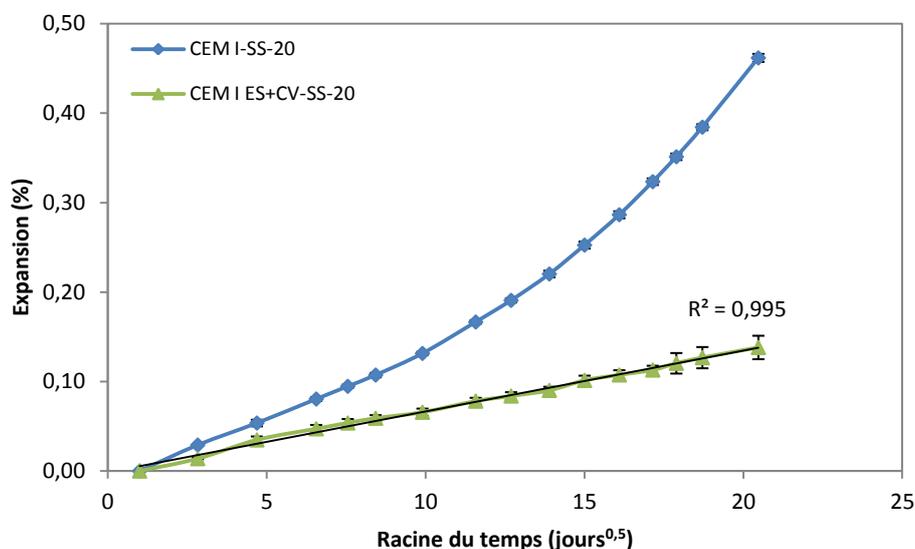


Figure IV-25 : Expansion des éprouvettes de mortier formulées avec les ciments CEM I 52,5N et CEM I 52,5N PM ES auquel sont ajoutées 25% de cendres volantes, le sable enrichi en sulfates, et conservées dans l'eau à 20°C

La teneur en calcaire dans le sable LTF ne semble pas, à cette échéance, suffisante pour engendrer une dégradation du matériau cimentaire par formation de thaumasite. Cependant, il n'est pas à exclure que la thaumasite se développe à plus longue échéance quel que soit le ciment utilisé. Ainsi, il est essentiel d'accélérer le mécanisme de la formation de thaumasite afin de juger la qualité des différents ciments vis-à-vis de la formation de ce composé. Ce type d'essai est d'autant plus important que l'eau contenue dans les parois du futur tunnel de base peut contenir des ions carbonate. Ces ions sont susceptibles d'atteindre le béton par ruissellement ou par diffusion augmentant alors le risque de formation de thaumasite dans le béton avec les dommages qui en résultent.

IV.1.3.2. Cas de l'utilisation du sable calcaire enrichi en sulfates

Pour juger du comportement des ciments vis-à-vis de la formation de thaumasite, des éprouvettes de mortier ont été fabriquées avec du sable calcaire enrichi en sulfates afin de favoriser les réactions. Ces éprouvettes ont été immergées dans l'eau à 5°C. La Figure IV-26 donne les résultats du suivi des expansions. Afin d'apprécier le comportement des ciments donnant des gonflements relativement faibles, la Figure IV-27 présente un agrandissement des courbes d'expansion.

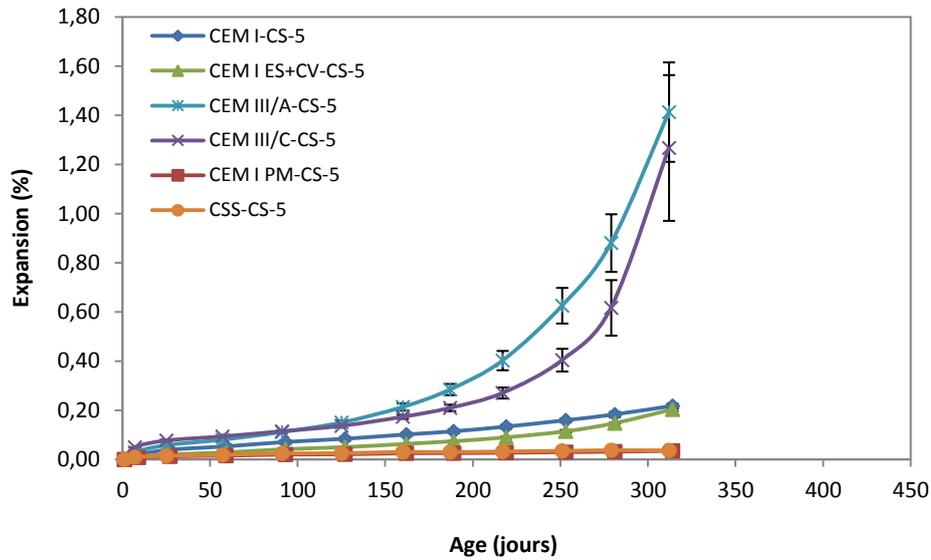


Figure IV-26 : Expansion des échantillons de mortier formulés avec le sable calcaire enrichi en sulfates et conservés dans l'eau à 5°C

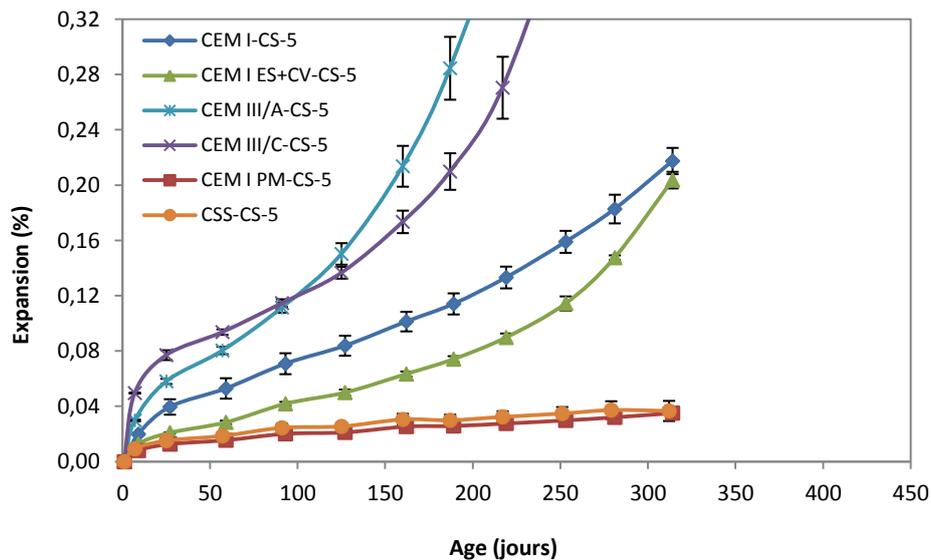


Figure IV-27 : Expansion des échantillons de mortier formulés avec le sable calcaire enrichi en sulfates et conservés dans l'eau à 5°C - Agrandissement

Au vue des résultats obtenus, trois comportements se distinguent :

- les gonflements présentant une accélération de l'expansion (courbes de type exponentielle).

Les mortiers fabriqués avec les ciments au laitier de haut fourneau (CEM III/A-CS-5 et CEM III/C-CS-5) et le ciment Portland CEM I 52,5N PM ES additionné de 25% de cendres volantes (CEM I ES+CV-CS-5) présentent une accélération de l'expansion à partir de 100 et 160 jours. Les mortiers confectionnés avec les ciments au laitier de haut fourneau, bien que supposés résistants à la formation de thaumasite [Crammond,

& al., 2006], présentent de fortes expansions, 1,41 et 1,27% respectivement avec les ciments CEM III/A PM ES et CEM III/C 32,5N-LH à 312 jours. A même échéances, ces expansions sont nettement plus élevées que celles mesurées pour l'essai spécifique à la formation d'ettringite (0,35% maximum). Ce sont ces mortiers qui présentent les valeurs d'expansion les plus grandes. Ces gonflements ont des conséquences visibles sur les matériaux qui présentent un réseau de fissures sur l'ensemble des éprouvettes de mortier avec le ciment au laitier de haut fourneau CEM III/A PM ES. Des fissures ouvertes plus localisées sont constatées avec le ciment au laitier de haut fourneau CEM III/C 32,5-LH. Ces dégradations sont illustrées dans la Figure IV-28. Les dégradations sont telles que lors d'une visualisation des fissures à 329 jours, le mortier fabriqué avec le ciment CEM III/C 32,5N-LH s'est déconsolidé, caractéristique d'une perte de cohésion et vraisemblablement de la formation de thaumasite au sein du matériau (Figure IV-29 et Figure IV-30). Pour les mortiers contenant le ciment Portland CEM I 52,5N PM ES additionné de cendres volantes, l'expansion atteint 0,2% sans créer pour l'instant de dommages visuels ;

- Un gonflement quasi-linéaire en fonction du temps avec une tendance à l'accélération. A 312 jours, l'expansion des éprouvettes réalisées avec le ciment Portland CEM I 52,5N (CI-CS-5) atteint 0,22% ;
- Des gonflements négligeables plus ou moins stabilisés donnant pour les mortiers fabriqués avec le ciment Portland CEM I 52,5N PM et le ciment sursulfaté (CSS) des expansions inférieures à 0,04% à 312 jours.

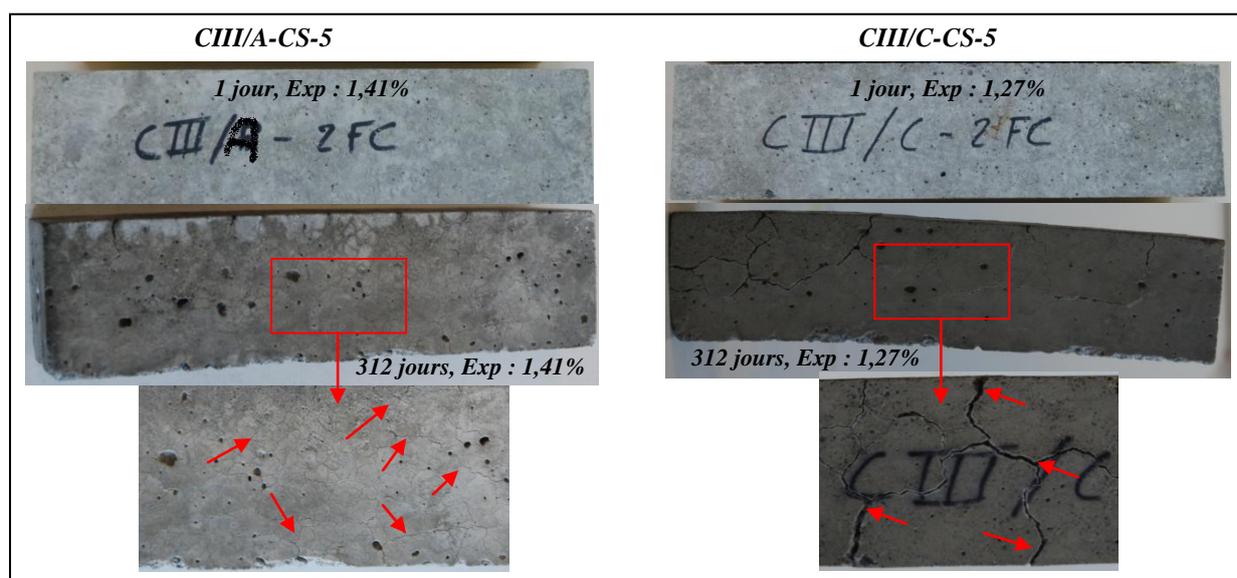


Figure IV-28 : Visualisation des dégradations à 312 jours des mortiers formulés avec les ciments au laitier de haut fourneau et le sable calcaire, et conservés dans l'eau à 5°C (CEM III/A-CS-5 et CEM III/C-CS-5)

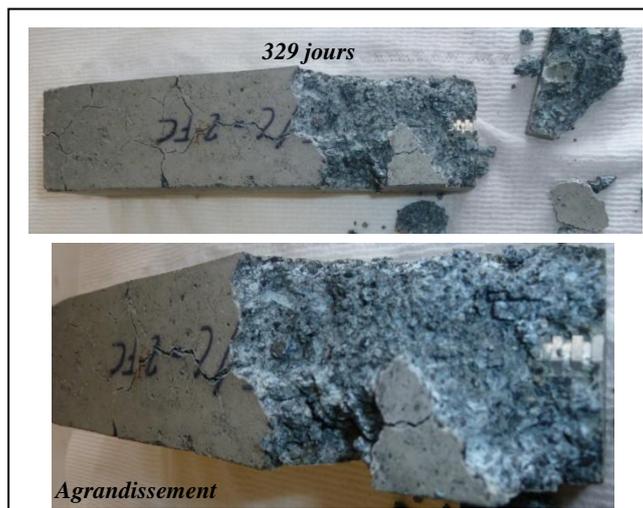


Figure IV-29 : Perte de cohésion des éprouvettes de mortier formulées avec le ciment CEM III/C 32,5N-LH, le sable calcaire et conservées dans l'eau à 5°C (visualisation à 329 jours)

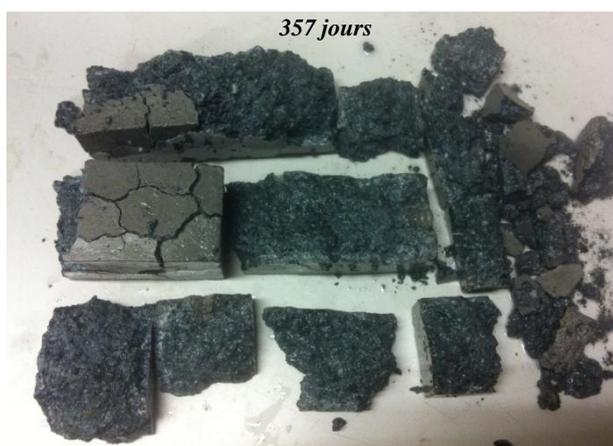


Figure IV-30 : Etat à 357 jours des éprouvettes de mortier formulées avec le ciment CEM III/C 32,5N-LH, le sable calcaire et conservées dans l'eau à 5°C

Pour évaluer l'influence de la formation de thaumasite sur le gonflement par rapport à celle de l'ettringite, des éprouvettes de mortier ont été réalisées avec du sable siliceux enrichi en sulfates et conservées à 5°C dans l'eau. Il est possible que l'eau de conservation apporte des ions carbonate via le dioxyde de carbone dissout qu'elle contient, mais les quantités seront faibles par rapport aux ions carbonates apportés par le sable calcaire. Par conséquent, la formation de thaumasite devrait être négligeable. Les résultats sont présentés dans la Figure IV-31. Les expansions obtenues avec le sable calcaire enrichi en sulfates sont comparées à celles obtenues avec le sable siliceux enrichi en sulfates. Nous avons choisi de les comparer avec ce sable plutôt qu'avec le sable LTF afin de rester cohérent dans l'interprétation des résultats. En effet, l'étude du risque de formation d'ettringite avec le sable LTF a permis de

soulever le problème de la granulométrie des sulfates de calcium sur le gonflement du matériau. Les comparaisons sont données dans les Figure IV-32 à Figure IV-37.

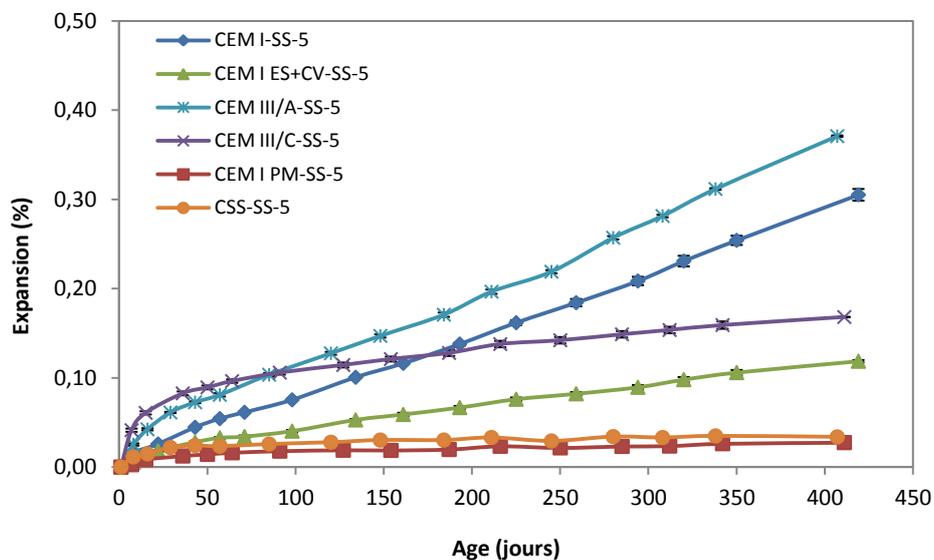


Figure IV-31 : Expansion des échantillons de mortier formulés avec le sable siliceux enrichi en sulfates et conservés dans l'eau à 5°C

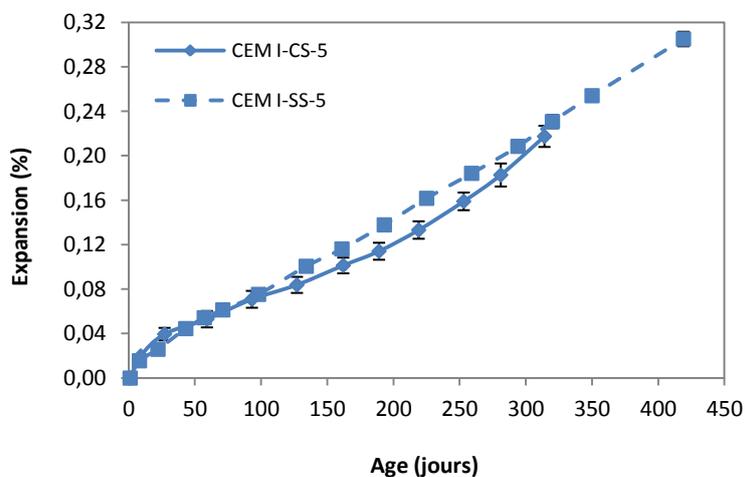


Figure IV-32 : Expansion des échantillons de mortier formulés avec le ciment CEM I 52,5N et les sables siliceux et calcaire, tous deux enrichis en sulfates, et conservés dans l'eau à 5°C

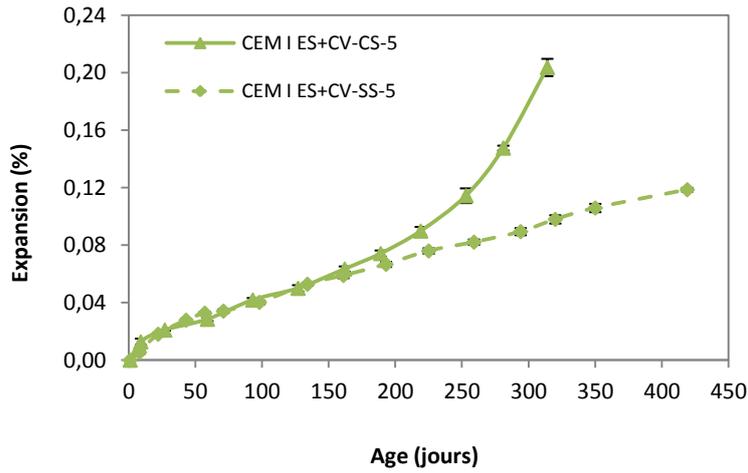


Figure IV-33 : Expansion des échantillons de mortier formulés avec le ciment CEM I 52,5N PM ES additionné de 25% de cendres volantes, les sables siliceux et calcaire, tous deux enrichis en sulfates, et conservés dans l'eau à 5°C

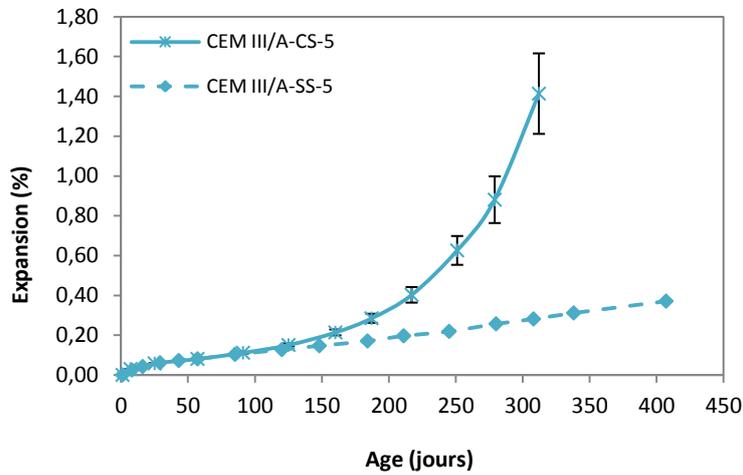


Figure IV-34 : Expansion des échantillons de mortier formulés avec le ciment CEM III/A PM ES et les sables siliceux et calcaire, tous deux enrichis en sulfates, et conservés dans l'eau à 5°C

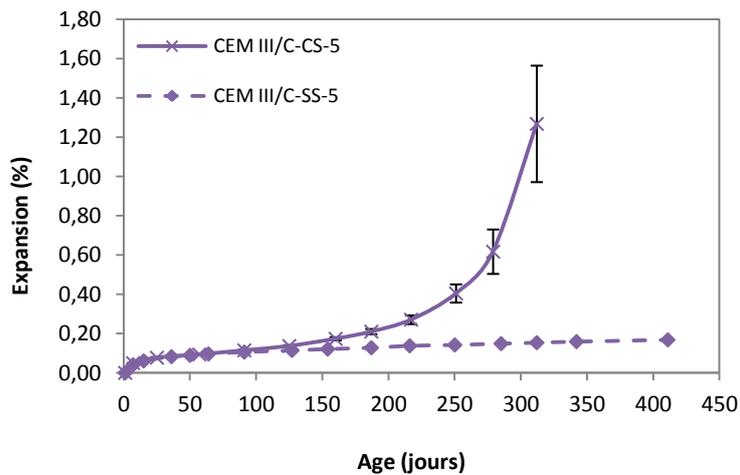


Figure IV-35 : Expansion des échantillons de mortier formulés avec le ciment CEM III/C 32,5N-LH et les sables siliceux et calcaire, tous deux enrichis en sulfates, et conservés dans l'eau à 5°C

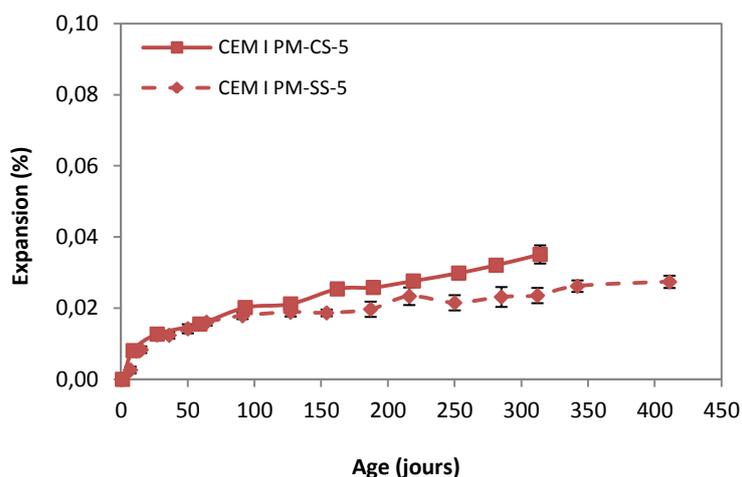


Figure IV-36 : Expansion des éprouvettes de mortier formulées avec le ciment CEM I 52,5N PM et les sables siliceux et calcaire, tous deux enrichis en sulfates, et conservées dans l'eau à 5°C

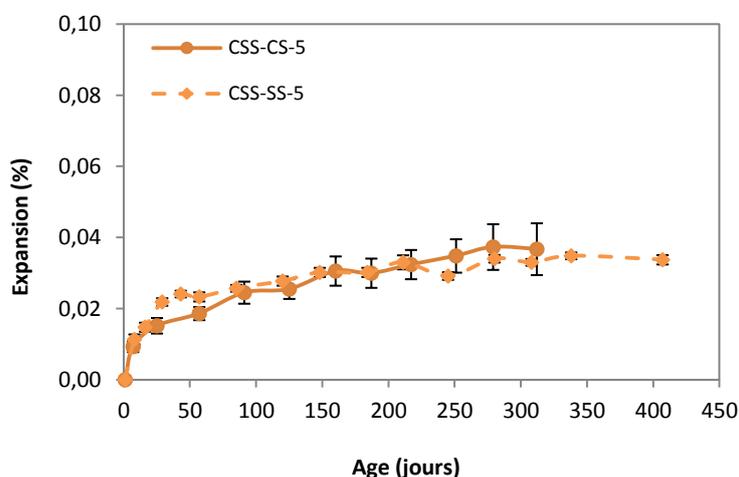


Figure IV-37 : Expansion des éprouvettes de mortier formulées avec le ciment sursulfaté (CSS) et les sables siliceux et calcaire, tous deux enrichis en sulfates, et conservées dans l'eau à 5°C

Avant d'interpréter les courbes d'expansion, il est intéressant de noter que les éprouvettes de mortier réalisées avec les ciments au laitier de haut fourneau et le sable siliceux enrichi en sulfates (CEM III/A-SS-5 et CEM III/C-SS-5) conduisent à des gonflements plus importants à 5°C qu'à 20°C (Tableau IV-6). De plus, le gonflement des mortiers contenant le ciment au laitier de haut fourneau CEM III/A PM ES, le sable siliceux enrichi en sulfates et conservées à 5°C est linéaire alors qu'il est plus ou moins stabilisé à 20°C. A ce jour, aucune explication rationnelle n'a pu être attribuée à l'expansion plus importante des éprouvettes de mortier contenant ces ciments au laitier de haut fourneau. Des investigations complémentaires (essentiellement microstructurale) seront nécessaires pour élucider ce comportement atypique. Pour les autres mortiers, les expansions obtenues dans l'eau à 5°C sont du même ordre de grandeur que celles à 20°C (Tableau IV-6).

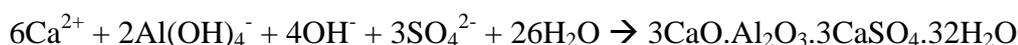
Tableau IV-6 : Expansion des éprouvettes de mortier formulées avec le sable siliceux enrichi en sulfates à 412 ± 6 jours et conservées dans l'eau à 20 et 5°C

	20°C	5°C
CI-SS	0,46	0,30
CI PM ES+CV-SS	0,14	0,12
CIII/A-SS	0,18	0,37
CIII/C-SS	0,11	0,17
CI PM	0,04	0,03
CSS	0,02	0,03

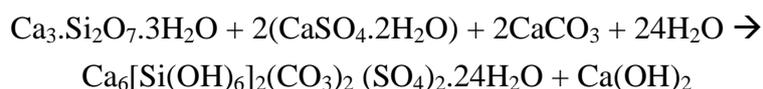
Les résultats des expansions obtenues sur les mortiers réalisés avec le sable calcaire et siliceux, tous deux enrichis en sulfates (Figure IV-32 à Figure IV-37) indiquent qu'avant l'accélération de l'expansion des éprouvettes de mortier avec le sable calcaire, le gonflement est similaire aux éprouvettes formulées avec le sable siliceux. Il est peu probable que deux expansions semblables soient la conséquence de la formation de deux produits différents. Ainsi, le gonflement initial est vraisemblablement dû à la formation d'ettringite et c'est la présence des ions carbonate dans le sable calcaire qui est responsable de l'accélération des dégradations par formation de thaumasite. Deux mécanismes peuvent expliquer ce phénomène :

- Le premier concerne une formation de l'ettringite dans un premier temps par réaction entre les sulfates et les aluminates tricalciques puis, la thaumasite se développe par réaction entre les sulfates, les silicates de calcium hydratés (C-S-H) et les ions carbonate. Ici, la teneur en C₃A n'influe pas sur la formation de la thaumasite, comme l'a évoqué Schmidt et al. [Schmidt & al., 2008]. Les réactions sont les suivantes :

Formation d'ettringite :



Formation de thaumasite :



- La second concerne une formation de l'ettringite dans un premier temps puis c'est au tour de la thaumasite de se former à partir de l'ettringite grâce à leur structure cristalline proche et par un processus de nucléation de la thaumasite sur la surface de l'ettringite [Kökler & al., 2006]. Dans ce cas, la teneur en C₃A peut avoir une influence sur la formation de la thaumasite.

Il est important de remarquer que l'accélération de l'expansion, supposée comme étant due à la formation de la thaumasite, se produit pour les éprouvettes de mortier présentant un gonflement initial non négligeable avec le sable siliceux, où la thaumasite ne devrait pas se former. Une relation entre quantité d'ettringite et formation de thaumasite semble exister. Outre l'influence de la teneur en C_3A sur la formation de thaumasite, par un processus de nucléation à partir de l'ettringite, l'ettringite présent dans le matériau crée des désordres dans la pâte de ciment augmentant le transfert des ions et donc pouvant favoriser la formation de la thaumasite.

Les échantillons de mortier, réalisés avec le ciment Portland CEM I 52,5N PM (CEM I PM-CS-5) et le ciment sursulfaté (CSS-CS-5) (Figure IV-36 et Figure IV-37), ne subissent pas actuellement d'expansion avec le sable calcaire enrichi en sulfates et ne présentent donc pas de dommage préjudiciable pour la structure du matériau. Les très faibles teneurs en aluminates tricalciques et en alcalins pour le ciment Portland CEM I 52,5N PM limitent la formation d'ettringite mais les sulfates sont néanmoins toujours disponibles pour réagir avec les ions carbonate et les silicates de calcium hydratés. Le suivi de ces éprouvettes de mortier devra donc se poursuivre sur de plus longues échéances pour confirmer le bon comportement de ce ciment. Pour le ciment sursulfaté (CSS), l'absence de portlandite dans la pâte de ciment est peut être bénéfique pour empêcher la formation de thaumasite.

Le risque d'une dégradation du matériau par la thaumasite lors de l'utilisation du sable LTF est à ce jour faible. Cependant, il ne peut pas être totalement exclu si la teneur en calcaire dans le sable LTF n'est pas homogène et est susceptible d'augmenter en fonction du front d'excavation du tunnel.

IV.1.3.3. Examen au microscope électronique à balayage

Tout comme pour les mortiers contenant le sable LTF et conservés dans l'eau à 20°C, des analyses au microscope électronique à balayage (MEB) ont été réalisées sur des fractures fraîches et des surfaces polies à partir des éprouvettes de mortier afin d'identifier le ou les produits formés et leur localisation dans le matériau. Le Tableau IV-7 rappelle les expansions observées sur les différents échantillons et les échéances des observations.

Tableau IV-7 : Expansion des éprouvettes de mortier analysées au microscope électronique à balayage

<i>Référence de l'éprouvette de mortier</i>	<i>Age (jours)</i>	<i>Expansion (%)</i>
CEM I-SS-5	350	0,25
CEM I-CS-5	219	0,13
CEM I PM+CV-SS-5	350	0,10
CEM I PM+CV-CV-5	219	0,09
CEM III/A-SS-5	338	0,31
CEM III/A-CS-5	312	1,41
CEM III/C-CS-5	359	-
CEM III/C-LTF-5	90	0,08

Les observations sont présentées dans la Figure IV-38 à la Figure IV-45.

Dans tous les échantillons, la thaumasite a été observée. Le spectre des rayons X fait apparaître de l'alumine signifiant la présence d'ettringite mais en faible quantité. Pour les expansions conséquentes, la thaumasite a été observée sans présence d'ettringite (Figure IV-43 et Figure IV-44).

La thaumasite avec l'ettringite ont été visualisées sous forme de pelotes d'aiguilles dans les pores qui ne génèrent pas d'expansion. Ces produits sulfatés ont également été observés sous forme de nodule dans la pâte de ciment. Selon la nature du ciment et du sable utilisé, les quantités formées sont différentes. Les mortiers formulés avec le sable calcaire et les ciments au laitier de haut fourneau (CEM III/A-CS-5 et CEM III/C-CS-5), qui sont les plus affectés, la thaumasite est présente en grande quantité sous forme de fines aiguilles et sous forme comprimée. La formation de thaumasite est donc responsable dégradations visuelles obtenues pour ces éprouvettes de mortier. Pour les autres formulations contenant le sable calcaire et ne présentant pas à cette échéance de dommage significatif, les expansions sont attribuées à la formation de thaumasite et d'ettringite.

Il est intéressant de remarquer qu'avec le sable siliceux, les mortiers conservés dans l'eau à 5°C présentent un gonflement attribué à la formation de thaumasite et d'ettringite. Le dioxyde de carbone contenu dans l'eau semble suffisant pour engendrer la formation de thaumasite. Elle est également présente dans les mortiers contenant le ciment au laitier de haut fourneau CEM III/C 32,5N-LH et sable LTF lorsqu'ils sont conservés dans l'eau à 5°C (Figure IV-45). Il est difficile d'attribuer sa présence au calcaire du sable LTF ou au dioxyde de carbone contenu dans l'eau.

La formation de thaumasite à partir de l'ettringite pourrait expliquer la présence simultanée de ces deux produits dans les spectres des rayons X. Des analyses supplémentaires

au microscope électronique à balayage devront être réalisées pour localiser la formation de thaumasite.

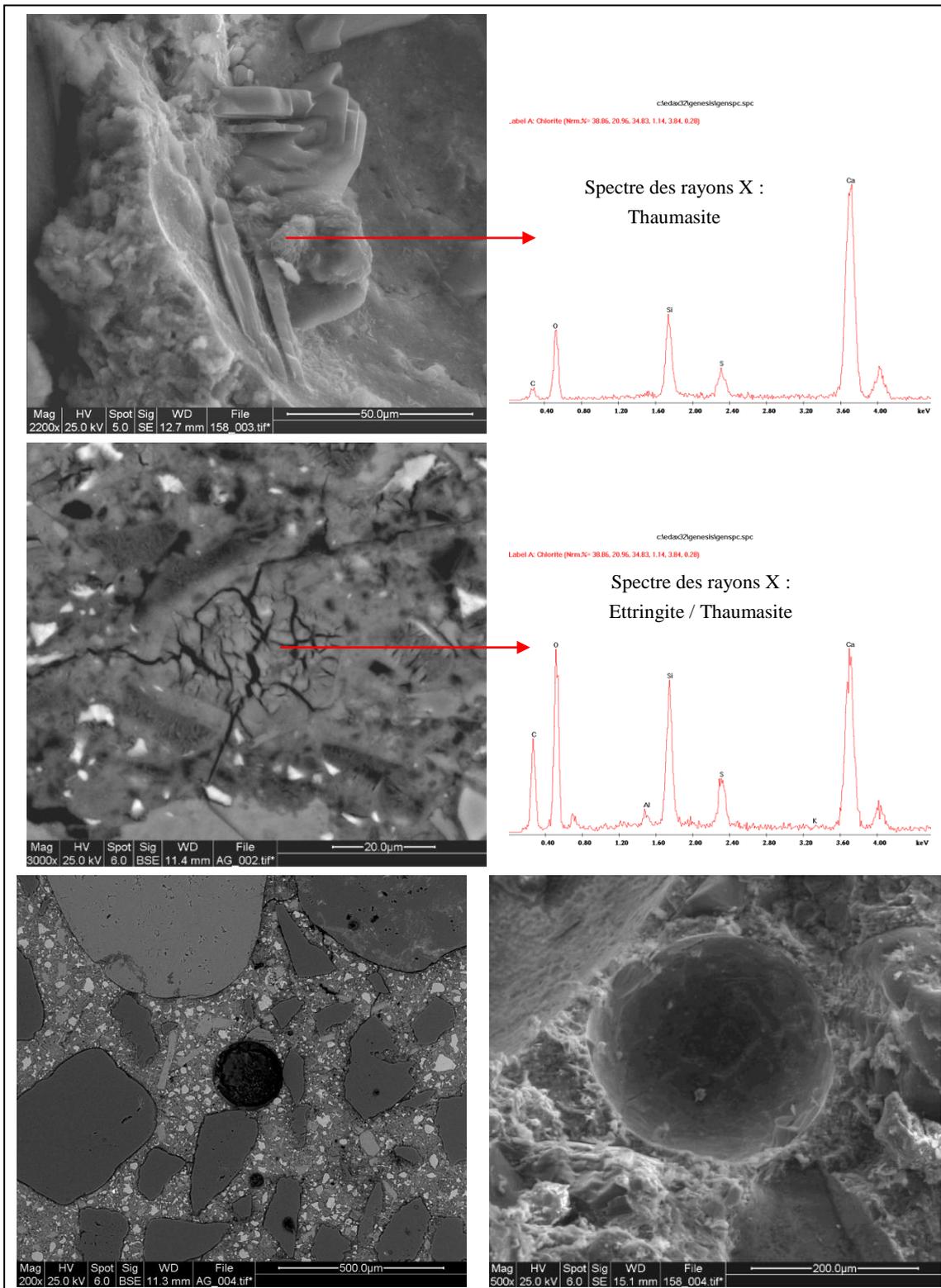


Figure IV-38 : Observations au microscope électronique du mortier réalisé avec le ciment CEM I 52,5N et le sable siliceux enrichi en sulfates, et conservé dans l'eau à 5°C (CEM I-SS-5) (Expansion : 0,25%)

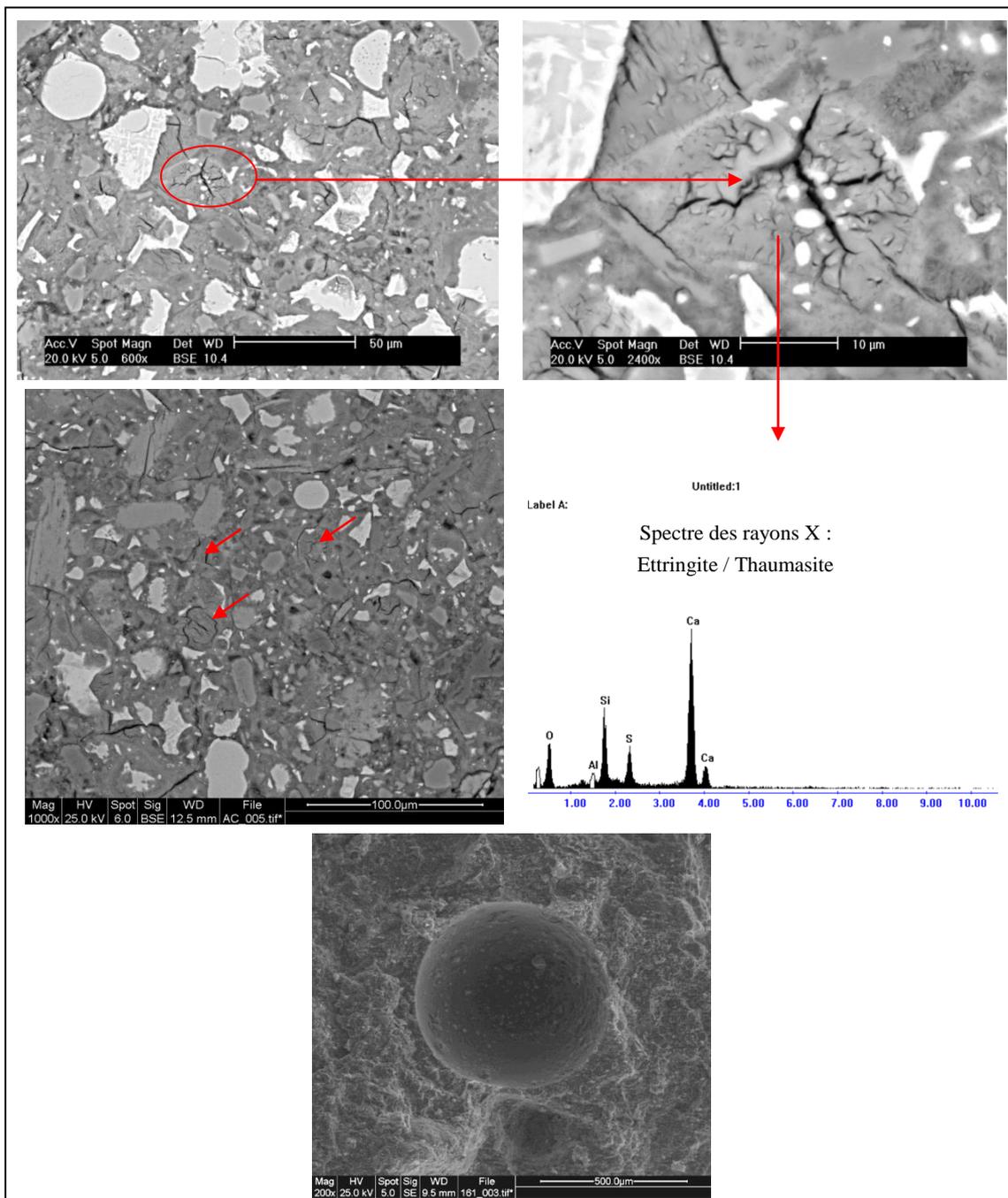


Figure IV-39 : Observations au microscope électronique du mortier réalisé avec le ciment CEM I 52,5N, le sable calcaire enrichi en sulfates, et conservé dans l'eau à 5°C (CEM I-CS-5) (Expansion : 0,13%)

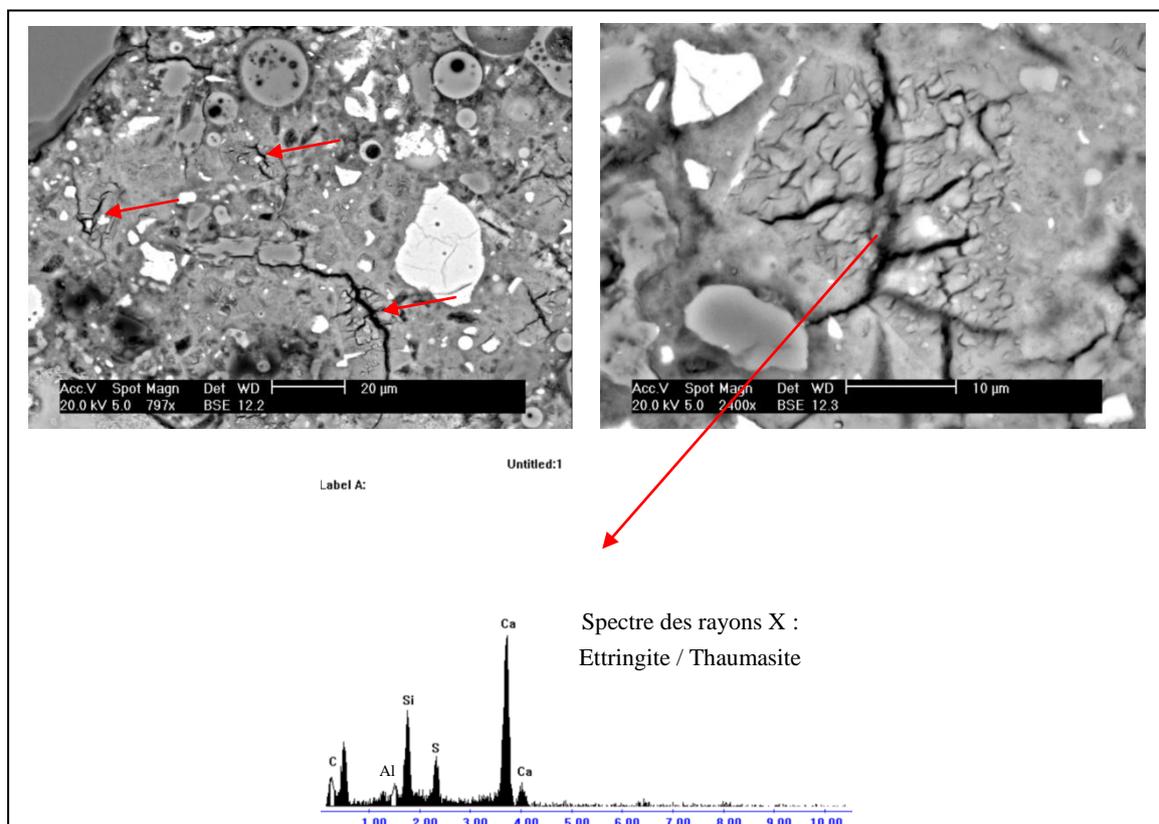


Figure IV-40 : Observations au microscope électronique du mortier réalisé avec le ciment CEM I 52,5N PM ES additionné de 25% de cendres volantes, le sable siliceux enrichi en sulfates, et conservé dans l'eau à 5°C (CEM I PM+CV-SS-5) (Expansion : 0,10%)

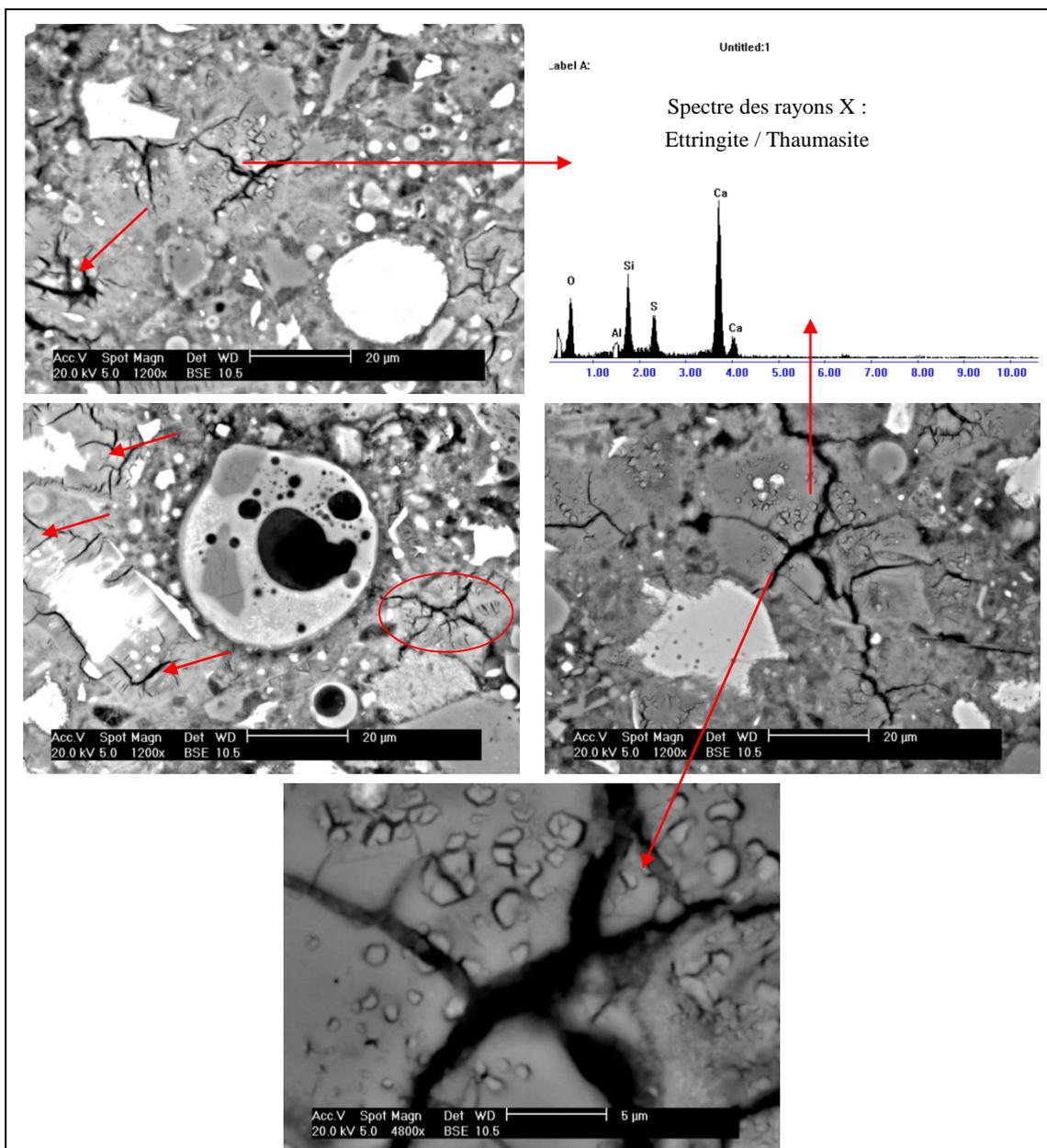


Figure IV-41 : Observations au microscope électronique du mortier réalisé avec le ciment CEM I 52,5N PM ES additionné de 25% de cendres volantes, le sable calcaire enrichi en sulfates, et conservé dans l'eau à 5°C (CEM I PM+CV-CS-5) (Expansion : 0,09%)

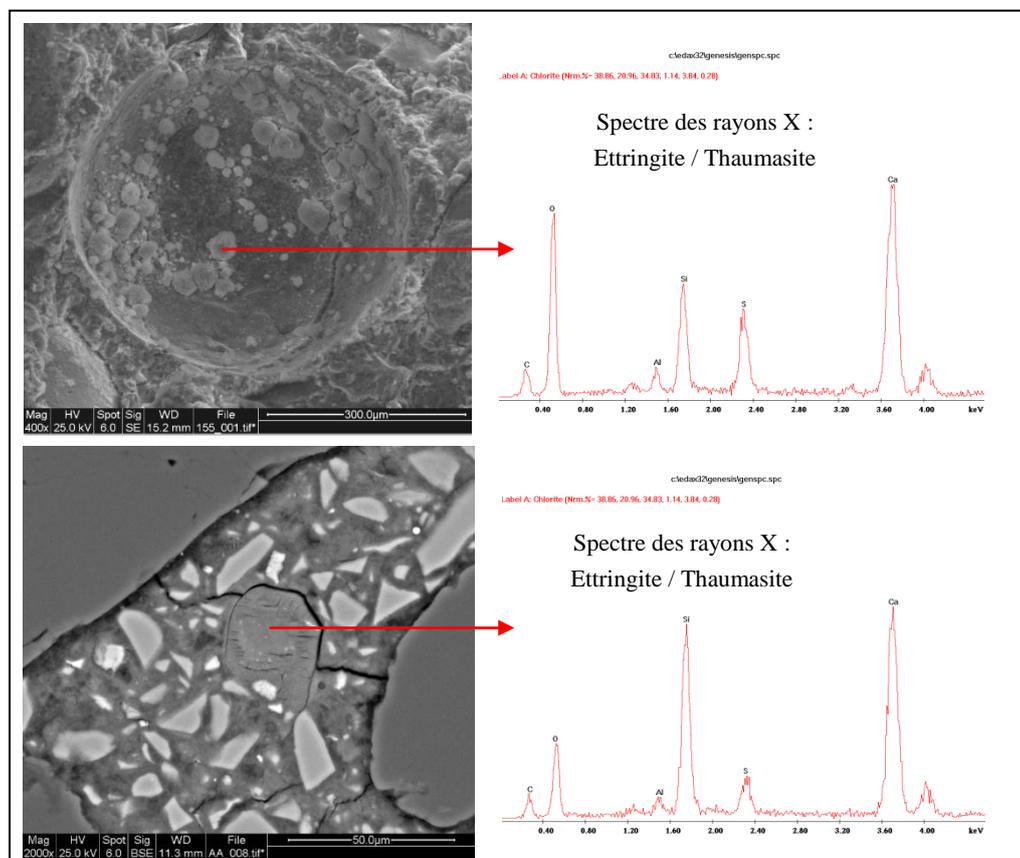


Figure IV-42 : Observations au microscope électronique du mortier réalisé avec le ciment CEM III/A PM ES et le sable siliceux enrichi en sulfates, et conservé dans l'eau à 5°C (CEM III/A-SS-5) (Expansion : 0,31%)

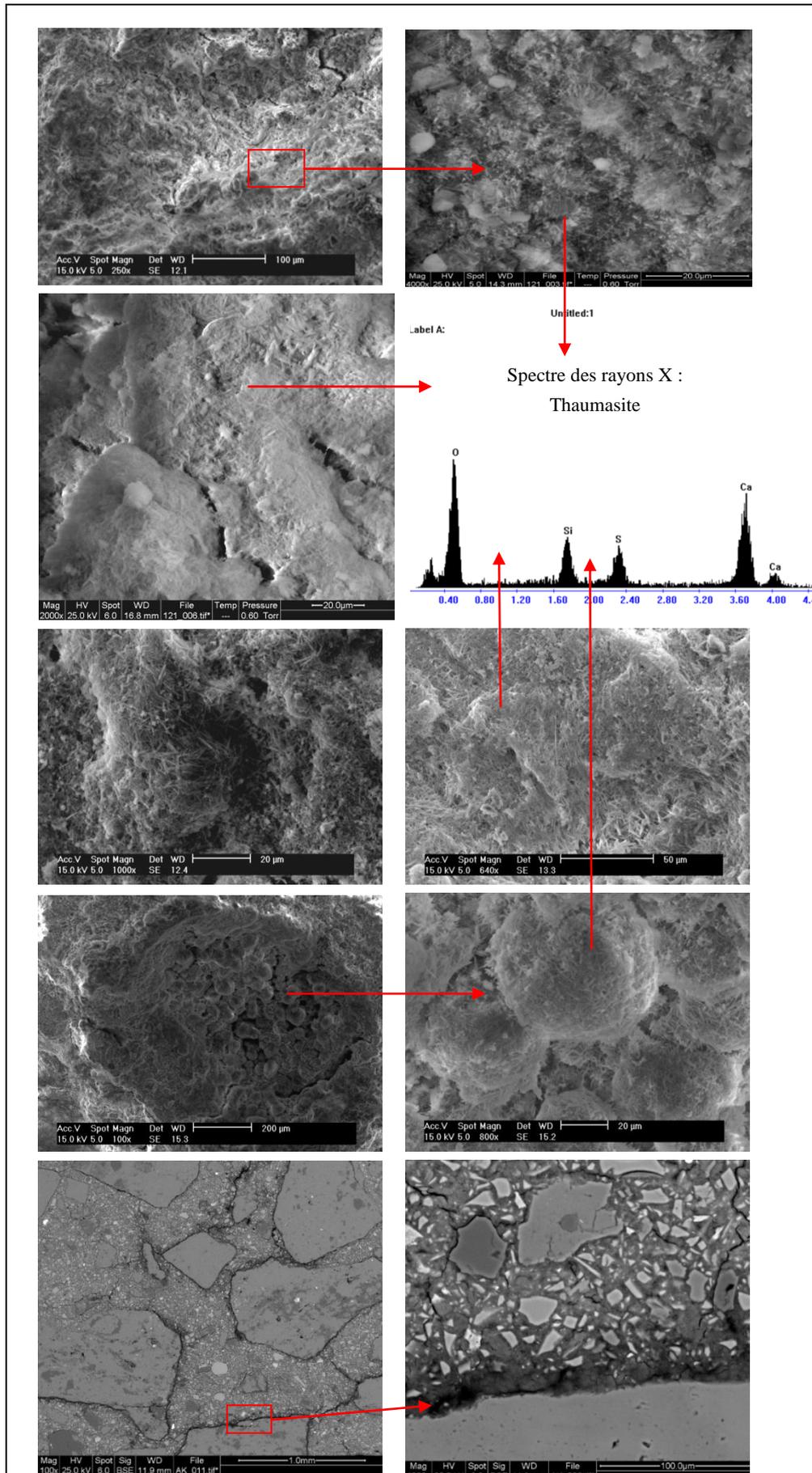


Figure IV-43 : Observations au microscope électronique du mortier réalisé avec le ciment CEM III/A PM ES et le sable calcaire enrichi en sulfates, et conservé dans l'eau à 5°C (CEM III/A-CS-5) (Expansion : 1,41%)

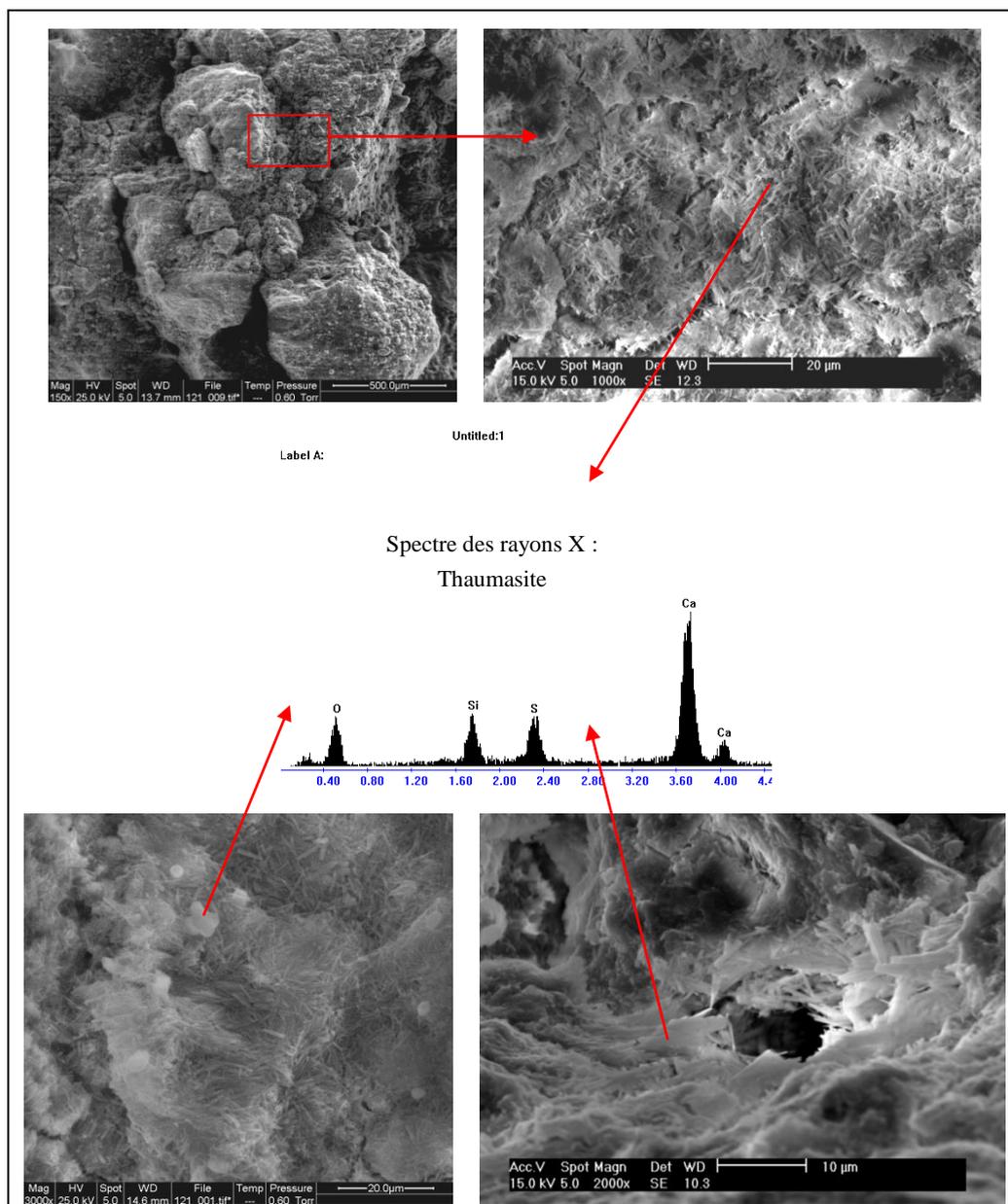


Figure IV-44 : Observations au microscope électronique à balayage du mortier réalisé avec le ciment CEM III/C 32,5N-LH et le sable calcaire enrichi en sulfates, conservé dans l'eau à 5°C et qui a perdu sa cohésion (CEM III/C-CS-5)

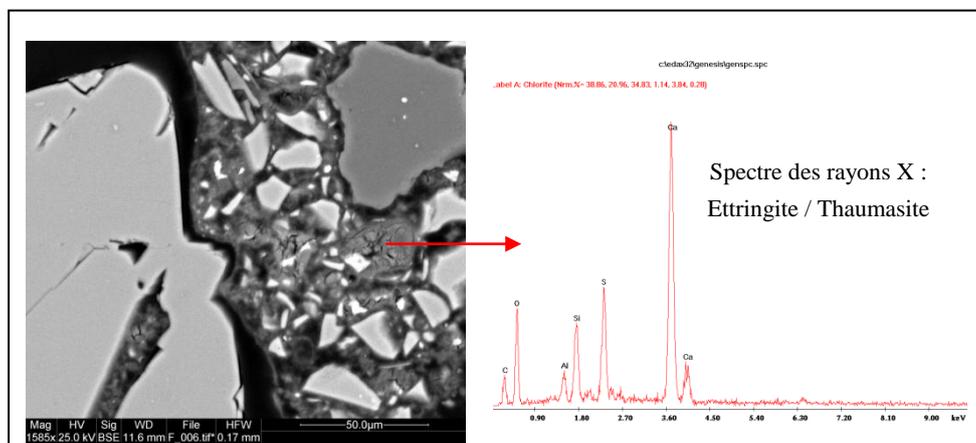


Figure IV-45 : Observations au microscope électronique à balayage du mortier réalisé avec le ciment CEM III/C 32,5N-LH et le sable LTF, conservé dans l'eau à 5°C (CEM III/C-CS-5) (Expansion : 0,08%)

IV.1.3.4. Conclusion sur la réactivité des ciments vis-à-vis de la formation de thaumasite

Le gonflement initial des éprouvettes de mortier réalisées avec le sable calcaire enrichi en sulfates, et conservées dans l'eau à 5°C, est dû, tout comme avec le sable siliceux enrichi en sulfates, à la formation d'ettringite et de thaumasite sous forme de nodule dans la pâte de ciment. L'accélération de l'expansion est la conséquence du développement de la formation de thaumasite dans le matériau. Cette accélération a eu lieu uniquement pour les mortiers avec les ciments au laitier de haut fourneau (CEM III/A PM ES et CEM III/C 32,5N-LH) et le ciment Portland CEM I 52,5N PM ES additionné de 25% de cendres volantes et le sable calcaire. Ainsi, l'utilisation de granulats calcaires dans le matériau est plus préjudiciable que celle de granulats siliceux ou des granulats LTF. En se formant, la thaumasite engendre un gonflement et par la suite des fissures. La consommation de la silice des C-S-H entraînant une décohésion de l'interface pâte-granat et une perte de cohésion des éprouvettes de mortier fabriquées avec le ciment au laitier de haut fourneau CEM III/C 32,5N-LH et le sable calcaire (CIII/C-CS-5).

Le risque de formation de thaumasite dans le béton du futur tunnel de base avec l'emploi des matériaux excavés est à prendre en considération compte-tenu de la présence de thaumasite dans les mortiers contenant le sable LTF et conservés à 5°C dans l'eau et des conséquences de sa formation pour le matériau cimentaire.

Seuls les mortiers formulés avec le ciment Portland CEM I 52,5N PM et le ciment sursulfaté (CI PM-CS-5 et CSS-CS-5) présentent un bon comportement face à cette pathologie. Mais, il faut rester prudent quant au choix du ciment qui servira au revêtement du futur tunnel de base. Si la thaumasite est responsable des dégradations, l'aluminate tricalcique ne constitue pas un facteur limitant pour cette dégradation. Il est donc important de rechercher les mécanismes exacts responsables du bon comportement de ces deux ciments.

IV.1.4. Influence des échanges ioniques

La perméabilité du milieu est un critère important pour la dégradation d'un matériau cimentaire puisque la vitesse de cette dernière est dépendante des échanges ioniques : un béton, même riche en sulfates, ne réagira pas s'il n'est pas soumis à un environnement humide [Divet, 1996]. Afin de limiter la réaction sulfatique interne et donc les dégradations susceptibles de se développer au sein de la structure, un essai a été mené sur des éprouvettes de mortier protégées de l'environnement extérieur. Cet essai a porté sur les mortiers contenant le sable LTF, le sable siliceux et le sable calcaire tous deux enrichis en sulfates. Pour le sable LTF et le sable siliceux enrichi en sulfates, les éprouvettes ont été conservées dans des boîtes

hermétiques à 20°C sans eau. Pour le sable calcaire enrichi en sulfates, le stockage a été fait de la même manière, mais à une température de 5°C.

Les éprouvettes ont été enveloppées par trois couches d'aluminium puis conservées ensuite dans des boîtes hermétiques à 20°C pour celles avec le sable LTF et le siliceux enrichi en sulfates et à 5°C pour celles avec le sable calcaire enrichi en sulfates. Les suivis des expansions sont présentés dans la Figure IV-46, la Figure IV-47 et la Figure IV-48.

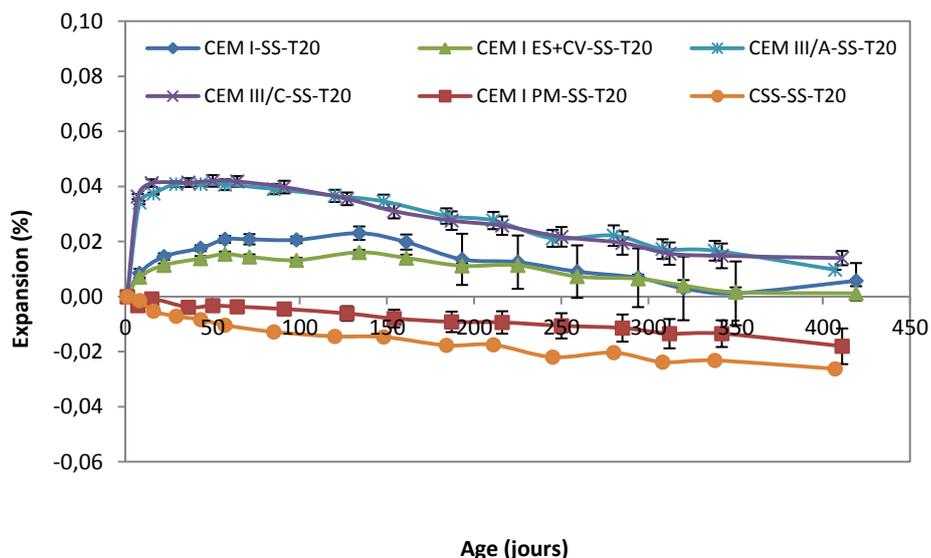


Figure IV-46 : Expansion des éprouvettes de mortier formulées avec le sable siliceux enrichi en sulfates, protégées de l'environnement extérieur et conservées à 20°C

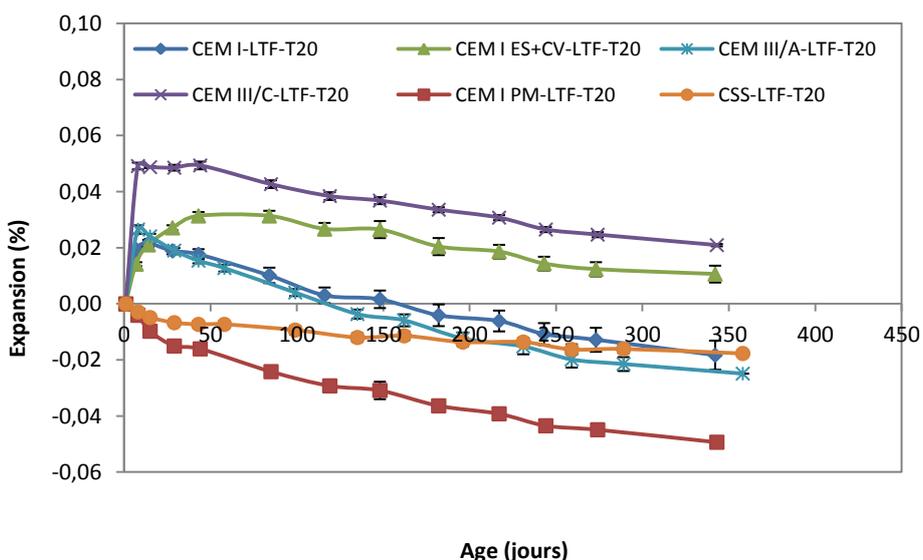


Figure IV-47 : Expansion des éprouvettes de mortier formulées avec le sable excavé, protégées de l'environnement extérieur et conservées à 20°C

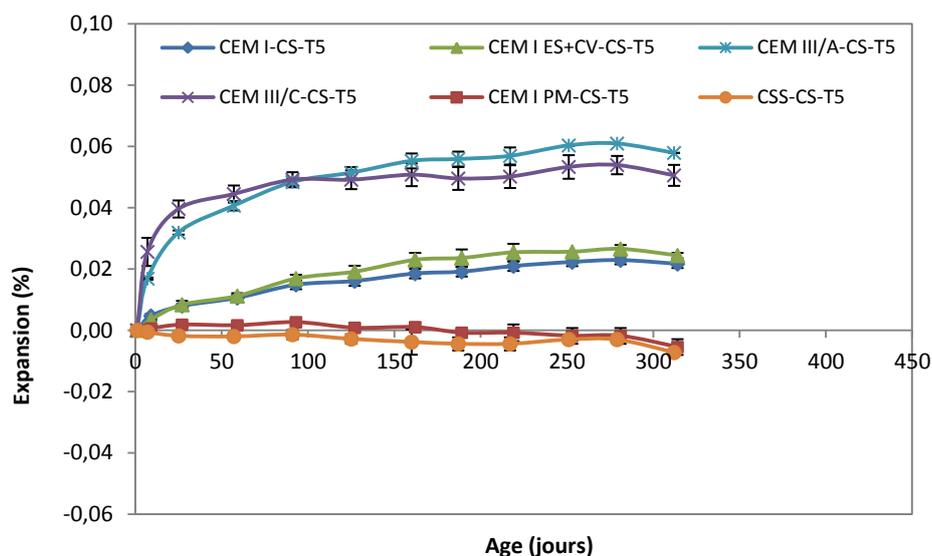


Figure IV-48 : Expansion des éprouvettes de mortier formulées avec le sable calcaire enrichi en sulfates, protégées de l'environnement extérieur et conservées à 5°C

Le retrait observé dans la Figure IV-46 et la Figure IV-47 est à la conséquence d'un départ d'eau. Le suivi de la perte de masse de ces éprouvettes le confirme (Annexe II). La protection des éprouvettes de mortier n'a pas été optimale et n'a pu éviter la dessiccation. A l'inverse, l'absence de retrait pour les échantillons réalisés avec le sable calcaire enrichi en sulfates (Annexe II) indique une bonne protection des matériaux à l'environnement extérieur (Figure IV-48). De ce fait, pour mettre en évidence l'effet des échanges ioniques sur l'expansion, nous nous contenterons d'interpréter les résultats d'expansion pour ces éprouvettes de mortier.

La protection des éprouvettes a permis de diminuer considérablement les gonflements, voire les annuler, comme le met en évidence le Tableau IV-8. Dans tous les cas, les expansions sont inférieures à 0,03% sauf pour mortiers fabriqués avec les ciments au laitier de haut fourneau (CIII/A-CS-T5 et CIII/C-CS-T5). L'absence de pénétration d'eau dans le matériau empêche d'une part, la propagation des ions sulfate à travers le matériau pour se rendre sur les sites réactifs et, d'autre part, la dissolution des sulfates de calcium. Cependant, bien que la limitation des échanges ioniques permette d'éviter le développement de la réaction sulfatique interne, elle est susceptible de se produire malgré la faible mobilité des ions dans le matériau. Ainsi, les mortiers contenant les ciments au laitier de haut fourneau (CIII/A-CS-T5 et CIII/C-CS-T5) présentent des gonflements stabilisés compris entre 0,05 et 0,06% à 313 jours contre moins de 0,03% pour les mortiers avec les ciments CEM I 52,5N et CEM I 52,5N PM ES avec 25% de cendres volantes. Les expansions à 8 jours (entre 0,03 et 0,05%) pour les éprouvettes contenant les ciments au laitier sont à nouveau constatées. L'absence de gonflement pour les mortiers des ciments CEM I PM (CI PM-CS-T5) et sursulfaté (CSS-CS-

T5) est due à la très faible teneur en aluminates tricalciques et/ou de la portlandite, associée(s) à la faible mobilité des ions.

Tableau IV-8 : Expansion des éprouvettes de mortier réalisées avec le sable calcaire enrichi en sulfates et conservées dans l'eau à 5°C ou enveloppées dans de l'aluminium et conservées à 5°C

	8 ± 1 jours	26 ± 1 jours	313 ± 1 jours
CI-CS-5	0,02	0,04	0,22
CI-CS-T5	0,01	0,01	0,02
CI PM-CS-5	0,01	0,02	0,2
CI PM-CS-T5	0,00	0,01	0,02
CIII/A-CS-5	0,03	0,06	1,41
CIII/A-CS-T5	0,02	0,03	0,06
CIII/C-CS-5	0,05	0,08	1,27
CIII/C-CS-T5	0,03	0,04	0,05
CI LA-CS-5	0,01	0,01	0,03
CI LA-CS-T5	0,00	0,00	-0,01
CSS-CS-5	0,01	0,02	0,04
CSS-CS-T5	0,00	0,00	-0,01

La protection du matériau de tout échange d'humidité vers l'extérieur permet de limiter considérablement le développement de la réaction sulfatique interne. Cependant, cela n'empêche pas la réaction entre les ions sulfate libres, issus de la solubilisation des sulfates de calcium dans l'environnement du matériau, avec les aluminates tricalciques. Néanmoins, la faible mobilité des ions réduit très fortement l'attaque, voire l'inhibe. En effet, au contact de la pâte de ciment, les sulfates de calcium présents commencent à se dissoudre. De part la faible mobilité des ions, il est plus probable que ces ions sulfate réagissent dans une zone proche des sulfates de calcium. Cette zone étant limitée en réactifs, un équilibre entre les réactions de dissolution des sulfates de calcium et précipitation de l'ettringite, se forme très rapidement.

IV.2. Suivi du module dynamique

Afin d'évaluer l'endommagement des éprouvettes de mortier au cours du temps, des mesures de fréquences de résonance ont été réalisées à chaque échéance des suivi d'expansion et de masse. Ces mesures permettent de déterminer le module dynamique, dont l'éventuelle diminution traduit un endommagement du matériau.

L'ensemble des résultats est donné en annexe II. De manière générale, le module dynamique augmente fortement durant les premiers jours avant de se stabiliser à une valeur

comprise entre 30 et 45 GPa suivant les formulations. L'augmentation du module après gâchage correspond à l'avancement de l'hydratation du ciment se traduisant par des résistances mécaniques de plus en plus élevées (Figure IV-49).

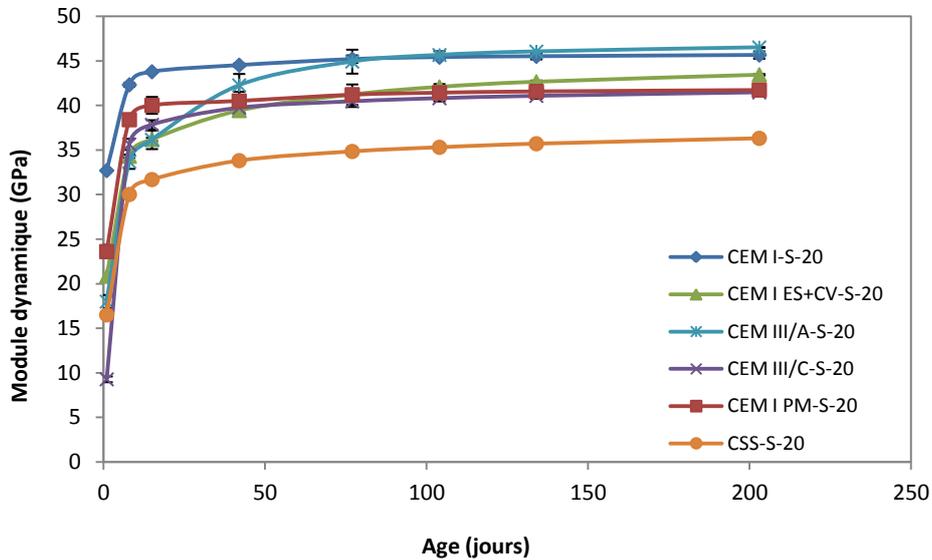


Figure IV-49 : Evolution des modules dynamiques des éprouvettes de mortier formulées avec le sable siliceux et des différents ciments, et conservées dans l'eau à 20°C

Dans le cas des gonflements négligeables (inférieurs à 0,04%) le module dynamique reste inchangé du fait que la structure de l'échantillon n'a pas été altérée comme le montre la Figure IV-50. Ainsi, les éprouvettes de mortier réalisées avec le ciment Portland CEM I 52,5N PM et le ciment sursulfaté (CSS) présentent des modules dynamiques constants après 90 jours.

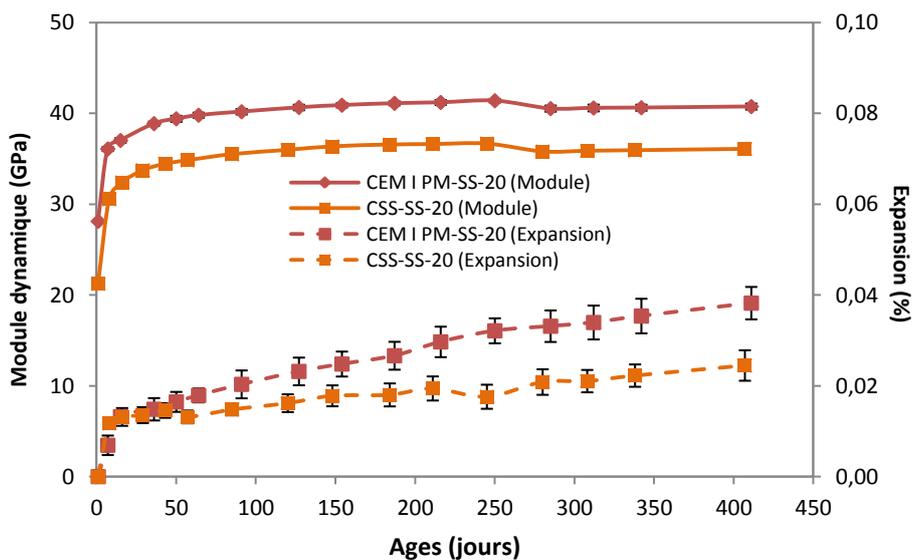


Figure IV-50 : Evolution des modules dynamiques et des expansions des mortiers formulées avec les ciments CEM I 52,5N PM et sursulfaté et le sable siliceux enrichi en sulfates ou non, et conservées dans l'eau à 20°C

Dans le cas des gonflements strictement linéaires, le constat est plus mitigé. En effet, seul le module dynamique des éprouvettes de mortier fabriquées avec le ciment CEM I 52,5N et le sable siliceux enrichi en sulfates, et conservées à 20°C (CEM I-SS-20), présentant l'expansion la plus importante, diminue progressivement à partir de 70 jours où l'expansion est de 0,1% (Figure IV-51). Les éprouvettes de mortier conservées à 5°C contenant le sable siliceux enrichi en sulfates avec le ciment CEM I 52,5N (CEM I-SS-5), et avec le ciment CEM III/A PM ES (CEM III/A-SS-5), donnent des résultats qui suggèrent que le module dynamique est en train de diminuer. Cependant, les mesures devront être poursuivies pour mettre en évidence un éventuel endommagement du matériau (Figure IV-51). Selon Brunetaud [Brunetaud, 2005], lors d'un gonflement linéaire, le matériau ne s'endommage pas ou très peu. Un gonflement linéaire signifie que le matériau contient l'expansion. Cependant, si l'expansion des éprouvettes de mortier réalisées avec le ciment CEM I 52,5N et la sable siliceux enrichi en sulfates, et conservées à 20°C (CI-SS-20) continue de croître linéairement, l'endommagement des éprouvettes sera conséquent. Il est alors possible que les formulations ne présentant pas de baisse de leurs modules dynamiques à ce jour, s'endommagent du fait de l'augmentation constante de l'expansion au cours du temps. Une comparaison du module en fonction de l'expansion permettrait de mettre en évidence si la baisse du module est fonction d'une valeur seuil d'expansion ou de la vitesse de gonflement. Cette comparaison est établie entre les mortiers à base de ciment Portland CEM I 52,5N avec du sable siliceux enrichi en sulfates conservés à 20°C et ceux conservés à 5°C (Figure IV-52).

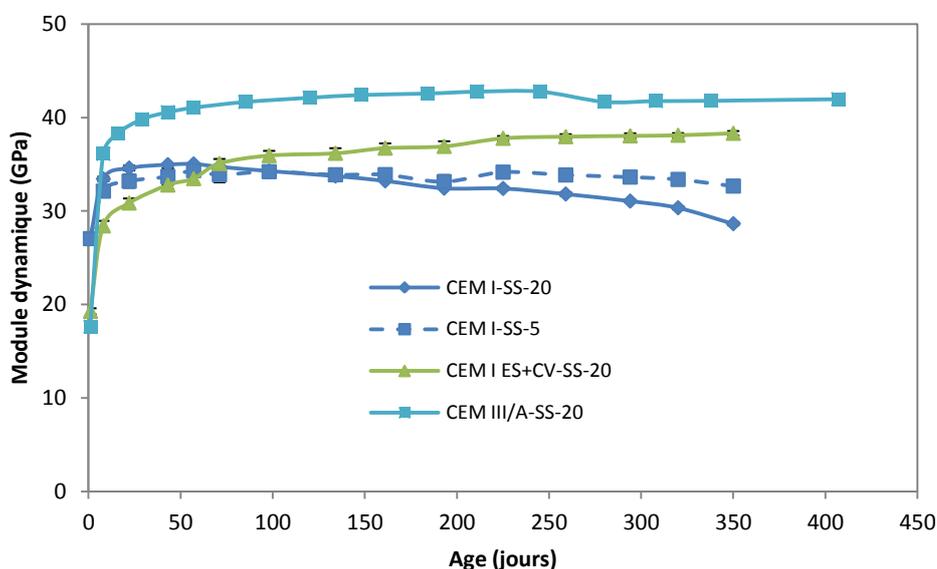


Figure IV-51 : Evolution du module dynamique pour les mortiers présentant des gonflements linéaires

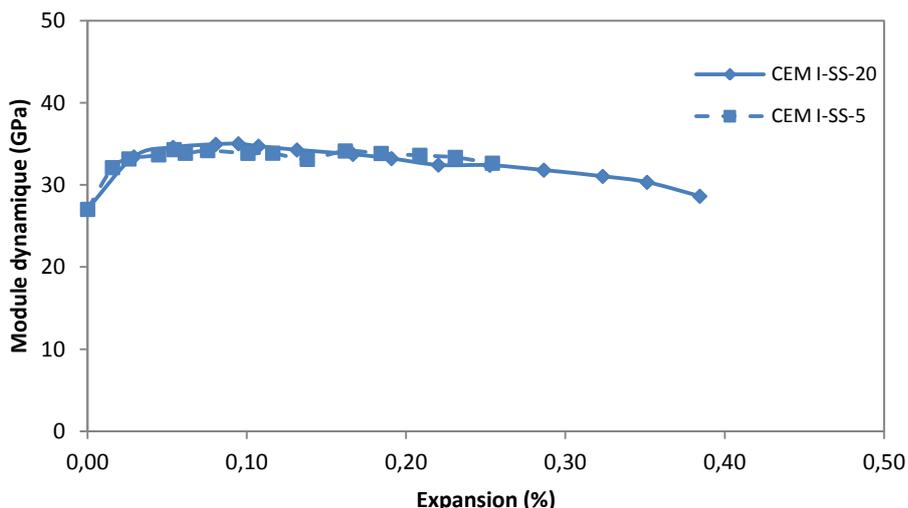


Figure IV-52 : Evolution du module dynamique en fonction de l'expansion pour les éprouvettes de mortier formulées avec le ciment CEM I 52,5N et le sable siliceux enrichi en sulfates, et conservées à 20 et 5°C

Dans le cas des gonflements quasi-linéaires tendant à se stabiliser, le module dynamique reste constant (Figure IV-53). Les résistances mécaniques des mortiers ont pu contenir l'expansion. La stabilisation de l'expansion indique que ces mortiers ne devraient pas montrer une baisse de leurs modules dynamiques.

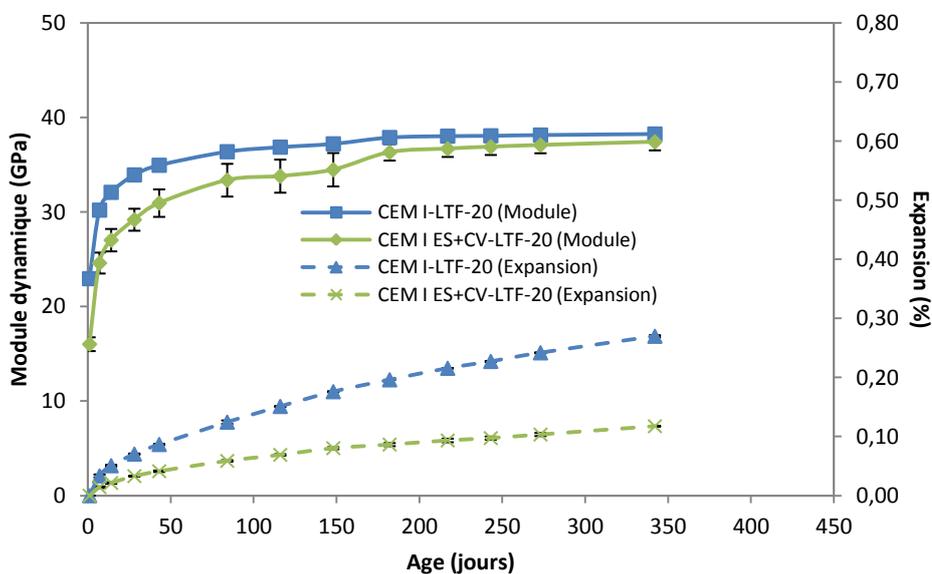


Figure IV-53 : Suivi des modules dynamiques et des expansions pour les éprouvettes de mortier formulées avec les ciments CEM I 52,5N et CEM I 52,5N PM ES, avec 25% de cendres volantes, et le sable LTF, et conservées dans l'eau à 20°C

Dans le cas d'une nette accélération de l'expansion, les conséquences sur les propriétés du matériau sont beaucoup plus évidentes et se traduisent par une chute du module dynamique (Figure IV-54). Cette chute est attribuée à l'apparition de fissures ou à leur

propagation ainsi qu'à la consommation de la silice des C-S-H pour former la thaumasite. Les éprouvettes de mortier fabriquées avec les ciments au laitier de haut fourneau et le sable calcaire enrichi en sulfates (CEM III/A-CS-5 et CEM III/C-CS-5) présentent des dégradations extérieures. IL s'agit d'un réseau de fissures dans le cas du ciment CEM III/A PM ES et de fissures ouvertes pour le ciment CEM III/C 32,5N-LH. Pour ces deux formulations, la chute du module dynamique se produit à 160 jours où l'expansion est proche 0,21% (Figure IV-55). Les conséquences de l'expansion au sein de la structure du matériau sont alors suffisamment préjudiciables pour que ce dernier s'endommage de manière significative. Pour les éprouvettes de mortier réalisées avec le ciment Portland CEM I 52,5N PM ES additionné de cendres volantes, et le sable calcaire (CEM I ES+CV-CS-5), bien que présentant une accélération de l'expansion, le matériau résiste plutôt bien à l'accélération de l'expansion puisque son module dynamique ne diminue que très légèrement à 314 jours. Cependant, il s'agit ici que du début de l'accélération du gonflement. En effet, l'expansion n'atteint que 0,2% à 314 jours.

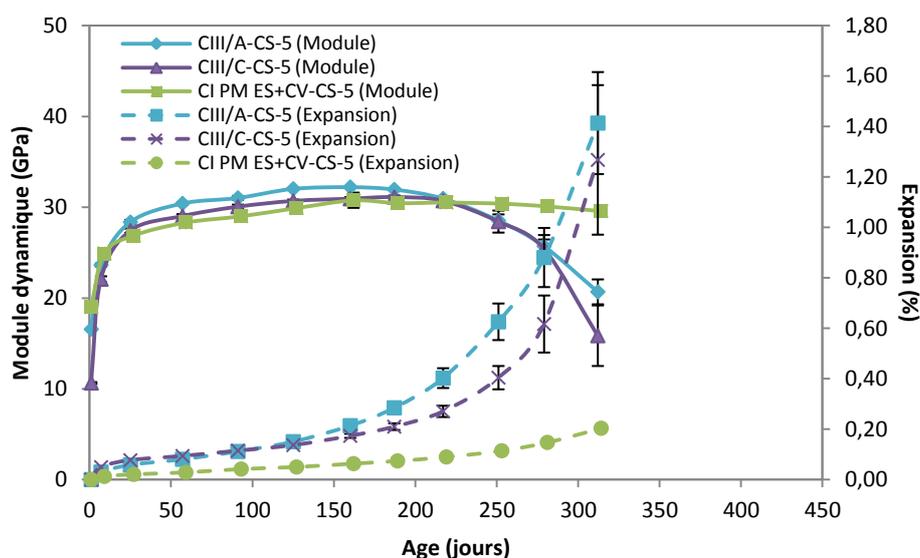


Figure IV-54 : Suivi des modules dynamiques et des expansions pour les éprouvettes de mortier coulées avec les ciments CEM III/A PM ES, CEM III/C 32,5N-LH et CEM I 52,5N PM ES, avec 25% de cendres volantes, et le sable calcaire enrichi en sulfates, et conservées dans l'eau à 5°C

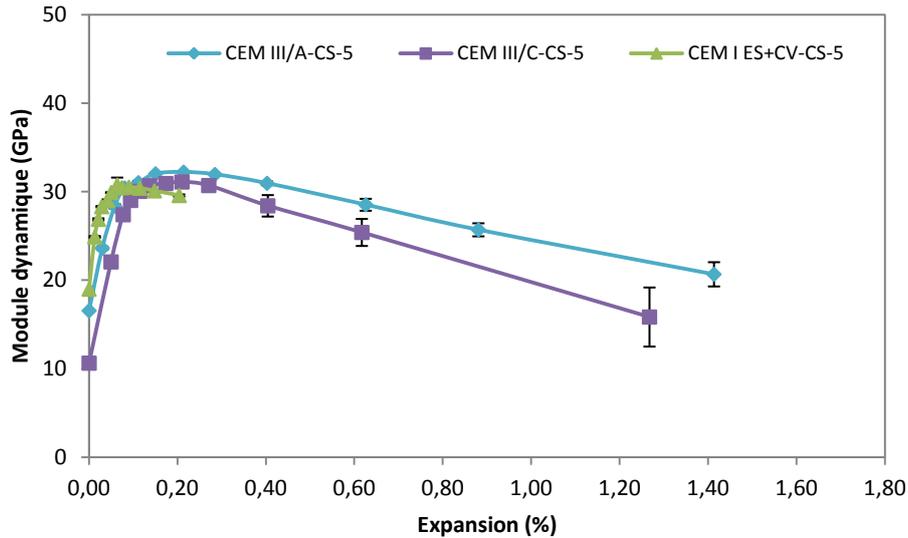


Figure IV-55 : Evolution du module dynamique en fonction de l'expansion pour les éprouvettes de mortier formulées avec les ciments CEM III/A PM ES, CEM III/C 32,5N-LH et CEM I 52,5N PM ES avec 25% de cendres volantes, le sable calcaire enrichi en sulfates, et conservées dans l'eau à 5°C

IV.3. Suivi de la variation de masse

Le suivi de masse est généralement utilisé pour confirmer les résultats d'expansion. Lors d'un gonflement d'un matériau, des fissures se créent et la porosité augmente. Ainsi, l'eau pénètre dans l'échantillon et sa masse augmente. Par ailleurs, la formation de l'ettringite et de la thaumasite nécessite un apport d'eau compte tenu du nombre de molécules d'eau dans leurs compositions chimiques. L'ensemble des résultats est regroupé en annexe II. Les courbes caractéristiques sont reportées dans la Figure IV-56 à la Figure IV-59.

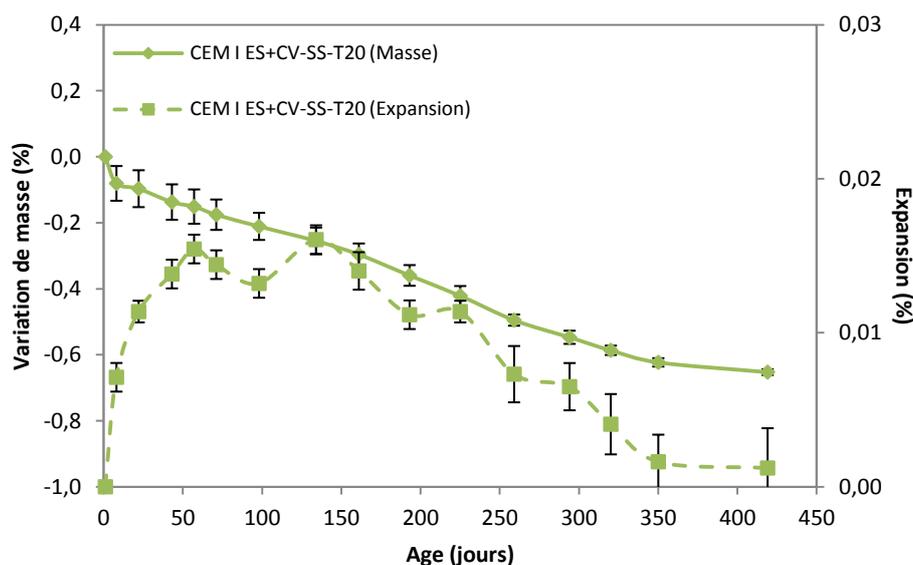


Figure IV-56 : Suivi de la masse et de l'expansion des éprouvettes de mortier formulées avec le ciment CEM I 52,5N PM ES, auquel sont ajoutées 25% de cendres volantes, le sable siliceux enrichi en sulfates, et enveloppées dans trois couches d'aluminium

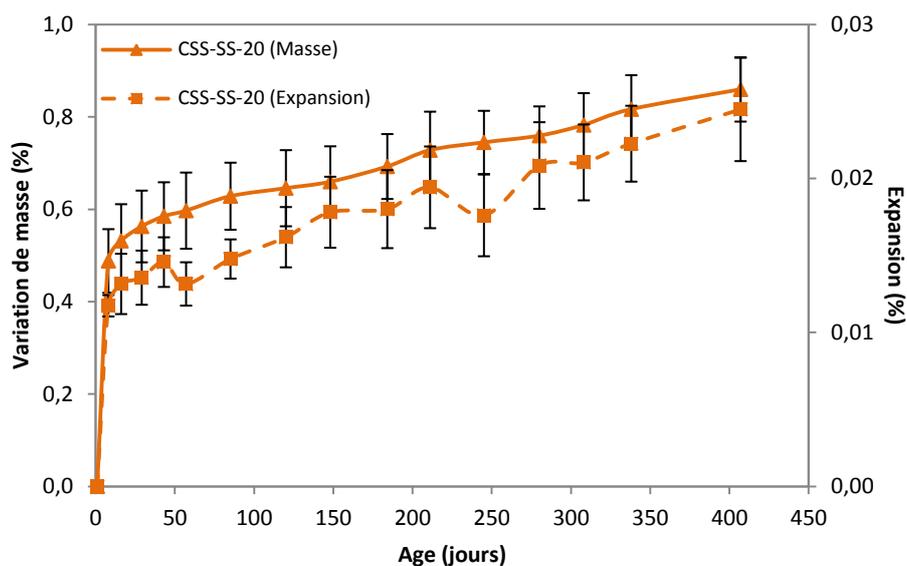


Figure IV-57 : Suivi de la masse et de l'expansion des échantillons de mortier formulés avec le ciment sursulfaté, le sable siliceux enrichi en sulfates, et conservés dans l'eau à 20°C

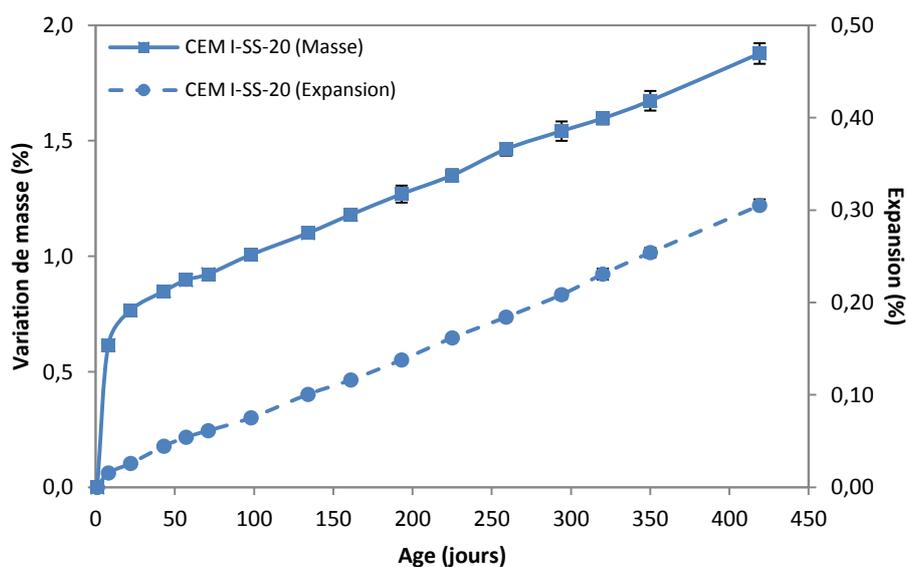


Figure IV-58 : Suivi de la masse et de l'expansion des échantillons de mortier formulés avec le ciment CEM I 52,5N, le sable siliceux enrichi en sulfates, et conservés dans l'eau à 20°C

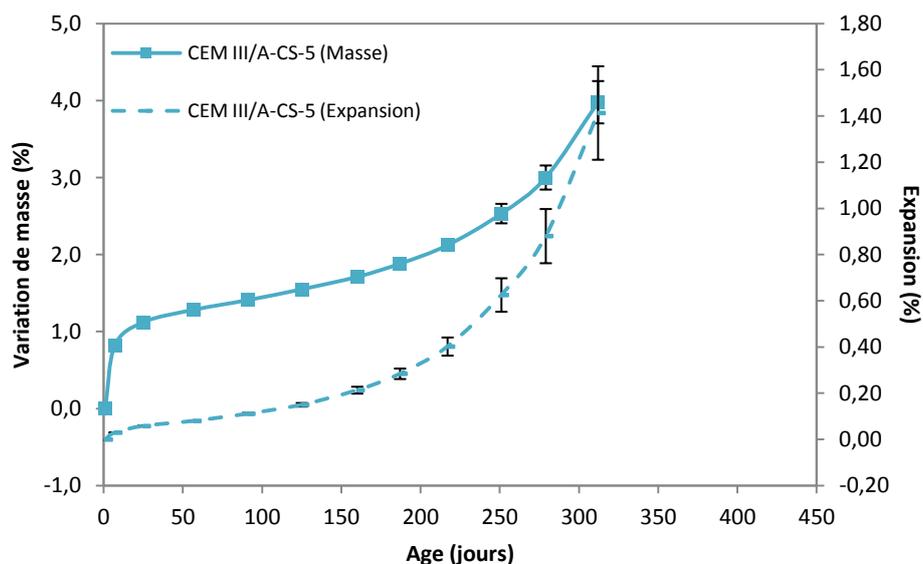


Figure IV-59 : Suivi de la masse et de l'expansion des éprouvettes de mortier formulées avec le ciment CEM III/A PM ES, le sable calcaire enrichi en sulfates, et conservées dans l'eau à 5°C

La plupart des éprouvettes de mortier protégées de l'environnement extérieur par un film d'aluminium présentent une faible perte de masse (Annexe II). Par exemple, la Figure IV-56 montre les résultats obtenus par les éprouvettes de mortier confectionnées avec le ciment CEM I 52,5N PM ES additionné de 25% de cendres volantes et protégées des échanges avec l'extérieur (CI PM ES+CV-T20). Cette perte de masse s'explique par un départ d'eau du fait que la protection n'a pas été totale. Cette perte est responsable du léger retrait de ces éprouvettes de mortier.

Lorsque les éprouvettes sont immergées dans l'eau, elles subissent toutes, dans un premier temps, un gain de masse variable selon la formulation. Le gain est dû à la pénétration de l'eau dans la porosité du matériau et à l'hydratation progressive du ciment anhydre résiduel. Ensuite, l'évolution de la masse dépend du gonflement et donc de la formation de produits expansifs ou non.

Pour un gonflement négligeable (inférieur à 0,04%), nous donnons l'exemple des éprouvettes de mortier contenant le ciment sursulfaté et le sable enrichi en sulfates, et conservés dans l'eau à 20°C (CSS-SS-20) (Figure IV-57). La prise de masse du matériau reste relativement constante ou croît légèrement. Ceci est vraisemblablement dû aux réactions d'hydratation des anhydres résiduels du ciment.

Lorsque l'expansion est linéaire, nous présentons l'exemple des mortiers formulés avec le ciment Portland CEM I 52,5N et le sable siliceux enrichi en sulfates, et conservés dans l'eau à 20°C (CI-SS-20). La prise de masse suit l'évolution de l'expansion. Cela peut être attribué d'une part, à l'augmentation de la porosité qui est aussitôt remplie par l'eau et, d'autre part, à la formation d'ettringite ou de thaumasite qui consomment de l'eau.

Les échantillons qui présentent une accélération du gonflement voient leurs masses augmenter significativement (Figure IV-59). L'augmentation de la porosité puis l'apparition de fissures accélèrent la pénétration de l'eau au sein de l'échantillon et donc sa prise de masse.

L'influence de l'expansion sur la prise de masse est mise en évidence dans la Figure IV-60 représentant les éprouvettes de mortier confectionnées avec les ciments sursulfaté (CSS), CEM I 52,5N et CEM III/A PM ES, et les sables siliceux ou calcaire enrichis en sulfates, pour une conservation à 20 ou 5°C. Les résultats confirment une augmentation de la masse avec l'expansion. Cela a déjà été démontré à par d'autres travaux comme ceux de Messad [Messad, 2009].

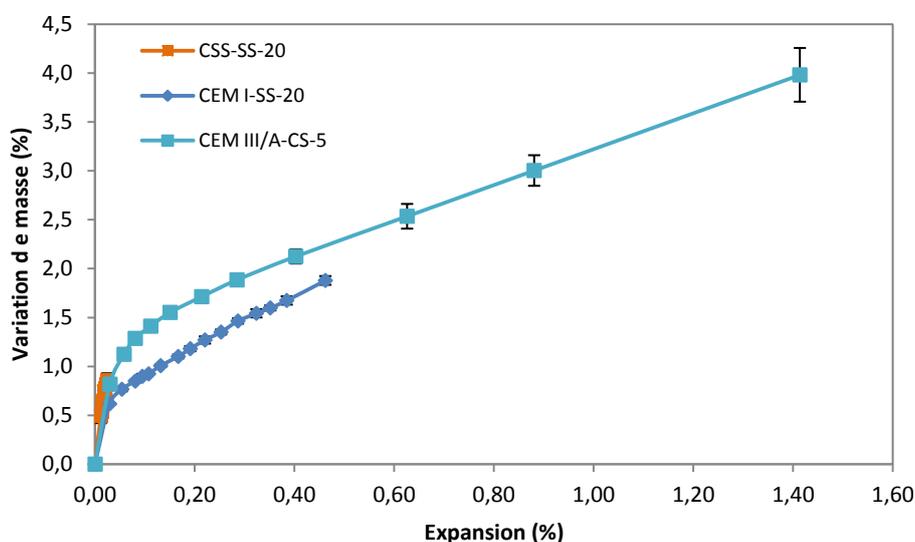


Figure IV-60 : Variation de la masse en fonction de l'expansion des éprouvettes de mortier formulées avec les ciments sursulfaté (CSS), CEM I 52,5N et CEM III/A PM ES, les sables siliceux ou calcaire enrichis en sulfates, et conservées à 20 ou 5°C

IV.4. Propriétés mécaniques des matériaux

La formulation d'un béton résistant à l'attaque sulfatée interne est une condition indispensable pour notre étude. Mais le matériau doit également présenter des résistances à la compression suffisantes. Pour évaluer les résistances mécaniques des éprouvettes de mortier en fonction de la nature des ciments, des essais de résistances en flexion et en compression ont été menés sur les éprouvettes de mortier ayant subi une cure humide de 24 heures et protégées des échanges ioniques. Elles ne subissent pas, ou très peu, l'attaque sulfatée interne. Ces essais ont été réalisés à 90 jours et les résultats sont présentés dans la Figure IV-61 et la Figure IV-62.

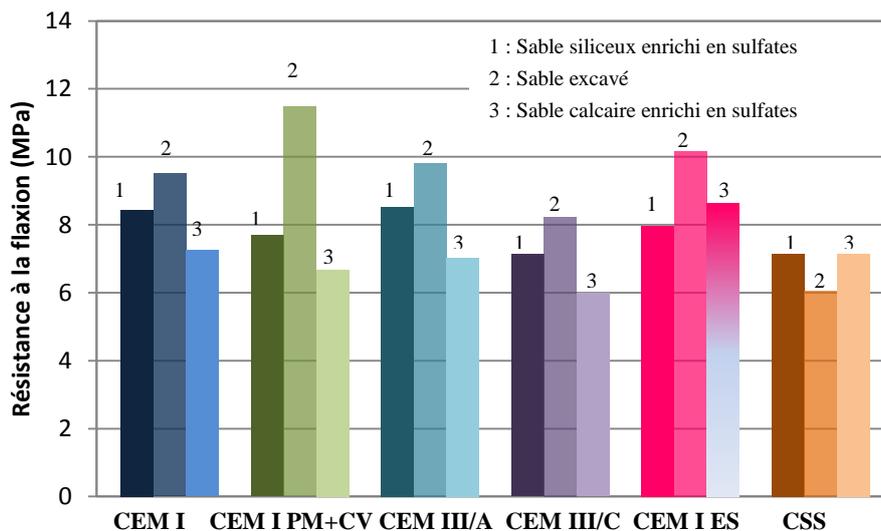


Figure IV-61 : Résistance à la flexion des éprouvettes de mortier protégées de l'humidité extérieure à l'échéance de 90 jours

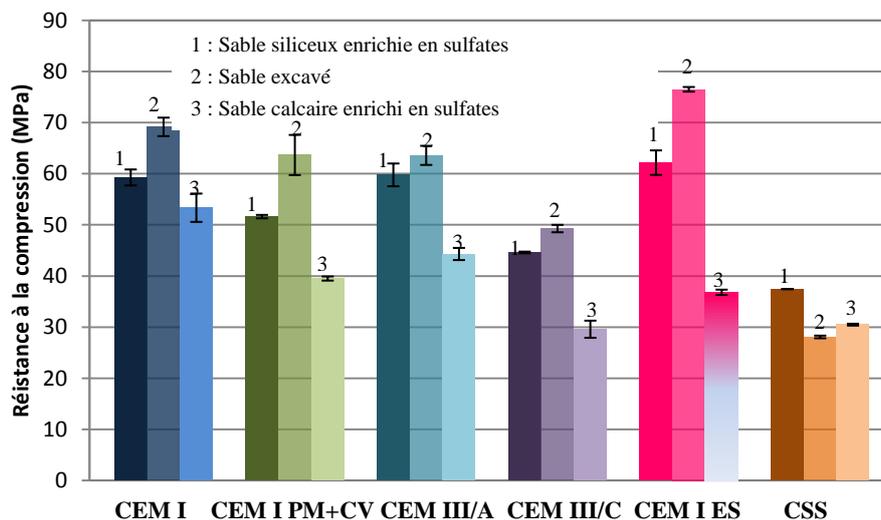


Figure IV-62 : Résistance à la compression des éprouvettes de mortier protégées de l'humidité extérieure à l'échéance de 90 jours

La nature du sable utilisé influe sur les résistances en flexion et compression. En effet, les granulats définissent le squelette granulaire interne du matériau lui apportant ses résistances. Le sable LTF permet d'obtenir des mortiers avec des résistances plus élevées par rapport au sable siliceux. Ceux réalisées avec le sable calcaire présentent des résistances plus faibles.

Pour un sable donné, les résistances à la flexion sont comparables quel que soit le ciment utilisé. La différence est plus marquée quand il s'agit des résistances à la compression. Les mortiers réalisés avec le ciment sursulfaté (CSS) présentent les résistances à la compression les plus faibles. En effet, les mortiers formulés avec le sable LTF présentent des

résistances à la compression comprises entre 50 et 76 MPa, tandis que la résistance du mortier comportant le ciment sursulfaté (CSS) ne dépasse pas 30 MPa.

En tenant compte de ces résultats, le ciment sursulfaté présente un désavantage pour être utilisé dans la formulation du béton qui servira de revêtement pour le futur tunnel de base. Cependant, ce ciment a été fabriqué en laboratoire et sa formulation n'a pas été optimisée. Une amélioration de sa finesse Blaine et de son mode d'activation pourrait permettre d'augmenter significativement ses propriétés mécaniques.

Conclusion

L'agressivité de la réaction sulfatique interne engendrée par les sulfates provenant du sable d'excavation du futur tunnel de base (sable LTF) dépend de la quantité de sulfates lixiviés. En effet, à teneur en sulfates identiques, le sable siliceux enrichi en sulfates de calcium conduit à des dégradations plus importantes sur le matériau cimentaire que le sable LTF. Elles se manifestent par la formation d'ettringite dans la pâte de ciment et un gonflement du matériau. Dans ces conditions, plusieurs solutions existent pour limiter voire empêcher le développement d'une attaque sulfatique. Les ciments au laitier de haut fourneau, ou un ciment Portland de type CEM I 52,5N PM ES, additionné de cendres volantes, ne permettent que de limiter le gonflement ettringitique. Par contre, un ciment Portland CEM I 52,5N à faibles teneurs en aluminates tricalciques et en alcalins inhibe, du moins jusqu'à l'échéance de 411 jours, les risques d'expansion due aux sulfates. Aucun gonflement significatif n'est également obtenu avec un ciment sursulfaté. Ceci peut s'expliquer par l'absence de portlandite dans la pâte de ciment.

Les essais sur mortiers favorisant la formation thaumasite, en utilisant un sable calcaire enrichi en sulfates de calcium montrent des dégradations beaucoup plus préjudiciables qu'avec le sable siliceux enrichi en sulfates. Les dégradations sont liées à la formation d'ettringite et de thaumasite dans la pâte de ciment, puis on assiste à une accélération du phénomène attribuée au développement de la formation de thaumasite. Les mortiers présentant une accélération de l'expansion montrent une décohésion des granulats calcaires et des micros fissures. L'utilisation des ciments au laitier de haut fourneau (CEM III/A PM ES et CEM III/C 32,5N-LH) et du ciment Portland CEM I 52,5N PM ES, additionné de 25% de cendres volantes, est préjudiciable pour le matériau cimentaire. Cependant, les résultats obtenus avec les ciments au laitier de haut fourneau devront être confirmés du fait que plusieurs études, comme celle de Crammond et al. [Crammond, & al., 2006], indiquent que ces ciments résistent à la formation de thaumasite. Des bons comportements sont pour l'instant obtenus avec le ciment Portland CEM I 52,5N qui ne comporte qu'une faible teneur en C_3A et en alcalins et le ciment sursulfaté. Ces premiers résultats sont encourageants, mais pour juger de la bonne tenue de ces ciments à long terme, le suivi des éprouvettes de mortier doit se poursuivre.

La teneur en ions carbonate dans le sable LTF ne semble pas suffisante pour générer des dommages engendrés par la formation de thaumasite. Cependant, ces ions pourraient être contenus dans l'eau traversant la paroi du tunnel. Par ailleurs, la teneur en calcaire dans les matériaux d'excavation du tunnel peut aussi varier. Compte tenu de l'amplitude des dommages consécutive à la formation de thaumasite, le risque ne doit pas être écarté.

Au vue des résultats obtenus, et sans prendre en compte la possible formation de thaumasite dans le béton, deux ciments sont proposés pour être utilisés avec les matériaux sulfatés issus du tunnel dans le béton. Il s'agit du ciment Portland CEM I 52,5N PM et du ciment sursulfaté. Le choix du ciment pourrait être combiné avec la mise en place d'une protection du béton qui permettrait de maintenir un équilibre chimique dans le béton évitant ainsi la dissolution des nodules de sulfates de calcium.

Outre l'aspect propre lié au projet Lyon Turin Ferroviaire, ce travail permet d'apporter une réflexion sur les limites en sulfates des granulats fixées par les instances normatives. L'ajout d'additions minérales dans le ciment, une teneur en aluminates tricalciques et en alcalins faibles, permettent de limiter, voire d'empêcher, les dégradations suite à la réaction sulfatique interne par formation d'ettringite. La norme actuelle, NF EN 12620+A1 limite la teneur en sulfates dans les granulats, mais ne prend pas en compte le rôle bénéfique de certains ciments pour éviter des gonflements ettringitiques. De ce fait, elle limite de manière considérable l'emploi de matériaux faiblement sulfatés comme granulats à béton. Dans une démarche environnementale, l'établissement d'un seuil critique en sulfates dans les granulats à béton en fonction de la nature du ciment pourrait permettre de valoriser des granulats aujourd'hui interdits, comme par exemple les matériaux de démolition du bâtiment pollués par du plâtre.

Chapitre V

Gypsage du ciment

Chapitre V

Gypsage du ciment

<i>Introduction</i>	219
V.1. Notions sur les réactions d'hydratation des ciments	224
V.1.1. Hydratation du clinker	224
V.1.2. Hydratation du laitier de haut fourneau	227
V.2. Conformité des fabrications	229
V.3. Hydratation des ciments en présence de sable LTF	230
V.3.1. Résistance à la compression	230
V.3.2. Discussion sur l'hydratation des ciments en présence de sable LTF	233
V.4. Evaluation des éventuelles dégradations	234
V.4.1. Suivi de l'expansion et de la masse	234
V.4.2. Examen au microscope électronique à balayage	237
V.4.3. Discussion sur les dégradations	242
V.5. Explication de la baisse des résistances à la compression	242
<i>Conclusion</i>	245

Introduction

L'étude sur la lixiviation du sable LTF a montré que les ions sulfate sont rapidement accessibles en solution basique. La conséquence pour la plupart des bétons est le développement d'une réaction sulfatique interne dès les premiers jours pouvant conduire à des dommages dans la structure. Par exemple, à seulement 14 jours d'essai, l'expansion des éprouvettes de mortier réalisées avec le ciment CEM I 52,5N et le sable LTF dépasse la limite de 0,04% pour une conservation dans l'eau à 20°C. Il s'agit du seuil au-dessus duquel le matériau n'est plus considéré apte à l'emploi [Guide technique LCPC, 2007]. Cela induit que les ions sulfate sont également rapidement présents dans les matériaux cimentaires pour réagir avec les composants du ciment et former des produits sulfatés expansifs.

Cependant, les sulfates présents dans le béton ne sont pas forcément nuisibles à la durabilité du matériau et sont même utiles et indispensables pour une bonne rhéologie du béton. La différence entre ces adjectifs réside dans le moment où les ions sulfate entrent en jeu. Lors des réactions d'hydratation du ciment, au jeune âge quand le matériau est encore fluide, leur action est primordiale pour réguler la prise et le durcissement du matériau. Mais à l'état durci, les réactions peuvent conduire à des dommages dans le matériau par formation de produits expansifs, suite à leur réaction avec les composants du ciment. On parle alors de réaction sulfatique interne. C'est la raison pour laquelle des sulfates de calcium, sous forme de gypse, hémihydrate ou anhydrite, sont ajoutés au clinker dans le but de contrôler l'hydratation du ciment avec des teneurs dans le ciment limitées par la norme NF EN 197-1 [NF EN 197-1, 2001] afin d'éviter d'éventuelles dégradations à plus ou moins long terme.

Ainsi, la valorisation des matériaux excavés dans un béton en utilisant les sulfates de calcium qu'ils contiennent pour réguler la prise du ciment pourrait permettre de consommer ces sulfates. Ceci permettrait de réduire, voire d'annuler, une réaction sulfatique interne. Les matériaux excavés joueraient alors le double rôle de régulateur de prise et de granulats à béton. Une étude a ainsi été mise en place pour analyser le contrôle de l'hydratation du ciment par le sable LTF et fait l'objet de ce chapitre. Cette étude a été réalisée en collaboration avec la société HOLCIM sur des éprouvettes de mortier de béton équivalent (MBE). L'avantage d'étudier ce type de matériaux résulte dans les résultats qui peuvent être corrélés directement au béton. En effet, une corrélation existe entre l'étalement du MBE et l'affaissement du béton. La fabrication des MBE, les essais ainsi que le suivi des éprouvettes ont eu lieu dans le laboratoire d'HOLCIM à Obourg en Belgique. Le ciment utilisé est un ciment composé en laboratoire à partir d'un clinker, d'un laitier de haut fourneau, d'un gypse broyé, appelé gypse Taverny, et d'un sable extrait des descenderies du futur tunnel contenant 3,45% de sulfates (exprimé en pourcentage pondéral de SO_3). Afin de limiter une éventuelle réaction sulfatique

interne, nous avons choisi de travailler avec un ciment au laitier plutôt qu'avec un ciment Portland. Le choix d'un ciment CEM III/B a alors été un compromis parmi les trois catégories de ciments au laitier de haut fourneau (CEM III/A, CEM III/B et CEM III/C). Ne connaissant ni la quantité de sulfates provenant du sable LTF pouvant être libérée dans le mortier, ni le moment de la lixiviation, le gypse Taverny a été ajouté en proportion variable dans la composition du mélange dans le but d'essayer de gypser correctement le ciment. Afin d'évaluer la capacité des sulfates issus du sable LTF à contrôler l'hydratation du ciment, des éprouvettes de MBE avec un ciment CEM III/B « classique », c'est-à-dire contenant la quantité optimale de sulfates pour réguler la prise du matériau, et du sable siliceux certifié CEN ont été fabriquées. Un ciment Portland de type CEM I « classique » a également été fabriqué et utilisé avec le sable LTF dans le but de comparer le comportement des éprouvettes avec et sans additions minérales. Le terme de ciment « non gypsé » sera utilisé lorsque le ciment a été recomposé sans sulfate de calcium, c'est-à-dire à partir d'un mélange entre seulement le clinker et le laitier de haut fourneau.

Six formulations ont été testées et pour chaque formulation, trois éprouvettes ont été fabriquées pour le suivi des dégradations. Pour les formulations contenant du clinker, du laitier de haut fourneau et du gypse Taverny en proportion variable, trois éprouvettes supplémentaires ont été réalisées pour chaque échéance des mesures de résistance à la compression. L'ensemble des résultats est donné par la moyenne et l'écart-type des trois mesures est représenté pour chaque échéance. La formulation des MBE retenue a été définie à partir de la formulation des bétons utilisés par le LERM pour étudier le risque de la réaction sulfatique interne causée par les granulats excavés [LERM, 2010-1]. La quantité de sable LTF dans les MBE a été définie par rapport à la surface spécifique des granulats utilisés dans les bétons du LERM. Le rapport E/C des éprouvettes de MBE est de 0,49 et le rapport sable/ciment de 2,07. Le Tableau V-1 et le Tableau V-2 rassemblent respectivement la formulation des éprouvettes de MBE et la notation des différents matériaux utilisés ainsi que leurs teneurs en sulfates.

Tableau V-1 : Formulation des éprouvettes de MBE

Matériau	Masse (g)
Ciment	800
Sable humide ¹	1658
Eau totale	390

¹ : Le sable a été humidifié à 4% juste avant la fabrication

Tableau V-2 : Notation et teneur en sulfates des différents matériaux utilisés pour fabriquer les éprouvettes de MBE

<i>Matériau</i>	<i>Notation</i>	<i>Teneur en sulfates (% pondéral de SO₃)</i>
Clinker	CK	1,31
Laitier de haut fourneau	LHF	0,00
Gypse Taverny	-	44,90
Sable LTF	LTF	3,45
Sable siliceux	S	0,00

L'ensemble des formulations étudiées est donné dans le Tableau V-3 avec leurs références. Ces dernières, qui seront reprises dans l'interprétation des résultats, suit le schéma suivant :

Composition du ciment / % de gypse Taverny – Type de sable / % de sulfates du matériau

où :

- « *Composition du ciment* » correspond aux matériaux utilisés, en dehors du gypse Taverny, pour synthétiser le ciment ;
- « *% de gypse Taverny* » représente la quantité de gypse Taverny dans le ciment recomposé ;
- « *Type de sable* » correspond au sable utilisé dans la fabrication des éprouvettes de MBE ;
- « *% sulfates du matériau* » représente la teneur en sulfates dans le matériau provenant du clinker, du gypse Taverny et du sable.

A noter que le ciment synthétisé et utilisé pour les éprouvettes de MBE coulées avec le sable siliceux est un ciment au laitier de haut fourneau « classique » de type CEM III/B, c'est-à-dire contenant la teneur en SO₃ optimale pour hydrater correctement le ciment. La teneur optimale en gypse Taverny pour réguler la prise du ciment au laitier de haut fourneau (CEM III/B) est de 5,5% et de 5,0% dans le cas du ciment Portland (CEM I).

Après avoir subi une cure à 100% d'humidité relative pendant 24 heures, l'ensemble des éprouvettes de MBE a été conservé dans l'eau à 20°C. L'hydratation des éprouvettes contenant le laitier de haut fourneau a été mise en évidence par des mesures de résistance à la compression à 2, 7, 28, 56 et 90 jours. Pour évaluer le risque d'une attaque sulfatique interne, les éprouvettes de MBE ont fait l'objet d'un suivi régulier de leur expansion et de leur masse, dont les mesures initiales ont été réalisées après la cure humide et avant l'immersion dans l'eau. Des analyses au microscope électronique à balayage ont également été effectuées afin d'identifier et localiser le ou les produits expansifs formés.

Compte tenu que l'objectif de ce chapitre est d'étudier la possibilité d'utiliser les sulfates du sable LTF pour contrôler l'hydratation du ciment, il nous a semblé important de rappeler, dans un premier temps, l'action des sulfates sur les réactions d'hydratation. La deuxième partie sera consacrée à la détermination de la teneur en sulfates dans les éprouvettes de MBE. Puis, dans la troisième partie, l'hydratation du ciment est discutée à travers les résultats obtenus des mesures de la résistance à la compression des matériaux cimentaires réalisés avec du clinker, du laitier de haut fourneau, du gypse Taverny (en proportion variable) et du sable LTF et siliceux. Les résultats des mesures d'expansion et de masse, complétés par des observations au microscope électronique à balayage, sont ensuite présentés dans la quatrième partie pour mettre en évidence une éventuelle dégradation du matériau par une attaque sulfatique interne. La dernière partie est consacrée à l'explication de la baisse des résistances à la compression des éprouvettes de MBE.

Tableau V-3 : Récapitulatif des éprouvettes de MBE réalisées

<i>Composition (g)</i>						<i>Sable utilisé</i>	<i>Conservation</i>	<i>Méthode de suivi</i>	<i>Référence</i>
Clinker	Laitier broyé	Gypse Taverny	Adjuvant (%) ¹	Eau totale	Sable humide ²				
224	576	0	0,20	390	1658	LTF	dans l'eau à 20°C	Résistance en compression, expansion, masse	CK/LHF/0,0-LTF/2,08
224	564	12	0,20	390	1658	LTF			CK/LHF/1,5-LTF/2,27
224	548	28	0,20	390	1658	LTF			CH/LHF/3,5-LTF/2,53
224	532	44	0,12	390	1658	LTF			CK/LHF/5,5-LTF/2,79
224	532	44	0,00	390	1658	S			CK/LHF/5,5-S/0,81
760	0	40	0,20	390	1658	LTF			CK/5,0-LTF/2,98

¹ : Un adjuvant (Glenium sky 537, super plastifiant haut réducteur d'eau) a été ajouté pour obtenir un étalement de 200 ± 20 mm

² : Le sable a été humidifié à 4% juste avant la fabrication

V.1. Notions sur les réactions d'hydratation des ciments

L'hydratation du ciment se produit lorsque ce dernier est au contact de l'eau de gâchage. Elle fait intervenir des réactions de dissolution et de précipitation qui dépendent du milieu réactionnel et des produits de solubilité des différents composés. Plus précisément, les anhydres se dissolvent jusqu'à ce que le milieu soit sursaturé par rapport à des phases hydratées moins solubles qui vont alors précipiter (principe de Le Chatelier). Les réactions d'hydratation des différentes phases du clinker et leurs interactions sont assez complexes. Ainsi, ces réactions sont généralement considérées séparément et présentées comme la réaction d'une phase individuelle.

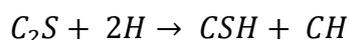
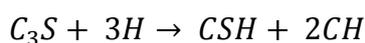
V.1.1. Hydratation du clinker

Un ciment Portland de type CEM I est composé de clinker et de sulfates de calcium (gypse, hémihydrate ou anhydrite). La composition minéralogique du clinker varie légèrement d'une usine à l'autre du fait qu'aucune carrière n'est identique. Quatre phases minéralogiques composent le clinker, des silicates de calcium (C_3S et C_2S)⁸ et des aluminates de calcium (C_3A et C_4AF) dont l'hydratation conduit à la prise du matériau. Le Tableau V-4 indique leur fraction massique dans un clinker généralement utilisé pour un ciment Portland [Darquennes, 2009]. En plus de ces quatre phases, d'autres minéraux peuvent également être présents dans le clinker tels que les sulfates alcalins, la chaux libre...

Tableau V-4 : Pourcentage des phases minérales d'un ciment Portland [Darquennes, 2009]

<i>Composé</i>	<i>Notation cimentière</i>	<i>Fraction massique (%)</i>
Silicate tricalcique (alite)	C_3S	50-70
Silicate bicalcique (bélite)	C_2S	15-30
Aluminate tricalcique	C_3A	5-10
Aluminoferrite tétracalcique	C_4AF	5-10

L'hydratation des silicates tricalciques (C_3S), principale phase constituant le clinker, et des silicates bicalciques (C_2S) conduit à la formation de silicates de calcium hydratés et de la portlandite. Les réactions mises en jeu (dissolution et précipitation) sont schématisées de la façon suivante :

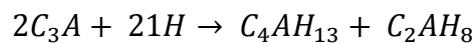


Toutes les réactions qui suivent sont représentées de cette manière, mais il est important de rappeler qu'il s'agit d'une équation bilan faisant intervenir des réactions de dissolution et de

⁸ La notation cimentière a été abordée dans le chapitre I, paragraphe I.1.2.

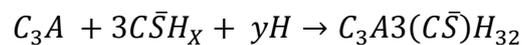
précipitation. L'hydratation est tout d'abord contrôlée par la vitesse de croissance des C-S-H puis par la diffusion des ions à travers la couche d'hydrate formée. Les C-S-H se forment à la surface de l'anhydre puis se propagent vers le centre du grain. Seuls les C-S-H jouent le rôle de liant dans le matériau et sont les hydrates les plus importants. Le rapport C/S définit la stœchiométrie des C-S-H et varie avec la composition de la solution avec laquelle il est en équilibre. Dans une pâte de ciment Portland, il est d'environ 1,7. Ainsi, la solubilisation des silicates de calcium anhydres libère d'avantages d'ions calcium et hydroxyde que nécessaire pour la précipitation des C-S-H. Le milieu devient alors sursaturé par rapport à l'hydroxyde de calcium qui précipite sous la forme de portlandite qui assure le pH élevé de la solution interstitielle (pH=12,6).

Les sulfates de calcium, introduits dans le ciment, ont pour objectif de réguler la prise du ciment lors de son hydratation au contact avec l'eau de gâchage. Sans eux, l'hydratation des aluminates tricalciques, C_3A , est très rapide, ce qui conduit à un raidissement prématuré de la pâte induisant des problèmes de rhéologie. On parle alors de prise rapide ou « flash set ». Plusieurs phases d'aluminate de calcium hydraté, moins solubles que l'anhydre, existent, C_4AH_{13} , C_2AH_8 et C_3AH_6 . Dans un premier temps, l'hydratation des aluminates tricalciques conduit à la formation de C_4AH_{13} et de C_2AH_8 selon la réaction :

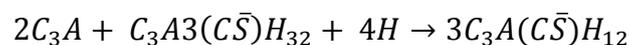


Les composés se dissolvent ensuite pour précipiter sous forme de C_3AH_6 qui est le composé le plus stable thermodynamiquement. La vitesse d'hydratation du C_3A est contrôlée par la vitesse de dissolution de l'anhydre, la formation d'aluminates de calcium hydratés, C_4AH_{13} et C_2AH_8 , étant très rapide [Nonat, 2008].

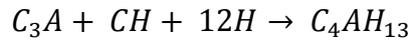
Pour éviter la prise rapide du matériau, des sulfates de calcium sont ajoutés au clinker. Dans ces conditions, la phase la moins soluble est l'ettringite (trisulfoaluminate de calcium hydraté), de formule $C_3A3(C\bar{S})H_{32}$, et est formée selon la réaction :



La vitesse d'hydratation est ici contrôlée par la vitesse de croissance de l'ettringite, processus beaucoup plus lent que la dissolution des C_3A . Une fois les sulfates consommés, ce produit d'hydratation se dissout et réagit avec les aluminates excédents pour former du monosulfoaluminate de calcium, $C_3A(C\bar{S})H_{12}$, par la réaction :



Lorsque le milieu ne présente plus d'ettringite, les aluminates tricalciques résiduels s'hydratent pour former du C_4AH_{13} :



L'hydratation des aluminoferrites tétracalciques, C_4AF , suit le même processus que celui de l'hydratation des C_3A et conduit à la formation du même type de composés, à la différence que les ions Al^{3+} sont partiellement substitués par des ions Fe^{3+} . La réaction d'hydratation de la phase ferrite est plus lente que la phase aluminates.

Les produits d'hydratation se forment en continu avec l'avancement de la réaction d'hydratation, mais avec des cinétiques différentes (Figure V-1 et Figure V-2). Le produit d'hydratation le plus abondant est le C-S-H, suite à la quantité élevée de C_3S et C_2S initialement présents dans le clinker. Le taux de formation d'ettringite et de monosulfoaluminate de calcium va dépendre de la teneur en C_3A et C_4AF , ainsi que de la teneur en régulateur de prise (sulfates de calcium).

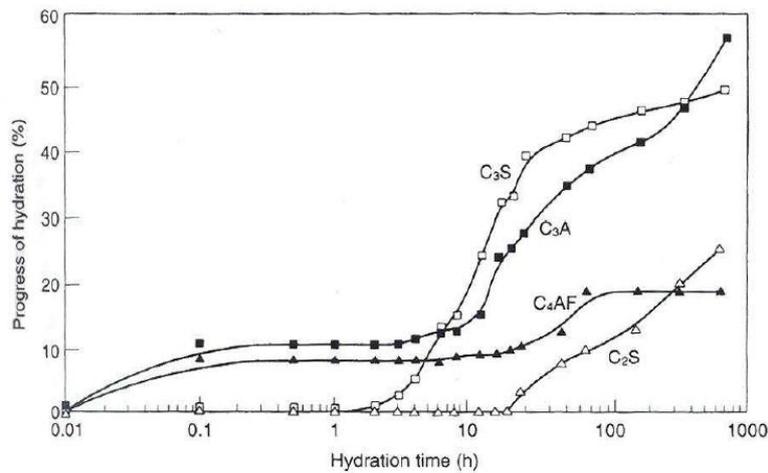


Figure V-1 : Cinétiques d'hydratation des phases du clinker d'un ciment Portland [Darquennes, 2009]

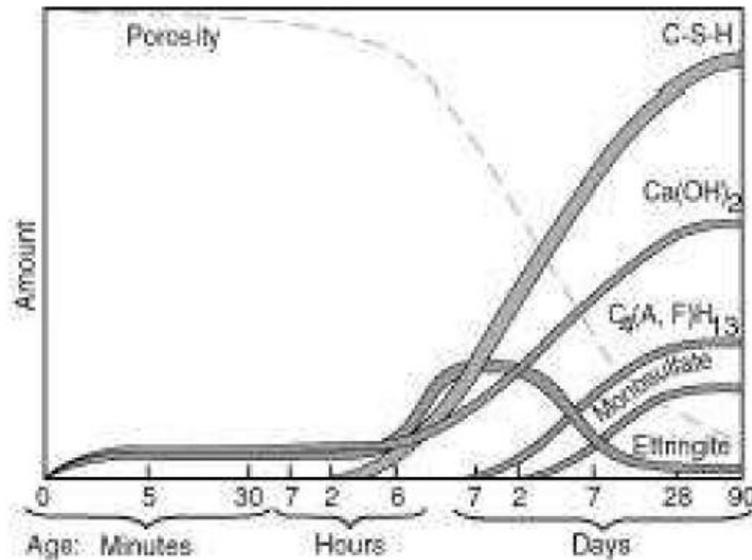


Figure V-2 : Formation des produits d'hydratation d'une pâte de ciment Portland en fonction du temps à température ambiante [Darquennes, 2009]

V.1.2. Hydratation du laitier de haut fourneau

Le clinker est généralement substitué en proportions variables par des additions minérales dont l'objectif est d'améliorer les propriétés du béton, comme par exemple pour la réalisation de structures durables dans un environnement agressif (eau de mer, eau sulfatée...) et de limiter l'émission de dioxyde de carbone. L'industrie cimentière produit environ 7 à 8% des émissions totales de gaz carbonique à l'échelle mondiale [Divet & al., 2006]. En effet, la fabrication d'une tonne de clinker génère environ 850 Kg de CO₂. Sa substitution par des « déchets » de l'industrie, comme les laitiers de haut fourneau, considérés alors comme des co-produits du ciment avec zéro émission de CO₂, permet une réduction d'émission lors de la fabrication du ciment. Les additions minérales sont mélangées au clinker par co-broyage ou après broyage industrialisé pour former un nouveau ciment, ou bien, elles peuvent être ajoutées au ciment Portland lors de l'étape de malaxage du béton.

L'étude de contrôle de l'hydratation du ciment par les sulfates du sable LTF ayant été réalisée avec un ciment au laitier de haut fourneau, nous nous sommes intéressés plus particulièrement à l'hydratation du laitier de haut fourneau. Il s'agit d'un sous produit de l'industrie sidérurgique provenant de l'élaboration de la fonte. C'est un matériau non métallique formé essentiellement de silice, d'alumine et de chaux. Le laitier de haut fourneau présente ainsi les éléments susceptibles de former les mêmes hydrates que le clinker. La composition en oxydes dans les laitiers de haut fourneau est donnée dans le Tableau V-5.

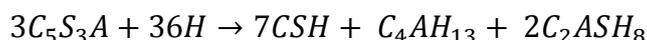
Tableau V-5 : Composition chimique donnée en pourcentage pondéral des principaux oxydes d'un laitier de haut fourneau [Divet, & al., 2006]

Constituants	Pourcentage en poids
SiO_2	31-36
Al_2O_3	9-18
CaO	38-46
MgO	4-10

La trempe subie par le laitier à la sortie du haut fourneau lui confère une structure vitreuse nécessaire pour qu'il présente des propriétés hydrauliques. Bien cristallisé, un laitier ne peut être utilisé dans le ciment. Cependant, contrairement au clinker, la vitesse de solubilisation des constituants du laitier est très réduite et constitue l'étape limitante lors de la progression de l'hydratation [Divet & al., 2006]. La solubilité des anhydres dans l'eau est trop faible pour conduire à des solutions suffisamment concentrées pour être sursaturées par rapport aux hydrates du ciment. Pour être utilisé, le laitier doit être activé. Les propriétés hydrauliques sont alors dites latentes. La solubilisation des anhydres du laitier de haut fourneau augmente avec l'élévation du pH de la solution. Dans la pâte de ciment, l'activation du laitier est effective lorsque le pH de la solution aqueuse atteint 11,5 [Meinhard & Lackner, 2008]. De manière générale, la silice du laitier de haut fourneau contribue à la formation des silicates de calcium hydratés et l'alumine, à des aluminates de calcium hydratés. L'activation est réalisée soit par une activation alcaline par la chaux, la potasse ou la soude, soit par une activation sulfatique par les sulfates, soit par une activation mixte sulfato-calcique ou sodosulfatique [Divet & al., 2006 ; Van Rompaey, 2006].

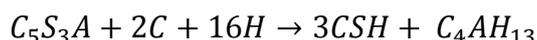
- Activation par la soude ou la potasse (activation sodique ou potassique)

La soude ou la potasse joue le rôle de catalyseur. Les anhydres sont hydratés suivant la réaction⁹ :



- Activation par la chaux (activation calcique)

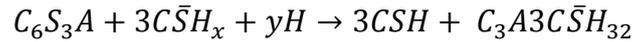
La chaux, contrairement à la soude ou la potasse, a un rôle à la fois de catalyseur et de réactif. Seuls le C-S-H et l'aluminate tricalcique précipitent ;



- Activation sulfatique

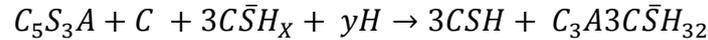
Dans ce cas, le sulfate de calcium participe à l'hydratation du laitier et est donc un réactif de la réaction. L'hydratation, plus lente comparée aux autres types d'activation, conduit à la formation d'ettringite et de C-S-H :

⁹ La formule moyenne du laitier de haut fourneau peut s'écrire C_5S_3A ou C_6S_3A [Divet & al., 2006]



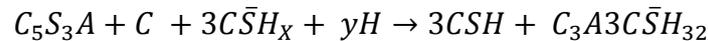
- Activation sulfato-calcique (par la chaux et sulfate de calcium)

Elle est rencontrée dans les ciments au laitier de haut fourneau de type CEM III. Les produits formés sont les mêmes qu'avec une activation sulfatique, mais la présence de chaux permet d'accélérer les réactions :



- Activation sodo-sulfatique (par la soude, chaux et sulfate de calcium)

La soude, qui est un catalyseur, permet d'accélérer les réactions tandis que la chaux et le sulfate de calcium jouent le rôle de réactif. Les produits formés sont les mêmes qu'avec une activation sulfato-calcique :



Une hydratation optimale du clinker nécessite la présence de sulfates de calcium. Ces sulfates sont également utiles pour activer les ciments au laitier de haut fourneau de type CEM III. La teneur en sulfates, exprimée en SO_3 , est limitée à 4,5% au maximum et dépend du ciment utilisé. La valorisation dans le béton des matériaux excavés contenant des sulfates de calcium permettrait ainsi une consommation de ces sulfates lors des réactions d'hydratation à la fois du clinker et du laitier de haut fourneau. Dans ces conditions, la réaction sulfatique interne devrait être limitée voire inexistante.

V.2. Conformité des fabrications

Pour chaque formulation, le sable LTF a été prélevé de manière aléatoire, tout en prenant soin de l'homogénéiser, ce qui peut modifier la teneur en sulfates dans le sable LTF et donc dans les éprouvettes de MBE. Or cette étude repose sur la teneur en sulfates des éprouvettes. Ainsi, avant de présenter les résultats de l'étude, la quantité de sulfates dans les MBE a été étudiée.

Pour chaque formulation, une éprouvette de MBE, celle ayant subi les analyses au microscope électronique à balayage, a fait l'objet d'une détermination de sa teneur en sulfates. Connaissant la teneur en sulfates des différents composants du matériau, un simple calcul permet de revenir à la teneur exacte en sulfates du sable LTF. Pour les éprouvettes réalisées avec uniquement du clinker, les sulfates ont été analysés par spectroscopie d'émission atomique à source plasma après avoir effectué une attaque acide [Mode opératoire M1 ; Mode opératoire M10]. Pour ne pas doser les sulfures issus du laitier de haut fourneau, les sulfates

présents dans les éprouvettes de MBE contenant du laitier de haut fourneau ont été déterminés par gravimétrie [Mode opératoire M5]. Les résultats sont présentés dans le Tableau V-6. L'éprouvette contenant le sable siliceux, ne possédant pas de sulfates, n'a pas fait l'objet d'une analyse.

Tableau V-6 : Teneurs en sulfates dans les éprouvettes de MBE (exprimées en pourcentage pondéral de SO_3)

	<i>CK/LHF/0,0 -LTF/2,08</i>	<i>CK/LHF/1,5- LTF/2,27</i>	<i>CH/LHF/3,5- LTF/2,53</i>	<i>CK/LHF/5,5- LTF/2,79</i>	<i>CK/LHF/5, 5-S/0,81</i>	<i>CK/3,5- LTF/2,98</i>
<i>SO₃ (MBE, Théorique)</i>	2,08	2,27	2,53	2,79	0,81	2,98
<i>SO₃ (MBE, réel)</i>	2,15	2,18	2,57	2,92	-	3,21
<i>SO₃ (Sable LTF)</i>	3,57	3,29	3,52	3,68	-	3,86

Les teneurs en sulfates restent proches de celles désirées. La même quantité de sulfates est rencontrée dans les éprouvettes de MBE réalisées avec du clinker, du laitier de haut fourneau, auxquels sont ajoutés 0,0 et 1,5% de gypse Taverny, et du sable LTF (CK/LHF/0,4-LTF/2,08 et CK/LHF/1,5-LTF/2,27). Ainsi, pour prendre en compte la valeur réelle en sulfates dans les MBE, les références des éprouvettes sont ajustées et inscrites dans le Tableau V-7. Les références incluant la teneur réelle en sulfates est reprise dans l'interprétation des résultats.

Tableau V-7 : Références des éprouvettes de MBE

<i>Référence incluant la teneur en sulfates théorique</i>	<i>Référence incluant la teneur en sulfates réelle</i>
CK/LHF/0,0-LTF/2,08	CK/LHF/0,0-LTF/2,15
CK/LHF/1,5-LTF/2,27	CK/LHF/1,5-LTF/2,18
CK/LHF/3,5-LTF/2,53	CK/LHF/3,5-LTF/2,57
CK/LHF/5,5-LTF/2,79	CK/LHF/5,5-LTF/2,92
CK/LHF/5,5-S/0,81	CK/LHF/5,5-S/0,81
CK/5-LTF/2,98	CK/5,0-LTF/3,21

V.3. Hydratation des ciments en présence de sable LTF

V.3.1. Résistance à la compression

La prise et le durcissement du matériau résultent de l'hydratation du ciment et donnent au matériau sa résistance mécanique. Ainsi, pour évaluer l'hydratation du ciment, des mesures de la résistance à la compression ont été réalisées à 2, 7, 28, 56 et 90 jours pour les

éprouvettes contenant du clinker, du laitier de haut fourneau et du gypse Taverny (en proportion variable). Les résultats sont rassemblés dans la Figure V-3.

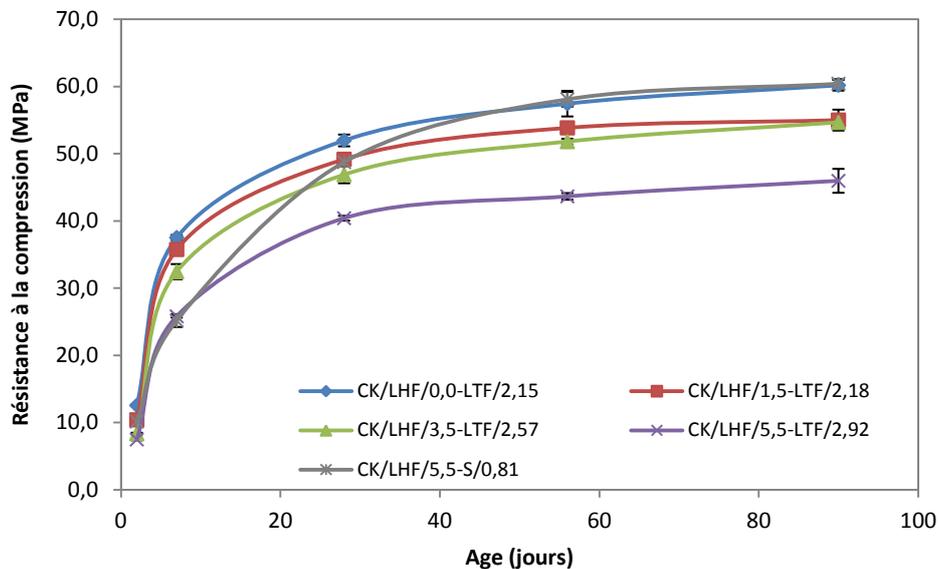


Figure V-3 : Résistances à la compression des éprouvettes de MBE formulées avec du clinker, du laitier de haut fourneau et du gypse Taverny en proportion variable, et conservées dans l'eau à 20°C

Le matériau cimentaire réalisé avec le clinker, le laitier de haut fourneau et le sable LTF (CK/LHF/0,0-LTF/2,15) présente à 90 jours les mêmes résistances à la compression que le matériau formulé avec le ciment CEM III/B « classique », contenant 5,5% de gypse Taverny, et le sable siliceux (CK/LHF/5,5-S/0,8), avec respectivement 60,2 et 60,4 MPa. Par conséquent, les sulfates provenant du sable LTF, plus précisément une partie des sulfates, a été rapidement lixiviée dans le mélange et consommée pour une hydratation convenable du clinker et une activation du laitier de haut fourneau. En effet, bien que la granulométrie du sable ait une influence sur la résistance du matériau, l'étude des résistances à la compression dans le chapitre IV (paragraphe IV.4) a montré que les éprouvettes de mortier réalisées avec les ciments au laitier de haut fourneau et le sable LTF possèdent des résistances proches de celles contenant un sable siliceux.

De manière générale et quel que soit l'âge du MBE, l'augmentation de la teneur en sulfates de calcium dans le matériau contenant le sable LTF, par ajout de gypse Taverny, entraîne une baisse des résistances en compression. La Figure V-4 et la Figure V-5 mettent en évidence cette relation. Dans la Figure V-5, la perte de résistances à la compression et le gain de sulfates dans les MBE ont été calculés respectivement par rapport à la résistance en compression à 90 jours et la teneur en sulfates pour le MBE contenant du clinker, du laitier de haut fourneau et du sable LTF (CK/LHF/0,0-LTF/2,15). A 2 jours, une augmentation de 36% de la teneur en sulfates dans le MBE a pour conséquence une baisse de 40% des résistances à la compression et de 23% à 90 jours. Cette diminution peut être due à l'attaque sulfatique

interne, mais également à une modification de la microstructure des éprouvettes, comme par exemple une porosité différente lorsque le gypse Taverny est ajouté au mélange. Ceci pourrait expliquer la baisse importante des résistances à la compression à 2 jours.

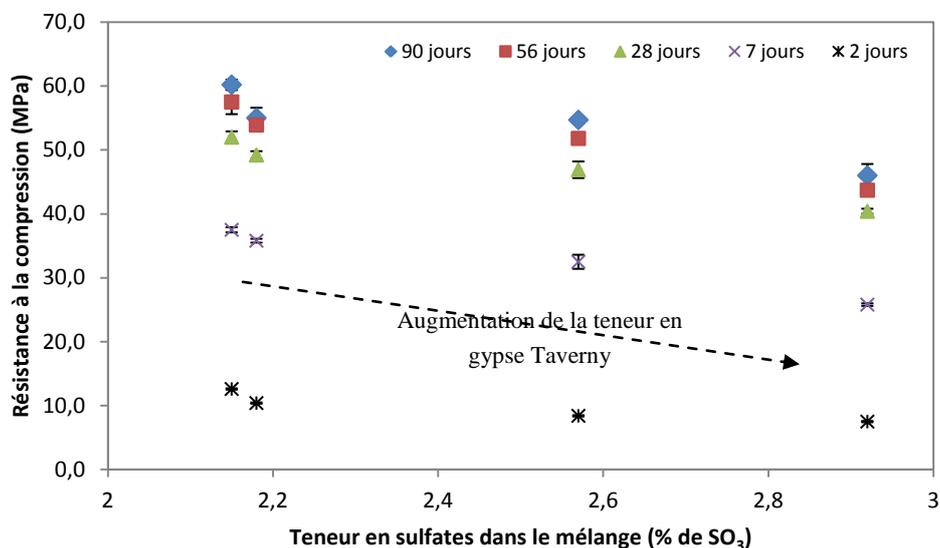


Figure V-4 : Influence de la teneur en sulfates dans les MBE contenant du clinker, du laitier de haut fourneau, du gypse Taverny en proportion variable et du sable LTF sur les résistances à la compression

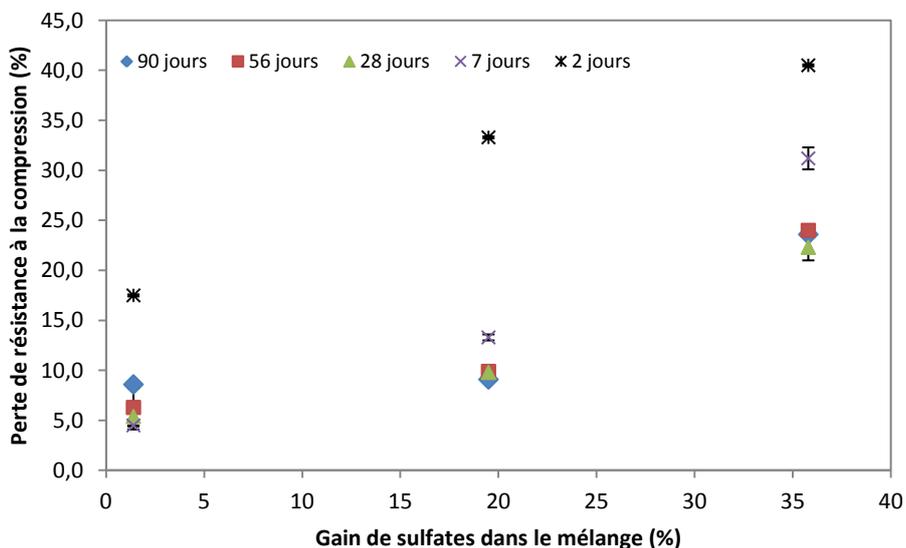


Figure V-5 : Perte des résistances à la compression en fonction du gain de sulfates dans les éprouvettes de MBE contenant du clinker, du laitier de haut fourneau, du gypse Taverny en proportion variable et du sable LTF

V.3.2. Discussion sur l'hydratation des ciments en présence de sable

LTF

Les sulfates apportés par le sable LTF sont rapidement disponibles dans la pâte de ciment ce qui leur permet de participer au contrôle de l'hydratation du ciment « non gypsé » ou partiellement gypsé. En effet, la teneur optimale en sulfates pour contrôler l'hydratation du ciment au laitier de haut fourneau (CEM III/B) est de 22,69 g (échantillon CK/LHF/5,5-S/0,81)¹⁰. Cela représente 40% des sulfates apportés par le sable LTF. Ainsi, au moins 40% des sulfates provenant du sable LTF sont lixiviés lors du malaxage. Leur forte disponibilité est attribuée à leur grande accessibilité en milieu basique, mais également, à la méthode de fabrication des éprouvettes de MBE. La durée de malaxage du mélange de 7 minutes a pu favoriser la solubilisation des sulfates du sable LTF. De plus, l'absence de sulfate de calcium dans le ciment peut conduire à une augmentation de la quantité des sulfates de calcium lixiviés du sable LTF. Ainsi, un matériau réalisé avec uniquement du clinker, du laitier de haut fourneau et du sable LTF présente des résistances à la compression similaires à un matériau réalisé avec le ciment au laitier de haut fourneau « classique » et un sable siliceux. Cependant, lorsque la teneur en sulfates dans le mélange est trop importante, une baisse des propriétés mécaniques apparaît. D'où, l'intérêt pour les cimentiers de déterminer la teneur en sulfates optimale pour réguler la prise du ciment.

Deux mécanismes peuvent expliquer la diminution de la résistance à la compression. Le premier concerne la formation de produits expansifs dans le matériau durci suite au développement d'une attaque sulfatique. Les sulfates lixiviés du sable LTF participent à l'hydratation du ciment, mais au-delà de la teneur optimale les ions sulfate réagissent avec les aluminates tricalciques anhydres pour former de l'ettringite dans le matériau durci. Ceci est susceptible de créer des dommages dans la microstructure du matériau et donc de diminuer les résistances à la compression [Brunetaud, 2005 ; Pavoine, 2003]. Cependant, la baisse des résistances à la compression des MBE est rapide (constatée dès deux jours). Il paraît peu probable que l'ettringite formée en un temps si court soit responsable de la diminution des résistances à la compression. Le second mécanisme pouvant expliquer la baisse des résistances à la compression pourrait provenir d'une modification de la microstructure du matériau, mais qui serait due à la précipitation du gypse et non à la précipitation de l'ettringite. Une grande quantité de sulfates est libérée par le sable LTF et une fois que l'optimum en sulfates est dépassé, la quantité d'aluminates tricalciques est trop faible pour réagir avec autant d'ions sulfate disponibles. Le milieu devient alors sursaturé et le gypse précipite. Le gypse ainsi formé dans le matériau fluide modifie la microstructure de ce dernier conduisant à une diminution des résistances à la compression.

¹⁰ La teneur en sulfates optimale pour hydrater le ciment au laitier de haut fourneau (CEM III/B) est de 22,69 g :
 $m(\text{SO}_3)_{\text{optimale}} = m(\text{clinker}) * \text{SO}_3(\text{clinker}) + m(\text{gypse Taverny}) * \text{SO}_3(\text{gypse Taverny})$

V.4. Evaluation des éventuelles dégradations

V.4.1. Suivi de l'expansion et de la masse

Afin de mettre en évidence une éventuelle dégradation des MBE par une attaque sulfatique interne, ces dernières ont fait l'objet de suivis d'expansion et de masse. Les résultats obtenus pour le suivi des expansions sont donnés dans la Figure V-6.

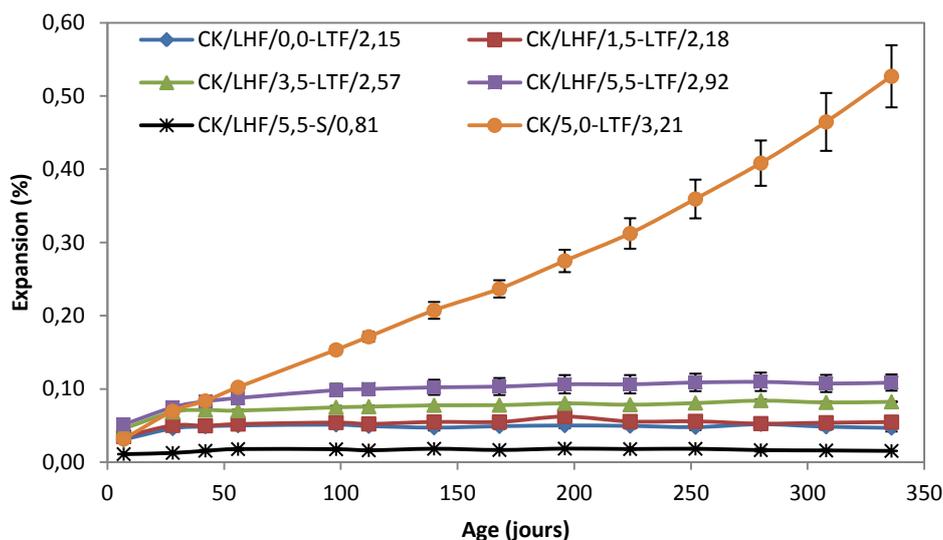


Figure V-6 : Expansion des éprouvettes de MBE conservées dans l'eau à 20°C

Les mêmes types de courbes d'expansion rencontrés dans le chapitre IV (paragraphe IV.1.2.1) sont observés pour les éprouvettes de MBE. Les éprouvettes réalisées avec le ciment Portland « classique » de type CEM I et le sable LTF (CK/5,0-LTF/3,21) présentent une expansion linéaire qui est stabilisée lorsqu'un ciment au laitier de haut fourneau « classique » est utilisé (CK/LHF/5,5-LTF/2,92) (Figure V-6). L'avantage de la substitution partielle du clinker par le laitier de haut fourneau sur la performance du matériau vis-à-vis de la réaction sulfatique interne est constaté, comme le démontre la Figure V-7. Néanmoins, un taux de substitution de 70% permet seulement de limiter les dégradations, mais pas de les éviter. A 336 jours, les éprouvettes de MBE fabriquées avec le ciment Portland « classique » et le sable LTF (CK/5,0-LTF/3,21) présentent un gonflement de 0,53% contre 0,11% pour celles réalisées avec le ciment au laitier de haut fourneau « classique » (CK/LHF/5,5-LTF/2,92).

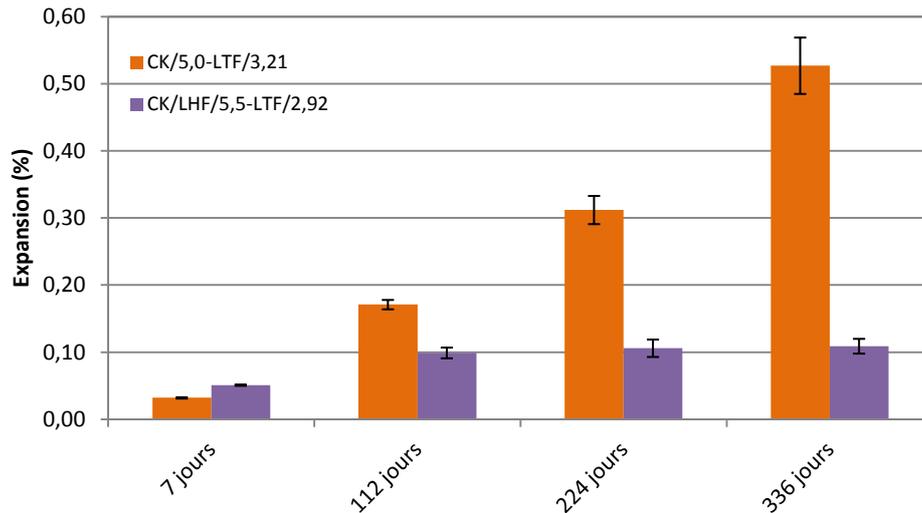


Figure V-7 : Expansion des éprouvettes de MBE formulées avec un ciment Portland « classique » et un ciment au laitier de haut fourneau « classique » et le sable LTF, et conservées dans l'eau à 20°C

Comme illustré dans la Figure V-8 et la Figure V-9, la diminution la teneur en sulfates dans le mélange, par une diminution de la teneur en gypse Taverny, permet de réduire le gonflement de manière proportionnelle. Les éprouvettes de MBE avec une quantité de sulfates de 2,15% (CK/LTF/0,0-LTF/2,15) indiquent une expansion de 0,05% contre 0,08 et 0,11% respectivement lorsqu'elles contiennent 2,57 et 2,92% de sulfates (exprimé en pourcentage pondéral de SO_3). Plus la diminution de la teneur en gypse dans le ciment est importante, plus la part des sulfates du sable LTF participant aux réactions d'hydratation du ciment est grande. Cela a pour conséquence de réduire rapidement la quantité de sulfates provenant du sable LTF et disponibles pour développer la réaction sulfatique interne.

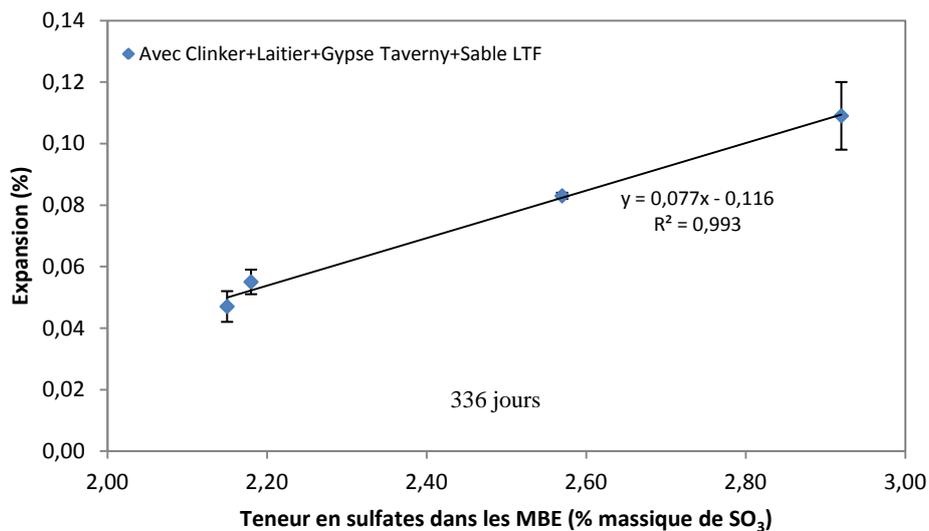


Figure V-8 : Influence de la teneur en sulfates dans les éprouvettes de MBE contenant du clinker, du laitier de haut fourneau, du gypse Taverny et du sable LTF, et conservées dans l'eau à 20°C sur l'expansion à 336 jours

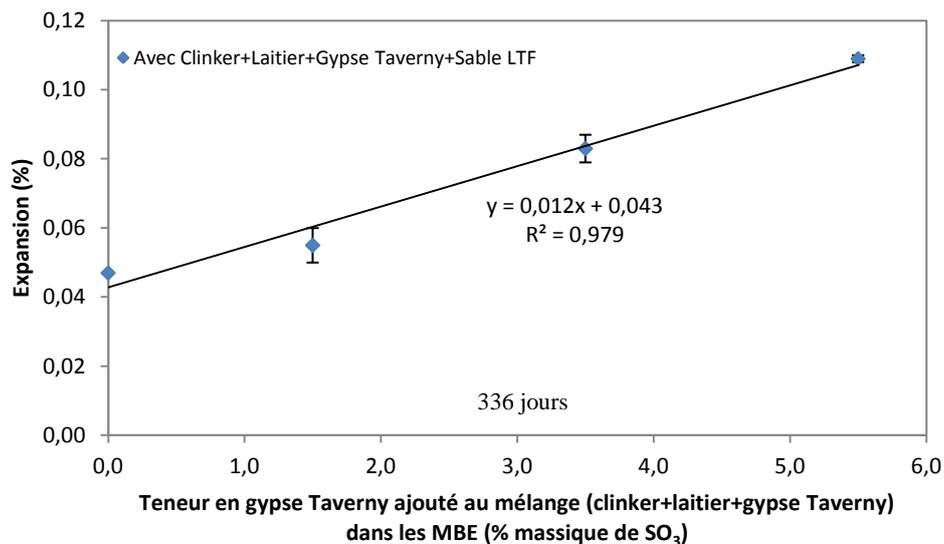


Figure V-9 : Influence de la teneur en gypse Taverny dans les éprouvettes de MBE contenant du clinker, du laitier de haut fourneau, du gypse Taverny et du sable LTF, et conservées dans l'eau à 20°C sur l'expansion à 336 jours

La dégradation des éprouvettes de MBE peut aussi être visualisée à partir des résultats du suivi de masse (Figure V-10). Lorsque les MBE sont immergées dans l'eau, l'eau pénètre dans la porosité des éprouvettes expliquant le gain de masse des MBE dans un premier temps. Puis, la masse reste plus ou moins constante lorsque l'expansion est stabilisée ou augmente quand l'expansion croît linéairement. Une corrélation entre variation de masse et gonflement existe (Figure V-11) comme cela avait déjà été mis en évidence dans le chapitre IV (paragraphe IV.3). La formation de produits expansifs consomme de l'eau et modifie la microstructure du matériau par une augmentation de la porosité et/ou par la création de fissures, favorisant ainsi la pénétration de l'eau et donc, la prise de masse du matériau.

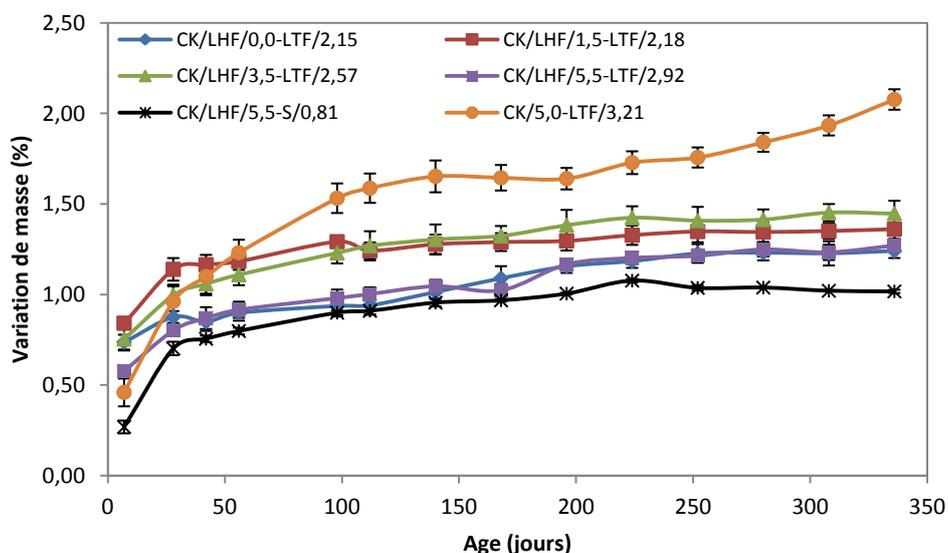


Figure V-10 : Variation de masse des éprouvettes de MBE

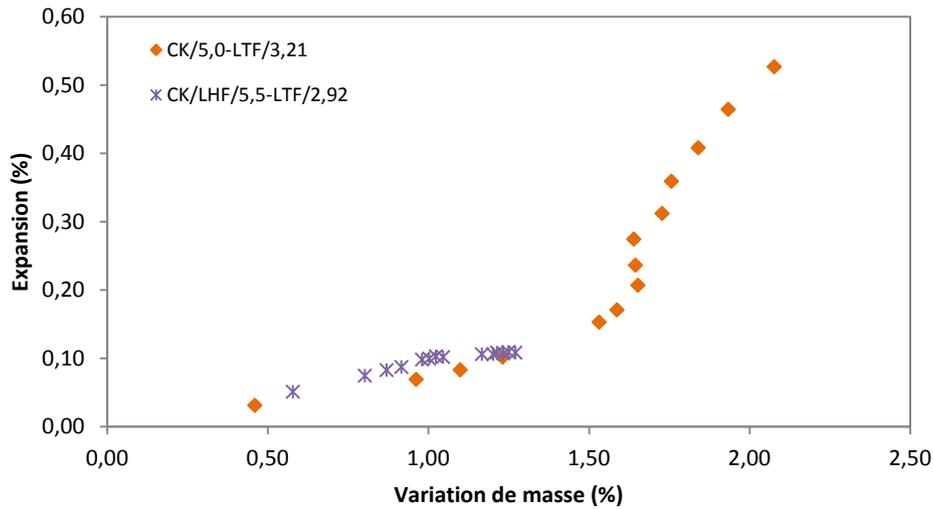


Figure V-11 : Influence de l'expansion des MBE formulées avec le ciment Portland ou le ciment au laitier de haut fourneau « classiques » et le sable LTF, et conservées dans l'eau à 20°C sur la variation de masse

V.4.2. Examen au microscope électronique à balayage

Pour identifier et localiser le ou les produits formés dans le matériau suite au développement d'une réaction sulfatique interne, des analyses au microscope électronique à balayage (MEB) ont été réalisées sur des fractures fraîches et sur des surfaces polies à partir des éprouvettes de MBE âgées de 90 jours. Le Tableau V-8 rappelle les expansions obtenues sur ces matériaux à 98 jours.

Tableau V-8 : Expansion des éprouvettes de MBE conservées dans l'eau à 20°C à 98 jours

Référence de l'éprouvette de MBE	Expansion à 14 semaines (%)
CK/LHF/0,0-LTF/2,15	0,05
CK/LHF/1,5-LTF/2,18	0,05
CK/LHF/3,5-LTF/2,57	0,07
CK/LHF/5,5-LTF/2,92	0,10
CK/LHF/5,5-S/0,81	0,02
CK/5,0-LTF/3,21	0,17

De manière générale, les observations au microscope électronique à balayage sur les fractures fraîches permettent de visualiser des grains de sulfates de calcium (Figure V-12) ainsi que de l'ettringite bien cristallisée dans les vacuoles (Figure V-13). La silice est également présente dans le spectre des rayons X de l'ettringite mais elle est due aux réglages du faisceau d'électrons.

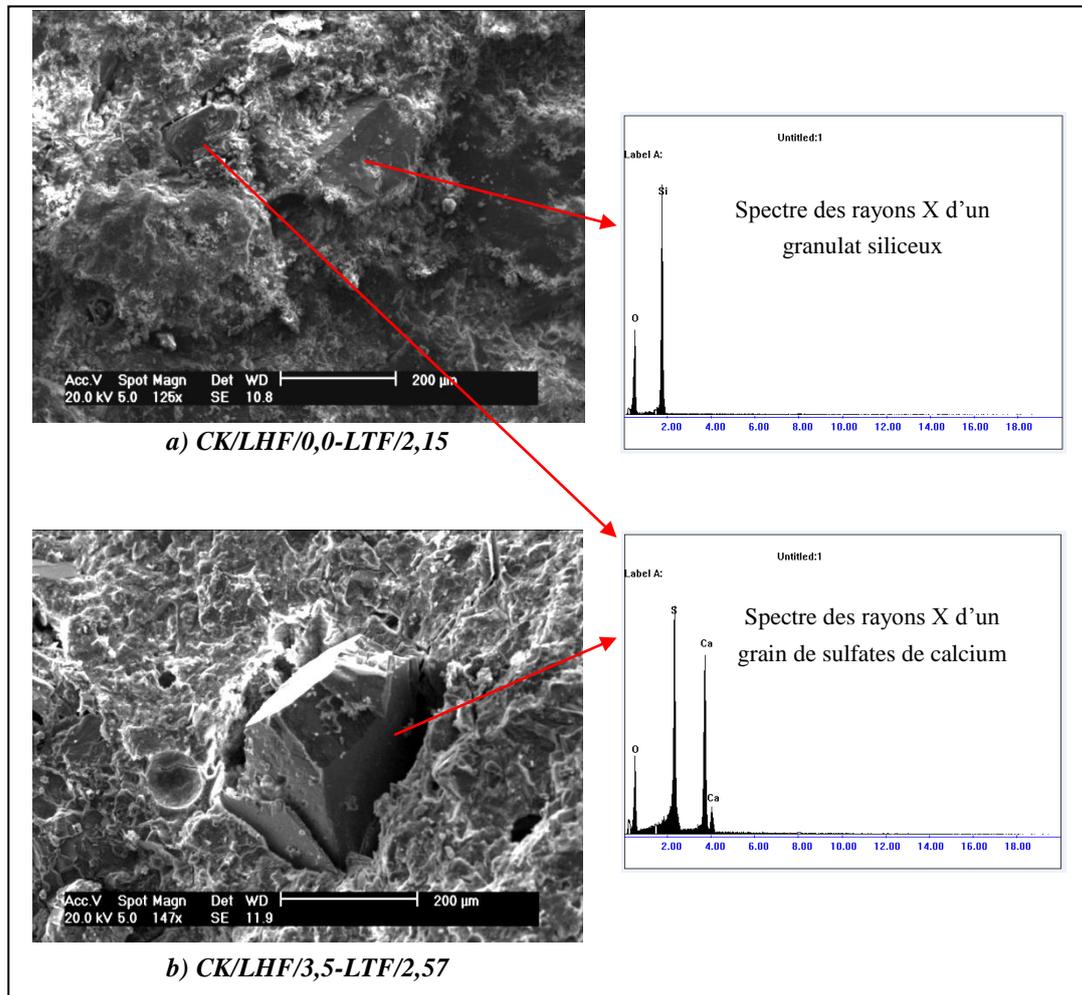


Figure V-12 : Observations au MEB de grains de sulfates de calcium sur les fractures fraîches des éprouvettes de MBE âgées de 90 jours et conservées dans l'eau à 20°C

a) Epreuve de MBE formulée avec du clinker, du laitier de haut fourneau et du sable LTF

b) Epreuve de MBE formulée avec du clinker, du laitier de haut fourneau, 3,5% de gypse Taverny et du sable LTF

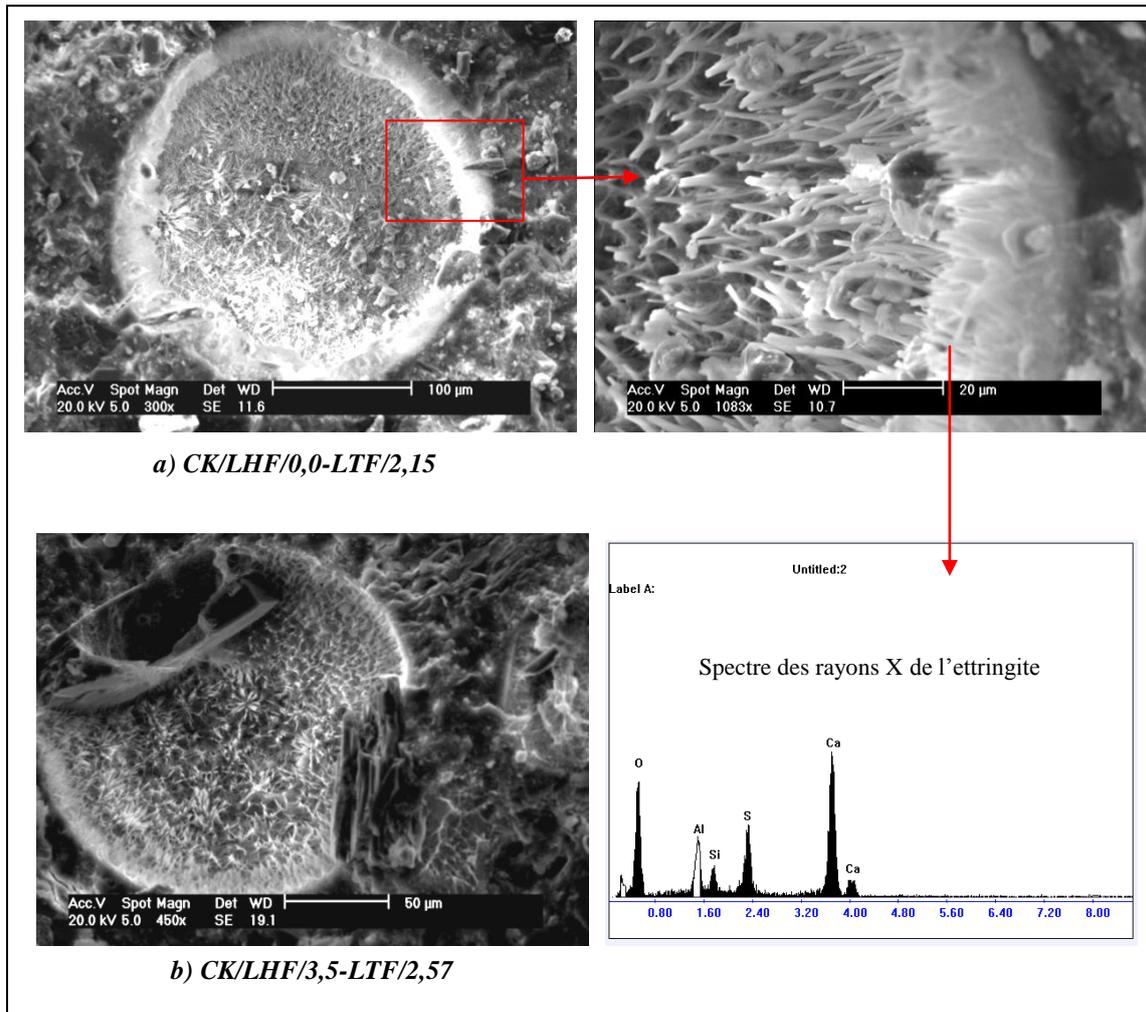


Figure V-13 : Observations au MEB d'ettringite bien cristallisée dans les vacuoles sur les fractures fraîches des éprouvettes de MBE âgées de 90 jours et conservées dans l'eau à 20°C

a) Epreuve de MBE formulée avec du clinker, du laitier de haut fourneau et du sable LTF

b) Epreuve de MBE formulée avec du clinker, du laitier de haut fourneau, 3,5% de gypse Taverny et du sable LTF

Les observations au microscope électronique à balayage sur les surfaces polies mettent en évidence la présence d'ettringite dans les vacuoles et dans la pâte de ciment sous forme de nodules. La Figure V-14 et la Figure V-15 donnent des exemples où l'ettringite se trouve dans la pâte de ciment et dans les vacuoles.

Dans le cas des éprouvettes de MBE ne présentant pas d'expansion, l'ettringite a été visualisée dans les vacuoles et en très faible quantité dans la pâte de ciment sous forme de nodules. Lorsque les éprouvettes de MBE présentent une expansion significative, l'ettringite a été visualisée en plus forte quantité dans les vacuoles et surtout sous forme de nodules dans la pâte de ciment.

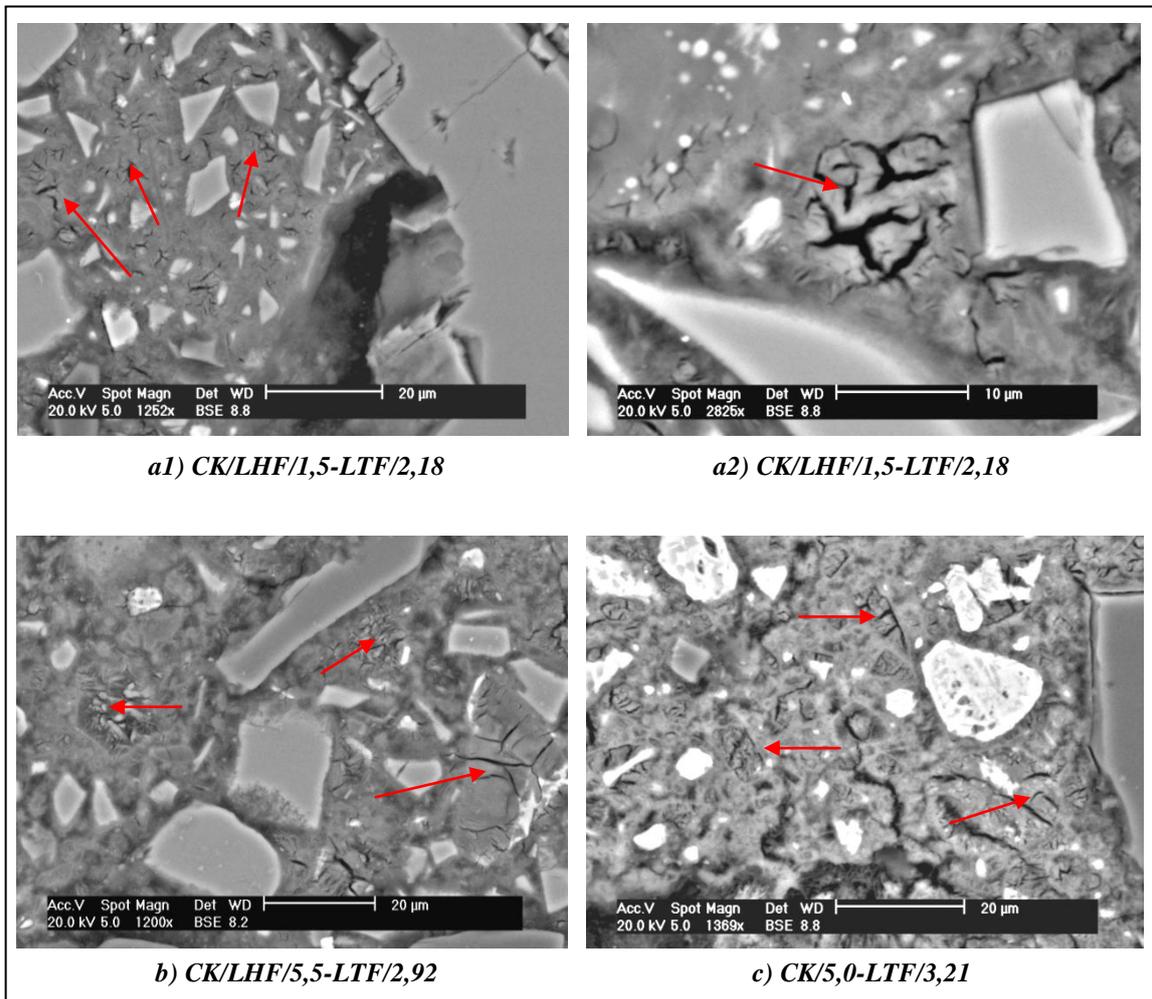


Figure V-14 : Observations au MEB de l'ettringite dans la pâte de ciment sur surfaces polies des éprouvettes de MBE âgées de 90 jours

a1) Epreuve de MBE formulée avec du clinker, du laitier de haut fourneau, 1,5% de gypse Taverny et du sable LTF

a2) Epreuve de MBE formulée avec du clinker, du laitier de haut fourneau, 1,5% de gypse Taverny et du sable LTF

b) Epreuve de MBE formulée avec du clinker, du laitier de haut fourneau, 5,5% de gypse Taverny et du sable LTF

c) Epreuve de MBE formulée avec du clinker, 5,0% de gypse Taverny et du sable LTF

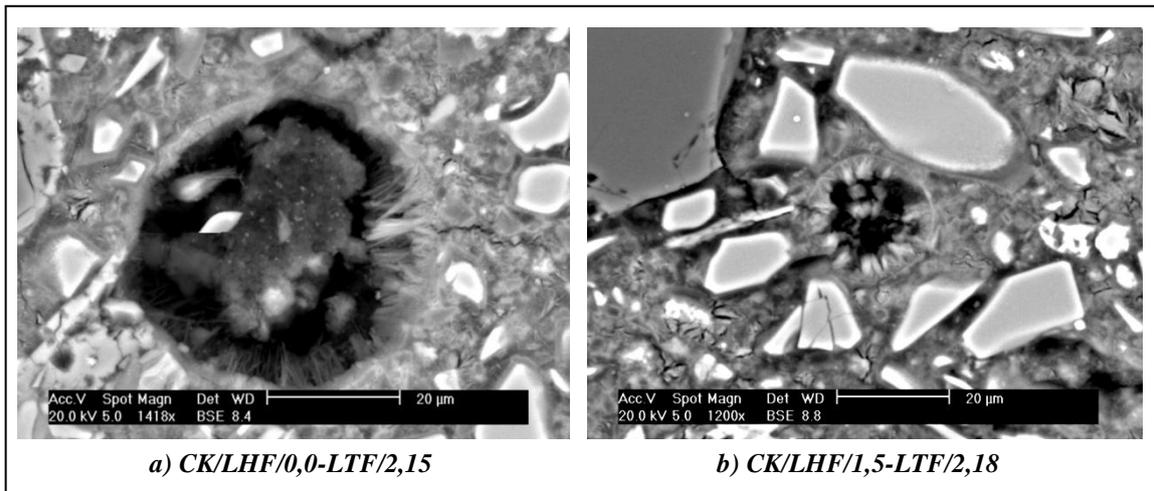


Figure V-15 : Observations au MEB de l'ettringite dans des vacuoles sur surfaces polies des éprouvettes de MBE âgées de 90 jours

- a) Eprouvette de MBE formulée avec du clinker, du laitier de haut fourneau, 0,0% de gypse Taverny et du sable LTF
- b) Eprouvette de MBE formulée avec du clinker, du laitier de haut fourneau, 1,5% de gypse Taverny et du sable LTF

Les analyses au microscope électronique à balayage ont montré la présence d'ettringite bien cristallisée dans les vacuoles. Celle-ci ne crée pas d'expansion. Elle est observée principalement dans les MBE ne présentant pas d'expansion significative. Pour les MBE donnant une expansion, les examens au microscope électronique à balayage mettent en évidence la présence d'ettringite plus ou moins massive dans la pâte de ciment sous forme de nodules, responsable des expansions. Par conséquent, ces analyses ont permis d'identifier l'ettringite comme le produit responsable des désordres dans les éprouvettes de MBE, engendrée par la réaction sulfatique.

Les observations ont également montré la présence de grains de sulfates de calcium. S'ils proviennent de la précipitation du gypse dans le matériau à l'état durci, ils sont susceptibles de créer de l'expansion. Cependant, les résultats obtenus dans le chapitre IV (paragraphe IV.1.2.1) avec les éprouvettes de mortier réalisées avec le ciment CEM I 52,5N PM et le sable LTF indiquent que la précipitation des sulfates de calcium dans les éprouvettes durcies semble ne pas se produire ou ne pas créer d'expansion.

V.4.3. Discussion sur les dégradations

L'utilisation d'un ciment au laitier de haut fourneau, de part la consommation de la chaux et de l'effet de dilution de la teneur en aluminat tricalcique, permet d'augmenter la résistance du matériau à l'attaque sulfatique interne induite par les sulfates du sable LTF.

Un matériau composé d'un ciment au laitier de haut fourneau et du sable LTF améliore d'autant plus sa résistance à l'attaque sulfatique interne que la teneur en gypse dans le ciment, servant de régulateur de prise, est faible. Cela résulte d'une consommation des sulfates du sable LTF pour contrôler l'hydratation du ciment et activer le laitier de haut fourneau. La conséquence est alors une diminution des sulfates disponibles pour engendrer la réaction sulfatique. Ainsi, un matériau cimentaire réalisé avec un mélange de ciment au laitier de haut fourneau non gypsé et du sable LTF présente un gonflement stabilisé à 0,05% au bout de 336 jours. Par contre, le mélange réalisé avec le ciment au laitier de haut fourneau « classique », contenant 5,5% de gypse conduit à une expansion de 0,11%. Les sulfates disponibles après les réactions d'hydratation réagissent avec les composants du clinker pour former des nodules d'ettringite massive dans la pâte de ciment. Le matériau subit alors des dommages qui sont proportionnelles à la teneur en sulfates dans le matériau cimentaire et donc à celle du gypse dans le ciment.

V.5. Explication de la baisse des résistances à la compression

La baisse des résistances à la compression des MBE peut être attribuée à des dommages dans les matériaux suite à la formation d'ettringite ou à une modification de la microstructure des matériaux pouvant provenir de la précipitation des sulfates de calcium.

Pour mettre en évidence une éventuelle relation de la dégradation de l'éprouvette sur les propriétés mécaniques, la Figure V-16 présente les résistances en compression obtenues pour les éprouvettes de MBE contenant du clinker, du laitier de haut fourneau et du gypse Taverny (en proportion variable) et du sable LTF en fonction de leurs expansions.

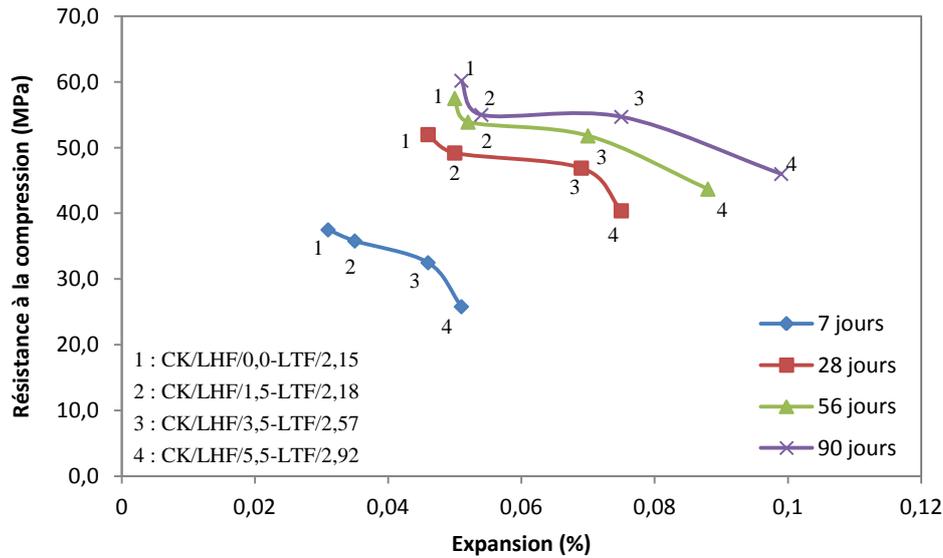


Figure V-16 : Influence de l'expansion sur les résistances à la compression des éprouvettes de MBE contenant du clinker, du laitier de haut fourneau, du gypse Taverny en proportion variable et du sable LTF, et conservées dans l'eau à 20°C

Les résultats démontrent que les résistances en compression sont fonction du gonflement. Plus l'expansion du matériau est élevée et plus sa résistance à la compression est faible. Par exemple, à 90 jours, le MBE (CK/LHF/0,0-LTF/2,15) présentant une expansion de 0,05% possède une résistance à la compression de 60,2 MPa contre 54,7 et 46,0 MPa lorsque l'expansion atteint respectivement 0,08 et 0,10%. Cependant, l'expansion est fonction de la teneur en gypse Taverny apportée au mélange. Ainsi, les résistances à la compression sont également fonction de la teneur en gypse, comme l'a mis en évidence la Figure V-4.

Avec cette méthode de représentation, il est difficile d'attribuer la baisse des résistances à la compression au développement de la réaction sulfatique interne ou à une modification de la microstructure des matériaux. D'ailleurs, il est d'autant plus difficile que les expansions sont faibles et stabilisées.

En admettant que les faibles valeurs d'expansion obtenues avec les éprouvettes de MBE ont une influence sur les résistances à la compression, une diminution des résistances à la compression pour le MBE qui présente l'expansion la plus grande avec 0,10% à 90 jours (CK/LHF/5,5-LTF/2,92) devrait être observée. Cependant, ce n'est pas le cas dans notre étude du fait de la compétition entre prise et durcissement du matériau et dégradation des propriétés mécaniques par formation d'ettringite.

En supposant que l'expansion des MBE n'a pas d'influence sur les résistances à la compression et en faisant l'hypothèse qu'à 90 jours les matériaux cimentaires obtiennent leurs

résistances à la compression maximales, les cinétiques de la prise et du durcissement des matériaux devraient être similaires. La Figure V-17 présente le gain de la résistance à la compression¹¹ en fonction des différentes formulations.

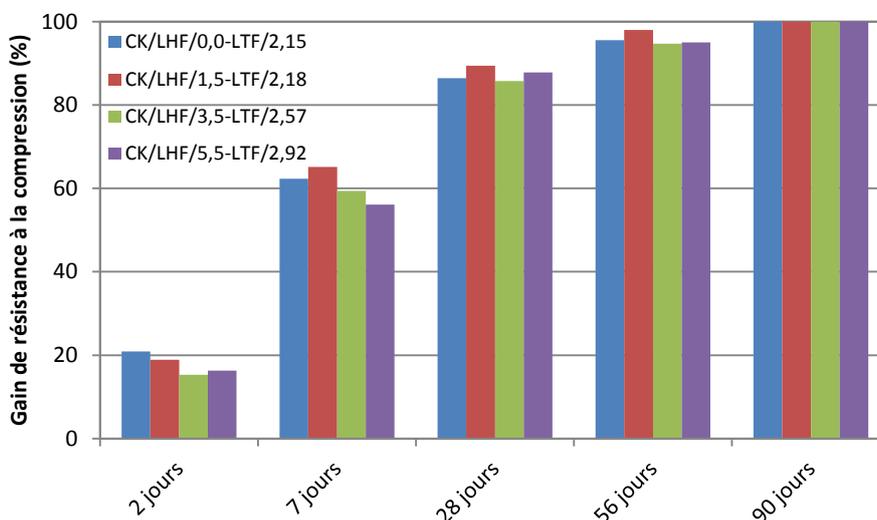


Figure V-17 : Gain de la résistance à la compression des éprouvettes de MBE formulées avec du clinker, du laitier de haut fourneau, du gypse Taverny en proportion variable et du sable LTF, et conservées dans l'eau à 20°C

Quelle que soit la formulation, les cinétiques du gain de résistance à la compression sont proches. Ainsi, la baisse observée des résistances à la compression (Figure V-3) n'est pas la conséquence d'une réaction sulfatique interne par formation d'ettringite, mais plutôt liée à une modification de la microstructure du matériau pouvant provenir d'une quantité d'ions sulfate trop importante dans le milieu. La quantité d'ions sulfate n'ayant pas participé à l'hydratation du clinker et à l'activation du laitier de haut fourneau est alors trop importante dans le matériau. Le milieu est sursaturé et le gypse précipite dans le matériau fluide conduisant à une modification de la microstructure du matériau ce qui entraîne une baisse de sa résistance à la compression maximale sans le dégrader. La diminution de la résistance à la compression maximale est alors proportionnelle à la teneur en sulfates dans le matériau.

¹¹ Le gain de la résistance à la compression a été calculé de la manière suivante :
 Gain de résistance à compression (%) = $R_c(x \text{ jours})/R_c(90 \text{ jours}) \times 100$

Conclusion

Pour éviter la prise rapide du béton, des sulfates de calcium sont introduits dans le ciment afin de contrôler son hydratation. Les sulfates interviennent dans l'hydratation du clinker, et plus particulièrement, des aluminates de calcium, ainsi que dans l'activation du laitier (lorsque qu'un ciment au laitier de haut fourneau de type CEM III est utilisé). Pour ne pas développer la réaction sulfatique interne initiée par ces sulfates de calcium dans le matériau cimentaire, la norme NF EN 197-1 [NF EN 197-1, 2001] limite la teneur en sulfates dans le ciment.

Les résultats obtenus sur les éprouvettes de MBE réalisées avec un ciment au laitier de haut fourneau « non gypsé » et le sable LTF ont montré qu'elles présentent des résistances à la compression semblables aux éprouvettes de MBE formulées avec un ciment au laitier de haut fourneau « classique » et un sable siliceux. Les sulfates du sable LTF sont donc rapidement lixiviés lors du malaxage et participent à l'hydratation du clinker et à l'activation du laitier de haut fourneau. Ces résultats sont en accord avec ceux obtenus lors de l'étude de la lixiviation des sulfates de calcium des matériaux d'excavation, indiquant que les sulfates des fractions 0/0,315, 0,315/1 et 1/4 mm, composant le sable LTF, sont tous rapidement accessibles en milieu basique. Ainsi, la quantité de sulfates disponibles pour développer la réaction sulfatique interne est rapidement réduite limitant ou annulant les dégradations par formation d'ettringite sous forme de nodules dans la pâte de ciment. A 336 jours, l'expansion des éprouvettes de MBE formulées avec le ciment au laitier de haut fourneau « non gypsé » et le sable LTF est stabilisée à seulement 0,05% contre 0,11% lorsque le ciment au laitier de haut fourneau « classique » est utilisé.

Lorsque la teneur en sulfates dans le matériau cimentaire est trop importante, une baisse de la résistance à la compression maximale est observée imputable à une modification de la microstructure du matériau pouvant être due à la précipitation du gypse. Après les réactions d'hydratation du ciment, les ions sulfate se trouvent en grande quantité dans le matériau qui devient sursaturé. Le gypse précipite alors dans le matériau fluide. La baisse de la résistance à la compression maximale est proportionnelle à la teneur en gypse dans le ciment.

L'étude du gypsage du ciment a permis de mettre en évidence la possibilité d'utiliser le sable LTF à la fois pour contrôler l'hydratation d'un ciment au laitier et servir de granulats à béton évitant ainsi l'attaque sulfatique interne. En vue d'une application dans le béton du futur tunnel de base entre Lyon et Turin, des analyses supplémentaires sont nécessaires, notamment pour déterminer la teneur optimale de matériaux excavés pour l'hydratation

contrôlée du ciment en fonction du processus de fabrication du béton et de la formulation. Un malaxage du béton plus long devrait permettre de libérer davantage de sulfates. La teneur en sulfates optimale pour contrôler l'hydratation du ciment dépend à la fois de la teneur en aluminates de calcium dans le clinker et de la teneur en additions minérales. De plus, l'utilisation des matériaux excavés dans le béton pour gypser le ciment demande une bonne régularité de la teneur en sulfates dans ces matériaux.

De manière plus générale, l'utilisation des sulfates des granulats à béton pour contrôler l'hydratation du ciment est une solution prometteuse ouvrant de nouvelles perspectives. En effet, la norme NF EN 12620+A1 [NF EN 12620+A1, 2008], relative aux granulats pour béton, a été définie pour éviter le développement d'une réaction sulfatique dans le béton, par une limitation de la teneur en sulfates dans les granulats. Cependant, elle n'est pas adaptée dans le cas où les sulfates des granulats participent aux réactions d'hydratation du ciment. Avec un dosage optimal, la quantité de sulfates disponibles pouvant conduire à des dommages dans le matériau sera nulle ou très faible. Ainsi, l'hydratation contrôlée du ciment par les sulfates provenant des granulats permettra de valoriser tous types de matériaux pollués par des sulfates dans le béton alors qu'ils sont actuellement interdits. Il s'agit notamment des matériaux de démolition, généralement pollués par du plâtre, ou des granulats de carrières non utilisés à cause de leur teneur en sulfates trop élevée. Bien entendu, cette solution nécessite une accessibilité rapide des sulfates contenus dans les granulats, qui peut être augmentée par un concassage ou un broyage.

Conclusion générale et perspectives

Conclusion

Dans le cadre d'une démarche environnementale, Lyon Turin Ferroviaire, promoteur de la section transfrontalière de la future liaison ferroviaire entre Lyon et Turin, souhaite valoriser les matériaux excavés en granulats à béton pour le revêtement du futur tunnel de base. Cependant, cette valorisation est freinée par la présence de sulfates de calcium dans une partie de ces matériaux, ce qui peut entraîner, si les sulfates sont lixiviés, la formation de produits sulfatés expansifs susceptibles de créer des dommages dans la structure en béton. Cette réaction est connue sous le nom de réaction sulfatique interne. L'objectif des travaux de cette thèse consiste donc à étudier les possibilités de valorisation de ces matériaux excavés.

Compte tenu que l'agressivité de la réaction sulfatique dépend notamment de la quantité de sulfates apportés par les matériaux excavés, une première étude a porté sur la lixiviation des sulfates contenus dans les différentes fractions granulaires des matériaux excavés.

Les résultats ont montré que les sulfates de calcium, sous forme de gypse (40%) et d'anhydrite (60%), sont rapidement accessibles dans les fractions granulaires inférieures à 4 mm. De manière générale, l'accessibilité des sulfates de calcium dépend de leur localisation dans les différentes fractions granulaires des matériaux d'excavation. Les sulfates sont présents majoritairement sous forme de grains de sulfates de calcium indépendants dans les granulats de fraction inférieure à 4 mm et pour les autres fractions granulaires, ils peuvent également se trouver en périphérie et en inclusion dans les granulats avec pour ce dernier cas une limitation de leur accessibilité.

Par ailleurs, lorsqu'ils sont accessibles, la cinétique de lixiviation des sulfates issus des matériaux d'excavation est rapide et augmente avec la température et le pH de la solution aqueuse.

Lors de l'emploi de ces matériaux sulfatés dans le béton, le risque de dégradation par réaction sulfatique est donc à prendre en considération. Afin de limiter ce risque, une première solution peut être envisagée. Il s'agit d'un traitement des matériaux excavés par lavage en solution aqueuse. L'augmentation de la durée du lavage, du pH et de la température de la solution aqueuse permettent de diminuer de façon considérable la teneur en sulfates contenus dans les matériaux d'excavation. Ces paramètres devront toutefois être optimisés en fonction du coût énergétique du traitement et de l'impact environnemental résultant du rejet de la solution de lavage. Un lavage dans l'eau à 20°C du sable excavé permettrait de diminuer sa teneur en sulfates initialement d'environ 3,5% à 2,5%.

Une seconde solution pour limiter la teneur en sulfates dans les matériaux excavés est de supprimer la fraction la plus fine (fraction 0/0,315 mm). En effet, cette fraction contient une teneur en sulfates 3 à 6 fois supérieure par rapport aux autres fractions granulaires. Avec cette solution, la teneur en sulfates du sable excavé peut être abaissée à 1,9% contre 3,5%, mais reste au-dessus de la norme limitant la teneur en sulfates à 0,2% dans les granulats à béton.

Ces deux solutions, suppression de la fraction granulaire 0/0,315 mm puis lavage en milieu aqueux, peuvent être associées afin de limiter de manière plus significative la teneur en sulfates dans les matériaux d'excavation. Pour le sable excavé, le remplacement de la fraction 0/0,315 mm par une fraction identique mais sans sulfate, et un lavage du sable dans l'eau à 20°C pendant une heure permettraient d'obtenir une teneur en sulfates dans le sable de 1,1%. Mais la teneur en sulfates reste supérieure à la norme.

La seconde étude qui a été menée concerne la réactivité de différents ciments vis-à-vis de la réaction sulfatique interne en présence des matériaux excavés. Il a été observé que les sulfates de calcium présents dans le sable excavé conduisent à des dégradations moins importantes du matériau cimentaire qu'un sable siliceux enrichi en sulfates. Cela peut être attribué à la granulométrie des sulfates de calcium présents dans le sable excavé qui limite la libération des sulfates.

L'essai accéléré spécifique à la formation d'ettringite indique que les sulfates sont rapidement mobilisés dans les mortiers pour former de l'ettringite sous forme de nodules dans la pâte de ciment. Cela conduit à une expansion du matériau variable selon la nature du ciment. L'utilisation de ciments au laitier de haut fourneau (CEM III/A PM ES ou CEM III/C 32,5N-LH) ou d'un ciment Portland CEM I 52,5N PM ES additionné de 25% de cendres volantes ne permettent que de limiter le gonflement ettringitique par rapport à celui obtenu avec un ciment Portland CEM I 52,5N. Deux ciments présentent un bon comportement avec ces granulats riches en sulfates : un ciment Portland CEM I 52,5N PM à très faibles teneurs en aluminates tricalciques et en alcalins ainsi qu'un ciment sursulfaté en raison de l'absence de portlandite dans la matrice cimentaire.

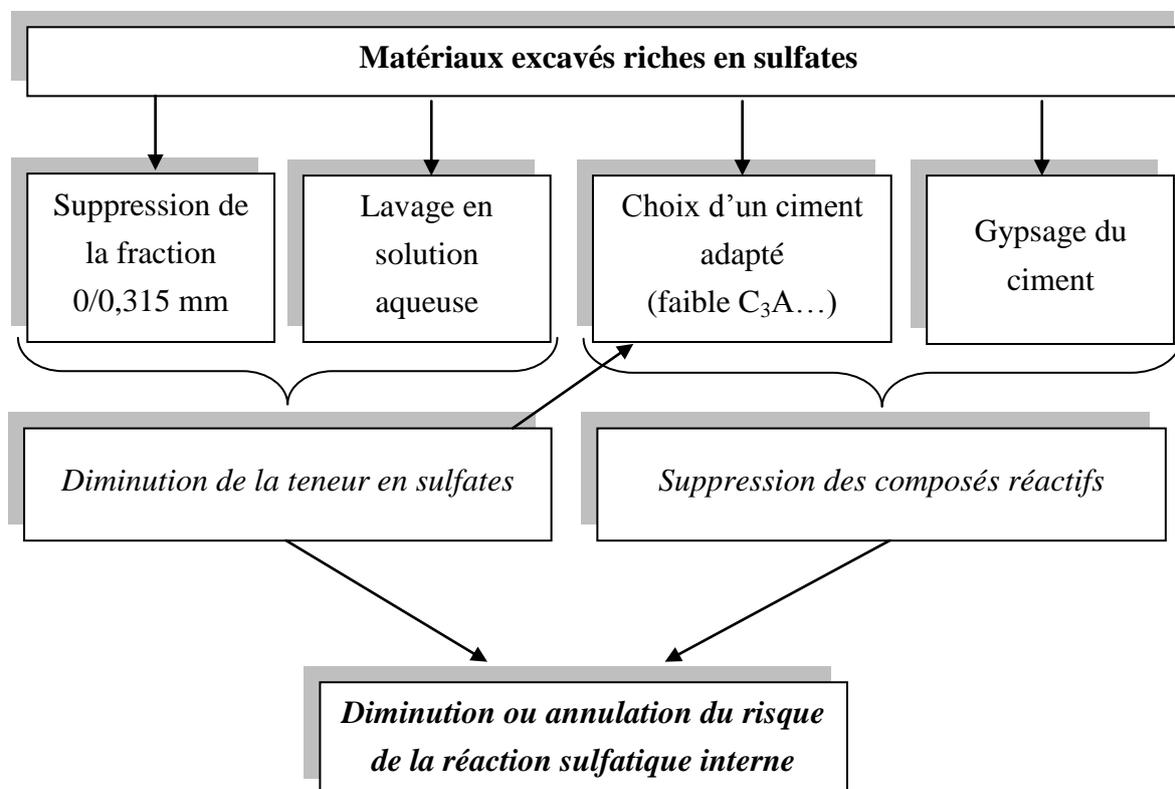
L'essai accéléré spécifique à la formation de thaumasite, avec un sable calcaire, montre que les ciments réputés résistants aux attaques sulfatiques ne sont pas adaptés à cette pathologie. Les mortiers formulés avec les ciments au laitier de haut fourneau et le ciment Portland CEM I 52,5N PM ES, avec 25% de cendres volantes, se dégradent par formation de thaumasite. Ceci se traduit par une forte expansion, une chute importante du module dynamique et parfois une décohésion totale de la matrice cimentaire. Néanmoins, les résultats obtenus avec les ciments au laitier de haut fourneau devront être confirmés. Comme pour le comportement vis-à-vis du gonflement ettringitique, le ciment Portland CEM I 52,5N PM et le ciment sursulfaté présentent un bon comportement : absence d'expansion et de décohésion des mortiers. Pour juger de la tenue à long terme de ces ciments face à la formation de thaumasite, le suivi des éprouvettes devra toutefois être maintenu encore durant plusieurs mois. Le bon comportement

du ciment Portland CEM I 52,5N PM et du ciment sursulfaté (CSS) vis-à-vis du risque de formation de thaumasite n'est pas aujourd'hui expliqué. La très faible teneur en aluminates tricalciques n'est pas suffisante pour se prémunir de cette pathologie. Des analyses complémentaires sont nécessaires afin de comprendre les mécanismes responsables de leur bon comportement.

Une troisième étude s'est intéressée à l'utilisation du sable excavé pour contrôler l'hydratation d'un ciment au laitier de haut fourneau. Les résultats des résistances à la compression mettent en évidence que les sulfates apportés par le sable régulent correctement la prise d'un ciment « non gypsé », c'est-à-dire uniquement composé de clinker et de laitier de haut fourneau. Cela résulte du fait que les sulfates de calcium sont rapidement dissous dans la pâte de ciment. Ces ions sulfate participent alors aux réactions d'hydratation du clinker et du laitier de haut fourneau ce qui réduit très rapidement la quantité de sulfates disponibles pour développer ultérieurement une réaction sulfatique. Cela se traduit par une diminution ou une suppression des dégradations par formation d'ettringite. Lorsque la teneur en gypse dans le ciment augmente, une légère baisse de la résistance à la compression maximale et un léger gonflement du matériau sont observés. La baisse des résistances à court terme est attribuée à une modification de la microstructure du matériau pouvant être due à la précipitation du gypse. Le gonflement est quant à lui dû est à la formation d'ettringite sous forme de nodules dans la pâte de ciment suite à la réaction sulfatique.

Les résultats de cette étude ont donc permis de mettre en évidence la possibilité d'utiliser le sable excavé à la fois pour le gypage du ciment et servir de granulats à béton, ce qui constitue une solution originale de valorisation des matériaux excavés en évitant tout endommagement du béton par attaque sulfatique interne. Des analyses supplémentaires seront nécessaires afin de déterminer la teneur optimale en matériaux excavés nécessaire pour contrôler parfaitement l'hydratation du ciment. Il faudra, de plus, tenir compte de la bonne régularité de la teneur en sulfates dans les matériaux excavés.

Les quatre solutions proposées pour valoriser les matériaux excavés riches en sulfates du futur tunnel de base entre Lyon et Turin comme granulats à béton sont représentées dans le schéma suivant :



Perspectives

Afin de valider ces premiers résultats très encourageants, des expérimentations à l'échelle semi-industrielle, réalisation de démonstrateurs (murs, dalles...) dans les conditions proches du fonctionnement du futur tunnel Lyon-Turin, devront être menées. Ce type d'expérimentation permettra de soulever des problématiques difficilement abordables en laboratoire comme la rhéologie du béton pour sa mise en place, les résistances mécaniques au jeune âge et à l'échéance contractuelle adaptées au projet et l'impact des conditions de cure sur les risques de fissuration au jeune âge. La durabilité des bétons vis-à-vis d'autres critères devra également être étudiée. Selon le ciment utilisé, la protection des aciers de renforcement vis-à-vis de la corrosion peut être différente en raison par exemple d'une faible basicité du béton. De même, selon la formulation du béton, la microstructure de la matrice cimentaire peut être plus riche en eau modifiant la tenue au feu du matériau.

Outre la spécificité liée au projet Lyon Turin Ferroviaire, ce travail présente plusieurs voies prometteuses de valorisation possibles pour l'incorporation de granulats riches en sulfates dans le béton et ouvre de nouvelles perspectives.

Les ciments présentent des comportements différents vis-à-vis du gonflement ettringitique. Le ciment sursulfaté et le ciment Portland CEM I 52,5N PM à très faibles teneurs en aluminates tricalciques et en alcalins permettent de limiter, voire d'empêcher, les dégradations suite à la réaction sulfatique interne. Ces premiers résultats apportent de nouvelles données sur la teneur admissible en sulfates dans les granulats à béton. Cette teneur est actuellement limitée par la norme NF EN 12620+A1 pour éviter le développement d'une réaction sulfatique dans le béton. Cependant, elle ne tient pas compte de l'influence de la nature du ciment sur la résistance du béton à une attaque sulfatique. Ainsi, certains granulats faiblement sulfatés ne peuvent être valorisés dans le béton alors qu'il existe des ciments pouvant être adaptés pour éviter tout désordre généré par la présence de sulfates. Dans une démarche environnementale, la prise en compte de la nature du ciment pour établir la teneur limite en sulfates dans les granulats permettrait de valoriser par exemple les matériaux de démolition de bâtiments comprenant du plâtre. Pour adapter les normes actuelles, une étude plus complète sur la détermination de la teneur en sulfates admissible dans les granulats en fonction de la nature du ciment est toutefois nécessaire. Dans ce cadre, un essai pourrait consister à utiliser un sable siliceux enrichi en sulfates à différentes teneurs dans un matériau cimentaire formulé avec le ciment à étudier et conservé dans l'eau à 20°C.

Références bibliographiques

AFPC-AFREM. (1997), Durabilité des bétons, Méthode recommandées pour la mesure des grandeurs associées à la durabilité, Laboratoire Matériaux et Durabilité des Constructions, 283p.

ASTM C109/C109M-11b. (2011), Standard Test Method for Compressive Strength of Hydraulic Cement Mortars, 10p.

ASTM C150/C150M-11. (2011), Standard Test for Portland Cement, 9p.

ASTM C452/C452M-10. (2010), Standards Test Method for Potential Expansion of Portland-Cement Mortars Exposed to Sulfate, 3p.

Amathieu L. (1989), Solubilité des sulfates de calcium semihydratés en fonction du pH et de la température et du procédé de cuisson. Lafarge Coppe Recherche, Eurogypsum, Juin 1989, Londres, pp.101-106.

Atahan H.N., Dikme D. (2011), Use of mineral admixtures for enhanced resistance against sulfate attack. *Construction and Building Materials*, Vol.25, pp.3450-3457.

Ayora C., Chinchón S., Aguado A., Guirado F. (1998), Weathering of iron sulphides and concrete alteration: Thermodynamic model and observation in dams from central Pyrenées, Vol.29, n°9, pp.1223-1235.

Bickley J.A. (1999), The repair of Arctic structures damaged by thaumasite. *Cement and Concrete Composites*, Vol.21, n°2, pp.155-158.

Brunetaud X. (2005), Etude de l'influence de différents paramètres et de leurs interactions sur la cinétique et l'amplitude de la réaction sulfatique interne au béton. Thèse de doctorat, Ecole Central des Arts et Manufactures « Ecole Centrale Paris », France, 265p.

Burdin J., Thalmann C., Carron C., Brino L. (2005), Gestion et valorisation des matériaux d'excavation de tunnels. Analyse comparative de trois grands projets, Congrès AFTES, Chambéry, France.

Castella C. (2011), Les différentes observations au microscope électronique à balayage dans le cadre des expertises des pathologies du béton, 36p.

Collepari M. (1999), Thaumasite formation and deterioration in historic building. Cement and Concrete Composites, Vol.21, n°2, pp.147-154.

Crammond N. (2002), The occurrence of thaumasite in modern construction – a review , Cement and Concrete Composites, Vol.24, n°3-4, pp.393-402.

Crammond N.J., Halliwell M.A. (1997), Assessment of the conditions required for the thaumasite form of sulphate attack. Mechanisms of chemical degradation of cement based-systems, F.N. Spon ed., pp.193-200.

Crammond N.J., Sibbick R.G., Colett G. (2006), “Thaumasite field trial at Shipston on Stour: Three year chemical and mineralogical assessment of buried concrete”, 7 th CANMET/ACI International Conference on Durability of Concrete, Montreal (Canada), V.M. Malhotra ed., ACI SP 234, p.539-560.

Daligand D. (2002), Président du CEN/TC 241, Secrétaire général du Syndicat national des industries du plâtre, Plâtres et produits à base de plâtre, 16p.

Damidot D., Glasser F.P. (1993), Thermodynamic investigation of the CaO-Al₂O₃-CaSO₄-H₂O system at 25°C and the influence of Na₂O. Cement and Concrete Research, Vol.23, pp.221-238.

Damidot D., Glasser F.P. (1992), Thermodynamic investigation of the CaO-Al₂O₃-CaSO₄-H₂O system at 50°C and 80°C. Cement and Concrete Research, Vol.22, pp.1179-1191.

Day R.L. (1992), The Effect of Secondary Ettringite Formation on the Durability of Concrete: A Literature Analysis, Portland Cement Association, 115p.

Diamond S. (1996), Delayed Ettringite Formation - Processes and Problems. Cement and Concrete Composites, Vol.18, n° 3, pp.205-215.

Divet L. (1996), Activité sulfatique dans les bétons consécutive à l'oxydation des pyrites contenues dans les granulats : Synthèse bibliographique. Bulletin des Laboratoires des Ponts et Chaussées, n°201, pp.45-63.

Divet L. (2001), Les réactions sulfatiques internes au béton : contribution à l'étude des mécanismes de la formation différée de l'ettringite. Thèse de doctorat, Conservatoire National des Arts et Métiers, 227p.

Divet L., Le Roy R., Van Rompaey G. (2006), L'hydratation des laitiers de haut fourneau, Rapport LCPC, 20p.

Duval R., Hornain H. (1992), Dans le livre « La durabilité des bétons », Sous la direction de Baron J. et Ollivier J.P, Presses de l'école nationale des Ponts et Chaussées, 453p.

Dosho Y. (2007). Development of a sustainable concrete waste recycling system-Application of recycled aggregate concrete produced by aggregate replacing method. Journal of advanced concrete technology, Vol.5, n°1, pp.27-42.

Dron R., Brivot F. (1985), Contribution à l'étude du gonflement ettringitique, Laboratoire Central des Ponts et Chaussées, Rapport interne, 43p.

Dron R., Brivot F. (1989), Le gonflement ettringitique, Bulletin de liaison des laboratoires des Ponts et Chaussées, n°161, pp,25-32.

Dutrizac J.E. (2002), Calcium sulphate solubilities in simulated zinc processing solutions. Hydrometallurgy, Vol.65, pp.109-135.

Escadeillas G., Aubert J-E., Maximiliano S., William P. (2007), Some factors affecting delayed ettringite formation in heat-cured mortars. Cement and Concrete Research, Vol.37, n°10, pp.1445-1452.

Escadeillas G., Hornain H. (2008), Dans le livre “La durabilité des bétons”, Sous la direction de Ollivier J.P. et Vichot A, Presses de l'école nationale des Ponts et Chaussées, 868p.

Famy C. (1999), Expansion of Heat-Cured Mortars. Thesis, Imperial College of Sciences, Technology and Medicine, London , 256p.

Famy C., Scrivener K. L., Atkinson A., Brough A. R. (2001), Influence of the storage conditions on the dimensional changes of heat-cured mortars. Cement and Concrete Research, Vol.31, n° 5, pp.795-803.

FD P18-011. (Décembre 2009), Béton - Définition et classification des environnements chimiquement agressifs, 17p.

Graf L., Vagn J. (2007), Effect of Relative Humidity on Expansion and Microstructure of Heat-Cured Mortars, 12th International Congress on the Chemistry of Cement, Montreal, Canada.

Grattan-Bellew P. E., Beaudoin J. J., Vallee V. G. (1998), Effect of aggregate particle size and composition on expansion of mortar bars due to delayed ettringite formation. Cement and Concrete Research, Vol. 28, n°8, pp.1147-1156.

GranDuBé. (2007), Grandeurs associées à la durabilité des bétons. Presses de l'école nationale des Ponts et Chaussées (ENPC), 437p.

Guide technique LCPC. (2007), Recommandations pour la prévention des désordres dus à la réaction sulfatique interne, 60p.

Habert G., D'Aloia L., Cazacliu B., Pavoine P. (2008), Utilisation des granulats recyclés dans le béton, tentatives passées, perspectives futures, A paraître au BLPC, 19p.

Hadjieva-Zaharieva R. (1998), Durabilité des bétons à base de granulats recyclés. Thèse de doctorat, Université d'Artois, 354p.

Hansen T.C., (June 1992), Recycling of Demolished Concrete and Masonry. Rilem Report 6, Published by E & FN SPON, London, p.316.

Heinz D., Ludwig U. (1987), Mechanism of Secondary ettringite Formation in Mortars and concretes subjected to heat treatment. Concrete Durability, Katherine and Bryant Mather, A.768b, ACI International, SP-100, Detroit

Heinz D., Ludwig U., I. Rüdiger. (1989), Delayed ettringite formation in heat treated mortars and concretes Concrete Precasting Plant and Technology, Vol.11, pp.56-61.

Heinz D., Kalde M., Ludwig U., Ruediger I. (1999), Present State of Investigation on Damaging Late Ettringite Formation (DLEF) in Mortars and Concretes, in Ettringite the Sometimes Host of Destruction, ACI International, SP 177-1, pp.1-14.

Hervy, (2000), Influence de la teneur en sulfates solubles sur le comportement des graves béton traitées aux liants hydrauliques, Laboratoire Central des Ponts et Chaussées, Rapport interne, 6p.

Higgin D.D, Crammond N.J. (2003), Resistance of concrete containing ggbs to the thaumasite form of sulfate attack, Cement and Concrete Composite, Vol.25, pp.921-929.

Hime W. G., Marusin S. (1999), Delayed Ettringite Formation : many Questions and some answers. In ettringite the sometimes host of destruction, Farmington Hills, Mich. Bernard Erlin.SP-177, pp.199-206.

Jung H. (1925), X-Ray Researches on dehydration products of gypsum, Vol.142, pp.73-79.

Kelham S. (1999), The influence of cement composition on the volume stability of mortars, volume SP 177, chapter Ettringite – The sometimes host of destruction. American Concrete Institute International, Farmington Hills, MI, USA, B. Erlin edition, pp. 27-45.

Kökler S., Heinz D., Urbonas L. (2006), Effect of ettringite on thaumasite formation. Cement and Concrete Research, Vol.36, n°4, pp.697-706.

Lawrence C-D. (1999), Long-term expansion of mortars and concretes, volume SP 177, chapter Ettringite the sometimes host of destruction, pages 105-123. American Concrete Institute International, Farmington Hills, MI, USA, B. Erlin edition.

LCPC. (2007), Guide technique – Recommandations pour la prevention des désordres due à la reaction sulfatique interne, 60p.

Leklou N. (2008), Contribution à la connaissance de la réaction sulfatique interne, Thèse de doctorat, Université Paul-Sabatier Toulouse III, 209p.

Le Moniteur, (Octobre 2006), Journal de l'actualité du btp et de la construction, p.19.

LERM (2009), Procès verbal d'essais : Caractérisation des granulats, 20p.

LERM (2010-1), Rapport d'étude : Caractérisation chimique et minéralogique des échantillons de sulfate de calcium naturel (gypse et anhydrite) et de granulats sulfatiques (sable et gravillons), 21p.

LERM (2010-2), Rapport d'étude : Caractérisation physico-chimique d'un ciment, d'un laitier de haut fourneau et de cendres volantes, 13p.

LERM (2010-3), Rapport d'étude : Caractérisation physico-chimique d'un ciment sursulfaté – Confection des bétons, 21p.

Lewis M.C., Scrivener K.L., Kelham.S. (1995), Heat curing and delayed ettringite formation. *Mat.Res.Soc.Symp.Proc.*, Vol.370, pp.67-76.

Li G., Le Bescop P., Moranville-Regourd M. (1996), Expansion mechanism associated with the secondary formation of the U phase in cement-based systems containing high amounts of Na_2SO_4 . *Cement and concrete research*, Vol.26, n°2, pp.195-201.

Lin B. E. and Mueller A. (2004), High-performance sonic impulses - an alternative method for processing of concrete. *International Journal of Mineral Processing*, Vol.74, pp.199-208.

Linck G., Jung H. (1924), Concerning the dehydration and rehydration of gypsum. *Z. Anorg. Allgem. Chem.*, Vol.137, pp.407-417.

Linke W.F. (1958), *Solubilities of Inorganic and Metal-Organic Compounds*. D. van Nostrand Co, New Jersey, 3ième édition, Vol.1, 1680p.

Marshall W.L., Slusher R. (1966), Thermodynamics of calcium sulfate dihydrate in aqueous sodium chloride solutions, 0-110°C. *Journal of Physical Chemistry*, Vol.70, pp.4015-4027.

Mather B. (2000), Sulphate attack on hydraulic-cement concrete, Fifth International Conference on Durability of Concrete, Barcelona, Spain, p.13-23.

Mehta P.K. (1973), Mechanism of Expansion Associated with Ettringite Formation, *Cement and Concrete Research*. Vol.3, n°1, pp.1-6.

Meinhard K., Lackner R. (2008), Multi-phase hydration model for prediction of hydration-heat release of blended cements. *Cement and Concrete Research*, Vol.38, n°6, pp.794-802.

Méthode d'essai des LPC n°66. (2007), Réactivité d'un béton vis-à-vis d'une réaction sulfatique interne, 19p.

Méthode d'essai des LPC n°67. (2009), Réaction sulfatique interne au béton, 28p.

Messad S. (2009), Mise au point d'un essai de vieillissement accéléré de l'attaque sulfatique externe pour l'application du concept de performance équivalente dans le cadre de la norme NF EN 206-1. Thèse de doctorat, Université Toulouse III – Paul Sabatier, France, 215p.

Mingyu H., Fumei T., Mingshu T. (2006), The thaumasite form of sulphate attack in concrete of Yongan Dam, *Cement and Concrete Research*, Vol.36, n°10, pp.2006-2008.

Mode opératoire M1. Mode opératoire du LCPC - Mise en solution acide du produit – Détermination du résidu insoluble, Mode opératoire interne au LCPC, 5p.

Mode opératoire M3. Mode opératoire du LCPC - Dosage gravimétrique de la silice par la quinoléine, 6p.

Mode opératoire M5. Mode opératoire du LCPC - Dosage gravimétrique de l'anhydride sulfurique, 5p.

Mode opératoire M7. Mode opératoire du LCPC - Dosage des chlorures par potentiométrie, 5p.

Mode opératoire M8. Mode opératoire du LCPC - Dosage du soufre des sulfures par potentiométrie, 5p.

Mode opératoire M9. Mode opératoire du LCPC - Dosage de la chaux libre par l'éthylène glycol, 4p.

Mode opératoire M10. Mode opératoire du LCPC - Dosage des éléments par ICP, 16p.

Moore A.E., Taylor H.F.W. (1968), Crystal structure of ettringite. *Acta Cryst.*, B26, pp.386-393.

Morel A., Gallias J.L. (1994), Practical guidelines for the use of recycled aggregates in concrete in France and Spain, *Demolition and Reuse of concrete*, Edited by E. K. Lauritzen, Published by E & FN SPON, London, pp.71-81.

Najibi S.H., Müller-Steinhagen H. and Jamialahmadi M. (1997), Calcium sulphate scale formation during subcooled flow boiling. *Chemical Engineering Science*, Vol.52, No.8, pp.1265-1284.

NF EN 196-1. (avril 2006), Méthodes d'essais des ciments – Partie 1 : Détermination des résistances mécaniques, 29p.

NF EN 197-1, (Février 2001), Ciment - Partie 1 : Composition, spécifications et critères de conformité des ciments courants, 27p.

NF EN 206-1. (Avril 2004), Béton - Partie 1 : Spécification, performances, production et conformité, 91p.

NF EN 451-1. (Avril 2004), Méthode d'essai des cendres volantes – Partie 1 : Détermination de la teneur en oxyde de calcium libre, 7p.

NF EN 934-2. (Août 2009), Adjuvants pour béton, mortier et coulis, 22p.

NF EN 1008. (Juillet 2003), Eau de gâchage pour bétons - Spécifications d'échantillonnage, d'essais et d'évaluation de l'aptitude à l'emploi, y compris les eaux des processus de l'industrie du béton, telle que l'eau de gâchage pour béton, 17p.

NF EN 12620+A1. (Juin 2008), Granulats pour béton, 53p.

NF EN 14146. (2004), Détermination du module d'élasticité dynamique (par la mesure de fréquence de résonance fondamentale), 12p.

NF EN 15743. (Avril 2010), Ciment sursulfaté - Composition, spécifications et critères de conformité, 24p.

NF P15-433. (1994), Méthodes d'essais des ciments - Détermination du retrait et du gonflement, 8p.

Nguyen T.L.H, (2007), Outils pour la modélisation de la mise en œuvre des bétons. Thèse de doctorat, Ecole Nationale des Ponts et Chaussées, 125p.

Nonat A. (2008), Dans le livre « La durabilité des bétons », Sous la direction de Ollivier J.P. et Vichot A, Presses de l'école nationale des Ponts et Chaussées, 868p.

Oberholster R.E., Maree H., Brand J.-H.-B. (1992), Cracked prestressed concrete railway sleepers : alkali-silica reaction or delayed ettringite formation, Proceedings of the 9th international conference on alkali-silica reaction in concrete, London, Concrete society publication, CS104, vol.17, n°12, pp.739-749.

Odler I., Chen Y. (1995), Effect of cement composition on the expansion of heat-cured cement pastes. Cement and Concrete Research., Vol.25, n°4, pp.853-862.

Orsetti S. (1997), Influence des sulfates sur l'apparition et le développement de pathologies dans les matériaux de génie civil traités ou non aux liants hydrauliques. Thèse de doctorat, Université PARIS VI, France, 472p.

Ouyang C., Nami. A, Chang W. (1987), Sulfate attack resistance of portland cement mixtures containing phosphogypsum. ACI special special publication, sp-100, Vol.2, pp.2007-2026.

Ouyang C., Nanni A., Chang W.F. (1988), Internal and external sources of sulfate ions in Portland cement mortar: two types of chemical attack. Cement and Concrete Research, Vol. 18, n°5, pp.699-709.

P18-542. (Février 2004), Granulats – Critères de qualification des granulats naturels pour béton hydraulique vis-à-vis de l'alcali-réaction, 13p.

Partridge E.P., White A.H. (1929), The solubility of calcium sulphate from 0 to 2000°C. J. Am. Chem. Soc, Vol.51, p.360.

Pascal P. (1958), Nouveau traité de chimie minérale. Tome IV, 973p.

Pavoine A. (2003), Evaluation du potentiel de réactivité des bétons vis-à-vis de la formation différée de l'ettringite. Thèse de doctorat, Université Pierre et Marie Curie, France, 229p.

Pavoine A., Divet L. (2007), Réactivité d'un béton vis-à-vis d'une réaction sulfatique interne – Essai de performance. Edition LCPC, 19p.

Pavoine A, Divet L, Premat E, Arnaud S. (2010), Risque de formation de thaumasite dans les bétons. Les enseignements d'une expertise sur des structures en zone montagneuse, Conserbati 2010, Orléans

Petrov N., Tagnit-Hamou A. (2004), Is microcracking really a precursor to delayed ettringite formation and consequent expansion? ACI Materials Journal, Vol.101, n° 6, pp.442-447.

Planel D. (2002), Les effets couplés de la précipitation d'espèces secondaires sur le comportement mécanique et la dégradation chimique des Bétons. Thèse de doctorat, Université de Marne, 358p.

Ramsdell L.S., Partridge E.P. (1929), The crystal forms of calcium sulphate. Journal of Mineralogical Society of America, Vol.14, pp.59-73.

Rao A., Jha K.N., Misra S. (2007), Use of aggregates from recycled construction and demolition waste in concrete. *Ressources, Conservation and Recycling*, Vol.50, n°1, pp.71-81.

Regourd M., Hornain H., Mortureux B., Bissery P., Evers G. (1978), Ettringite et thaumasite dans le mortier de la digue du large du port de Cherbourg, *Annales de l'IBTP* n°358, Série liants hydrauliques, n°28, pp.1-140.

Rozière E. (2007), Etude de la durabilité des bétons par une approche performentielle. Thèse de doctorat, Ecole Central de Nantes et Université de Nantes, France, 250p.

Sahu S., Thaulow N. (2004), Delayed ettringite formation in Swedish concrete railroad ties. *Cement and Concrete Research*, Vol.34, n°9, pp.1675-1681.

Samarai M.A. (1976), The disintegration of concrete containing sulphate-contaminated aggregates. *Magazine of Concrete Research*, Vol.28, Issue 96, pp.130-142.

Santhanam M., Cohen M.D., Olek J. (2002), Modeling the effects of solution temperature and concentration during sulfate attack on cement mortars, *Cement and Concrete Research*, Vol.32, pp.585-592.

Scherer G.W. (2004), Stress from crystallisation of salt, *Cement and Concrete. Research*, Vol.34, n°9, pp.1613-1624.

Schmidt T., Lothenbach B., Romer M., Scrivener K., Rentsch D., Figi R. (2008), A thermodynamic and experimental study of the conditions of thaumasite formation, *Cement and Concrete Research*, Vol.38, n°8, pp.337-349.

Schubert W., Khanal M., Thomas J. (2005), Impact crushing of particle - particle compounds - experiment and simulation. *International Journal of Mineral Processing*, Vol.75, n°1-2, pp.41-52.

Shayan A. (1988), Deterioration of a concrete surface due to the oxidation of pyrite contained in pyritic aggregates, *Vol.18, n°5*, pp.723-730.

Shayan A., Quick G.-W. (1992), Microscopic features of cracked and uncracked concrete railway sleepers. *ACI Materials*, Vol.89, n°4, pp.384-361.

Shima H., Tateyashiki H., Nakato T., Okamoto M., Asano T. (1999), New technology for recovering high quality aggregate from demolished concrete. Proceeding of the fifth International symposium on East-Asia recycling technology, Tukuba, Japon, pp.106-109.

Shima H., Tateyashiki H., Matsubishi R., Yoshida Y. (2005), An advanced concrete recycling technology and its applicability. Assessment through Input-Output Analysis. Journal of advanced concrete technology, Vol.3, pp.53-67.

Silcock H.L. (1979), Solubilities of Inorganic and Organic Compounds. Pergamon Press, Oxford, Vol.3, Part 3, p.837.

Stark J., Bollmann K.L. (1992), Investigation into Delayed Ettringite Formation in Concrete, Proceedings of the 9th International Congress on the Chemistry of Cement, New Delhi, India, Vol.V, pp.348-354.

Tam V.W.Y., Gao X.F., Tam C.M. (2005), Microstructural analysis of recycled aggregate concrete produced from two-stage mixing approach. Cement and concrete research, Vol.35, n°6, pp.1195-1203.

Tam V.W.Y., Tam C.M., Le K.N. (2007), Removal of cement mortar remains from recycled aggregate using pre-soaking approaches. Ressources, Conservation and recycling, vol.50, n°1, pp.82-101.

Tepponen P., Erikson B.E. (1987), Damagers in concrete railway sleepers in Finland. Nordic Concrete Research, n°6, pp.199-209.

Tian B., Cohen M. (2000), Does gypsum formation during sulfate attack lead to expansion, Cement and Concrete Research, Vol.30, n°1, pp.117-123.

Tung A. Hoang, H. Ming A and Andrew L. (2007), Effects of temperature on the scaling of calcium sulphate in pipes. Powder Technology, Vol.179, n°1-2, pp.31-37.

Van't Hoff J.H, Armstrong E.F., Hinrichsen W., Weigert F., Just G. (1903), Gypsum and anhydrite. Z. Phys. Chem., Vol.45, pp.257-306.

Van Rompaey G. (2006), Etude de la réactivité des ciments riches en laitier, à basse température et à temps court, sans ajout chloruré, Thèse de doctorat, Université libre de Bruxelles, Belgique, 462p.

XP P18-545. (Mars 2008), Granulats – Elements de definitions, conformité et codification, 61p.

Xu A., Shayan A., Baburamani P. (1998), Test methods for sulfate resistance of concrete and mechanism of sulphate attack, ARRB Transport Research Ltd, Review report 5, 38p.

XP P18-594. (Février 2004), Granulats – Méthodes d'essai de réactivité aux alcalis, 32p.

Yang R., Lawrence C.D., Lynsae C-J., Sharp J-H. (1999), Delayed ettringite formation in heat-cured Portland cement mortar. Cement and Concrete Research, Vol. 29, pp. 17-25.

Zhang Z., Olek J., Diamond S. (2002), Studies on delayed ettringite formation in early-age, heat cured mortars I. Expansion measurements, changes in dynamic modulus of elasticity, and weight gains. Cement and Concrete Research, Vol. 32, n°11, pp.1729-1736.

Annexe I : Lixiviation des sulfates

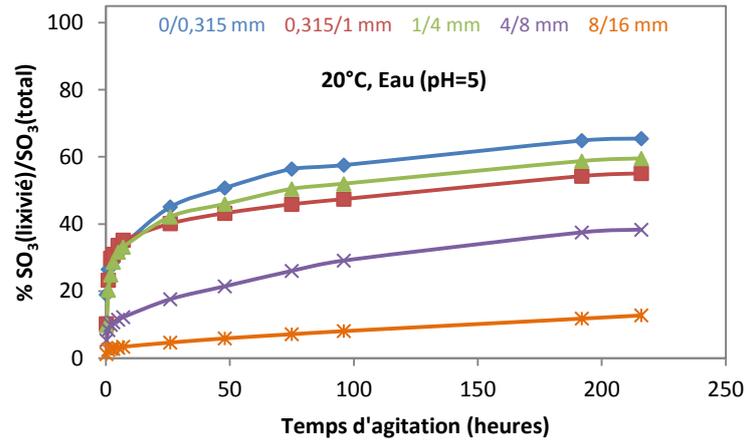


Figure AI-1 : Lixiviation des sulfates des différentes fractions granulaires des matériaux excavés dans l'eau à 20°C

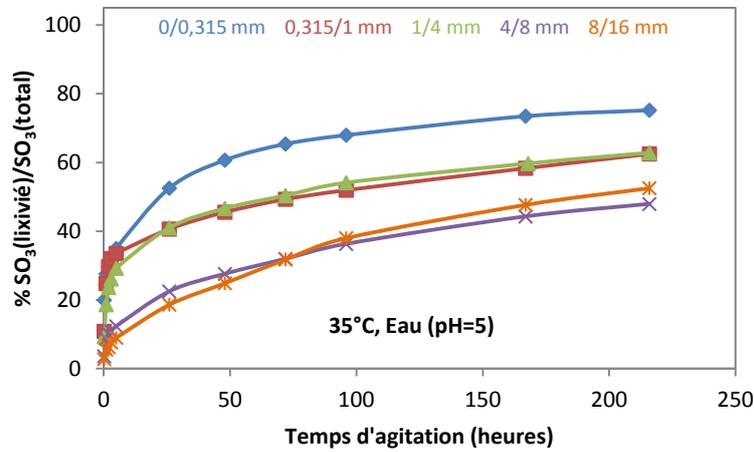


Figure AI-2 : Lixiviation des sulfates des différentes fractions granulaires des matériaux excavés dans l'eau à 35°C

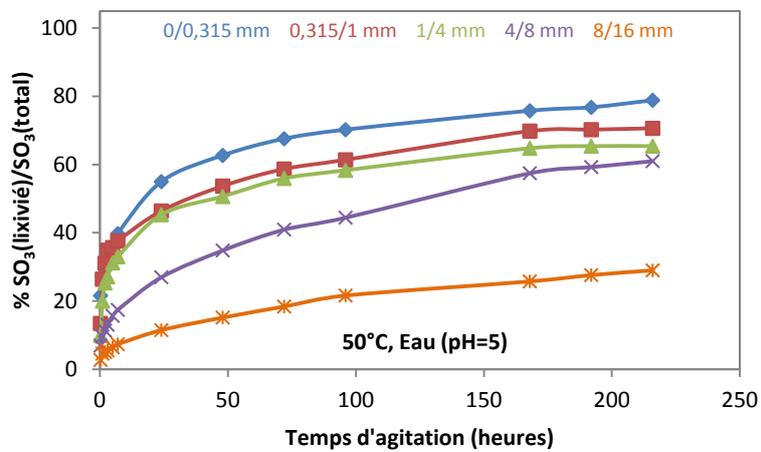


Figure AI-3 : Lixiviation des sulfates des différentes fractions granulaires des matériaux excavés dans l'eau à 50°C

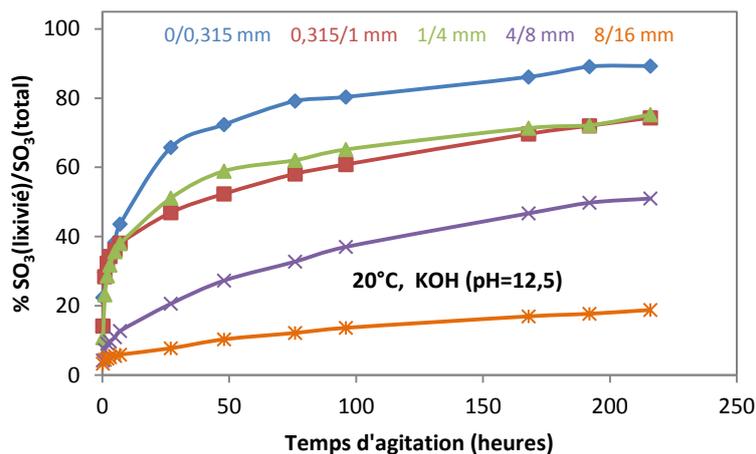


Figure AI-4 : Lixiviation des sulfates des différentes fractions granulaires des matériaux excavés dans une solution d'hydroxyde de potassium à pH 12,5 à 20°C

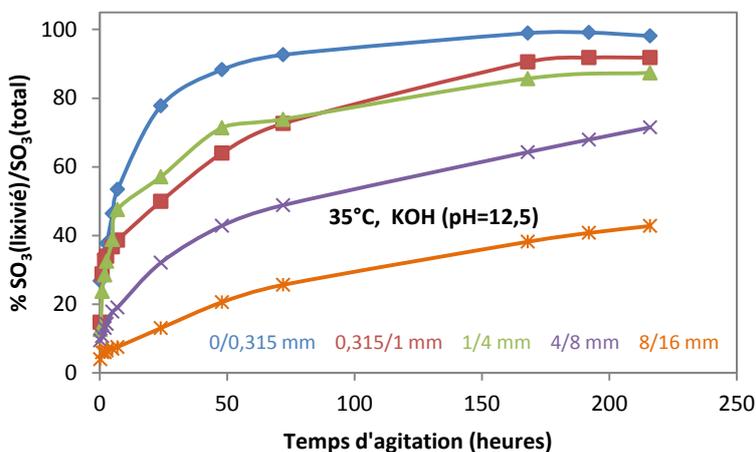


Figure AI-5 : Lixiviation des sulfates des différentes fractions granulaires des matériaux excavés dans une solution d'hydroxyde de potassium à pH 12,5 à 35°C

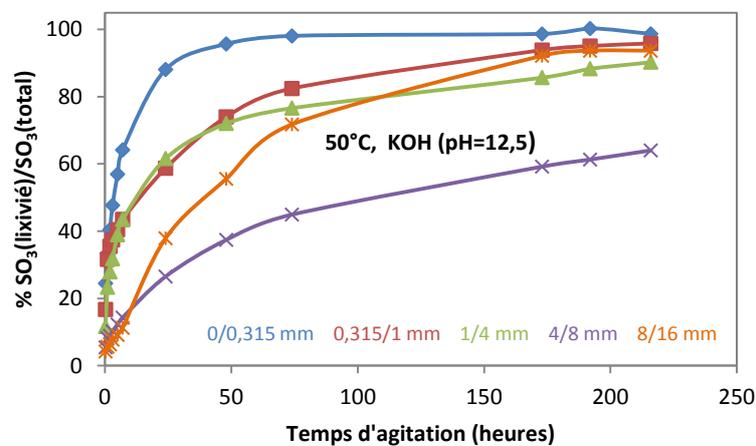


Figure AI-6 : Lixiviation des sulfates des différentes fractions granulaires des matériaux excavés dans une solution d'hydroxyde de potassium à pH 12,5 à 50°C

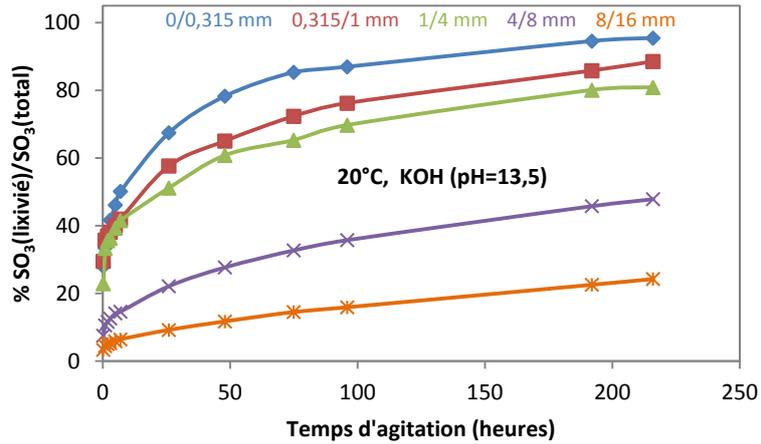


Figure AI-7 : Lixiviation des sulfates des différentes fractions granulaires des matériaux excavés dans une solution d'hydroxyde de potassium à pH 13,5 à 20°C

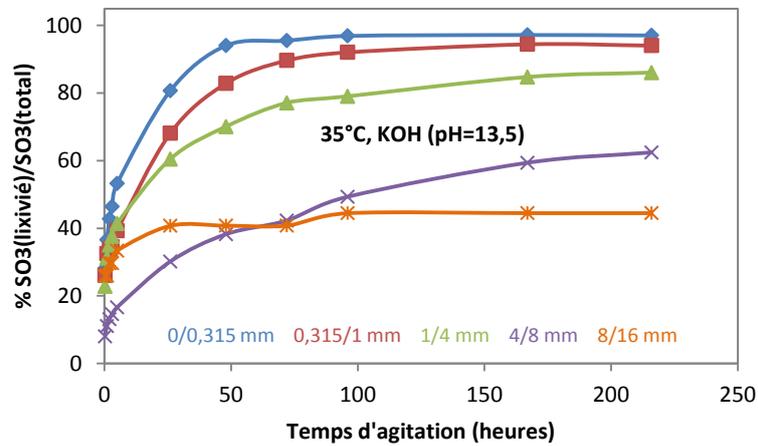


Figure AI-8 : Lixiviation des sulfates des différentes fractions granulaires des matériaux excavés dans une solution d'hydroxyde de potassium à pH 13,5 à 35°C

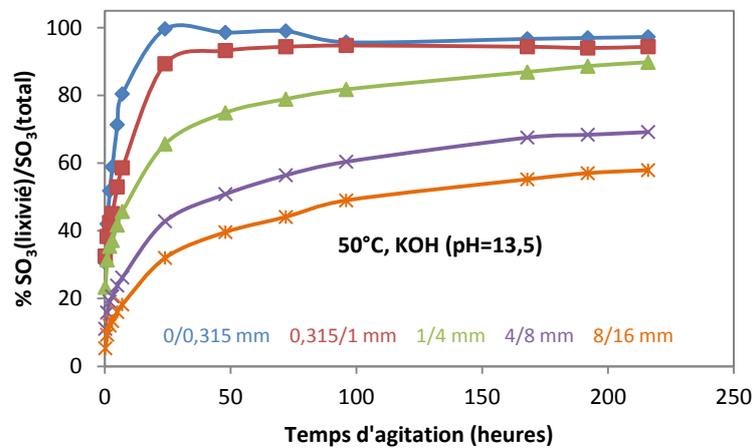


Figure AI-9 : Lixiviation des sulfates des différentes fractions granulaires des matériaux excavés dans une solution d'hydroxyde de potassium à pH 13,5 à 50°C

Annexe II : Réactivité des ciments vis-à-vis de la RSI

MODULE DYNAMIQUE

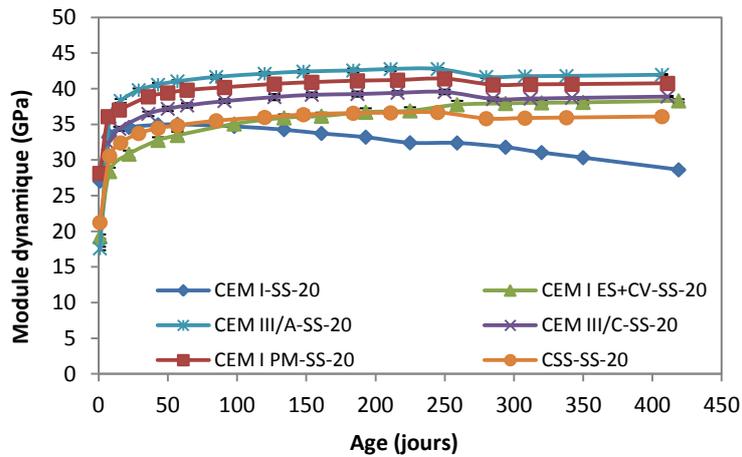


Figure AII-1 : Suivi du module dynamique des éprouvettes de mortier formulées avec le sable siliceux enrichi en sulfates et conservées dans l'eau à 20°C

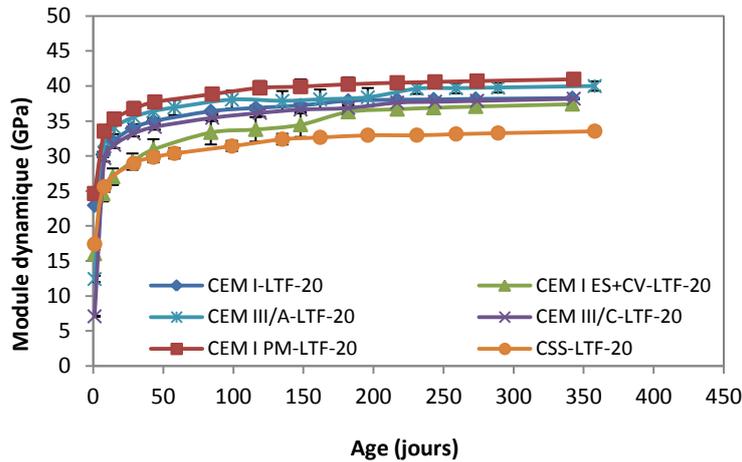


Figure AII-2 : Suivi du module dynamique des éprouvettes de mortier formulées avec le sable LTF et conservées dans l'eau à 20°C

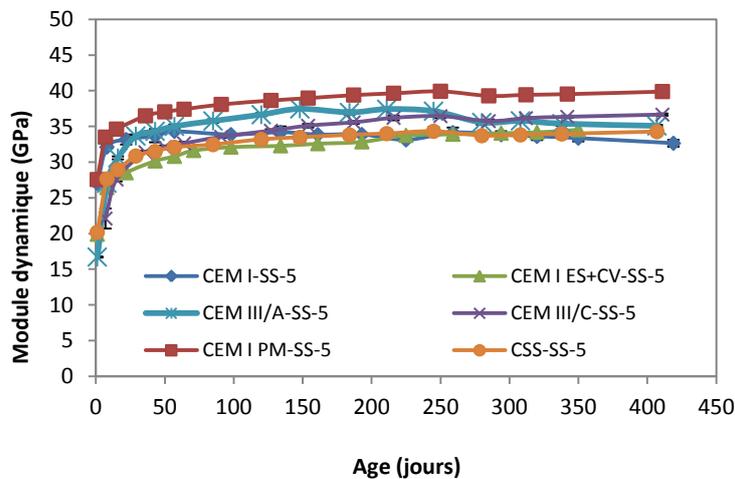


Figure AII-3 : Suivi du module dynamique des éprouvettes de mortier formulées avec le sable siliceux enrichi en sulfates et conservées dans l'eau à 5°C

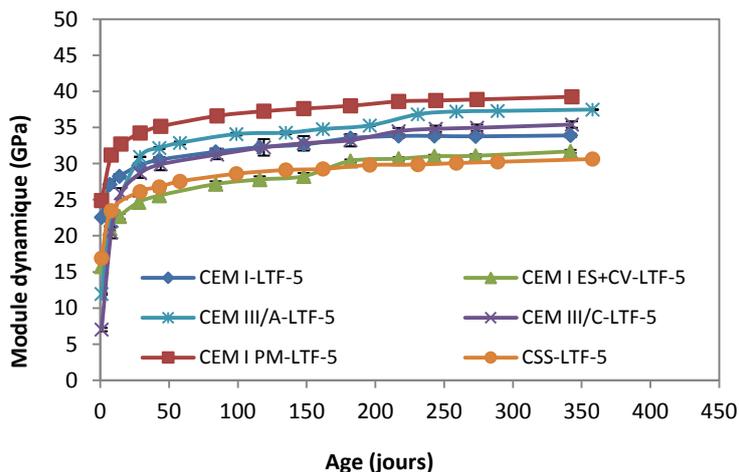


Figure AII-4 : Suivi du module dynamique des échantillons de mortier formulés avec le sable LTF et conservés dans l'eau à 5°C

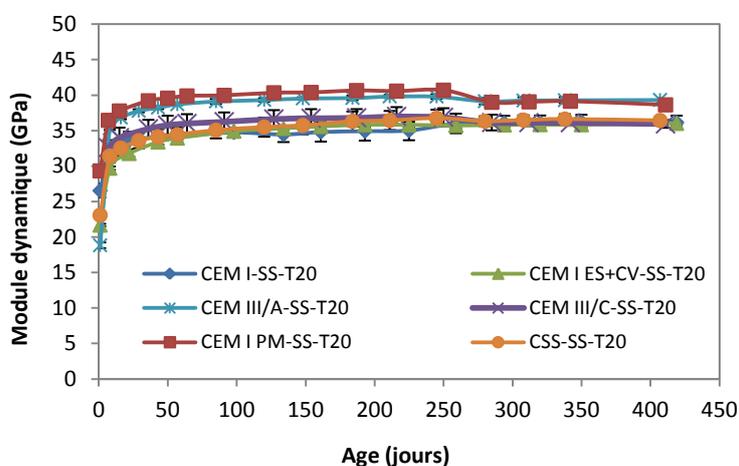


Figure AII-5 : Suivi du module dynamique des échantillons de mortier formulés avec le sable siliceux enrichi en sulfates, protégés de l'environnement extérieur et conservés à 20°C

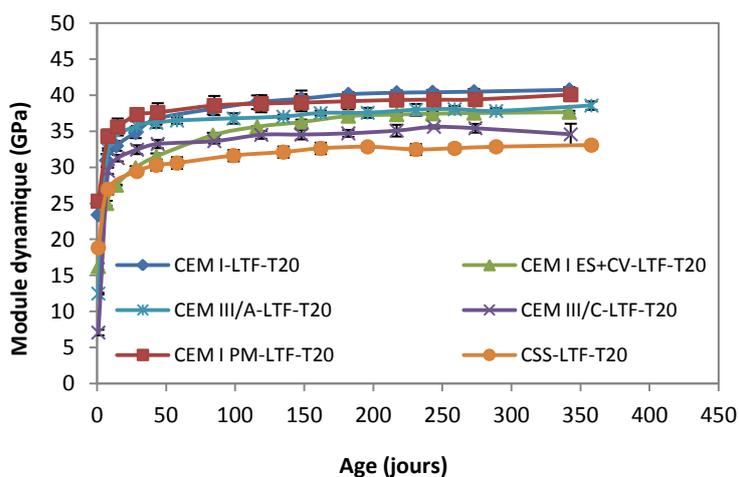


Figure AII-6 : Suivi du module dynamique des échantillons de mortier formulés avec le sable LTF, protégés de l'environnement extérieur et conservés à 20°C

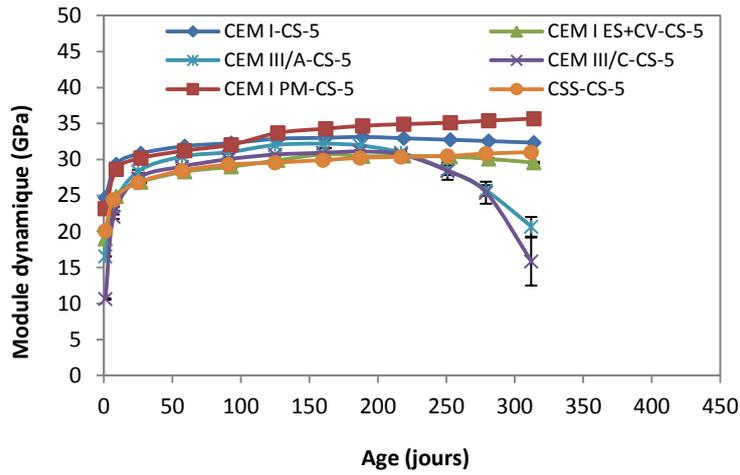


Figure AII-7 : Suivi du module dynamique des éprouvettes de mortier formulées avec le sable calcaire enrichi en sulfates et conservées dans l'eau à 5°C

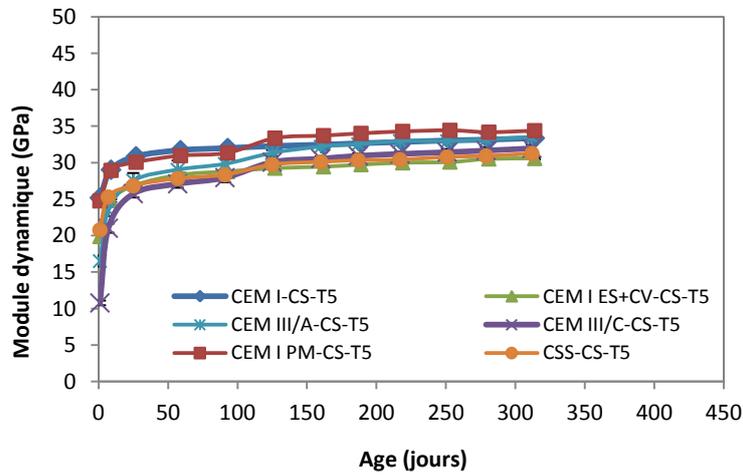


Figure AII-8 : Suivi du module dynamique des éprouvettes de mortier formulées avec le sable calcaire enrichi en sulfates, protégées de l'environnement extérieur et conservées à 5°C

VARIATION DE MASSE

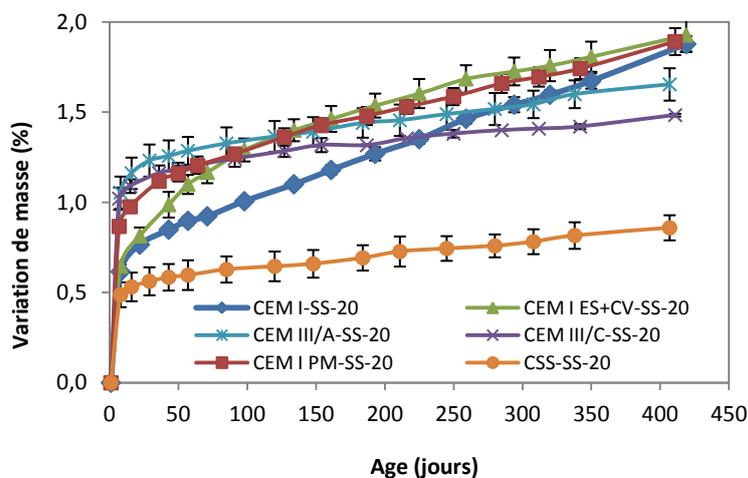


Figure AII-9 : Variation de masse des éprouvettes de mortier formulées avec le sable siliceux enrichi en sulfates et conservées dans l'eau à 20°C

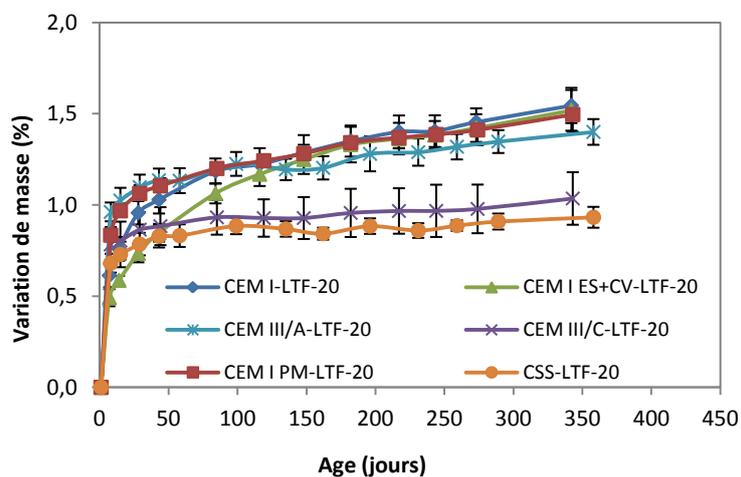


Figure AII-10 : Variation de masse des éprouvettes de mortier formulées avec le sable LTF et conservées dans l'eau à 20°C

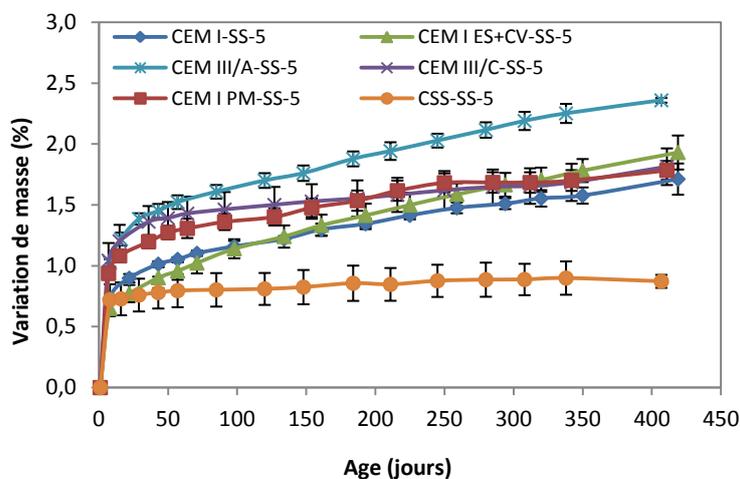


Figure AII-11 : Variation de masse des éprouvettes de mortier formulées avec le sable siliceux enrichi en sulfates et conservées dans l'eau à 5°C

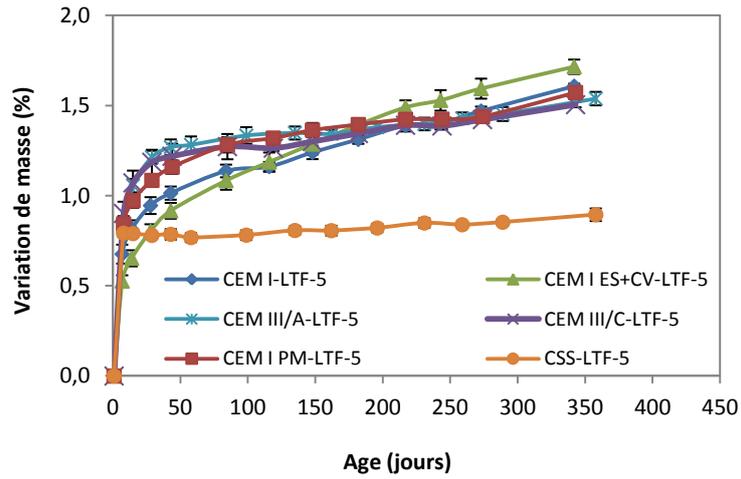


Figure AII-12 : Variation de masse des éprouvettes de mortier formulées avec le sable LTF et conservées dans l'eau à 5°C

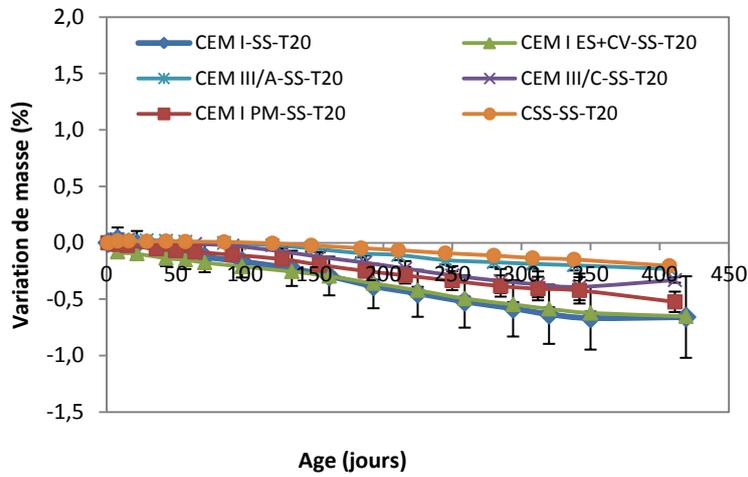


Figure AII-13 : Variation de masse des éprouvettes de mortier formulées avec le sable siliceux enrichi en sulfates, protégées de l'environnement extérieur et conservées à 20°C

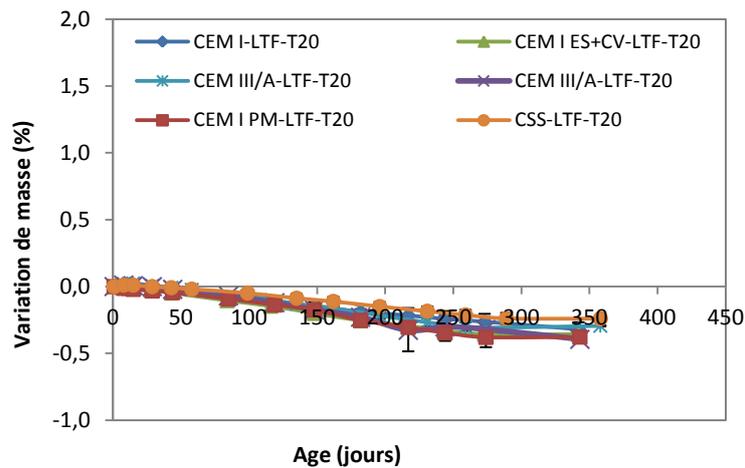


Figure AII-14 : Variation de masse des éprouvettes de mortier formulées avec le sable LTF, protégées de l'environnement extérieur et conservées à 20°C

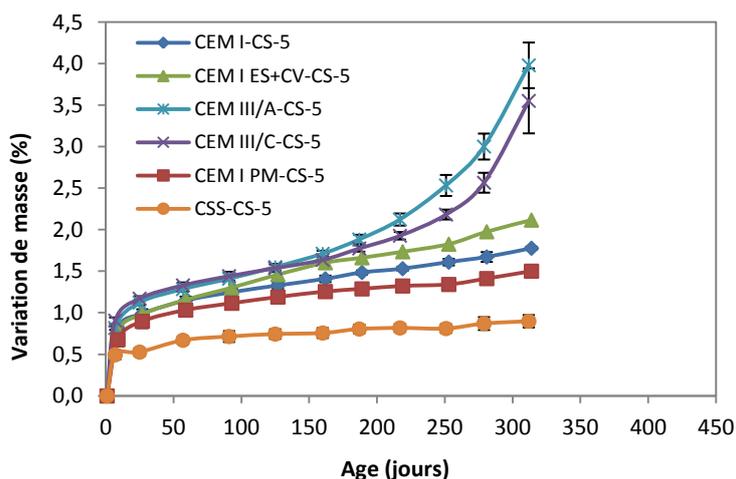


Figure AII-15 : Variation de masse des éprouvettes de mortier formulées avec le sable calcaire enrichi en sulfates et conservées dans l'eau à 5°C

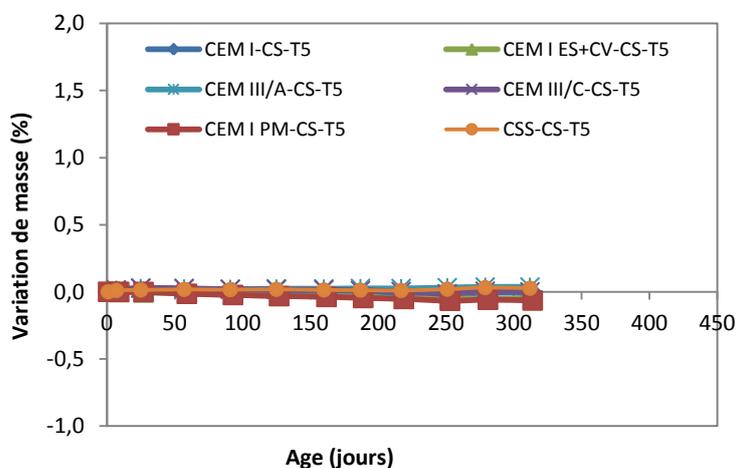


Figure AII-16 : Variation de masse des éprouvettes de mortier formulées avec le sable calcaire enrichi en sulfates, protégées de l'environnement extérieur et conservées à 5°C

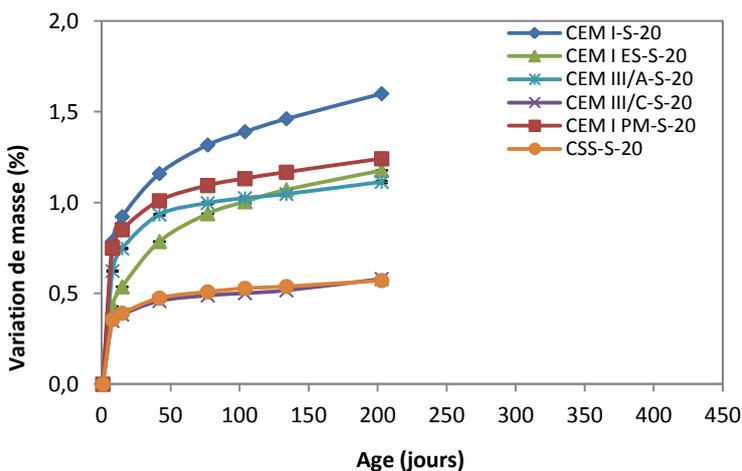


Figure AII-17 : Variation de masse des éprouvettes de mortier formulées avec le sable siliceux et conservées dans l'eau à 20°C
