

Influence de la nature pétrographique des granulats et de cycles de séchage sur le développement de la réaction sulfatique interne dans le béton

M. MALBOIS^{a,b}, L. DIVET^b, S. LAVAUD^b, J.-M. TORRENTI^b

a. LMT, ENS Cachan, CNRS, Université Paris Saclay, Cachan, France
malbois@lmt.ens-cachan.fr

b. Laboratoire de Comportement Physico-chimique et Durabilité des Matériaux, IFSTTAR, Marne-la-Vallée, France

{marie.malbois ; loic.divet ; stéphane.lavaud ; jean-michel.torrenti}@ifsttar.fr

Résumé :

La réaction sulfatique interne est susceptible de se développer dans des structures massives en béton à enjeux majeurs, telles que les centrales nucléaires ou les barrages. Cette pathologie peut générer des gonflements et de la fissuration, qui peuvent impacter de manière importante les propriétés mécaniques et de transport du béton. Les différents paramètres déclenchant ce phénomène ne sont pas complètement compris et maîtrisés. La campagne expérimentale présentée s'intéresse à la quantification des impacts de la composition chimique des granulats et des conditions de conservation sur le développement d'ettringite différée. Deux compositions sont fabriquées soit avec des granulats calcaires du Boulonnais soit avec des granulats siliceux du Palvadeau. Les éprouvettes sont ensuite conservées en permanence dans l'eau ou soumises des cycles de séchage-imbibition. Tous les lots d'éprouvettes sont suivis régulièrement et testés à différents jalons afin de déterminer l'évolution de la RSI ainsi que l'impact sur les propriétés mécaniques. Les premiers résultats montrent l'influence importante de la composition des granulats sur les cinétiques de formation et que les cycles de séchage ralentissent la RSI.

Abstract :

Delayed Ettringite Formation (DEF) in concrete is likely to develop in massive civil engineering structures such as nuclear power plants or dam, which have major securities issues. DEF could lead to swelling and cracking, which may impact in a significant manner mass transfer and mechanical properties. However the various parameters triggering this reaction are still not well understood and controlled. The parametrical experimental campaign presented in this paper aims at quantifying the impact of aggregates mineralogical composition and of preservation conditions on DEF. Two concrete compositions are made, composed with calcareous or siliceous aggregates. The samples are then continuously preserved in water, or are subjected to immersion and drying cycles. All compositions are monitored to follow DEF and tested at several deadlines to determine the evolution of mechanical (compressive and flexural tests) and mass transfer (water porosity, chloride diffusion) properties and of cracking (tomographic and microscopic observations). Results highlight that the chemical nature of the aggregates have a significant impact on the kinetics of the swelling and that drying cycles tend to slow down the development of DEF.

Mots clefs : béton ; RSI ; gonflement ; granulats calcaires ; granulats siliceux ; cycles de séchage

1 Introduction

La réaction sulfatique interne est une pathologie qui peut altérer de façon significative le comportement à long terme de structures massives en béton. Sous une combinaison de conditions particulières, la formation d'ettringite est retardée et peut engendrer des désordres irréversibles : l'expansion due au développement de l'ettringite différée génère une fissuration interne et externe et compromet la durabilité de la structure.

Il est unanimement accepté que la réaction sulfatique d'origine interne se développe uniquement sous certaines conditions :

- Une histoire thermique inappropriée : un échauffement ($T > 65^{\circ}\text{C}$) généré par la chaleur dégagée lors de l'hydratation du ciment ou par l'énergie apportée pendant le protocole industriel de préfabrication provoque la dissolution de l'ettringite primaire, qui se recristallisera dans les conditions appropriées. B. Kchakech, [5] s'est intéressé à définir l'effet de ce traitement thermique.
- Un environnement humide : il permet la lixiviation du béton, diminuant le pH et offrant donc une situation propice à la cristallisation de l'ettringite. [1][4][9]
- La composition du ciment : A.Pavoine [10] a montré l'influence des sulfates, des aluminates et des alcalins dans le ciment ou issus de la réaction d'hydratation.
- La nature minéralogique des granulats : [2],[7] et [3] ont observé que, sur mortier ou béton, les granulats jouent un rôle important sur la cinétique et l'amplitude du phénomène.

L'étude présentée ici s'intéresse à quantifier l'effet de la minéralogie des granulats et de cycles de séchage et d'humidification sur le développement de la RSI, aussi bien en termes de cinétique de réaction que d'évolution des propriétés mécaniques.

2 Démarche expérimentale

2.1 Matériau

Les bétons étudiés ici sont fabriqués à partir de la formulation détaillée Tableau 1. Le ciment Portland, de type CEM II/ A L avec 6% d'additions calcaires (42,5 MPa), est utilisé avec un rapport eau-ciment égal à 0,57. Les granulats sont soit de nature calcaire (granulats du Boulonnais – calcaire viséen dur compact) soit siliceuse (granulats du Palvadeau - quartz).

Matériaux	Formulation de référence
Ciment	350 kg
Eau	201 kg
Sable (0-5 mm)	858 kg
Granulats (5-12.5mm)	945 kg
Viscosant	5,6 kg
E/C	0,57
G/S	1,10
Masse volumique	2354 kg/m ³

Tableau 1 – Formulation de référence

2.2 Procédure

Afin de simuler l'échauffement de température subi dans une structure massive, les éprouvettes subissent le traitement thermique détaillé Figure 1 et une humidité relative maintenue à 98%HR, conforme à la méthode LCPC n°66. Après traitement, les éprouvettes de la première étude sont immergées continuellement dans de l'eau à $20 \pm 3^{\circ}\text{C}$, alors que les celles de la seconde étude sont soumises à des cycles alternant des périodes de 20 jours de séchage et d'immersion.

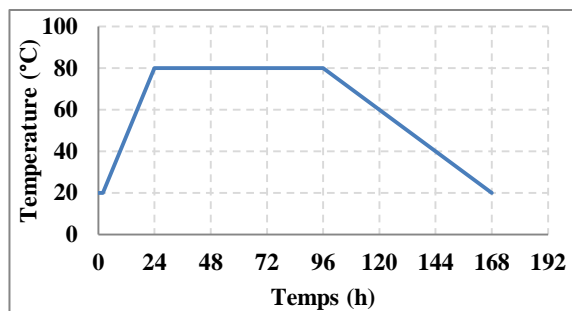


Figure 1 - Traitement thermique

2.3 Protocoles expérimentaux

Les essais pratiqués sur les éprouvettes de béton peuvent se séparer en deux catégories. La première regroupe les essais de suivis sur la totalité de l'étude pratiqués sur des éprouvettes cylindriques de dimensions 11*22cm et nous permettant de suivre l'évolution de :

- La masse
- L'expansion, selon la méthode LCPC n°66 [6]
- Le Module de Young dynamique, selon la méthode détaillée dans les thèses de X. Brunetaud [2] et M. Al Shamaa [1] avec le prototype « FDR »

La deuxième catégorie regroupe les essais mécaniques effectués à plusieurs points singuliers de la courbe d'expansion :

- A $t = 7$ jours, afin de caractériser les matériaux sains
- A $t =$ quelques mois, point d'inflexion de la courbe d'expansion
- A $t > 1$ an, stabilisation de l'expansion.

Les essais mécaniques effectués sont :

- Essais de compression uni-axiale : 3 éprouvettes cylindriques 11*22 cm sont testées selon la méthode d'essai NF EN 12390, 2003 [8]. Sont évalués : le Module de Young et la résistance à la compression.
- Essais de flexion 3 points : 2 éprouvettes prismatiques 6*10*40 cm entaillées sur leur mi-hauteur sont testées selon la méthode RILEM 95 [11] afin de mesurer la résistance à la flexion et de déterminer l'énergie de fissuration.

3 Effets de la composition minéralogique des granulats sur la formation d'ettringite différée

3.1 Effets sur l'expansion

Dans sa thèse, Brunetaud [2] montre que le mécanisme de dégradation est décomposé en quatre phases distinctes : une phase d'initiation, une phase de latence (expansion inférieure à 0,1%), une phase d'accélération des dégradations (expansion comprise entre 0,1% et 2%) et une phase de stabilisation.

Le suivi des expansions moyennes au cours du temps des éprouvettes est présenté Figure 2. La courbe d'expansion des éprouvettes composées de granulats siliceux présente un profil complet d'expansion et est stabilisée (variations inférieures à 0,01%) au bout de 1an de suivi à 0,959% de gonflement. La courbe d'expansion des éprouvettes composées de granulats calcaires, quant à elle, est toujours dans la phase d'accélération des dégradations au bout de 700 jours. L'utilisation de granulats siliceux provoque une très forte augmentation de la cinétique de formation d'ettringite différée dans le béton.

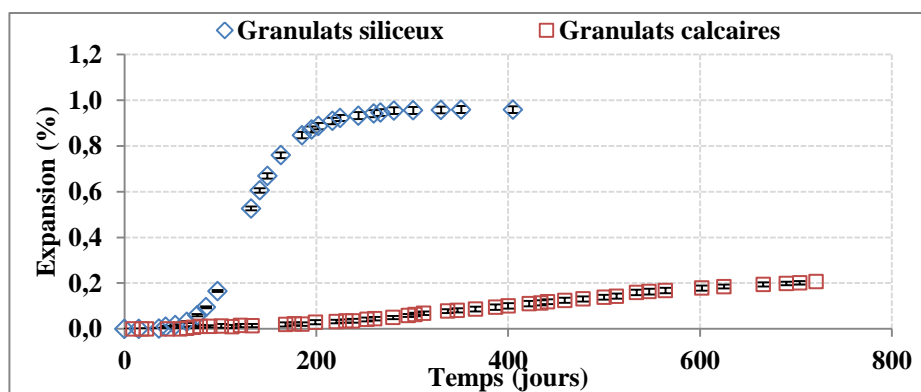


Figure 2 – Expansion d'éprouvettes en béton avec granulats calcaires ou siliceux

3.2 Effets sur les propriétés mécaniques

3.2.1 Effet du traitement thermique sur les performances mécaniques

Les deux formulations sont testées 7 jours après coulage sur échantillons traités et non traités thermiquement afin de déterminer l'impact du traitement thermique. L'ensemble des résultats des essais de compression et de flexion 3 points sur éprouvettes entaillées est indiqué dans le Tableau 2 ci-dessous.

		Sans traitement		Après traitement		
		Valeur	Ecart type	Valeur	Ecart type	
Rc (MPa)	Siliceux	33,3	0,9	23,5	0,9	- 29,5 %
	Calcaire	36,9	1,1	29,5	0,5	- 20,1 %
E (GPa)	Siliceux	36,9	0,13	31,4	0,75	- 14,8 %
	Calcaire	36,0	0,14	33,2	0,30	- 7,7 %
Gf (N/m)	Siliceux	133,3	9,6	113,9	6,5	- 14,7 %
	Calcaire	73,4	2,5	96,9	7,4	+ 32 %

Tableau 2 - Effet du traitement thermique sur les propriétés mécaniques

Si l'on s'intéresse tout d'abord aux résultats de résistance en compression et de Module de Young, les deux types d'échantillons subissent une diminution, qui est plus importante dans le cas des éprouvettes composées de granulats siliceux. Lorsqu'on étudie les résultats en énergie de fissuration, les deux compositions ont des comportements opposés. En effet, les éprouvettes « siliceuses » subissent une diminution d'environ 15% en énergie de fissuration par l'effet du traitement thermique, alors que les éprouvettes « calcaires » voient une augmentation de plus de 30%. Ce phénomène pourrait être dû à la nature des zones de transition entre pâte de ciment et granulats, et leur évolution sous traitement thermique.

3.2.2 Effet de la nature des granulats sur l'évolution du module dynamique

Tout comme le suivi d'expansion, le module dynamique évolue par phases [2] : une phase latente, une phase de diminution du module dynamique correspondant à une perte de rigidité du matériau due à la création de fissures causées par la formation d'ettringite différée et une phase d'augmentation du module dynamique correspondant à une reprise de rigidité due au comblement des vides par l'ettringite.

Les évolutions de Module de Young dynamique des deux séries d'éprouvettes sont indiqués Figure 3. On remarque, après un an de suivi, que les éprouvettes « siliceuses » sont passées par l'ensemble des phases, alors que les éprouvettes « calcaires » semblent toujours être dans la phase latente au bout de 700 jours de suivi.

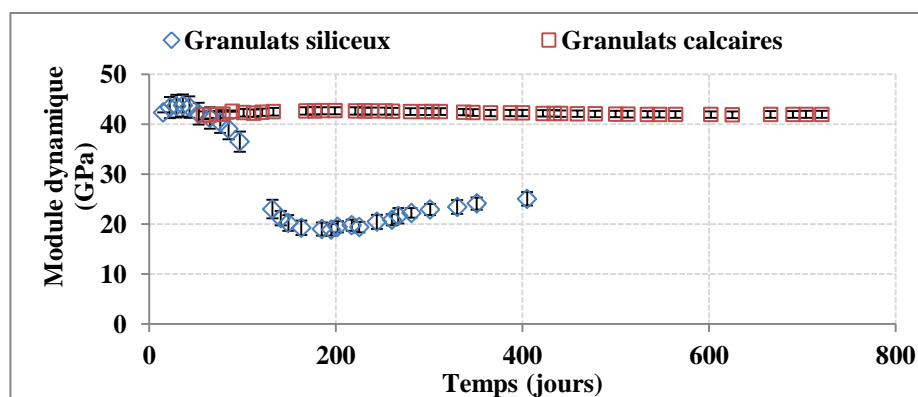


Figure 3 – Évolution du Module de Young Dynamique d'éprouvettes en béton avec granulats calcaires ou siliceux

3.3 Discussion

La composition minéralogique des granulats a un impact significatif sur le développement de la pathologie interne. La raison de ce phénomène provient très certainement de l'interaction différente entre pâte de ciment et granulats. En effet, tout d'abord, la rugosité des granulats varie en fonction de leur nature minéralogique, ce qui va jouer significativement sur la quantité d'eau adsorbée à leur surface, et donc sur la qualité de l'interface et les propriétés de l'auréole de transition. De plus, les granulats siliceux sont inertes chimiquement lors de l'hydratation du ciment, et il en résulte une auréole de transition poreuse et fragile. Les granulats calcaires, quant à eux, ont une meilleure affinité chimique. Ils réagissent et forment un hydrate (carboaluminate de calcium hydraté) venant renforcer l'auréole de transition et diminuer sa porosité. Enfin, la diminution des propriétés mécaniques observée après le traitement thermique peut signifier, dans le cas de l'utilisation des granulats siliceux, que l'auréole de transition est fragile et que la cure induit un endommagement interne important des échantillons. Dans ce cas, l'ettringite différée peut aisément se développer dans la porosité de l'interface et les fissures de ce possible pré-endommagement. Les éprouvettes composées de granulats calcaires semblent fournir un terrain moins propice au développement d'ettringite différée ce qui peut correspondre à une apparition retardée de la RSI par rapport aux échantillons composés de granulats siliceux.

Nous allons maintenant nous intéresser à l'évolution des propriétés mécaniques lors du développement de la réaction sulfatique interne dans les échantillons composés d'inclusions siliceuses. Ces résultats seront comparés aux résultats obtenus sur la formulation composée de granulats calcaires, lorsque sa réaction sera plus avancée et que les différentes échéances auront été atteintes.

4 Impact de la formation d'ettringite différée sur les propriétés mécaniques

La formation d'ettringite différée dans une structure en béton induit une fissuration interne, ce qui peut avoir un impact sur la durabilité de la pièce mais également mettre à mal sa stabilité et la sécurité des utilisateurs dû à la modification de ses performances mécaniques. Nous allons voir ici dans quelle mesure le développement de RSI dans un béton, à base de granulats siliceux, modifie ses propriétés mécaniques.

4.1 Évolution des propriétés mécaniques

Dans le Tableau 3 ci-dessous sont présentés les résultats issus d'essais de compression et de flexion aux différentes dates d'essais : caractérisation des matériaux à 7 jours, évaluation de l'endommagement à mi-gonflement à 5 mois et après stabilisation à 1 an.

Ces résultats montrent pour tous les indicateurs étudiés, une perte de performance dès le début de l'expansion des éprouvettes. Néanmoins, les taux de diminution ne sont pas les mêmes suivant la grandeur observée :

- Résistance en compression : -50%

- Module de Young statique : -70%
- Module de Young dynamique : -45%
- Énergie de fissuration : - 15%

Les augmentations du Module de Young et de la résistance en compression constatées à l'état final sont dues au phénomène décrit précédemment : l'ettringite différée comble la porosité et le réseau de fissures, et apporte de la rigidité aux éprouvettes.

	Caractérisation (7 jours)		Mi – gonflement (5 mois)		Etat final (1 an)	
	Valeur	Ecart type	Valeur	Ecart type	Valeur	Ecart type
Rc (MPa)	23,5	0,9	12,3	0,2	12,5	0,1
E (GPa)	31,4	0,75	7,8	0,18	10,2	0,28
Gf (N/m)	113,9	13,0	100,5	14,0	97,8	3,3

Tableau 3 - Impact de la RSI sur les propriétés mécaniques

4.2 Visualisation de l'ettringite

Il est tout de même nécessaire de vérifier les causes de l'endommagement observé et vérifier que nous sommes bien en présence de la réaction sulfatique interne. Pour ce faire, les échantillons ont été suivis aux différentes échéances par micro-tomographie au rayon X et observés à l'état final au microscope électronique à balayage.

Les images de la Figure 4 ont été obtenues aux trois échéances d'essais par micro-tomographie à rayons X du laboratoire de mécanique de Lille (LML). La Figure 4a est donc l'image de référence où le matériau n'est pas endommagé par la RSI, ce scan nous montre une porosité importante du matériau, mais une bonne interaction pâte de ciment-granulats. L'échantillon scanné après cinq mois de suivi (Figure 4b) présente une porosité dans laquelle il peut être remarqué des petits amas, et également un important phénomène de décohésion entre les granulats et la pâte de ciment. Enfin on voit que la porosité et les fissures de décohésion sont progressivement remplies par des amas comme le montre le scan après un an de suivi (Figure 4c).

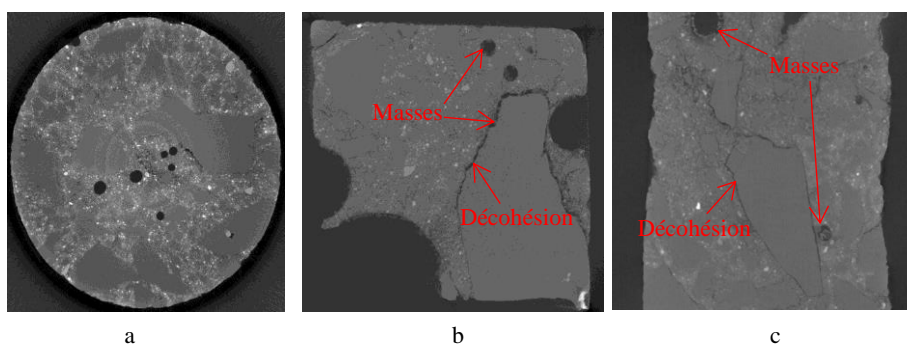


Figure 4 – Suivi tomographique d'échantillons avec granulats siliceux et atteints de RSI
Diamètre moyen des échantillons : 6mm; taille de voxel : 4 μ m
a. 7 jours après coulage ; b. 5 mois après coulage ; c. 1 an après coulage

Afin de déterminer la nature des espèces formées dans ces amas, les échantillons ont été observés au microscope électronique à balayage de l'IFSTTAR. La Figure 5 présente des images issues de cette observation. La Figure 5a obtenue sur surface polie montre la présence de veine d'ettringite comprimée au niveau de l'aurole de transition. La Figure 5b obtenue sur fracture fraîche montre deux vacuoles comportant des amas d'ettringite, ainsi qu'un granulat tapissé d'ettringite comprimée. Les spectres respectifs présentés sous chaque image confirment que l'espèce chimique observée est bien de l'ettringite.

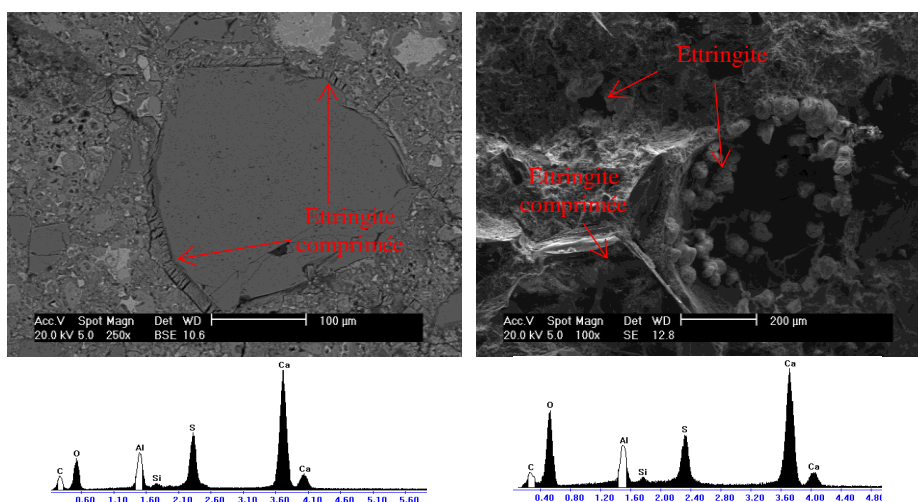


Figure 5 – Observation au microscope électronique à balayage d'un échantillon atteint de RSI.
 a. Veine d'ettringite comprimée à l'interface granulat-pâte de ciment
 b. Vacuoles avec amas d'ettringite et granulat couvert d'ettringite comprimée

4.3 Discussion

Le développement d'ettringite différée induit des pertes de performances mécaniques considérables. Il n'est pour le moment pas possible de déterminer dans quelle mesure la nature minéralogique des granulats joue un rôle sur les chutes des propriétés, la cinétique de réaction avec les granulats calcaires étant très retardée.

5 Effet des cycles de séchages sur le développement de la RSI

Une seconde série d'éprouvettes à base de granulats calcaires a été fabriquée et soumise au traitement thermique évoqué précédemment. Ces éprouvettes sont ensuite soumises à des cycles de séchage ($20 \pm 3^\circ\text{C} - 50\% \text{HR}$ pendant 20 jours) et d'imbibition ($20 \pm 3^\circ\text{C}$ pendant 20 jours). Ce mode de conservation est plus représentatif de l'environnement de certaines structures pouvant être soumises à un contact non constant avec l'eau (pluie, ruissellement, montée ou descente du niveau l'eau d'un lac artificiel). Le gonflement de ces éprouvettes est suivi et comparé Figure 6 à celui de la première série d'éprouvettes avec granulats calcaires conservées continuellement dans l'eau. Il semble que les cycles de séchage diminuent la formation d'ettringite différée dans le matériau.

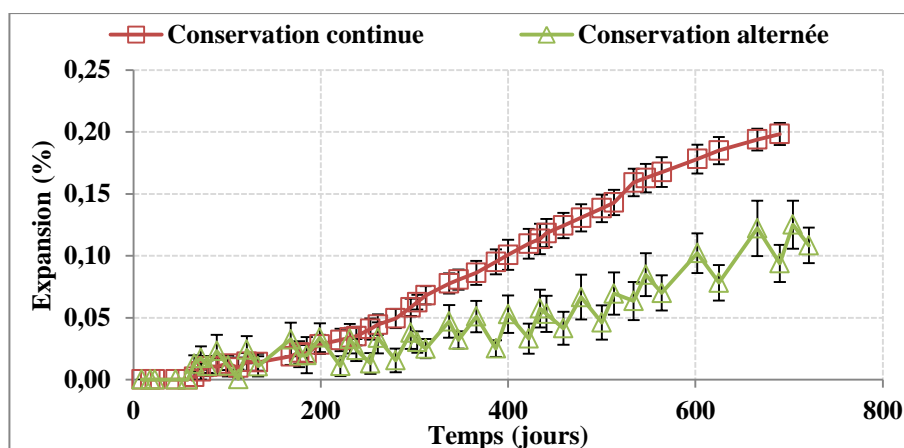


Figure 6 – Impact de cycles de séchage sur l'expansion d'éprouvettes en béton

Les courbes présentées Figure 7 montrent l'expansion exprimée en fonction de la prise de masse des éprouvettes. Les courbes se superposent, ce qui révèle que les cycles ralentissent le développement d'ettringite sans modifier son amplitude, signifiant qu'à long terme les deux séries d'éprouvettes se stabiliseront a priori avec le même niveau d'expansion.

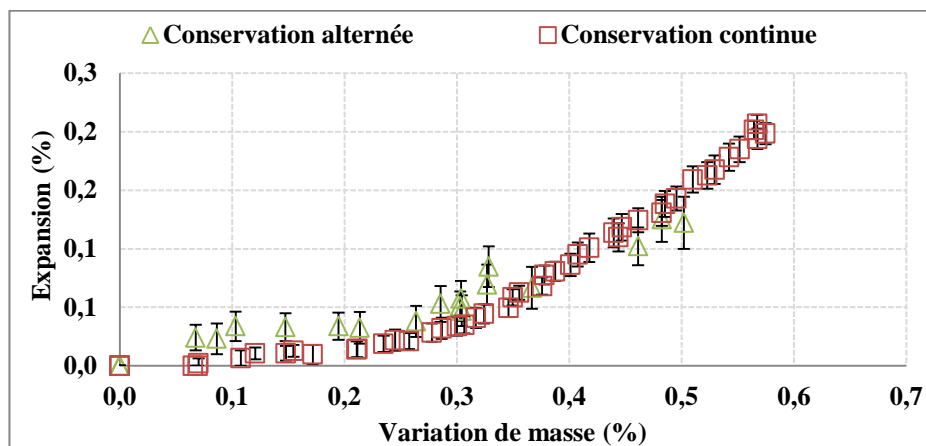


Figure 7 – Impact de cycles de séchage sur l'amplitude et la cinétique de la RSI

Ce retard est dû au fait que lorsque les éprouvettes ne sont pas en contact avec l'eau la réaction sulfatique interne est très ralentie, voire s'arrête, et pour reprendre aussitôt lors de la mise à l'eau. Cet arrêt de réaction peut être dû au fait que 32 molécules d'eau sont nécessaires à la cristallisation de l'ettringite (tri-sulfo-aluminate $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$), et lors des périodes de séchages, le manque d'eau empêche la formation. De plus, cela peut révéler que l'eau est le milieu réactif nécessaire à la réaction sulfatique interne.

6 Conclusions

- 1) L'utilisation de granulats siliceux dans la formulation de béton traité thermiquement conduit à un développement très rapide de la réaction sulfatique interne et d'un endommagement important du matériau. L'utilisation de granulats calcaires, quant à elle, génère une formation lente d'ettringite différée. Il nous semble que la raison principale de ces comportements différents vient de la nature des interfaces granulats-pâte de ciment. La porosité et le comportement mécanique de l'auréole de transition sont liés :

- à la quantité d'eau adsorbée à la surface des granulats, plus ou moins rugueux en fonction de leur nature pétrographique
- à l'affinité chimique entre pâte de ciment et granulats. L'utilisation de granulats calcaires favorise la formation d'un hydrate venant réorganiser les CSH de l'auréole de transition et diminuer sa porosité.

De plus, le comportement différent des propriétés mécaniques des deux formulations après traitement thermique révèle un pré-endommagement important dans le cas de l'utilisation de granulats siliceux, offrant un terrain favorable à la cristallisation d'ettringite différée.

- 2) L'exposition à des cycles de séchage a tendance à ralentir la formation d'ettringite différée, indiquant que l'eau agit à la fois en tant que réactif de la RSI et que milieu de réaction.

Remerciements

Ce travail de recherche se déroule dans le cadre du projet national ANR MOSAIC. Les auteurs souhaitent adresser leurs remerciements pour le support financier apporté par l'Agence National de Recherche.

Références

- [1] Al Shamaa M., “Étude sur le risque de développement d’une réaction sulfatique interne et de ses conséquences dans les bétons de structure des ouvrages nucléaires”, Thesis, Université Paris-Est, France, 2012 (in French).
- [2] Brunetaud X., “ Étude de l’influence de différents paramètres et de leurs interactions sur la cinétique et l’amplitude de la réaction sulfatique interne au béton”, Thesis, École Centrale des Arts et Manufactures « École Centrale Paris », France, 2005 (in French).
- [3] Grattan-Bellew P.-E., Beaudoin J.-J., Vallee V.-G., “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, 1998, p. 1147-1156.
- [4] Heinz D., Ludwig U., Rüdiger I. (1989), Delayed ettringite formation in heat treated mortars and concretes, *Concrete Precasting Plant and Technology*, Vol. 11, 1989, p. 56-61.
- [5] Kchakech B. (2015), “Étude de l’influence de l’échauffement subi par un béton sur le risque d’expansions associées à la Réaction Sulfatique Interne”, thèse de doctorat, Université Paris – Est, France, 2015 (In French).
- [6] Méthode d'essai des lpc n°66, “Réactivité d’un béton vis-à-vis d’une réaction sulfatique interne. Essai de performance, techniques et méthodes des laboratoires des ponts et chaussées”, LCPC, 2007.
- [7] Monteiro P.J.M. & Mehta P.K., “The transition zone between aggregate and type K expansive cement”, *Cement and Concrete Research*, Vol. 16, 1986, p. 111-114.
- [8] NF EN 12390-3, “Essai pour béton durci – résistance à la compression des éprouvettes”, 2003.
- [9] Odler I., Chen Y., “Effect of cement composition on the expansion of heat-cured cement pastes”, *Cement and Concrete Research*, 25(4), 1995, p. 853-862.
- [10] Pavoine A., Brunetaud X., Divet L., “The impact of cement parameters on Delayed Ettringite Formation”, *Cement and Concrete Composites*, 34, 2012, p. 521-528.
- [11] RILEM 95, “Determination of the fracture energy of mortar and concrete by means of three-point bend tests on notched beams”