



HAL
open science

Méthodologie pour décrire le gonflement multi-échelle de calcaires siliceux soumis à la réaction alcali-silice dans le matériau béton

Yann Monnin

► **To cite this version:**

Yann Monnin. Méthodologie pour décrire le gonflement multi-échelle de calcaires siliceux soumis à la réaction alcali-silice dans le matériau béton. Matériaux. Université d'Artois, 2005. Français. NNT : . tel-00097676

HAL Id: tel-00097676

<https://theses.hal.science/tel-00097676>

Submitted on 22 Sep 2006

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.



Département Génie Civil
de l'Ecole des Mines de Douai



Ecole Doctorale
de l'Université d'Artois

THESE

de

DOCTORAT

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE D'ARTOIS

Discipline : Génie Civil

**Méthodologie pour décrire le gonflement multi-échelle de calcaires
siliceux soumis à la réaction alcali-silice dans le matériau béton**

Soutenue par

Yann MONNIN

Le 14 Octobre 2005

Composition du jury :

M. ABRIAK Nor Edine, Ecole des Mines de Douai, Directeur de thèse
M. BALLIVY Gérard, Université de Sherbrooke (Québec), Rapporteur
M. DAMIDOT Denis, Ecole des Mines de Douai
M. DIVET Loïc, LCPC de Paris
M. GARCIA-DIAZ Eric, Ecole des Mines de Douai
M. NONAT André, Université de Bourgogne, Rapporteur

Invités :

M. GERMANEAU Bernard, Compagnie des Ciments Belges
M. VECOVEN Jacques, Holcim

REMERCIEMENTS

Cette thèse, réalisée au laboratoire Génie Civil de l'Ecole des Mines de Douai, a été cofinancée par la « Compagnie des Ciments Belges », « Holcim » et « Gralex » représentées respectivement par Messieurs Germaneau, Vecoven et Vanbelle que je remercie pour l'intérêt porté à ce travail.

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

Je souhaite remercier Monsieur Abriak, directeur de thèse, pour m'avoir soutenu et s'être acquitté de toutes les tâches administratives.

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

Je suis très reconnaissant à Messieurs Ballivy et Nonat de m'avoir fait l'honneur d'être rapporteurs de cette thèse mais aussi pour l'attention et les remarques constructives portées à ce mémoire.

J'adresse mes remerciements à Monsieur Divet du Laboratoire Central des Ponts et Chaussées pour avoir accepté d'examiner ce travail.

Je souhaite aussi remercier Monsieur Bulteel, enseignant-chercheur à l'Ecole des Mines de Douai, pour sa grande disponibilité et ses conseils.

Que serais-je devenu si Monsieur Dégrugilliers dit Papy, ingénieur de recherche à l'Ecole des Mines de Douai, ne m'avait pas initié au merveilleux monde de la géologie... Je tiens à le remercier pour toute l'aide apportée dans ce travail.

Je tiens à exprimer tous mes remerciements auprès des différents laboratoires ayant participé à ces travaux :

- L'équipe de Mme Zanni du Laboratoire de RMN à l'Ecole Supérieure de Physique et Chimie Industrielle de Paris ;
- Messieurs Potdevin, Gauthier et Recourt du Laboratoire des Processus et Bilans des Domaines Sédimentaires de l'Université de Lille ;
- L'équipe de Monsieur Daturi du Laboratoire Catalyse et Spectroscopie de l'Université de Caen ;
- Monsieur Hammerschlag du Technical Center Holcim en Suisse
- Monsieur Khouchaf du Laboratoire d'Analyses Physiques de l'Ecole des Mines de Douai ;
- Monsieur Bruno Malet du Laboratoire Chimie et Environnement de l'Ecole des Mines de Douai ;
- L'équipe du centre de documentation de l'Ecole des Mines de Douai.

Je souhaite remercier tout particulièrement les techniciens, Guillaume, Michael et Christophe, pour leur aide précieuse durant ces trois ans. Comment ne pas penser à Christiane et Carole, les secrétaires irremplaçables du département toujours présentes en cas de soucis. Un grand merci à mes compagnons de bureau et de galère Fred et Nadine pour les permanents, Nicolas, Virginie et Guij pour les intermittents ainsi que pour les autres galériens Vincent, Samira, Hassan, Christophe. Je souhaite remercier aussi les membres du département Rachid, Fabrice et Siham.

Pour finir je tiens à exprimer mes remerciements les plus chers à mes proches qui m'ont toujours soutenus durant ces trois années dans le ch'nord.

SOMMAIRE

Glossaire	14
Lexique pétrographique	15
Introduction générale	16
CHAPITRE I : SYNTHÈSE BIBLIOGRAPHIQUE	19
<hr/>	
I.1. Qu'est ce que la R.A.S . ?	20
I.1.1. La silice	20
I.1.1.1. Nomenclature structurale de la silice	20
I.1.1.2. Les formes de silice	21
I.1.1.3. La réactivité des formes de silice	23
I.1.1.4. Les roches sensibles	24
I.1.2. Les alcalins	25
I.1.2.1. Rôle des alcalins dans le mécanisme	25
I.1.2.2. La solution interstitielle	26
I.1.2.3. La teneur en alcalins et l'effet pessimum	27
I.1.2.4. Conclusion	30
I.1.3. La chaux	30
I.1.3.1. Un réservoir à ions hydroxyles	30
I.1.3.2. Formation d'une barrière de diffusion	31
I.1.4. Paramètres influençant la R.A.S.	31
I.1.4.1. Influence de la granulométrie	31
I.1.4.2. L'eau	32
I.1.4.3. La température	33
I.2. Les mécanismes réactionnels et les modèles d'expansion	34

I.2.1. Le processus topochimique	34
I.2.1.1. Mécanisme de Dent-Glasser et Kataoka	34
I.2.1.2. Mécanisme de Poole	35
I.2.1.3. Mécanisme de Wang et Gillott	35
I.2.2. Le processus de dissolution-précipitation	37
I.2.3. Modèles de gonflement	37
I.2.3.1. Gonflement par pression osmotique et double couche électronique	38
I.2.3.2. Gonflement par pression de cristallisation	38
I.2.3.3. Gonflement granulaire	39
I.2.3.4. Gonflement par dissipation de gel	39
I.2.3.5. Gonflement des corps poreux	40
I.2.4. Modèles numériques relatifs à l'alcali-réaction	40
I.2.4.1 Modèles explicatifs ou prédictifs « matériau »	40
I.2.4.2 Modèles prédictifs « structure »	41
I.2.5. Synthèse sur les mécanismes réactionnels	41
I.3. La réaction alcali-silice au département Génie Civil	42
I.3.1. Le milieu réactionnel modèle	43
I.3.1.1. Les variables d'avancement chimique	43
I.3.1.2. Principe du milieu réactionnel modèle	43
I.3.1.3. Quantification des variables d'avancement chimique	44
I.3.1.4. Les principaux résultats	45
I.3.2. Le milieu matriciel modèle	47
I.3.3. Modèle d'endommagement	48
I.3.4 Modèles explicatifs ou prédictifs « matériau » numériques	50
I.4. Conclusion	50
CHAPITRE II : LES GRANULATS CALCAIRES SILICEUX	52
<hr/>	
II.1. Les calcaires siliceux étudiés	52
II.1.1. Origine des calcaires siliceux	52

II.1.2. Composition chimique des granulats	52
II.1.3. Classification structurale des calcaires siliceux	53
II.2. Analyse minéralogique et pétrographique	54
II.2.1. Préambule	54
II.2.2. Analyse cristallographique par diffraction des rayons X	54
II.2.3. Analyses chimiques locales	56
II.2.4. Etude pétrographique des granulats	61
II.2.4.1. Granulat S	61
II.2.4.2. Granulat C	65
II.3. Recombinaison minéralogique des granulats	70
II.3.1. Introduction	70
II.3.2. Recombinaison minéralogique sur le résidu insoluble à l'acide	70
II.3.2.1. Notations	70
II.3.2.2. Composition chimique des résidus insolubles	70
II.3.2.3. Hypothèses de travail sur la recombinaison minéralogique	71
II.3.2.4. Ecriture du bilan minéralogique	73
II.3.2.5. Minéralogie des résidus insolubles	73
II.3.3. Minéralogie des calcaires siliceux	74
II.3.3.1. Teneur en carbonates	74
II.3.3.2. Proportion de calcite et de dolomite	75
II.3.3.3. Validation par mesure thermogravimétrique	76
II.3.3.4. Minéralogie des calcaires siliceux	76
II.4. Analyse de la texture	77
II.4.1. La matrice carbonatée	77
II.4.2. Les formes de silice	79
II.4.2.1. Granulat S	79
II.4.2.2. Granulat C	80
II.4.3. Conclusion	80

II.5. Essai de gonflement selon la norme NF P 18-588	81
II.6. Conclusion	82
CHAPITRE III : LE MILIEU REACTIONNEL MODELE - METHODOLOGIE	83
<hr/>	
III.1. Mécanisme réactionnel étudié	83
III.1.1. Description du mécanisme réactionnel	83
III.1.2. Hypothèses inhérentes au mécanisme considéré	84
III.1.3. Deux types de produits formés	85
III.2. Les variables d'avancement chimique	85
III.2.1. Avancements chimiques du pôle silicate	85
III.2.2. Avancements chimiques du pôle basique	86
III.3. Le milieu réactionnel modèle	86
III.3.1. Simulation de la réaction	86
III.3.2. Accélération de la réaction	87
III.3.3. Contraintes techniques	87
III.3.4. Evolution du milieu réactionnel	87
III.3.5. Synthèse	88
III.4. Traitements chimiques et mesures	88
III.4.1. Etat 1 : Evolution du pôle basique	88
III.4.1.1. La chaux	88
III.4.1.2. Les ions hydroxyyles en solution	89
III.4.2. Etat 2 – Evolution du pôle silicate	89
III.4.2.1. Traitement chimique	89
III.4.2.2. Mesure des données nécessaire au calcul des avancements du pôle silicate	90
III.4.3. Synthèse	91

III.5. Calcul des variables d'avancement chimique	91
III.5.1. Les ions hydroxyles en solution	91
III.5.2. Détermination du nombre de mole de tétraèdres Q₃	91
III.5.2.1. Contribution des minéraux argileux et de la pyrite	92
III.5.2.2. Contribution de la calcite résiduelle	93
III.5.2.3. Introduction de la variation absolue en tétraèdres Q ₃	94
III.5.3. Les tétraèdres Q₄	95
III.5.3.1. Récapitulatif des phases minérales constituant l'état 2	95
III.5.3.2. Ecriture du bilan minéralogique	95
III.5.4. Les avancements de réaction	96
III.6. Evolution des variations volumiques de la silice et des granulats	97
III.6.1. Les variables volumiques	97
III.6.2. Traitements chimiques	97
III.6.2.1. Extraction des minéraux non carbonatés contenant la silice libre réactive	97
III.6.2.2. Extraction des granulats calcaires siliceux	97
III.6.3. Mesure des différents volumes massiques des granulats	98
III.6.3.1. Mesure du volume poreux massique	98
III.6.3.2. Mesure du volume absolu massique	98
III.6.4. Synthèse	99
III.7. Conclusion	99
CHAPITRE IV : APPLICATION DE LA METHODOLOGIE SUR LES DEUX CALCAIRES SILICEUX	101
<hr/>	
IV.1. Bilan chimique du pôle silicate	101
IV.1.1. Approche stœchiométrique	101
IV.1.1.1. Résultats et teneur en silice libre réactive	101
IV.1.1.2. Stœchiométries du pôle silicate	102
IV.1.1.3. Evolution de la silice dissoute	103

IV.1.2. Approche cinétique	104
IV.1.2.1. Interpolation des avancements chimiques du pôle silicate	105
IV.1.2.2. Détermination de la vitesse de réaction V_1	106
IV.1.2.3 Interprétation cinétique	107
IV.2. Bilan chimique du pôle basique	108
IV.2.1. Evolution de la concentration en ions hydroxyles	109
IV.2.1.1. Détermination de la concentration en ions hydroxyles	109
IV.2.1.2. Concentrations en ions hydroxyles et vitesse de réaction	110
IV.2.2 Evolution de la chaux	111
IV.2.3. Interprétation de la consommation en chaux	112
IV.3. Synthèse sur les mécanisme chimiques	114
IV.4. Bilan volumique de la silice libre réactive	114
IV.4.1. Evolution du volume absolu de la silice libre réactive	115
IV.4.1.1. Définition et mesure du volume absolu sur le résidu insoluble (état 2)	115
IV.4.1.2. Variation du volume absolu de la silice libre réactive induite par la transition $Q_4 \rightarrow Q_3$	115
IV.4.1.3. Extrapolation de la quantité de tétraèdres Q_3 initiaux dans la silice libre réactive	117
IV.4.2. Evolution du volume poreux de la silice libre réactive	117
IV.4.2.1. Définition et mesure du volume poreux sur le résidu insoluble (état 2)	117
IV.4.2.2. Variation du volume poreux induit par la transition $Q_4 \rightarrow Q_3$	118
IV.4.2.3. Evolution de la distribution poreuse de la silice libre réactive	119
IV.4.3. Synthèse sur le gonflement de la silice libre réactive	119
IV.5. Le gonflement du composite particulaire du calcaire siliceux	120
IV.5.1. Calcul du gonflement de la silice libre réactive et du composite particulaire calcaire siliceux	120
IV.5.1.1. Gonflement de la silice libre réactive	120

IV.5.1.2. Gonflement du composite particulaire calcaire siliceux	121
IV.5.2. Description du mécanisme d'endommagement du composite particulaire calcaire siliceux	121
IV.5.2.1. Définition du squelette siliceux réactif	121
IV.5.2.2. Relations entre le gonflement du composite particulaire calcaire siliceux et le gonflement du squelette siliceux réactif	122
IV.5.2.3. Description de l'endommagement du composite particulaire calcaire siliceux dans la première zone	123
IV.5.2.4. Description de l'endommagement du composite particulaire calcaire siliceux dans la seconde zone	124
IV.5.2.5. Influence de la texture de la matrice carbonatée	124
IV.6. Conclusion	125
CHAPITRE V : MODELE DE GONFLEMENT MULTI-ECHELLE DES CALCAIRES SILICEUX DANS LE COMPOSITE BETON	127
<hr/>	
V.1. Les formulations béton et les tests d'expansion utilisées	127
V.1.1. Les granulats	127
V.1.2. L'essai P18-587 : « Essais lents de qualification de gravillons »	128
V.1.3. Les formulations béton	129
V.2. Analyses de l'expansion des éprouvettes	129
V.2.1. Evolution des gonflements durant 35 semaines	129
V.2.2. Les expansions à 35 semaines	130
V.2.3 Introduction de la variable silice libre réactive et effet de pessimum	131
V.2.3.1. Détermination de la quantité de silice libre réactive par formulation	131
V.2.3.2. Influence de la quantité de silice libre réactive initiale sur le gonflement du composite particulaire béton à gravillons constant	132
V.2.3.3. Influence de la quantité de silice libre réactive initiale sur le	132

gonflement du composite particulaire béton à sable constant	
V.2.3.4. Synthèse des résultats à 35 semaines	133
V.3. Description multi-échelle du gonflement du composite particulaire calcaire siliceux en milieu confiné	134
V.3.1. Extraction de la silice libre réactive et du composite particulaire calcaire siliceux	134
V.3.1.1 Pré-traitement mécanique	134
V.3.1.2. Extraction du résidu insoluble pour la mesure du gonflement de la silice libre	134
V.3.1.3. Extraction du composite particulaire calcaire siliceux	135
V.3.2. Mesure du gonflement de la silice libre réactive et du composite particulaire calcaire siliceux	135
V.3.2.1. Mesure du gonflement de la silice libre réactive	135
V.3.2.2. Mesure du gonflement du composite particulaire calcaire siliceux	136
V.3.3. Description du gonflement des deux composites particuliers calcaire siliceux en milieu confiné	136
V.3.3.1. Gonflement de la silice libre	136
V.3.3.2. Gonflement du squelette siliceux réactif	137
V.3.3.3. Gonflement du composite particulaire calcaire siliceux	137
V.3.3.4. Synthèse sur le gonflement du composite calcaire siliceux	138
V.4. Description multi-échelle du gonflement du composite particulaire béton	139
V.4.1. Mesure des gonflements des calcaires siliceux et du composite particulaire béton	139
V.4.1.1. Mesure du gonflement des calcaire siliceux	139
V.4.1.2. Mesure du gonflement du composite particulaire béton	140
V.4.2. Description du gonflement des deux composites particuliers béton	140
V.4.2.1. Gonflement du calcaire siliceux et du squelette calcaire siliceux réactif	140
V.4.2.2. Gonflement du composite particulaire béton	140
V.4.3. Synthèse du mécanisme d'expansion du composite béton	142

V.5. Influence des gravillons sur l'expansion du composite particulaire béton	143
V.5.1 Le modèle chimique proposé	144
V.5.2 Validation du modèle chimique par les formulations béton	144
V.5.3. Evaluation du taux de transformation chimique à 35 semaines	145
V.6. Conclusion	146
Conclusion générale	147
Bibliographie	150
Annexe A	159
Annexe B	170

GLOSSAIRE

C-K-S-H : Silico-calco-potassiques hydratés

C-N-S-H : Silico-calco-sodiques hydratés

C-S-H : Silicates de calcium hydratés

FM : Fraction Molaire

ICP : Induced Coupled Plasma

L.R.N. : Lumière Réfléchie Naturelle

L.T.P.A. : Lumière Transmise Polarisée Analyisée

L.T.P.N.A. : Lumière Transmise Polarisée Non Analyisée

LRPC : Laboratoire Régionale des Ponts et Chaussées

MEB : Microscope Electronique à Balayage

NR : Non Réactif

PR : Potentiellement Réactif

PRP : Potentiellement Réactif à effet de Pessimum

RMN : Résonance Magnétique Nucléaire

Famille	Formule littérale	Formule semi-développée	Dénomination
Tétraèdres Q ₄	Q ₄	SiO ₂	Silice
Tétraèdres Q ₃	Q ₃	SiO _{5/2} ⁻	Silice ionisée
	Q ₃ H	SiO _{5/2} H	Silice avec un groupement silanol
	Q ₃ Na	SiO _{5/2} Na	Silice avec un contre-ion sodium
	(Q ₃) ₂ Ca	(SiO _{5/2}) ₂ Ca	Silice avec un contre-ion calcium
Tétraèdres Q ₀	Q ₀	H ₂ SiO ₄ ²⁻	Espèce ionique
		H ₃ SiO ₄ ⁻	Espèce ionique
		H ₄ SiO ₄	Espèce ionique

LEXIQUE PETROGRAPHIQUE

Allochème : Eléments d'origine chimique ou biochimique, formés dans le bassin de sédimentation et ayant subi un certain transport sous forme de fragments distincts.

Bioclaste : Dans une roche, tout élément fossile entier ou plus souvent en fragment, d'origine animale ou végétale, ayant été transporté ou non.

Micrite : Contraction de l'anglais « microcristalline calcite », ou boue carbonatée en particules de 1 à 4 μ m, impliquant une formation en eau très calme.

Silice de néoformation : Silice issue du processus de dissolution lors de la diagenèse mais n'ayant pas encore reprécipitée.

Silice diagénétique : Silice issue d'un processus de cristallisation au sein même de la roche.

Sparite : Contraction de l'anglais « spar calcite », en cristaux supérieurs à 10 μ m, le plus souvent de 20 à 100 μ m, qui remplisse par précipitation directe les pores entre des éléments déjà accumulés, le milieu étant assez agité pour avoir empêché le dépôt de particules plus fines.

Sub-automorphe : S'applique à un minéral se présentant sous la forme d'un cristal parfait, ou, au moins limités par des faces cristallines planes

Xénomorphe : S'applique à un minéral qui, bien que cristallisé, présente une forme quelconque, les faces caractéristiques du système cristallin n'ayant pu se développer. Cela est dû généralement au fait que les cristaux voisins, ou les éléments figurés voisins, déjà formés ont empêché ce développement.

INTRODUCTION GENERALE

La découverte des réactions alcali-granulats dans les années 30 a montré que certaines roches pouvaient s'altérer de façon conséquente dans le milieu très basique qu'est le béton.

La réaction alcali-silice fait partie de cette famille de pathologie dans laquelle la mise en présence de base alcaline, de chaux et de silice réactive contenue dans les granulats génèrent des expansions au sein même du béton pouvant conduire à la ruine de l'ouvrage.

Cette pathologie touchant de nombreux pays à travers le monde a donné lieu durant plusieurs dizaines d'années à de nombreuses publications et colloques compte tenu des enjeux économiques considérables. Ces dernières années, un certain nombre de recommandations dans le domaine de la prévention ont été établies pour qualifier les granulats et se prémunir au maximum de tout risque futur pour les constructions récentes [LCPC, 1994]. Ainsi, la classification « potentiellement réactif » d'une roche constitue une perte importante tant pour les producteurs que pour les maîtres d'ouvrages. Or, certaines de ces roches montrent pour des formulations béton adaptées une réactivité très faible. Ainsi, une meilleure connaissance de l'origine de l'expansion et du mécanisme alcali-réactif s'avère une nécessité pour optimiser l'utilisation des roches dites « potentiellement réactives ».

Dans ce contexte, et depuis plus de 8 ans, cette thématique au département Génie Civil de l'Ecole des Mines de Douai est devenue un axe de recherche prioritaire. La thèse de David Bulteel [Bulteel, 2000] a permis de disposer d'une méthodologie capable de mesurer des avancements chimiques spécifiques à la réaction alcali-silice sur la base d'un milieu réactionnel modèle. Le mécanisme d'expansion mis en évidence dans le cas d'un granulats de type silex qualifié de « potentiellement réactif à effet de pessimum » est issu d'un gonflement structural de la silice. Toutefois, plusieurs interrogations subsistaient quant au rôle de la chaux et aux conséquences du gonflement structural de la silice dans une matrice ciment.

La thèse de Riche [Riche, 2003] a permis de répondre à ces interrogations. Sans chaux dans le milieu réactionnel, aucune expansion n'est observée dans le granulats ; en sa présence, un produit interne enrichi en tétraèdres Q_3 est formé au sein même de la silice réactive engendrant son expansion. Sur la base de ces observations, un modèle de gonflement basé sur l'expansion du squelette granulaire a été développé et validé avec succès à des mortiers et des bétons [Garcia-Diaz et al., 2003, 2005].

Fort de ces deux thèses et des résultats obtenus, de nouvelles perspectives sont apparues notamment sur les possibilités du milieu réactionnel. Ce milieu mis au point sur le silex permet-il de suivre et de quantifier la réaction alcali-silice sur des roches plus complexes ? Comment réagit une roche constituée non plus uniquement de silice mais d'inclusions de silice ? Quel rôle joue la matrice de la roche englobant la silice ? Le mécanisme d'expansion est-il le même ?

Pour lever ces interrogations, notre choix s'est porté sur deux granulats de type calcaire siliceux qualifiés de « potentiellement réactif ». Or, ces roches semblent présenter un effet de gonflement pessimal selon les formulations utilisés ce qui va à l'encontre de l'essai de classification. Dans ce contexte, cette thèse a été initiée en septembre 2002 en collaboration avec les Ciments d'Obourg et la Compagnie des Ciments Belges ayant pour objectifs :

- d'identifier et de quantifier en termes d'avancement de réaction le mécanisme chimique dans le cas de calcaires siliceux grâce au milieu réactionnel modèle ;
- d'étudier l'altération des granulats en matrice béton afin de proposer un mécanisme de gonflement.

Dans un premier temps, une synthèse bibliographique sera présentée pour définir la RAS et le rôle de chacun des acteurs. Nous parlerons des différents modèles de gonflement et synthétiserons les travaux réalisés au sein du laboratoire depuis 8 ans qui ont abouti à la proposition d'un mécanisme de gonflement structural.

Dans un deuxième temps, nous consacrerons un chapitre complet à la caractérisation physico-chimique des deux calcaires siliceux choisis pour cette étude. Nous y observerons les formes de silice réactive ainsi que la microstructure de la matrice carbonatée. Enfin nous présenterons la recombinaison minéralogique permettant d'obtenir la quantité de silice libre constituant ces deux roches.

Dans un troisième temps, nous décrirons la méthodologie mis en place pour suivre l'évolution de la réaction alcali-silice dans le milieu réactionnel modèle. La démarche d'étude couplant la mesure des avancements chimiques et volumiques permettra de proposer un modèle d'endommagement de ces roches.

Enfin, nous étudierons les gonflements de plusieurs formulations à bases de ces calcaires siliceux pour valider ce modèle et proposer par la même un modèle multi-échelle de

gonflement du composite particulaire béton. Il mettra en évidence l'existence d'un effet de pessimum sur les deux roches ce qui constitue une perspective intéressante pour définir des formulations faiblement réactives à base de calcaires siliceux.

CHAPITRE I : SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE

Au début des années 30, Holde observa au sein même du béton l'existence de réactions chimiques entre les ciments et certains granulats. Quelques années plus tard, Stanton précisa la nature des réactifs à l'origine des désordres observés. Ces dégradations résultaient de la réaction entre les bases alcalines présentes dans le béton et certains types de granulats. Elles furent connues sous le nom de « Réactions Alkali-Granulats (RAG) » traduction de l'expression anglaise (alkali-aggregate reactions) [Stanton, 1941].

Ces réactions présentent la particularité d'être localisées et distribuées de manière aléatoire dans le béton ; de plus, elles créent au sein de celui-ci des désordres occasionnant des dégradations plus ou moins importantes se manifestant par l'apparition de fissures, d'efflorescences, d'exsudations, de cratères ou de pustules en surface [Regourd et Hornain, 1986 ; Moranville-Regourd, 1989]. Mais son caractère principal est son pouvoir « gonflant » conduisant quelque fois à la ruine de certains ouvrages. En 1993, Hornain classa ces réactions en trois catégories distinctes [Hornain, 1993] :

- la réaction alcali-silice : les granulats incriminés sont constitués par des formes de silice mal cristallisées comme l'opale, la calcédonite, la cristobalite ;
- la réaction alcali-silicate : les roches polyminérales à base de silicates tel le granite, le grès, les argiles sont en cause dans cette réaction ;
- la réaction alcali-carbonate (appelée aussi dédolomitisation) : la dolomite contenue dans la roche est susceptible de réagir avec les bases alcalines.

Dans le cadre de cette thèse, nous nous bornerons à l'étude de la réaction alcali-silice.

De nombreux pays sont touchés par cette pathologie que ce soit en Europe du Nord, en Amérique du Nord mais aussi en Afrique du Sud et en Chine. Cependant une estimation chiffrée fiable ne peut encore être donnée à l'échelle mondiale. A la fin des années 1980, une centaine d'ouvrages français, essentiellement concentrée en Ile de France, en Nord-Pas-de-Calais et en Bretagne, était atteinte. Début 1995, on recensait plus de 400 ouvrages en France Métropolitaine dont 6 barrages [Le Roux et al., 1999].

Autour de cette pathologie s'est constituée une réelle politique de recherche avec notamment la création d'un colloque spécifique ayant lieu tous les quatre ans. Après plusieurs dizaines d'années de recherches, les résultats ont débouché sur la mise en place de méthodes préventives

concernant la conception des édifices [LCPC, 1994 ; AFGC, 2004]. Cependant la gestion des ouvrages atteints pose de gros problèmes car à l'heure actuelle, aucune solution viable n'a été trouvée pour réparer ou stopper l'évolution des désordres. De même, la caractérisation de l'état d'endommagement d'un béton d'ouvrage représente un défi majeur [Rivard et al., 2004].

L'étude bibliographique s'attachera tout d'abord à présenter ce qu'est la réaction alcali-silice et détaillera le rôle et l'influence de chacun des réactifs incriminés. Nous parlerons aussi des autres paramètres pouvant influencer sur son évolution. L'ensemble des travaux sur le sujet ont permis d'avancer deux mécanismes réactionnels que nous présenterons ainsi que plusieurs modèles d'expansion en découlant et nous établirons un état de l'art des modèles numériques prédictifs et explicatifs actuels. Enfin nous synthétiserons les résultats des recherches menées au sein du Département Génie Civil de l'Ecole des Mines de Douai dont la démarche originale a permis de proposer un mécanisme d'endommagement basé sur la mesure d'avancements chimiques et de variations volumiques.

I.1. Qu'est ce que la R.A.S . ?

La réaction alcali-silice met en jeu les bases alcalines de la solution interstitielle, la chaux et certaines formes de silice contenues dans les granulats au sein du béton. Cette réaction est constituée d'un pôle acide par le biais de la silice et d'un pôle basique constitué des alcalins et de la chaux. Dans cette partie nous détaillerons le rôle de chacun de ces acteurs avant de parler des facteurs pouvant influencer la RAS tels la température, l'eau et la granulométrie.

I.1.1. La silice

La silice est un des trois réactifs en cause dans la RAS. Nous évoquerons dans un premier temps la nomenclature structurale de la silice communément utilisée dans la littérature et dans cette thèse. Nous décrirons dans un deuxième temps les formes de silice rencontrées dans la nature en précisant leur sensibilité face à la réaction. Enfin, dans un troisième temps, nous présenterons les roches dans lesquelles sont généralement observées les formes de silice réactive.

I.1.1.1. Nomenclature structurale de la silice

Il convient de définir la notion de silice de type Q_4 , Q_3 et Q_0 auxquels les auteurs font références et que nous utiliserons nous aussi dans ce mémoire. Cette nomenclature renseigne sur la structure de la silice. L'indice indique le nombre de liaisons siloxanes (-Si-O-Si-) existant pour un atome de silicium. Par exemple, un tétraèdre Q_4 correspond à un tétraèdre SiO_4 constitué de 4

liaisons siloxanes (figure I.1). Le tétraèdre Q_3 est constitué de 3 liaisons siloxanes et d'un atome d'oxygène non lié à un silicium (figure I.1). Et ainsi de suite jusqu'au tétraèdre Q_0 correspondant à la silice dissoute sous forme de monomère avec 4 oxygènes non liés à un silicium. En milieu basique, on distingue plusieurs monomères Q_0 en solution : $H_2SiO_4^{2-}$, $H_3SiO_4^-$ et H_4SiO_4 .

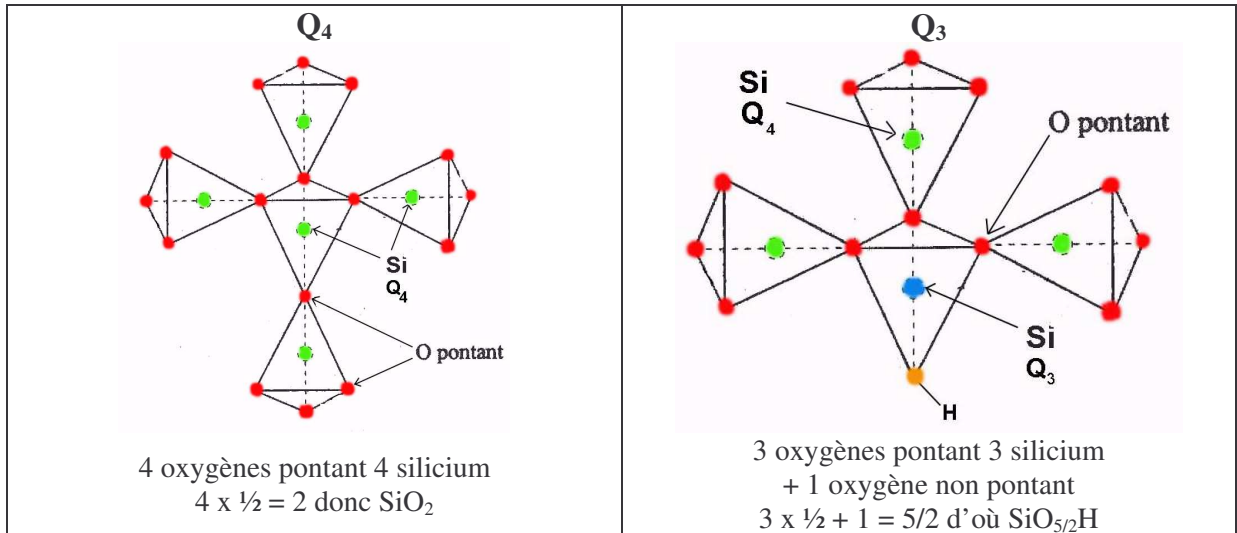
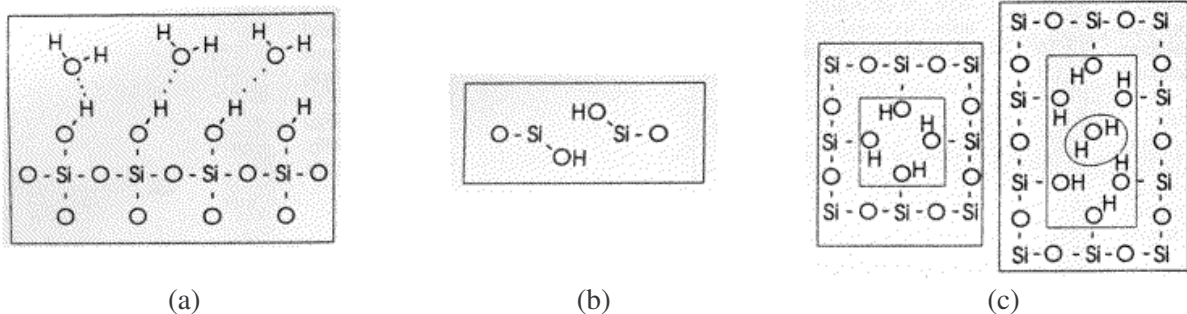


Figure I.1 : Définition de la nomenclature Q_3 et Q_4

I.1.1.2. Les formes de silice

Généralement, la silice se définit comme une famille de minéraux ayant une formule générale de type SiO_2 . La silice existe sous plusieurs formes cristallines mais aussi sous formes plus ou moins amorphisées dans lesquelles des proportions variables d'impuretés peuvent être observées [Graetsch, 1994 ; Broekmans, 2004a, 2004b]. Ces dernières sont généralement considérées comme des silices hydratées de formule structurale SiO_2-nH_2O [Pelto, 1956 ; Frondel, 1982]. L'eau peut être présente sous trois formes (figure I.2) :

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



(a) (b) (c)
Figure I.2: Différents modèles d'incorporation de l'eau dans la silice

La silice comme nous l'avons vu est polymorphe ; il existe une classification basée sur une approche structurale dans laquelle on distingue quatre groupes :

- | | | |
|-------|---|---------------------------------------|
| (i) | le quartz ; | } SiO ₂ |
| (ii) | le quartz microcristallin, la calcédonite et la moganite ; | } SiO ₂ -nH ₂ O |
| (iii) | les opales microcristallines ayant un désordre cristobalite / tridimite ; | |
| (iv) | les verres et les opales non-cristallines. | |

- (i) La première catégorie regroupe les quartz bien cristallisés ayant un taux de défauts très faible. Sa réactivité en milieu alcalin dépend de l'état de déformation de son réseau cristallin et de la surface spécifique qu'il développe [Hornain, 1993]. Par rapport aux quartz de la seconde catégorie, ces quartz ont peu de silanols internes. Les déformations du réseau cristallin se traduisent en microscopie optique par une extinction plus ou moins ondulante en lumière transmise polarisée. Leur sensibilité face à la réaction peut être toutefois accrue par la forte déformation des roches [Hornain, 1993].
- (ii) Dans la seconde catégorie (quartz microcristallins, calcédonite, moganite), les minéraux sont principalement caractérisés par une faible taille des cristallites ainsi que des défauts planaires structuraux. La calcédonite a fait l'objet de nombreuses études que ce soit en microscopie optique [Frondele, 1978 ; Heaney, 1993] ou en cristallographie [Pelto, 1956 ; Micheelsen, 1966] conduisant à la considérer comme un quartz microcristallin contenant des molécules d'eau dans des microporosités. En infrarouge, la calcédonite est caractérisée par une large bande d'absorption centrée sur 3500 cm⁻¹ et une bande à 3430 cm⁻¹. Selon la littérature [Flörke et al., 1982 ; Graetsch et al., 1987], la calcédoine contient entre 0,5 et 1,4 % en masse d'eau et entre 0,2 et 0,9 % en masse de silanol.
- (iii) Le troisième groupe comprend notamment les opales cristallines ayant un désordre tridimite/cristobalite (CT). La spectroscopie infrarouge a révélé, lors d'expériences de déshydratation, que les opales de ce groupe étaient constituées principalement de molécules d'eau dont la quantité varie de 1,4 pour les opales C (cristobalite) à plus de 10 % en masse pour les opales CT [Langer et Förke, 1974]. De nombreuses études en RMN, technique sensible à l'environnement des atomes, ont été ainsi réalisées pour caractériser les opales CT [Smith et Blackwell, 1983 ; Engelhardt et Michel, 1987].

- (iv) Dans la dernière catégorie (verres et opales non-cristallines) la concentration en molécule d'eau est de l'ordre de 4 à 8 % massique. Il faut distinguer dans ce groupe les opales non-cristallines de type gel amorphe (AG) et les opales non cristallines de type verre amorphe (AN). Les opales AG contiennent des molécules d'eau interstitielles alors que les opales AN sont des verres de silice hydratée. Il y a deux types d'eau : les molécules d'eau isolées prisonnières de la matrice et les molécules d'eau se trouvant dans les vides interstitiels de la microstructure [Langer et Flörke, 1974, Aines et al., 1984]. Concernant les silanols, leur quantité est importante dans l'opale AN. Dans les opales, la plupart de l'eau est perdue en dessous de 400°C et un maximum de déshydratation est observé vers 200°C [Jones et al., 1964 ; Langer et Flörke, 1974].

Seuls les quartz bien cristallisés, ne présentant pas une extinction ondulante, ne sont pas sensibles à la RAS. La présence de défauts structuraux, tels les silanols, constitue autant de sites actifs potentiels pour initier la réaction [Adrover, 1995].

I.1.1.3. La réactivité des formes de silice

a) Réactivité et structure

La réactivité d'une forme de silice semble être liée à sa cristallinité par le biais de défauts structuraux type silanol (Q_3H). Par exemple, les travaux de Barisone ont démontré qu'un maximum d'expansion est observé pour des teneurs en alcalins du même ordre de grandeur que celles nécessaires à la neutralisation des silanols [Barisone et Restivo, 2000]. D'autres travaux relient le degré de déformation des tétraèdres Q_4 à la présence de tétraèdres Q_3H [Couty et Fernandez, 1996].

Les quartz à « extinctions » ondulantes, observables en microscopie optique, ayant subis des contraintes d'ordre mécanique responsables des déformations du réseau cristallin sont généralement considérés comme des formes réactives [Hornain, 1993].

Finalement, l'ensemble de la communauté scientifique s'accorde à reconnaître que les formes « mal cristallisées » riches en silanols internes sont potentiellement réactives.

b) Réactivité et texture

La porosité interne de la silice apparaît comme un paramètre important dans la réactivité. Souvent les formes les plus désordonnées sont celles avec une porosité plus grande. Si cette porosité est accessible, l'interface solide / liquide est ainsi plus importante ce qui accroît la

réactivité. Ainsi une forme de silice ayant peu de porosité interne comme les quartz bien cristallisés ne sont pas sensibles à la réaction alcali-silice [Hornain, 1993].

L'explication la plus couramment avancée est qu'en l'absence de microporosité interne le processus de dissolution de la silice se concentre à la surface du minéral. Le produit issu de l'altération enrobe le grain de silice et forme une barrière limitant la diffusion des ions hydroxyles vers ce dernier.

I.1.1.4. Les roches sensibles

Si les roches réagissent par la présence de silice dans le cadre de la RAS, la réactivité de cette dernière est aussi conditionnée par son accessibilité face aux bases alcalines. La structure de la roche apparaît donc comme un facteur important. Ainsi le caractère grenu d'une roche s'accompagne, le plus souvent, d'une forte micro-fissuration qui constitue un facteur de risque en offrant une plus grande possibilité de pénétration aux solutions agressives. Une structure orientée quant à elle peut favoriser les phénomènes d'expansion s'ils sont situés dans les feuilletés. A cette notion de structure doivent être superposés les paramètres physiques telles la perméabilité, la porosité et la surface spécifique [Le Roux et al., 1999].

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

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

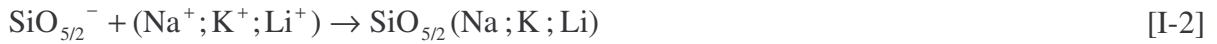
Tableau I.1 : Principales roches réactives [Le Roux et al., 1999]

I.1.2. Les alcalins

I.1.2.1. Rôle des alcalins dans le mécanisme

Le processus de découpe des liaisons siloxanes par les ions hydroxyles induit la formation de sites ionisés $\text{SiO}_{5/2}^-$ (Eq. I-1) que les alcalins vont neutraliser (Eq. I-2) [Dent-Glasser et Kataoka, 1981a ; Wang et Gillot, 1991 ; Poole, 1992]. Le mécanisme réactionnel global peut s'écrire :





En fonction du type d'alcalin utilisé un gonflement des bétons sera ou non observé. Ainsi, le gonflement est constaté avec le sodium et le potassium alors que le gonflement est absent en présence de lithium [McCoy et Caldwell, 1951]. Le lien entre neutralisation par les cations des espèces $\text{SiO}_{5/2}^-$ et l'expansion des éprouvettes reste aujourd'hui encore méconnu.

Toutefois, un point avéré est qu'en présence de lithium, l'espèce Q_3 est absente et aucune expansion n'est observée. A contrario, en l'absence de lithium, l'espèce Q_3 est présente et un gonflement est mesuré [Mitchell et al., 2004]. Dans une publication récente, Feng s'est attaché à résumer l'ensemble des travaux sur le lithium [Feng, 2004]. Il apparaît que son efficacité dépend de la nature et de la réactivité des granulats, du sel de lithium utilisé mais aussi de la quantité d'alcalins présents.

I.1.2.2. La solution interstitielle

Elle est constituée par l'eau de gâchage inutilisée lors de l'hydratation du ciment. C'est un paramètre clé car c'est par son intermédiaire que les réactifs vont pouvoir entrer en contact avec la silice réactive. Sa composition elle-même peut influencer le comportement de la réaction alcali-silice et son évolution est régie par des équilibres thermodynamiques complexes et interdépendants. De nombreux travaux ont été menés afin de suivre la composition de cette solution dans le cas de l'hydratation d'un ciment Portland. Ainsi, Longuet a extrait à partir d'un béton concassé la phase aqueuse par compression mécanique [Longuet et al., 1973]. L'évolution de la solution est reprise dans le tableau I.2. Ces résultats mettent en avant la forte basicité du milieu due aux bases alcalines dont le pH est compris entre 13,1 et 13,7 ; ces résultats sont aussi observés chez d'autres auteurs [Strubble, 1987 ; Diamond, 1989]. Après un mois de durcissement, le système constitué de la solution interstitielle, des pores et de la pâte de ciment (formée d'hydroxydes alcalins) est en équilibre.

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

Tableau I.2 : Evolution des teneurs de certains oxydes dans la solution interstitielle

I.1.2.3. La teneur en alcalins et l'effet pessimum

Compte tenu de leur rôle dans le processus, la teneur en alcalins dans la formulation béton est un paramètre fondamental qui conditionne la réaction alcali-silice. La principale source d'alcalins à prendre en considération lors d'une formulation est celle apportée par le ciment. Cependant, il faut surveiller l'apport potentiel des granulats qui eux aussi peuvent être un réservoir d'alcalins notamment les argiles et les feldspaths. Il est également nécessaire de surveiller la teneur en alcalins de l'eau de gâchage mais aussi de certains adjuvants. Enfin il ne faut pas oublier les potentiels apports extérieurs futurs comme les alcalins de l'eau de mer, d'ajouts ou les sels de déverglaçage [LCPC, 1994].

D'après les premiers travaux de Stanton, le gonflement d'éprouvettes de mortier est lié au ratio $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}_{\text{éq}}$ représentant la silice du granulat sur la quantité d'alcalins équivalente dans le ciment [Stanton, 1941]. Pour une quantité d'alcalins fixe, il existe une teneur en silice réactive induisant une expansion maximale. En dehors de ce point critique, l'expansion est moindre. Ce point d'endommagement maximum est appelé « pessimum ». La quantité $\text{Na}_2\text{O}_{\text{éq}}$ traduit la quantité d'oxydes de sodium et de potassium présente essentiellement dans le ciment :

$$\text{Na}_2\text{O}_{\text{éq}} = \text{Na}_2\text{O} + 0,658 \text{K}_2\text{O} \quad [\text{I-3}]$$

Une représentation typique de l'effet pessimum se visualise en traçant en fonction de la teneur en silice réactive l'expansion des éprouvettes (figure I.3). Michel a résumé ce type de diagramme en distinguant trois classifications possibles pour un granulat [Michel et al., 2000] :

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

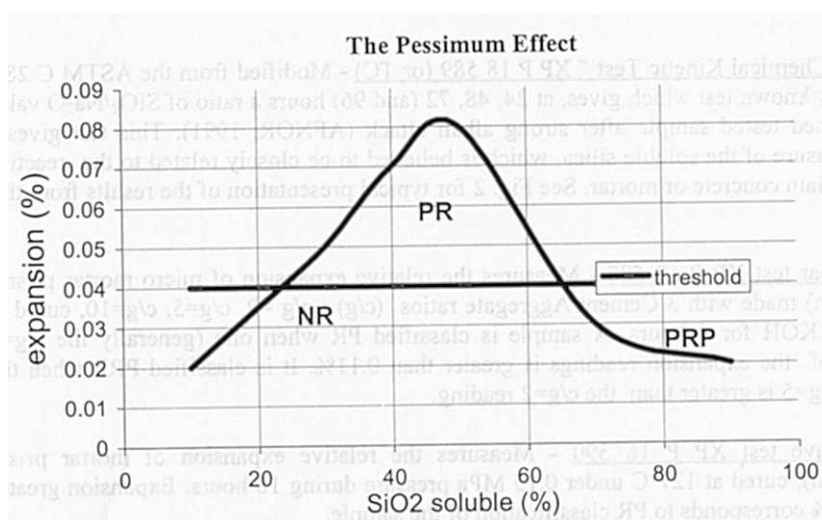


Figure I.3 : Représentation de l'effet pessimum selon Michel et al. [2000]

Plusieurs auteurs ont tenté d'expliquer l'effet pessimum notamment Hobbs qui a décomposé ce phénomène en 4 régions schématisées sur la figure I.4 [Hobbs, 1988] :

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

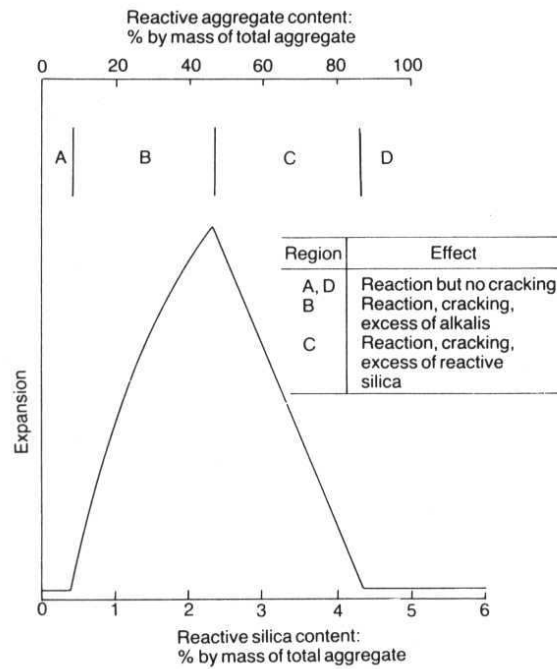


Figure I.4 : Comportement pessimum, teneur en alcalins de 6 kg/m^3 ; ratios eau/ciment et granulats/ciment de 0,4 et 2,75 [Hobbs, 1988]

Sur cette courbe de Hobbs, un maximum d'expansion est observé pour une teneur en silice d'environ 2,5% en masse. Cette teneur en silice réactive est suffisante pour réduire la concentration en ions hydroxyles à une valeur seuil ou pour épuiser les alcalins disponibles.

Une étude récente sur une opale italienne et sur des silex réalisée à partir de l'essai normalisé ASTM C 1293 a montré, figure I.5, une expansion maximale pour une teneur en opale d'environ 3,5% et une teneur en silex d'environ 7% [Barisone et Restivo, 2000]. Cet exemple montre l'influence des granulats utilisés dans l'effet pessimum.

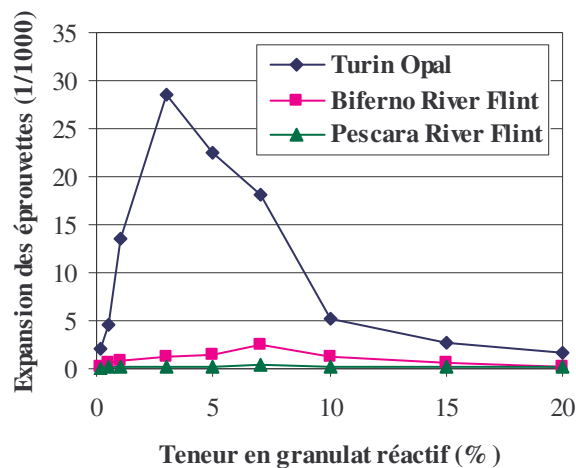


Figure I.5 : Effet pessimal observé sur une opale et sur des silex italiens

I.1.2.4. Conclusion

A travers cette étude bibliographique sur les bases alcalines, nous avons vu qu'elles conditionnaient le pH de la solution interstitielle par l'apport d'ions hydroxyles. De plus en fonction de la base alcaline utilisée, le gonflement des éprouvettes semble inhibé (lithium) ou promu (potassium et sodium). Enfin, selon leur concentration et la quantité de silice réactive, les bases alcalines participent à l'apparition d'un effet pessimum.

I.1.3. La chaux

Les récents travaux de Riche ont mis en évidence le rôle important joué par la chaux. En son absence, aucune expansion significative des éprouvettes n'est observée. Par contre en présence de chaux, les variations volumiques sont conséquentes [Riche, 2003]. La chaux est un acteur important dans la réaction et dans la littérature elle est considérée comme :

- un réservoir à ions hydroxyles ;
- un réservoir à ions calcium favorisant la formation d'une barrière de diffusion.

I.1.3.1. Un réservoir à ions hydroxyles

La réaction alcali-silice consomme des ions hydroxyles pour rompre les liaisons siloxanes. Le déficit en ions hydroxyles qui en résulte va être comblé par la solubilisation de la chaux. Toutefois en fonction de l'avancement réactionnel, la vitesse de solubilité de la chaux va être modifiée. En début de réaction, la vitesse de dissolution peut être considérée comme infinie ainsi, le pH reste quasi constant [Riche, 2003]. Ensuite cette vitesse est limitée par la présence d'une barrière de diffusion formée par les précipités de type C-S-H, C-N-S-H et C-K-S-H, ce qui va se traduire par une baisse du pH avec l'avancement de la réaction [Riche, 2003].

La solubilité de la chaux dépend aussi de paramètres importants comme la concentration en alcalins et la température. Wang et Gillott ont montré l'influence de la basicité de la solution alcaline sur la solubilité de la chaux, (figure I.6). On remarque que plus la solution est riche en base alcaline moins la concentration en ions calcium est importante [Wang et Gillott, 1991]. La concentration en alcalins n'est pas la seule variable influant sur la concentration en chaux, la solubilité est aussi fonction de la température. Contrairement à bien des espèces, sa solubilité diminue avec cette dernière.

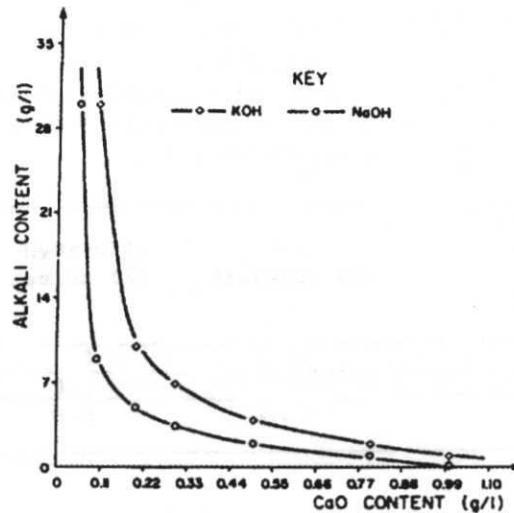


Figure I.6 : Solubilité de la chaux en fonction du taux d'alcalins

I.1.3.2. Formation d'une barrière de diffusion

Plusieurs travaux ont mis en avant présence d'une barrière formée par des C-S-H et/ou C-N-S-H et/ou C-K-S-H autour de la silice [Rivard et al., 2002 ; Riche, 2003].

Chatterji a attribué un rôle important à cette barrière et à la chaux dans son influence sur le gonflement de silice. La formation de cette barrière autour des grains limite la diffusion de la silice dissoute vers la solution interstitielle. Par contre, les bases alcalines, moins sensibles à cette barrière, peuvent pénétrer à l'intérieur des grains pour poursuivre l'attaque de la silice ce qui est à l'origine de leur gonflement [Chatterji, 2000]. En ce sens, les travaux de Riche ont suggéré que cette barrière de diffusion favorisait l'accumulation de tétraèdres Q_3 [Riche, 2003].

La formation de la barrière de diffusion résulte de la précipitation entre les ions silicates, les ions calcium et les alcalins en solution. Il semble aussi qu'une épaisseur minimale soit nécessaire avant d'observer un réel impact dans la diffusion des ions silicates [Garcia-Diaz, 2005].

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

La réactivité des bétons apparaît comme fortement liée à la nature des granulats utilisées, à la quantité de chaux et aux bases alcalines présentes. Cependant d'autres facteurs peuvent influencer sur le mécanisme alcali-réactif notamment la granulométrie, l'eau et la température.

I.1.4.1. Influence de la granulométrie

Plusieurs recherches ont mis en avant l'influence de la distribution granulométrique des granulats réactifs dans l'expansion d'éprouvettes mortiers [Hobbs, 1988 ; Zhang et al., 1999]. Pour

les granulats siliceux, il apparaît que plus la granulométrie diminue, plus l'expansion des éprouvettes est importante. Le gonflement maximal est observé pour une distribution granulométrique comprise entre 0,15 et 10mm [Zhang et al., 1999 ; Kuroda et al., 2004]. Cependant, pour une taille de granulats réactifs plus faibles, l'expansion est nettement moins importante voir inexistante [Hobbs, 1988].

L'explication de ce phénomène peut avoir plusieurs origines. La réduction de la granulométrie par concassage peut induire l'ouverture de la porosité favorisant la migration des bases alcalines vers la silice réactive. De plus, il semble qu'il faille une quantité minimale de silice dans le granulat. Si dans ce dernier il n'y a pas assez de silice réactive pour générer la barrière de diffusion suggérée dans le paragraphe I.1.3.2, aucun gonflement significatif ne sera observé. Toutefois, la capacité du granulat à gonfler dépendra à la fois de critères mécaniques, tels le module d'élasticité ou la résistance à la traction, mais aussi de sa capacité à dissiper les contraintes. Son expansion sera aussi conditionnée par les propriétés mécaniques de la matrice cimentaire [Li, 2004].

I.1.4.2. L'eau

L'eau est un élément important de la réaction puisque c'est le vecteur de transport des bases alcalines, de la silice dissoute et de la chaux. Il a été établi qu'en deçà d'un degré d'hygrométrie externe au grain de 70 à 80%, la réaction alcali-silice a peu de chance de se produire [Hornain, 1993]. Pour que la réaction puisse se dérouler, l'eau doit nécessairement mouiller la porosité interne des granulats. Or la condensation capillaire dépend de l'hygrométrie externe et du type de roche, figure I.7 [Verbeck et al., 1960].

Par contre, il a été observé que l'eau de gâchage en excès pouvait créer des désordres sur des ouvrages [Larive, 1997]. Dans ses travaux, Larive définit une valeur seuil en terme de perte en eau du béton en deçà de laquelle la réaction est stoppée. Un apport d'eau ultérieur permettra cependant une reprise de la réaction.

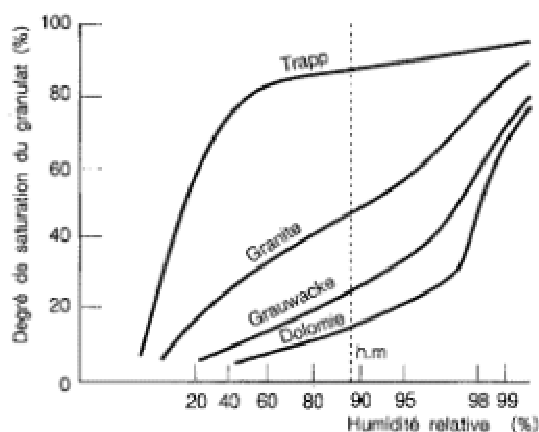


Figure I.7 : Saturation interne de quelques granulats en fonction de l'humidité externe

I.1.4.3. La température

En milieu réel, les ouvrages sont soumis à des variations de température importantes suivant l'endroit où ils se situent. La taille imposante des blocs de béton engendre des gradients de température au sein même de ceux-ci. Hors, la plupart des essais en laboratoire sont effectués à des températures élevées dont l'avantage est d'accélérer la réaction, mais est susceptible d'induire des différences par rapport aux bétons d'ouvrage.

Plusieurs travaux ont posé le problème de l'élévation de température [Urhan, 1992 ; Jones, 1988]. Urhan estime que l'augmentation de la température favorise la réaction car la diffusion des alcalins est meilleure à haute température. Parallèlement, Larive a démontré qu'entre 23 et 38°C, la température a réellement un rôle cinétique [Larive, 1997]. Cependant à 60°C, des différences à l'échelle microscopique sont observées mais sans pour autant modifier l'évolution au niveau macroscopique. De même, les essais menés sur éprouvettes par Dehault ont montré que le gonflement et le seuil de réactivité étaient plus faibles à 60°C qu'à 38°C [Dehault, 2002].

Thermodynamiquement, la température joue un rôle incontestable notamment sur la chaux dont la concentration diminue lorsque la température croît, mais aussi sur la solubilité de la silice qui augmente avec elle. Strubble conclut que la composition de la solution interstitielle va directement influencer la nature des produits formés [Strubble, 1987]. Dans ce cas, il semble fort peu probable que la température n'ait qu'un effet cinétique sur le développement de la réaction à haute température surtout pour les mécanismes de gonflement basés sur les gels expansifs.

I.2. Les mécanismes réactionnels et les modèles d'expansion

A partir des recherches menées depuis les années 40, il ressort deux principaux mécanismes réactionnels. Le premier est dit topochimique car il ne nécessite pas la mise en solution de la silice ; le second est dit de « dissolution-précipitation » car il implique un passage impératif de la silice en solution. Ces deux mécanismes sont à la base de plusieurs modèles d'expansion dont nous parlerons.

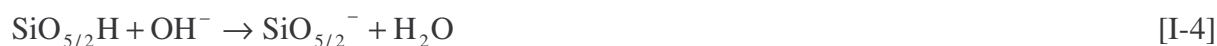
I.2.1. Le processus topochimique

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

I.2.1.1. Mécanisme de Dent-Glasser et Kataoka

Ce mécanisme a été développé par Dent-Glasser et Kataoka pour expliciter la dégradation de silices mal cristallisées [Dent-Glasser et Kataoka, 1981a]. Le mécanisme suivant a été proposé (figure I.8) :

- les ions hydroxyles ionisent les groupements silanols initiaux :



- les alcalins (Na^+ ou K^+) neutralisent les sites ionisés :



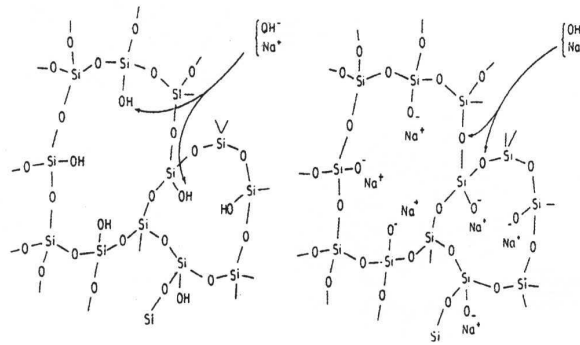
- les ions hydroxyles rompent les liaisons siloxanes :



Les silanols et les sites ionisés ainsi formés réagissent ensuite selon les équations [I-4] ou [I-5].

Toujours d'après les travaux de Dent-Glasser et Kataoka, les silanols de la silice résiduelle sont totalement ionisés [Dent-Glasser et Kataoka, 1981b]. Cette proportion en silanols ionisés est liée au pH ; plus le pH est élevé plus le degré d'ionisation des silanols croît [Fernandez, 1992]. De plus, lorsque la basicité est suffisante, la rupture des quatre liaisons siloxanes peut entraîner une dissolution de la silice. Ces premières étapes sont admises par une très grande majorité des auteurs notamment Prince et Perami qui ont démontrés que l'attaque de la silice était réalisée par les ions hydroxyles [Prince et Perami, 1993].

Toutefois, le modèle proposé par Dent Glaser et Kataoka ne fait pas intervenir la chaux qui semble pourtant être un acteur important dans la réaction (voir §.I.1.3).



[1-2] ionisation des silanols
et neutralisation par les alcalins

[3] rupture des liaisons siloxanes
par les ions hydroxyles

Figure 1.8 : Schéma réactionnel proposé par Dent-Glasser et Kataoka

I.2.1.2. Mécanisme de Poole

Le mécanisme proposé par Poole s'inspire de celui de Dent-Glasser et Kataoka mais cette fois le rôle des ions calcium est pris en compte [Poole, 1992]. Ces derniers se substituent aux ions alcalins qui sont ainsi régénérés. Ici, le double rôle de la chaux est défini :

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



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



La chaux entretient donc la réaction en régénérant les ions sodium et en comblant le déficit en ions hydroxyles. D'après Poole, la diffusion des alcalins à l'intérieur du granulat est aussi plus aisée que celle des ions calcium car leur rayon ionique et leur nombre de molécules d'eau de solvation sont plus faibles (tableau I.3).

Cations	Rayons hydrauliques (Å)	Distance cation-oxygène (Å)	Energie électrostatique ($Z_1 Z_2 / d$)
Na ⁺	3,3	4,65	0,21
K ⁺	3,1	4,45	0,22
Ca ²⁺	4,2	5,55	0,36

Tableau I.3 : Propriétés des cations Na⁺, K⁺ et Ca²⁺

I.2.1.3. Mécanisme de Wang et Gillott

Le mécanisme réactionnel proposé par Wang et Gillott fait l'objet de la figure I.9 [Wang et Gillott, 1991] :

Etape 1 : l'échange cationique a lieu en surface du granulat entre les protons des groupes silanols et les cations (K⁺, Na⁺, Ca²⁺) ;

Etape 2 : les liaisons siloxanes sont rompues par l'attaque des ions hydroxyles. Dans le même temps, la chaux dissoute libère des ions hydroxyles en quantité suffisante pour permettre la poursuite de la découpe ;

Etape 3 : l'échange cationique entre les protons des silanols et les alcalins forme des complexes alcali-silice expansifs susceptibles d'absorber l'eau. Deux raisons peuvent être invoquées pour expliquer une meilleure diffusion des ions alcalins par rapport aux ions calcium. La solubilité des hydroxydes alcalins est bien plus importante que celle de la chaux ce qui les rend plus disponibles. Le rayon hydraulique affectant la diffusion des cations vers les sites réactionnels est bien plus petit pour les alcalins que pour le calcium (Tableau I.3) ;

Etape 4 : l'échange cationique entre les alcalins et les ions calcium se déroule une fois l'expansion réalisée. En effet, l'espace créé après gonflement accroît la possibilité pour les ions calcium de diffuser vers les sites des complexes alcali-silice. Les alcalins sont ainsi régénérés dans le milieu et la réaction peut se poursuivre.

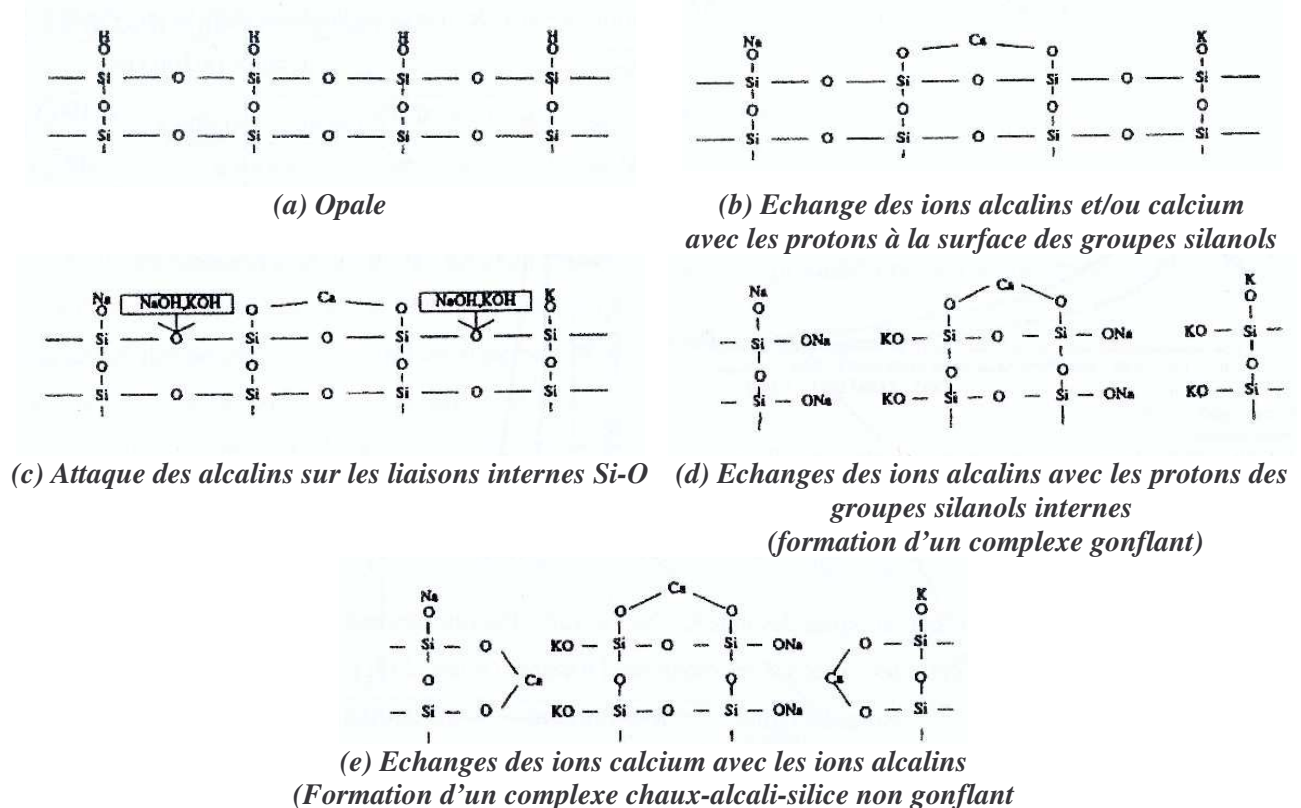


Figure I.9 : Mécanisme de Wang et Gillott

I.2.2. Le processus de dissolution-précipitation

Dans la littérature, le principal modèle est celui de Dron qui débute par la mise en solution de silice issue de la rupture des liaisons siloxanes par les ions hydroxyles [Dron, 1990]. Les ions silicates et les ions calcium vont précipiter dans le milieu riche en base alcaline. Dron s'appuyant sur une approche thermodynamique, a établi le diagramme des potentiels chimiques du système CaO-KOH-SiO₂-H₂O (figure I.10). En fonction de la concentration en ions silicates, calcium et potassium, les produits formés sont du type C-S-H et/ou C-N-S-H, [Way et Shayan, 1993 ; Dron et Brivot, 1996].

Les précipités formés peuvent être des gels ou des phases plus ou moins bien cristallisées. Plusieurs études ont démontré que les produits à fort C/S se situaient à proximité de la pâte de ciment et les produits à faible C/S au voisinage des granulats siliceux [Brouxel, 1993].

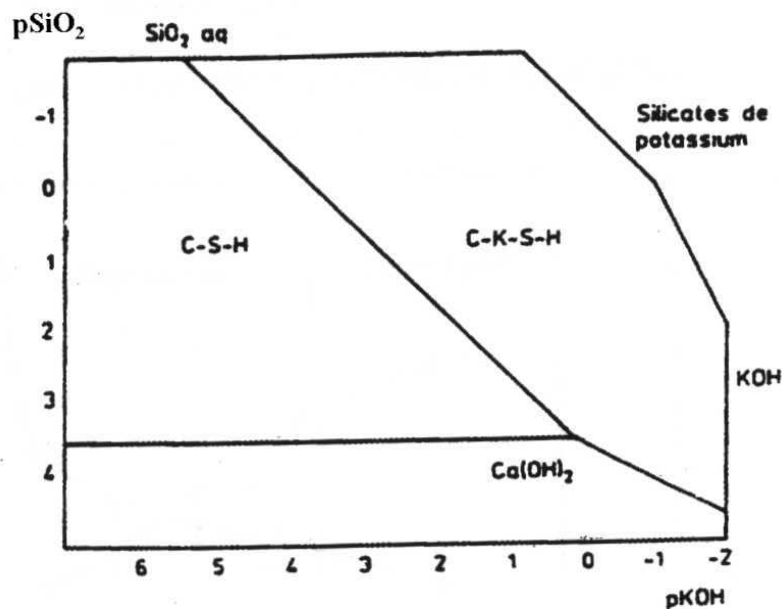


Figure I.10 : Potentiels chimiques du système CaO-KOH-SiO₂-H₂O [Dron, 1990]

I.2.3. Modèles de gonflement

Plusieurs mécanismes d'expansion sont proposés afin d'expliquer l'origine du gonflement. Nombre d'entre eux mettent en jeu des gels ; cependant, la distinction entre un gel issu d'un processus de dissolution/précipitation et un gel issu d'un processus topochemique n'est pas explicitement précisée. Par contre ces gels sont des produits de la réaction alcali-silice que l'on retrouve dans les structures en béton dégradées que ce soit autour des granulats, dans les fissures et les pores de la pâte de ciment, voire même dans les veines et les plans de clivage des granulats [Regourd et Hornain, 1986 ; Moranville-Regourd, 1989]. La caractérisation de ces gels a fait

l'objet de nombreuses études démontrant qu'ils étaient plus ou moins riches en chaux et/ou alcalins en fonction du milieu réactionnel et des conditions de formation [Regourd et al., 1981 ; Louarn et Larive, 1993].

Intéressons nous maintenant plus en détails aux différents modèles de gonflement extraits de la littérature dont la diversité est en grande partie issue des conditions opératoires et des matériaux utilisés [Taguishi et al., 1992 ; Breton et al., 1994].

I.2.3.1. Gonflement osmotique et double couche électrique

Les auteurs considèrent que la réaction alcali-silice promeut la formation de silice colloïdale dont les charges négatives de surface sont « neutralisées » par les cations de la solution alcaline. Ainsi une double couche électrique constituée par les ions calcium, sodium et potassium se développe au niveau de la surface de la silice pour neutraliser les charges négatives. Pour une solution riche en ions alcalins et pauvre en ions calcium le champ de force induit par la double couche électronique est globalement répulsif. Toutefois dans la zone où le processus de dissolution de la silice se déroule, l'augmentation du nombre de colloïde va induire une diminution de l'épaisseur de la double couche autour des grains de silice. Les particules peuvent alors se rapprocher et lorsque les forces de Van Der Waals l'emportent sur les forces de répulsion, un gel dont la porosité est totalement saturée se forme [Prezzi et al., 1997 ; Rodrigues et al., 1999].

Par la suite, les gels sont susceptibles de subir un séchage partiel conduisant à un état non totalement saturé. Ces gels partiellement saturés sont susceptibles d'absorber de l'eau. L'apport d'eau contribue à une diminution des concentrations ioniques de l'électrolyte : le milieu redevient globalement répulsif. Le gel gonfle par absorption d'eau selon un mécanisme de type pression osmotique [Dent-Glasser, 1979, 1980 ; Struble, 1987 ; Diamond, 1989 ; Poole, 1992]. Toutefois, certains auteurs estiment que cet apport d'eau n'engendre pas de contraintes suffisantes pour un endommagement significatif [Michaud, 1995]. Ce mécanisme d'expansion peut conduire à la décohésion du gel, on revient alors au milieu colloïdal qui lui a donné naissance.

I.2.3.2. Gonflement par pression de cristallisation

Ce modèle, développé par Dron [Dron et al., 1985, 1989, 1990, 1993a, 1993b, 1998], prône comme origine du gonflement, la pression de cristallisation générée par la formation des produits de la réaction (C-S-H /C-K-S-H) issu du processus de dissolution-précipitation.

La pression induite par la précipitation des C-S-H /C-K-S-H est donnée par la formule de Riecke :

$$P = \frac{-\Delta G}{V_{\text{mol}}}, \quad [\text{I-9}]$$

où ΔG est la variation d'enthalpie libre de la réaction de précipitation et V_{mol} le volume molaire du précipité.

I.2.3.3. Gonflement granulaire

Ce mécanisme d'expansion est initialement l'œuvre de Chatterji [Chatterji, 1978, 1979, 1989a, 1989b ; Chatterji et al., 1984, 1986, 1987, 1988]. Il est basé sur la coexistence de deux flux de matière opposés :

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

Les ions silicates précipitent pour former en périphérie du grain une barrière de diffusion constituée de C-S-H et/ou C-N-S-H et/ou C-K-S-H. Lorsque l'épaisseur de la barrière de diffusion sera suffisante, la diffusion des ions silicates vers l'extérieure sera ralentie [Chatterji et Thaulow, 2000]. La problématique est la suivante, si le flux « entrant » d'ions est supérieur au flux « sortant » d'ions, il y a accumulation d'espèce au sein du granulat réactif conduisant à son expansion.

Le mécanisme proposé par Chatterji prend aussi en compte le rayon ionique de chacun des cations et attribue un rôle particulier au calcium. Du fait de leur petites tailles, les ions sodium et potassium pénètrent plus facilement dans le granulat que les ions calcium. Les ions calcium précipitent avec les ions silicates pour former la barrière de diffusion.

I.2.3.4. Gonflement par dissipation de gel

Ce mécanisme décrit un processus de dégradation basé sur une compétition entre la formation et la dissipation de gels [Jones, 1988 ; Hornain et Bournazel, 1999]. Le mécanisme réactionnel débute par l'hydratation du gel qui induit un gonflement. La fissuration générée par l'expansion conduit à la dissipation du gel à partir du site où il s'est formé.

Ainsi, l'expansion n'est observée que si la vitesse de formation du gel est supérieure à la vitesse de dissipation de celui-ci. Cette dernière dépend de plusieurs paramètres notamment la viscosité des gels, la perméabilité et la porosité de la pâte de ciment.

I.2.3.5. Gonflement des corps poreux

Couty a synthétisé l'ensemble de ce mécanisme d'expansion dont le principe est le suivant : un solide ayant une grande surface spécifique, comme le sont les corps creux, mis au contact d'une vapeur ou immergé dans un liquide augmente de volume [Couty, 1999]. Ici, le gonflement a pour origine la diminution de l'énergie superficielle. Ainsi, si ce principe est appliqué aux gels formés lors de la réaction alcali-silice, l'interface gel/granulat présente une microporosité induisant une diminution de l'énergie superficielle responsable du gonflement.

I.2.4. Modèles numériques relatifs à l'alcali-réaction

Dans la littérature, deux grandes familles de modèle sont relatées pour rendre compte du gonflement induit par l'alcali-réaction. Nous pouvons distinguer les modèles explicatifs ou prédictifs « matériau » et les modèles prédictifs « structure » [AFGC, 2004]. Les premiers sont destinés à l'étude du comportement du matériau alors que les seconds, établis à l'échelle macroscopique, sont destinés au diagnostic des ouvrages.

I.2.4.1 Modèles explicatifs ou prédictifs « matériau »

a) Modèle analytique des matériaux hétérogènes

Ce modèle met en jeu des particules de silice entourées par une zone poreuse dans laquelle les produits de la réaction alcali-silice progressent. Ce modèle prend en compte la diffusion des ions hydroxyles dans les granulats mais aussi la nature chimique de ces derniers et la température [Furusawa et al., 1994]. Un modèle plus récent est basé sur la diffusion des alcalins et des ions calcium à l'intérieur même du granulat réactif. Il prend aussi en compte l'influence de la taille des granulats et de l'eau [Poyet et al., 2004a, 2004b].

b) Modélisation en réseau probabilistique

Cette modélisation en réseau probabilistique intègre sous forme de relations mathématiques tous les phénomènes de base de l'alcali-réaction. Les réactions chimiques sont incorporées à partir des hypothèses de Dent Glasser et leurs évolutions sont calculées localement [Capra et Bournazel, 1996 ; Sellier et al. 1996].

c) Modélisation multi-échelle

En raison de la nature du système composé d'une phase liquide et de deux phases solides mais aussi de la distribution des sites réactifs dans le béton, l'alcali-réaction est doublement

hétérogène. C'est aussi une réaction multi-échelle car les réactions chimiques et les processus de transfert se manifestent à l'échelle microscopique mais leurs conséquences sont observables à l'échelle macroscopique. Dans ce modèle, la cinétique de formation de gel permet de mieux comprendre l'interaction des réactions chimiques avec l'environnement formé par la structure poreuse du béton. La modélisation macroscopique décrit quant à elle les effets mécaniques d'un gonflement interne d'origine chimique sur le matériau en terme d'endommagement [Sellier et Capra, 1997 ; Capra et Sellier, 1999]

I.2.4.2 Modèles prédictifs « structure »

a) La modélisation numérique

La modélisation numérique découle des travaux de Roelfstra [Roelfstra et al., 1985], qui applique la méthode de calcul par éléments finis à une structure discrète incluant des éléments de mortier et des interfaces (granulat / mortier).

b) Modèle paramétrique (C.T.M.R.)

Ce modèle paramétrique fait intervenir quatre paramètres : un facteur de confinement (C), la température (T), l'humidité (M : Moisture) et la réactivité (R) des constituants du béton. Ces quatre paramètres sont ajustés à partir des mesures réalisées sur ouvrage [Leger et al., 1995].

c) Modèle de réaction en milieu déformable avec couplage chemo-mécanique

L'originalité du modèle de Li est qu'il permet d'investiguer la cinétique d'expansion des gels mais aussi la réponse mécanique de la matrice de ciment en fonction des produits formés [Li et al., 2004]. Partant du constat que l'évolution du gonflement libre d'un béton suit une courbe en « s » [Larive, 1997], caractérisée par trois paramètres (β , τ_c , τ_L) respectivement l'amplitude maximale de gonflement, le temps caractéristique et le temps de latence, ce modèle fournit l'évolution de l'état mécanique pour le passé, le présent et le futur. Une première étape consiste à modéliser le gonflement d'origine chimique et sa cinétique. Puis la seconde étape réside en un calcul à l'échelle de la structure intégrant le modèle de comportement élaboré à l'étape précédente.

I.2.5. Synthèse sur les mécanismes réactionnels

Après avoir décrit l'ensemble des mécanismes réactionnels et modèles d'expansion, nous pouvons établir un schéma réactionnel simplifié :

Etape 1 : Formation des tétraèdres Q₃ par l'attaque des ions hydroxyles sur les tétraèdres Q₄ :



La rupture d'une liaison siloxane induit la formation de deux tétraèdres Q₃. En fonction du pH, les sites Q₃ sont soit sous forme ionisée soit sous forme protonée :

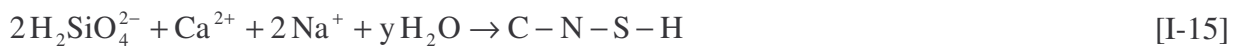


Etape 2 : Dissolution des tétraèdres Q₃ sous la forme de tétraèdres Q₀ suite à la poursuite de la découpe des liaisons siloxanes par les ions hydroxyles :



Dans ce schéma réactionnel, le passage d'un tétraèdre Q₃ à un tétraèdre Q₀ est considéré comme immédiat. Les analyses en RMN du solide, au sein de l'équipe de Mme Zanni à l'ESPCI, ont montré l'absence de tétraèdres Q₂ et Q₁ dans un granulat silex soumis à la RAS [Bulteel, 2000 ; Riche, 2003].

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



I.3. La réaction alcali-silice au département Génie Civil

Depuis plus de huit ans, la réaction alcali-silice fait partie des thématiques majeures du département Génie Civil de l'Ecole des Mines de Douai. Ces recherches ont été menées en partenariat avec plusieurs industriels. Deux objectifs majeurs avaient été fixés :

- développer une méthodologie capable de suivre l'évolution de la RAS ;
- expliciter le gonflement observé dans le cas d'un granulat de type silex.

L'étude s'est articulée autour de deux axes de recherche. Le premier avait pour but de suivre en terme d'avancements chimiques la réaction alcali-silice par le biais d'un milieu réactionnel modèle. Le second avait pour objectif d'étudier la réaction alcali-silice dans une matrice cimentaire, milieu matriciel plus proche d'un béton. Dans ce dernier, les avancements chimiques de la réaction

sont couplés aux variations volumiques des éprouvettes de mortier. Après avoir présenter ces travaux, nous parlerons du modèle d'expansion qui a été proposé et validé sur des bétons réels.

I.3.1. Le milieu réactionnel modèle

Le milieu réactionnel modèle a été développé durant les thèses de David Bulteel et de Jérémie Riche pour suivre l'évolution de la RAS dans le cas d'un granulats de type silex [Bulteel, 2000 ; Riche, 2003].

I.3.1.1. Les variables d'avancement chimique

Le schéma réactionnel considéré est constitué par trois étapes identiques à celles présentées dans notre synthèse bibliographique (§.I.2.5). A partir de ces étapes réactionnelles, il a été défini plusieurs variables d'avancement chimique :

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

$$DFMQ_4 = \frac{nQ_4(0) - nQ_4(t)}{nQ_4(0) + nQ_3(0)} \quad [I-16]$$

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

$$DFMQ_3 = \frac{nQ_3(t) - nQ_3(0)}{nQ_4(0) + nQ_3(0)} \quad [I-17]$$

- la fraction molaire de tétraèdres Q_3 présente à l'instant t dans le matériau :

$$DFM^*Q_3 = \frac{nQ_3(t) - nQ_3(0)}{nQ_4(t) + nQ_3(t)} \quad [I-18]$$

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

$$DFMQ_0 = \frac{nQ_0(t)}{nQ_4(0) + nQ_3(0)} = DFMQ_4 - DFMQ_3 \quad [I-19]$$

Les variables $nQ_4(t)$, $nQ_3(t)$ et $nQ_0(t)$ représentent le nombre de tétraèdres Q_4 , Q_3 et Q_0 présent à chacun instant dans le milieu durant la réaction. Les avancements de réaction étant faibles dans les bétons, un nouveau milieu chimique a été imaginé : le milieu réactionnel modèle

I.3.1.2. Principe du milieu réactionnel modèle

Ce milieu réactionnel reprend les principaux réactifs intervenant dans la réaction alcali-silice à savoir : la chaux, les alcalins et la silice réactive des granulats. La mise en présence de ces

éléments dans un autoclave constitue le milieu réactionnel modèle. Il permet de simuler la réaction dans des conditions de température et de pression fixées (figure I.11).

Etat initial :

Le réacteur chimique initial est constitué de chaux vive, d'une solution de potasse et d'un silex connu pour sa réactivité. La potasse simule la solution interstitielle et le ratio liquide/solide est d'environ 8. L'ensemble de ce système « ouvert » puisque non confiné dans une matrice est autoclavé à 80°C durant différentes échéances afin d'obtenir une approche cinétique de la réaction. Le silex initial est constitué de tétraèdres Q_4 et de tétraèdres Q_3 issus de défauts structuraux présents naturellement.

Etat 1 :

Après dégradation par la réaction alcali-silice, le réacteur est constitué par :

- la silice initiale résiduelle constituée par les tétraèdres Q_4 et Q_3 initiaux ;
- la silice dégradée sous forme de tétraèdres Q_3 (Q_3H , Q_3K , $(Q_3)_2Ca$) ;
- les ions silicates en solution (Q_0) ;
- la silice dissoute ayant précipitée sous forme de C-S-H et/ou C-K-S-H ;
- la chaux non consommée ;
- la base alcaline et les ions calcium en solution

Dans ce milieu réactionnel, les produits finaux sont les mêmes que dans le béton.

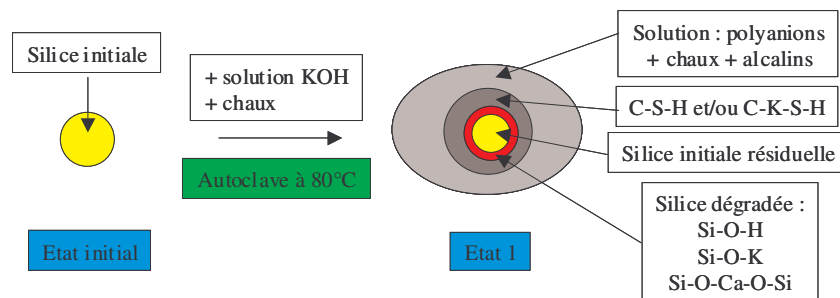


Figure I.11: Schéma du milieu réactionnel modèle silex-chaux-potasse

I.3.1.3. Quantification des variables d'avancement chimique

La diversité des phases constituant l'état 1 ne permet pas une quantification directe des avancements chimiques. Ainsi, Bulteel a mis au point une méthodologie capable de les mesurer en couplant un traitement chimique et un traitement thermique (figure I.12). Deux états sont ainsi distingués :

Etat 2 :

Il est obtenu après une attaque acide à froid dans un rapport liquide sur solide de 200 pour dissoudre les produits de la réaction type C-S-H et/ou C-K-S-H mais aussi la potasse et la chaux résiduelle. Elle permet aussi de protoner tous les sites Q_3 en Q_3H telle que :



Après filtration et lavage par passages successifs d'acétone et d'éther, l'état 2 est obtenu.

Etat 3 :

Le traitement thermique entre 200 et 1000°C permet de mesurer le dégagement d'eau issu de la déshydroxylation des silanols selon :

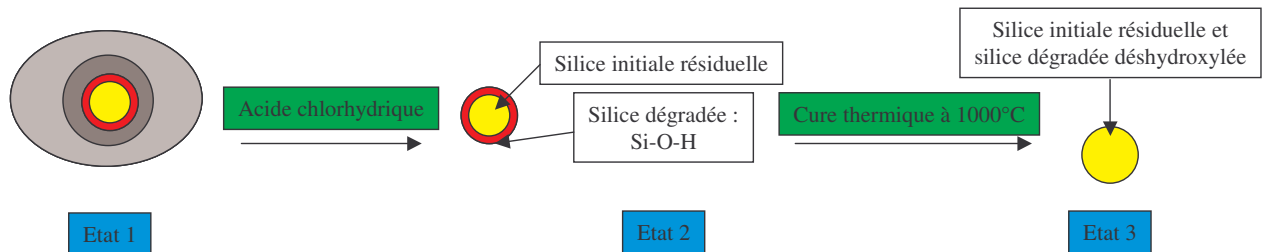


Figure I.12 : Schéma résumant la méthode de mesure

L'ensemble de ces étapes a permis de définir et de mesurer les différents paramètres d'avancement chimique propre à la réaction alcali-silice présentés au paragraphe I.3.1.1 [Bulteel, 2000 ; Bulteel et al., 2002 ; Riche, 2003].

I.3.1.4. Les principaux résultats

a) Un gonflement granulaire

L'étude du silex par le milieu réactionnel modèle a permis de mettre en avant deux phénomènes majeurs :

► La vitesse de réaction « V_1 » consommant les tétraèdres Q_4 pour former l'intermédiaire Q_3 est plus rapide que la vitesse de réaction « V_2 » transformant ce dernier en silice Q_0 (Figure I.13).

La stœchiométrie de la réaction peut s'écrire :



Il y a donc accumulation de tétraèdres Q_3 au sein du silex.

► La transition $Q_4 \rightarrow Q_3$ s'accompagne d'une variation volumique expansive d'environ $8\text{cm}^3/\text{mol}$ [Riche, 2003].

Ces deux résultats montrent que l'expansion observée dans le cas de granulat siliceux est issu d'un **gonflement granulaire**. Dans le paragraphe I.3.2. nous parlerons des liens existants entre ce gonflement granulaire et l'expansion des éprouvettes.

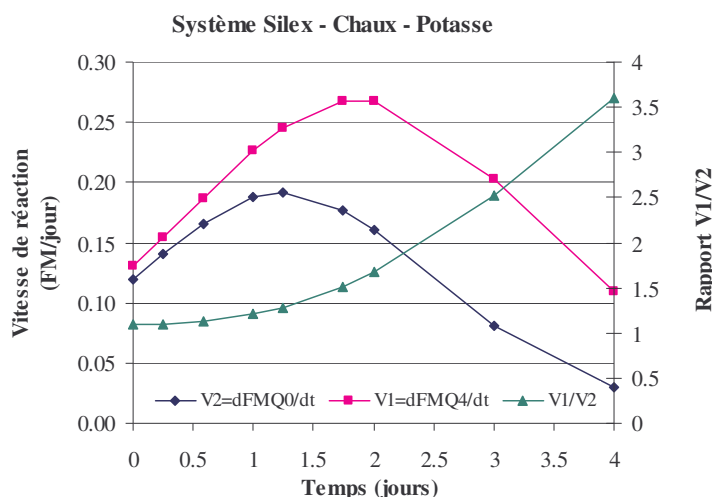


Figure I.13 : Evolution des vitesses de réaction [Riche, 2003]

b) Rôle de la base alcaline et de la chaux

La thèse de Riche a mis en avant le rôle joué par la chaux et les alcalins. Dans un premier temps, le milieu réactionnel modèle a été privé de chaux. Les observations ont montré une dissolution stœchiométrique des tétraèdres Q_4 en Q_0 sans accumulation de Q_3 . Dans un deuxième temps, le milieu réactionnel modèle a été privé de potasse. En début de réaction, la dissolution de la silice était une nouvelle fois stœchiométrique sans accumulation de Q_3 . Cependant, au bout d'un certain temps de réaction, il y a apparition de Q_3 comme pour le milieu silice-chaux-potasse. Ces deux études complémentaires ont donc mis l'accent sur :

- le rôle de la chaux dans le processus d'expansion car en son absence il n'y a ni accumulation de Q_3 ni gonflement. L'explication proposée est la participation de la chaux à la création d'une barrière de diffusion autour du granulat ralentissant la diffusion des ions silicates vers l'extérieur du grain de silice ;
- le rôle des ions Ca^{2+} dans le processus de découpe puisque même en l'absence d'ions K^+ , il y a accumulation de Q_3 au bout d'un certain temps de réaction. Ce temps de latence serait en grande partie due à une diffusion plus lente des ions Ca^{2+} dans le grain par rapport aux ions K^+ ;

- le rôle joué par les ions K^+ dans le processus de découpe. Dans le milieu silex-chaux-potasse, l'accumulation de Q_3 est quasi-immédiate alors qu'en leur absence, il y a un temps de latence.

c) Amorphisation du granulat silex

Une étude pétrographique a été réalisée sur le granulat silex lors de son altération dans le milieu réactionnel modèle [Buldeel et al., 2004]. L'observation de plusieurs faciès d'altération a révélé l'apparition de zones amorphes à l'intérieur du silex (figure I.14). Cette amorphisation est une conséquence de l'accumulation des tétraèdres Q_3 générée par la réaction [Buldeel et al., 2002 ; Verstraete et al., 2004].

En début de réaction, seuls les ions potassium ont été détectés dans ces zones amorphes ; les ions calcium étant localisés en périphérie du silex. Au cours de la réaction, une partie de la silice est dissoute sous la forme d'ions silicates induisant l'ouverture de la porosité. L'augmentation de cette dernière permet aux ions calcium plus volumineux de pénétrer à l'intérieur du grain [Buldeel et al., 2004].

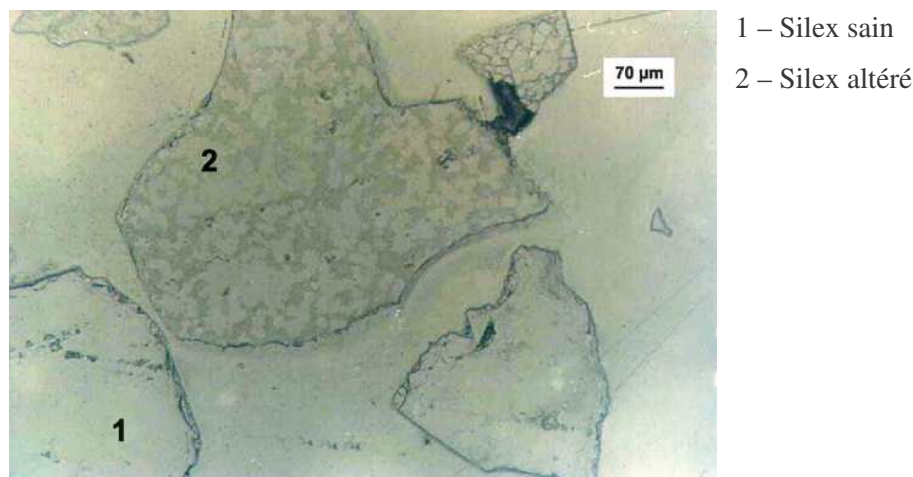


Figure I.14 – LRN : Altération du silex en microscopie optique

I.3.2. Le milieu matriciel modèle

Les travaux sur le milieu réactionnel ont suggéré comme origine du gonflement l'accumulation de tétraèdres Q_3 qui s'accompagne d'une variation volumique importante. Afin de mesurer l'impact de cette expansion, Riche a travaillé sur un autre milieu utilisant un mortier dopé en alcalins [Riche, 2003]. Ce type de milieu permet d'établir un lien direct entre la variation volumique de l'éprouvette et l'expansion du squelette granulaire siliceux.

Le milieu matriciel modèle est matérialisé par une éprouvette de dimensions 1x1x4cm. La granulométrie du granulat silex varie de 0,16 à 0,63mm. La solution interstitielle est remplacée par

une solution de potasse à 1,7 mol/L. Le ciment est un CPA CEM 1 42,5R à 0,99% en Na₂O équivalent. La formulation utilisée correspond à un rapport eau/ciment de 0,35 et à un rapport ciment/granulat de 2.

Par le biais du milieu matriciel, Riche a démontré l'existence d'une relation directe entre le gonflement des granulats silex constituant le squelette granulaire et la variation volumique des éprouvettes [Riche, 2003 ; Garcia-Diaz et al., 2004]. La relation déduite de la figure I.15 permet d'écrire :

$$\left(\frac{DV}{V_0}\right)_{\text{béton}} = r \times \left(\frac{DV}{V_0}\right)_{\text{squelette granulaire}} \quad [\text{I-25}]$$

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

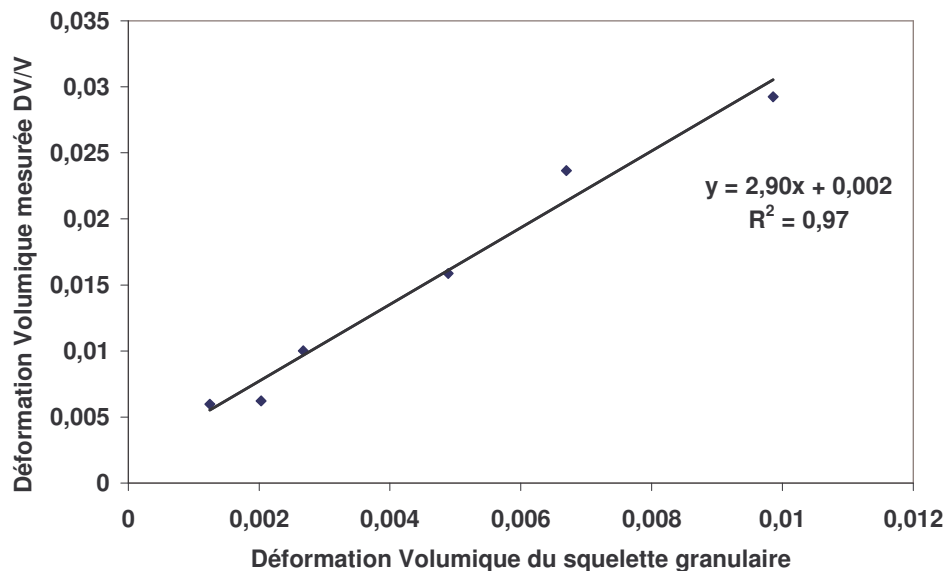


Figure I.15 : Relation entre l'expansion volumique du squelette granulaire et la matrice cimentaire

I.3.3. Modèle d'endommagement

Sur la base de l'évolution des variables d'avancement chimique et de l'évolution de la variation volumique des éprouvettes, un modèle d'endommagement a été proposé pour le granulat silex [Garcia-Diaz et al, 2005]. Ce modèle d'expansion se décompose en quatre périodes ici décrits dans le cas du milieu matriciel dopé en alcalins (figure I.16) :

Période I : (6 premières heures d'autoclavage)

La réaction peut être décrite par un processus de dissolution précipitation : les ions siliceux (tétraèdres Q_0) issus de la dissolution de la silice du granulat précipitent en présence de portlandite et de base alcaline sous la forme de produits de type C-S-H, C-K-S-H et C-N-S-H ; une barrière de diffusion se forme autour du grain. Le mortier ne gonfle pas pendant cette période.

Période II : (entre 6 et 24 heures d'autoclavage) :

Les cinétiques de réaction changent ; l'étape 1 du mécanisme réactionnel produit plus de tétraèdres Q_3 que l'étape 2 n'en consomme. De ce fait, le nombre de tétraèdres Q_3 dans le réseau siliceux de l'agrégat augmente durant cette période. Hors la transition $Q_4 \rightarrow Q_3$ est une transition expansive à l'origine d'un processus de gonflement et de fissuration dans le granulat. Ce gonflement est amplifié par un mécanisme de fissuration dans la pâte de ciment.

Période III : (entre 24 et 36 heures d'autoclavage) :

Le processus d'expansion continue mais il est accompagné d'une reprise du processus de dissolution-précipitation de part l'ouverture de la porosité. Les produits de type de C-S-H, C-K-S-H et C-N-S-H remplissent partiellement les fissures créées.

Période IV : (après 36 heures d'autoclavage) :

Le gonflement est asymptotique alors que la réaction continue : les produits « internes » au grain (produits riches en tétraèdres Q_3) et les produits « externes » au grain (produits issus de la précipitation des tétraèdres Q_0) remplissent partiellement les fissures générées. Il s'agit d'une période de cicatrisation durant laquelle le volume poreux du squelette granulaire diminue.

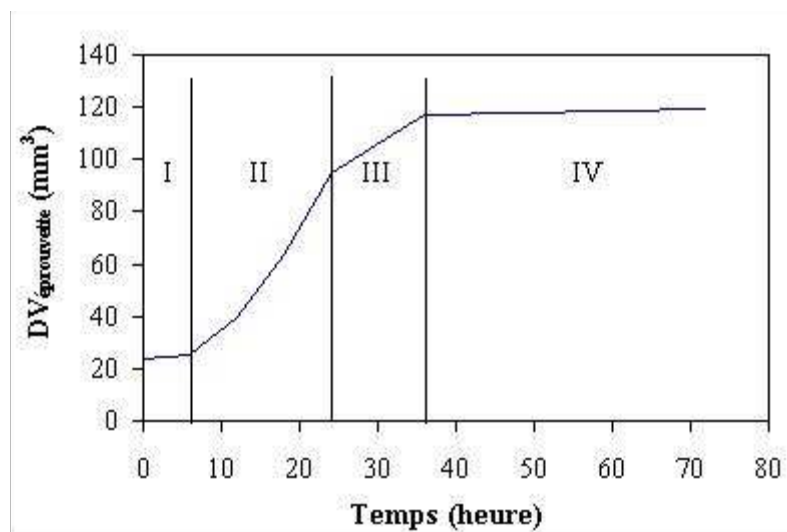


Figure I.16 : Evolution volumique modèle de l'éprouvette

I.3.4 Modèles explicatifs ou prédictifs « matériau » numériques

Un outil de simulation numérique de l'endommagement et de la fissuration 3D d'un béton soumis à la réaction alcali-silice est en cours d'élaboration au sein du Groupement de Recherche des Ecoles des Mines sur les Matériaux de Construction. Ce développement fait l'objet de la thèse d'Isabelle Comby commune au Centre d'Etude de la Mise en Forme des Mines de Paris (CEMEF) et du département Génie Civil des Mines de Douai [Comby, 2003 ; Comby et al., 2005a et 2005b]. Le béton est décrit comme un composite particulière 3D (figure I.17) constitué d'un squelette granulaire (sable et gravillons) élastique fragile enrobé par une matrice poreuse élastique endommageable. Le squelette granulaire va se voir imposer un mécanisme d'expansion du type de celui décrit aux paragraphes I.3.2 et I.3.3. L'outil, lui, simulera l'endommagement puis à plus long terme la fissuration 3D générée dans la matrice poreuse par le gonflement granulaire.

L'objectif de cet outil est de mieux apprécier l'influence du type de squelette granulaire (nombre de grains réactifs, dimensions des grains réactifs, caractéristiques mécaniques des grains réactifs ...) et du type de matrice (pourcentage volumique de matrice, porosité de la matrice, caractéristiques mécaniques de la matrice, présence ou non d'une auréole de transition ...) sur le processus d'endommagement et de fissuration.

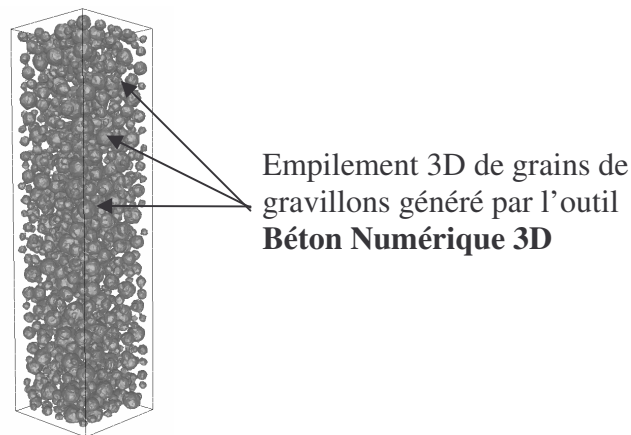


Figure I.17 : Macrostructure 3D béton numérique

I.4. Conclusion

A travers cette étude bibliographique, nous avons pu mettre en avant les trois agents principaux intervenant dans le mécanisme alcali-réactif. Le schéma réactionnel semble peut se décomposer en trois étapes :

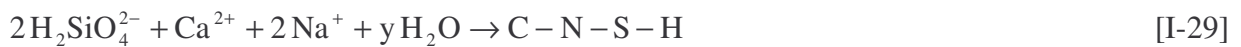
Etape 1 : Formation des tétraèdres Q_3 par l'attaque des ions hydroxyles sur les tétraèdres Q_4 :



Etape 2 : Dissolution des tétraèdres Q₃ sous la forme de tétraèdres Q₀ due à la poursuite de la découpe des liaisons siloxanes par les ions hydroxydes :



Etape 3 : Diffusion de la silice dissoute dans la solution interstitielle et formation de C-S-H et/ou C-N-S-H avec les alcalins et la chaux :



Par ailleurs, la méthodologie mise au point dans les thèses de Bulteel [Bulteel, 2000] et Riche [Riche, 2003] pour suivre l'évolution de la réaction par des paramètres d'avancement chimique et volumique constitue une approche intéressante. L'utilisation de ces méthodes comme base pour l'étude des calcaires siliceux permet de déterminer quelle part de silice est réellement réactive et de proposer un modèle d'expansion propre à ces roches.

Par la suite, l'utilisation de ces informations dans diverses formulations bétons va permettre la mise en évidence d'un effet de pessimum et de préciser son origine.

CHAPITRE II : LES GRANULATS CALCAIRES SILICEUX

Ce chapitre a pour objectif de présenter les résultats de la caractérisation des deux calcaires siliceux [Monnin et al., 2005]. L'examen approfondi de ces roches est une étape indispensable avant d'étudier leur comportement vis-à-vis de la réaction alcali-silice. Cette caractérisation consiste en l'identification des phases minérales et de leurs formes minéralogiques. A partir de ces observations, un bilan minéralogique est proposé afin de calculer la teneur en silice non combinée dans les silicates, donnée fondamentale pour l'étude. Puis nous différencierons ces deux roches non plus par leur minéralogie mais par leur texture. A partir des observations pétrographiques, nous proposerons pour chaque granulats un bilan qualitatif des formes de silice rencontrées en détaillant leur répartition et leur réactivité potentielle. Enfin, leur réactivité selon la norme NF P 18-588 sera développée.

II.1. Les calcaires siliceux étudiés

II.1.1. Origine des calcaires siliceux

Les granulats étudiés proviennent d'une carrière à ciel ouvert en Belgique. Les différents niveaux d'exploitation de la carrière ont été déterminés par l'exploitant en fonction de leur composition chimique. Chaque niveau d'exploitation mesure 15 mètres environ et est constitué par plusieurs bancs dont la constitution minéralogique varie. Nous avons étudié deux niveaux distincts en homogénéisant l'ensemble des granulats des divers bancs pour obtenir un matériau caractéristique du niveau exploité. La coupure granulométrique de ces granulats est comprise en 4 et 20 mm.

Dans la suite de la thèse, les nomenclatures « S » et « C » seront utilisées pour distinguer les deux granulats. Le terme S désigne un gravillon « pauvre en carbonate – riche en silice » et C désigne un gravillon « riche en carbonate – pauvre en silice ». Cette nomenclature sera confirmée dans la suite de l'étude.

II.1.2. Composition chimique des granulats

La composition chimique des granulats, obtenue par fluorescence des rayons X sur pastille, est présentée dans le tableau II.1 ; elle est donnée en pourcentage massique par élément chimique. Dans les deux granulats, l'élément calcium est nettement majoritaire par rapport aux autres. Le silicium est lui en quantité plus importante dans le granulats S. Les valeurs ne bouclent pas à 100%

car n'apparaissent pas les teneurs en carbone et oxygène non quantifiables par cette technique. Le seuil de détection est fixé à 0,1% en masse.

%m	Mg	Al	Si	S	K	Ca	Fe	Ti	Cl	P	Na	Sr
S	1,22	1,85	6,30	0,18	0,74	27,85	0,75	0,11	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1
C	1,17	0,57	3,04	0,15	0,21	33,50	0,32	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1

Tableau II.1 : Composition chimique des granulats (% massique par élément)

II.1.3. Classification structurale des calcaires siliceux

Dans la littérature, les classifications de Folk et de Dunham sont les plus utilisées pour classer les calcaires selon leur structure [Dunham, 1962 ; Folk, 1959, 1962]. Nous allons pour notre étude utiliser la classification de Dunham en observant plusieurs lames minces. Cette classification résumée par Adams fait l'objet du tableau II.2 [Adams et al., 1994].

Constituants originaux non liés par la matière organique lors du dépôt				Constituants liés par la matière organique lors du dépôt
présence de boue carbonatée		pas de boue carbonatée		
matrice boueuse		grains en contact		
< 10 % allochèmes*	> 10 % d'allochèmes			
MUDSTONE	WACKESTONE	PACKSTONE	GRAINSTONE	BOUNDSTONE

Tableau II.2 : Classification des calcaires [Adams et al., 1994]

Le granulat S observé au microscope optique polarisant (photo A, planche photos II-1) s'apparente à un calcaire type « mudstone ». Il s'agit d'un calcaire micritique* (minéraux de petites tailles) avec une faible proportion en allochèmes et formé d'une matrice boueuse relativement homogène. Le granulat C (photo B, planche photos II-1) se classe dans la catégorie « packstone » ; c'est une roche essentiellement sparitique* constituée de nombreux débris fossilifères ou bioclastes* dont les grains sont généralement en contact.

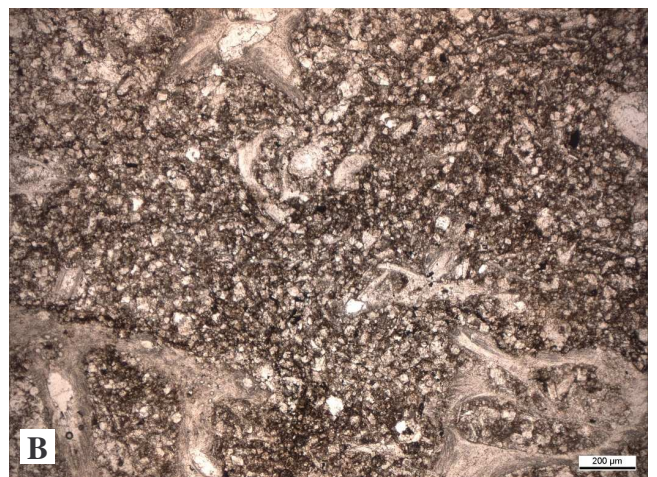
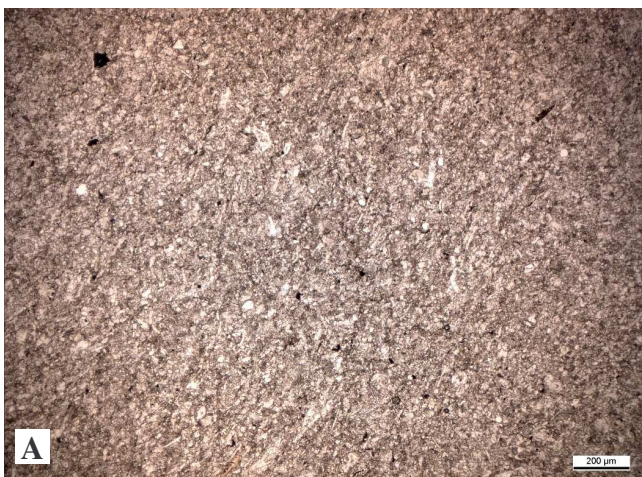


Planche Photos II.1 : Observations en microscopie optique des calcaires siliceux à faible grossissement

A) Photo en LTPNA du granulat S type « mudstone ». B) Photo en LTPNA du granulat C type « packstone »

II.2. Analyse minéralogique et pétrographique

II.2.1. Préambule

L'analyse minéralogique des granulats se déroule en deux étapes.

Dans un premier temps, l'identification des minéraux constitutifs des deux granulats est entreprise en couplant l'analyse par diffraction des rayons X et l'analyse locale grâce à une microscopie électronique à balayage (MEB) équipée d'une microsonde EDS. L'analyse par diffraction des rayons X a été traitée en collaboration avec Lahcen Khouchaf, responsable du laboratoire d'analyse physique de l'Ecole des Mines de Douai. L'étude pétrographique a porté sur la fraction 4/20 mm en préparant des surfaces polies par imprégnation dans une résine époxy. Les observations et les analyses chimiques par microsonde ont été réalisées en collaboration avec le laboratoire des « Processus et Bilans des Domaines Sédimentaires (PBDS) » de l'Université de Lille qui disposait d'un MEB équipée d'une microsonde à dispersion d'énergie Camebax SX50 pour des analyses chimiques locales.

Dans un deuxième temps, les minéraux observés sont caractérisés en microscopie optique et au MEB. Cette étape permet d'obtenir des informations sur leur nature, leur forme et leur texture. L'observation en microscopie optique nécessite la fabrication de lames minces selon un procédé similaire à celui utilisé pour les surfaces polies. Les observations en lumière transmise ou en lumière réfléchie ont été menées sur un microscope optique Leica DMRXP équipé d'une caméra numérique Sony DC300 avec l'aide de Patrick Dégrugilliers du Département Génie Civil de l'Ecole des Mines de Douai.

II.2.2. Analyse cristallographique par diffraction des rayons X

Le spectre de diffraction de chaque granulats fait l'objet de la figure II.1 où sont observés plusieurs minéraux essentiels :

- la calcite (CaCO_3) dont la raie est très marquée ;
- le quartz (SiO_2) ;
- la dolomite ($\text{CaMg}[\text{CO}_3]_2$) ;
- une argile de type « illite » avec une intensité de raie faible.

La prédominance de la calcite dans ces roches peut masquer d'autres phases minérales. Afin de les identifier, nous réalisons une attaque à l'acide chlorhydrique 1M dans un bain de glace pour éliminer la matrice carbonatée et concentrer les autres phases minérales. Le spectre de diffraction des rayons X après traitement fait l'objet de la figure II.2. De nouvelles phases sont mises en évidence : la pyrite, l'orthoclase, l'albite et enfin le clinocllore uniquement dans le granulats S.

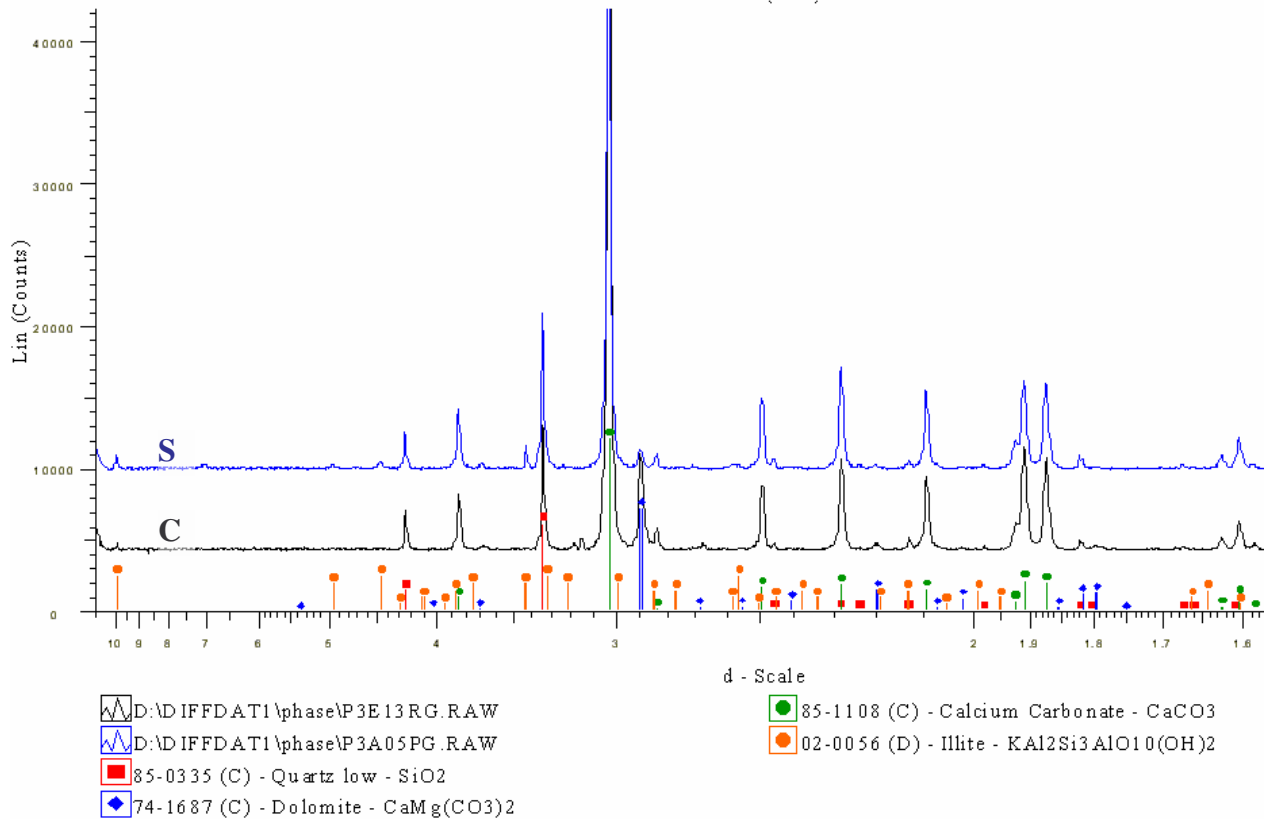


Figure II.1 : Spectre de diffraction des rayons X des deux calcaires siliceux bruts

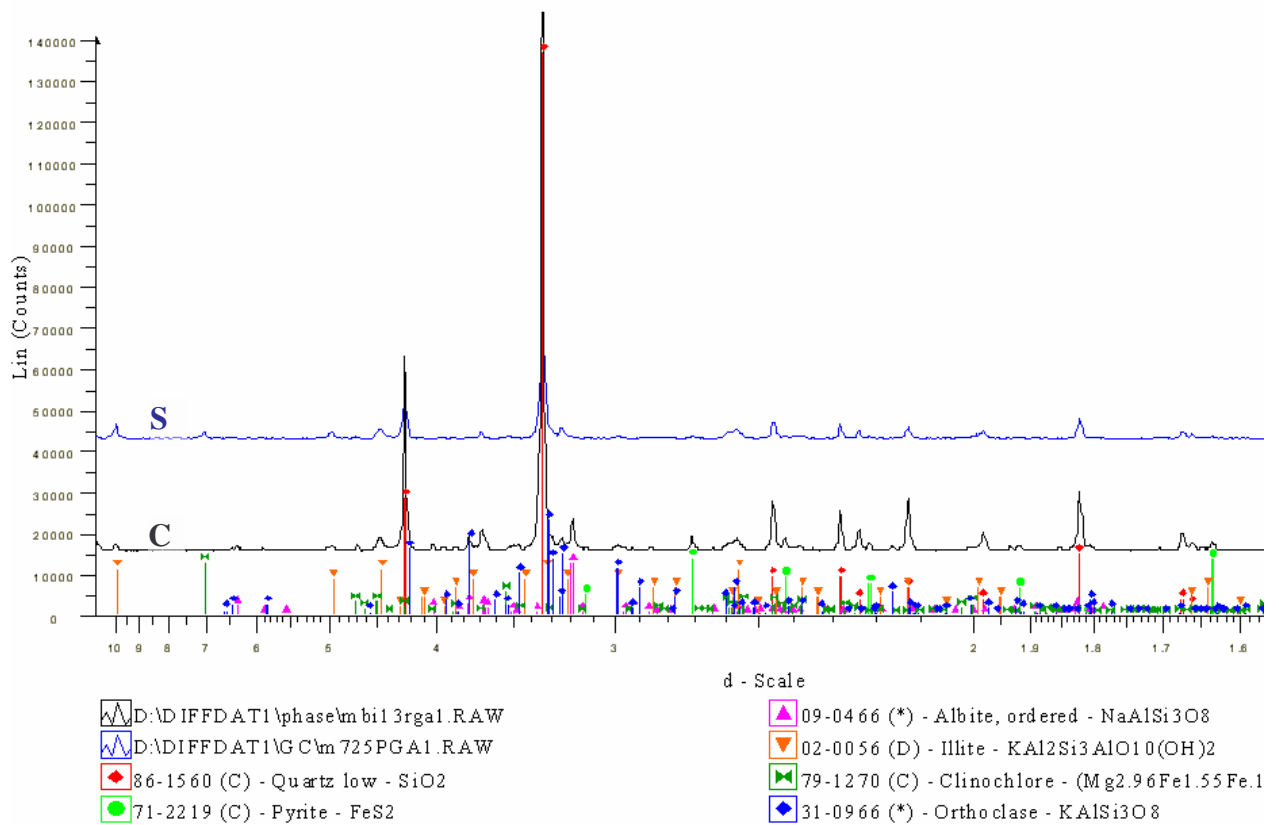


Figure II.2 : Spectre de diffraction des rayons X des granulats après traitement chimique

II.2.3. Analyses chimiques locales

L'analyse de plusieurs surfaces polies permet la détection et l'analyse chimique des phases minérales par microsonde EDS. Les cartographies que nous avons choisies de présenter sont représentatives de l'ensemble des surfaces polies observées sur chacun des granulats (figures II.3, II.4 et II.5).

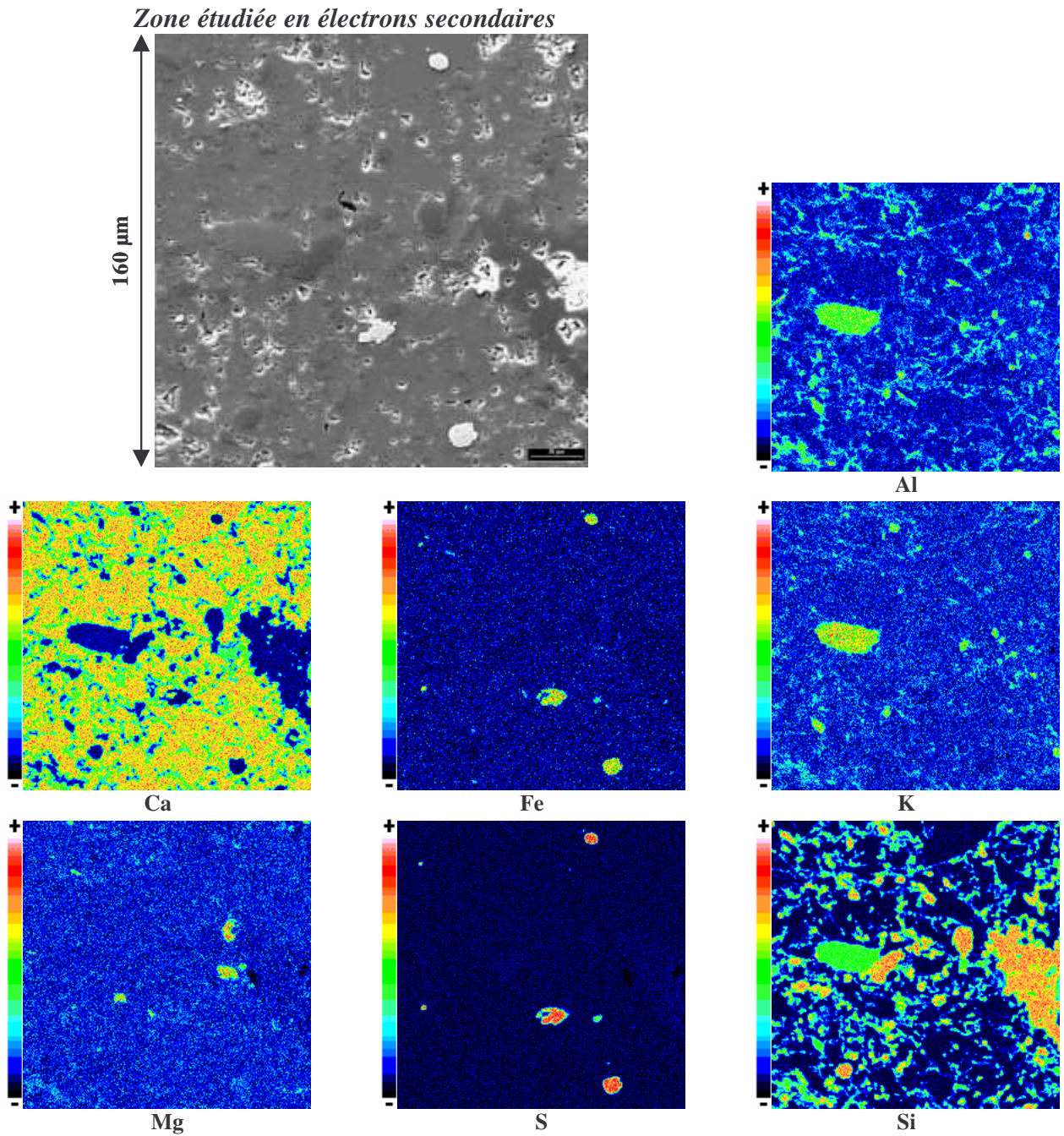
D'une manière générale, sur les deux granulats nous observons la prédominance de la calcite qui constitue l'essentiel de la matrice carbonatée. La dolomite est observée en plus faible quantité. La silice est identifiable sur les cartes du silicium et semble constituer une part importante des minéraux non carbonatés. Les analyses ont révélé la présence régulière de feldspath potassique et plus occasionnellement de feldspath sodique. La pyrite sans trace d'oxydation est visible sur les deux granulats. Enfin, les différentes cartographies ont souligné la présence d'amas et de veines argileuses dont l'étude a donné lieu à une collaboration avec le laboratoire PBDS de Lille (voir paragraphe II.2.4). Les minéraux détectés en microscopie électronique à balayage sont similaires à ceux identifier en diffraction des rayons X. Cependant, quelques minéraux traces non observés en diffraction ont été identifiés dans le granulats C : l'apatite et la fluorite (planche photos II-2).

Nous avons récapitulé pour l'ensemble des minéraux la moyenne des analyses chimiques locales des éléments (excepté le carbone non quantifiable par cette microsonde). Compte tenu de la taille des minéraux ces analyses ponctuelles restent qualitatives. Les résultats sont résumés dans le tableau II.3 en pourcentage atomique pour chaque granulats.

	S	Al	Ca	Fe	K	Mg	Na	S	Si	O ^{ox}
Calcite	0,4	45,9	0	0	0	1,4	0	0	1,4	50,8
Dolomite	0	26,4	1,3	0	0	21,2	0	0	0,7	50,4
Silice	0	0,8	0	0	0	0	0	0	35,4	63,9
Orthoclase	8,8	0	0,2	5,9	0,7	0,3	0	0	22,4	61,4
Albite	7,8	0	0	0,1	0	7,0	0	0	24,3	60,8
Pyrite	0	0	34,7	0	0	0	0	65,3	0	0
Illite	12,8	0	0,1	3,1	0,2	0	0	0	14,4	68,3

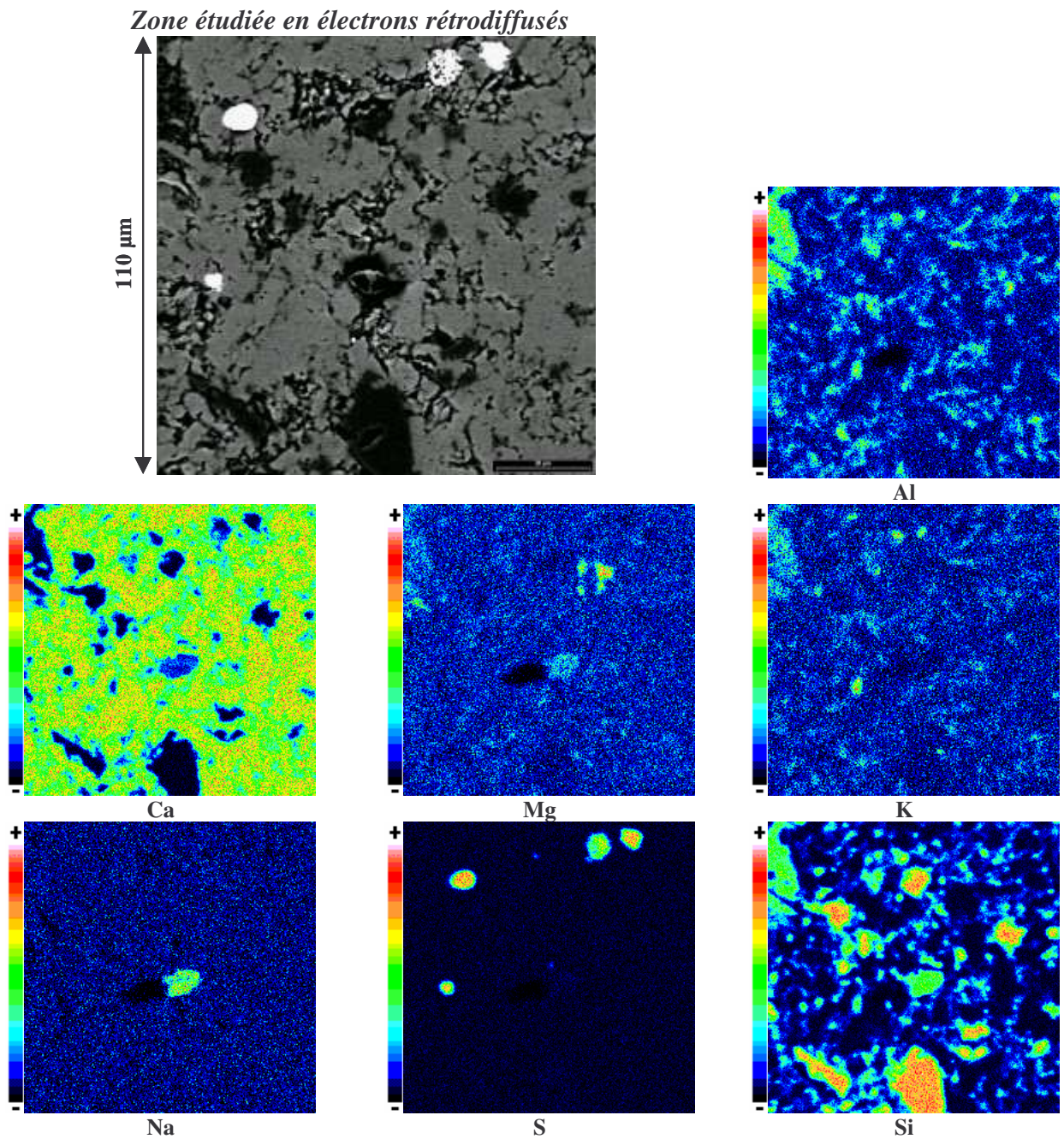
C	Al	Ca	F	Fe	K	Mg	Na	P	S	Si	O ^{ox}
Calcite	0	46,9	0	0	0	0,7	0	0	0	1,4	50,9
Dolomite	0	26,1	0	0,2	0	22,7	0	0	0	0,6	50,3
Silice	0	1,0	0	0	0	0	0	0	0	34,9	64,1
Orthoclase	8,4	0	0	0	6,3	0	0	0	0	23,2	62,1
Albite	8,4	0	0	0	0	0	7,2	0	0	22,7	61,6
Pyrite	0	0	0	34,2	0	0	0	0	65,8	0	0
Illite	12,6	0	0	0,3	3,2	2,1	0	0	0	19,7	62,1
Apatite	0	24,9	0	0	0	0	0	13,3	0	0	61,8
Fluorite	0	43,7	56,3	0	0	0	0	0	0	0	0

Tableau II.3 Analyse des différents minéraux constituant les granulats (° calculé)



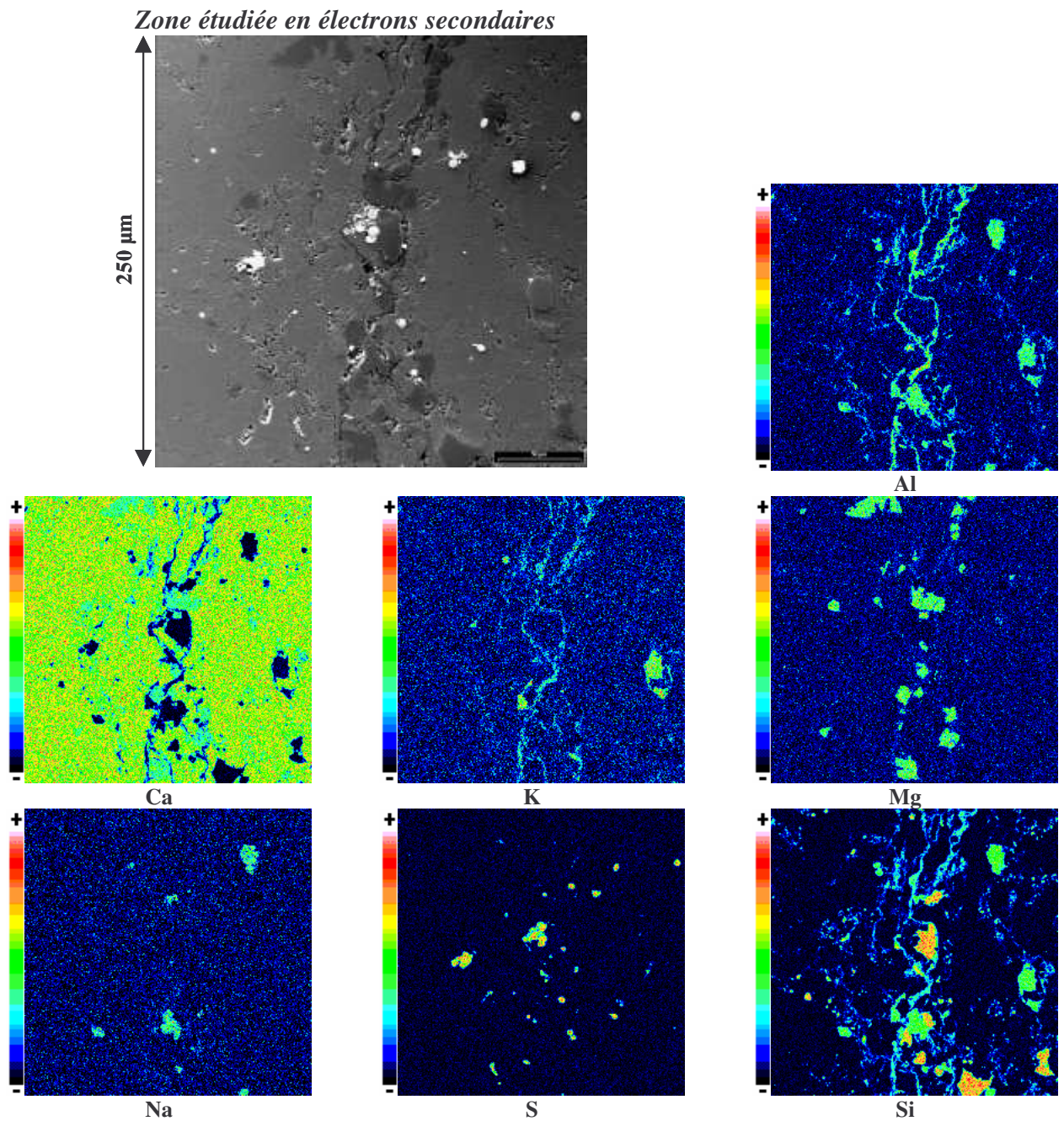
**Figure II.3 : Observation au MEB d'une surface polie du granulat S
Cartographie EDS des différents éléments**

Ces différentes cartes de répartition des éléments révèlent la présence de plusieurs minéraux : la calcite caractérisée par le Ca ; quelques grains de dolomite (cartes Ca et Mg) ; la silice « libre » illustrée en rouge dans la carte du silicium ; un feldspath potassique émergeant nettement sur les cartes K, Al et Si ; trois grains de pyrite (cartes Fe et S) ; la présence de minéraux argileux dans les veines et les joints de grains (cartes K, Al, Mg, Si)



**Figure II.4 : Observation au MEB d'une surface polie du granulat S
Cartographie EDS des différents éléments**

La cartographie présente une autre surface polie proche de la précédente où nous observons la calcite (carte du Ca), quelques grains de dolomite (carte du Mg), de la silice « libre » (carte du Si) et de la pyrite (carte du S). Nous notons la présence de feldspath potassique et d'un feldspath sodique au centre (carte du Na). Les veines argileuses sont visualisables sur les cartes du Si, Al, K et Mg



**Figure II.5 : Observation au MEB d'une surface polie du granulat C
Cartographie EDS des différents éléments**

Les différentes cartes de répartition des éléments révèlent la présence de plusieurs minéraux : la calcite caractérisée par le Ca ; plusieurs grains de dolomite situés à proximité de la veine argileuse (cartes Ca et Mg) ; la silice « libre » illustrée en rouge dans la carte du silicium ; les deux feldspaths alcalins sont visualisables sur les cartes du Na et K ; la pyrite sur la carte du S ; une veine argileuse verticale est visualisable sur les cartes K, Al, Si.

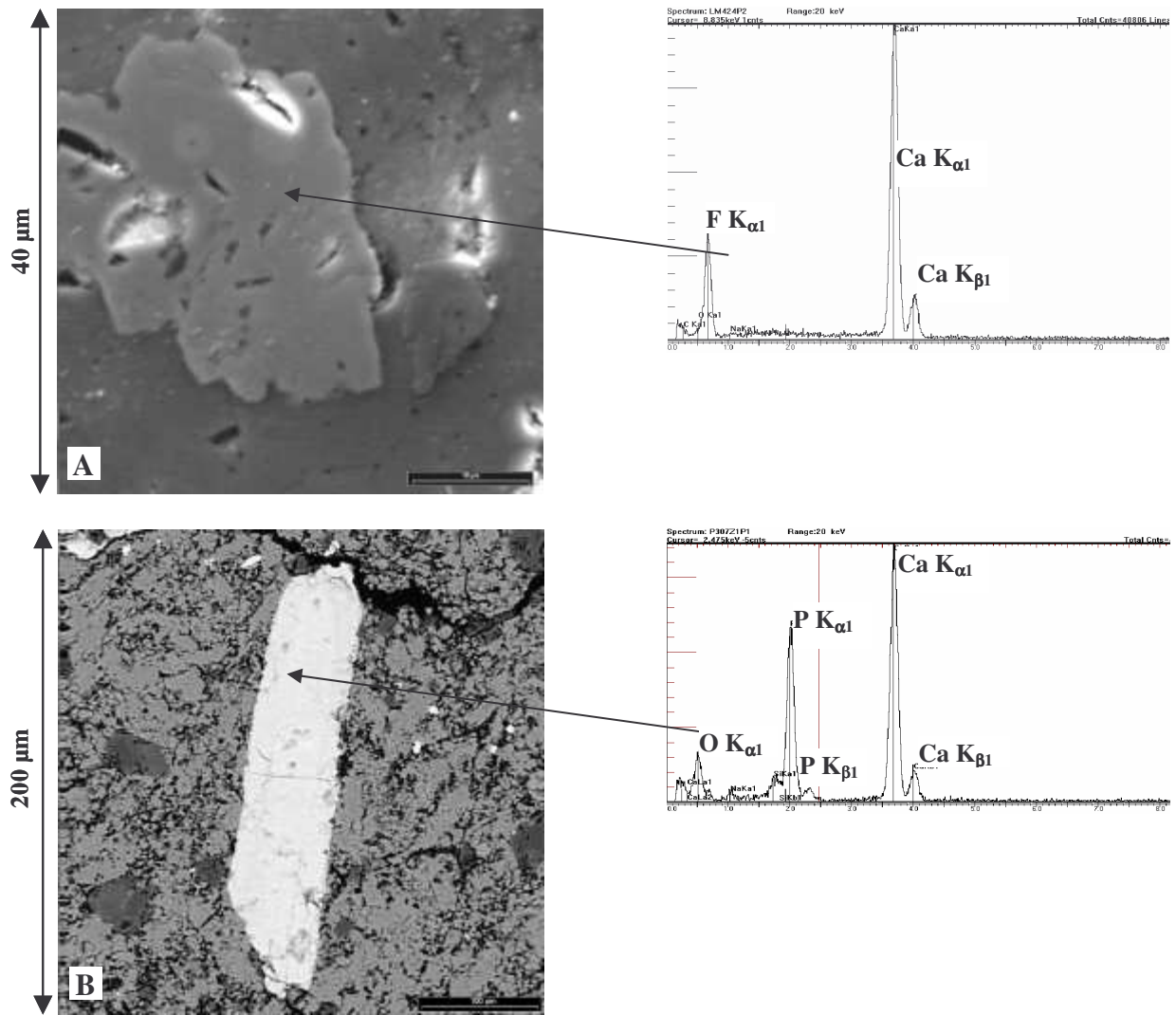


Planche photos II-2 : Observation au MEB des minéraux traces du granulat C

A) Observation en électrons secondaires de la fluorite avec son analyse chimique associée. B) Observation en électrons rétrodiffusés de l'apatite avec son spectre chimique.

II.2.4. Etude pétrographique des granulats

L'étude pétrographique des granulats a été conduite par microscopie optique tant en lumière transmise polarisée non analysée (LTPNA) et polarisée analysée (LTPA) qu'en réflexion (LRN). Ces observations ont été couplées si nécessaire à des analyses ponctuelles par microsonde EDS. Elles ont également été complétées par des analyses spécifiques par diffraction des rayons X pour l'étude et la caractérisation du cortège argileux de chaque granulats.

Il est à noter que l'utilisation de la microscopie optique a été délicate dans le cas du granulats S compte tenu de la petite taille de la majorité des minéraux. Par ailleurs, l'omniprésence de la matrice carbonatée nous a conduit pour certaines lames minces et surfaces polies à colorer la calcite avec une préparation à base de rouge d'alizarine.

II.2.4.1. Granulats S

a) Les carbonates

Le granulats S s'apparente à une « boue carbonatée » relativement homogène même à fort grossissement. Cette dernière est constituée majoritairement de calcite et dans une moindre quantité de dolomite. Les analyses EDS ponctuelles révèlent la présence systématique d'un pic de silicium dans cette matrice carbonatée (photo A, planche photos II-3, p63). Les observations à plus fort grossissement révèlent l'origine de ce pic par la présence de grains de silice xénomorphe* de petites tailles et de minéraux argileux au niveau des joints de grains (cartographie 1, planche photos II-3, p63).

La dolomite est présente sous forme de plages dispersées ; l'importance est variable selon les granulats. Parfois, elle constitue le remplissage des débris fossilifères qui demeurent rares pour ce granulats.

b) Les feldspaths

Les analyses au MEB avaient révélé la prépondérance du feldspath potassique par rapport au feldspath sodique. En optique, seul le feldspath potassique a été observé (photo B, planche photos II-3, p63). L'analyse chimique par microsonde EDS indique sur certains spécimens la présence de titane dans cette phase minérale.

c) La pyrite

Ce minéral a été observé en quantité relativement faible dans le granulats : soit sous forme framboïdale (photo B, planche photos II-3, p63), soit sous forme de cristaux compacts agglomérés (photo C, planche photos II-3, p63).

d) La silice

L'origine de la silice dans cette roche est diagénétique*. Elle se présente sous forme de petits grains dont les extinctions caractéristiques en lumière transmise polarisée analysée sont peu marquées (photos A et B, planche photos II-4, p64). Parfois, certains de ces grains de silice possèdent une extinction ondulante (photo C, planche photos II-4, p64). Leur relief a été mis en évidence en attaquant fortement une surface polie. Avec ses contours quelconques, cette silice peut être qualifiée de xénomorphe (photo D, planche photos II-4, p64).

Occasionnellement, d'autres formes de silice ont été observées durant l'étude pétrographique mais leur proportion reste faible ; nous citerons la calcédonite avec des inclusions de dolomite (photo E, planche photos II-4, p64) et du quartz microcristallin (photo F, planche photos II-4, p64).

e) Les argiles

L'identification des minéraux argileux présents dans les veines a nécessité une étude spécifique réalisée en partenariat avec le laboratoire PBDS de Lille. Le granulat broyé subit un traitement à l'acide chlorhydrique pour éliminer la matrice carbonatée et l'inférieur à 2µm est récupéré par sédimentation. Une technique particulière permet alors d'orienter les feuillets argileux sur une lame de verre. Trois lames sont ainsi préparées et vont servir à l'identification des minéraux argileux par diffraction des rayons X aux petits angles : la première ne subit aucun traitement ; la seconde est traitée thermiquement à 490°C ; la troisième est mise en présence de vapeur de glycol. L'analyse des spectres (figure II.6) permet d'identifier la présence d'illite et de clinochlore dans ce granulat.

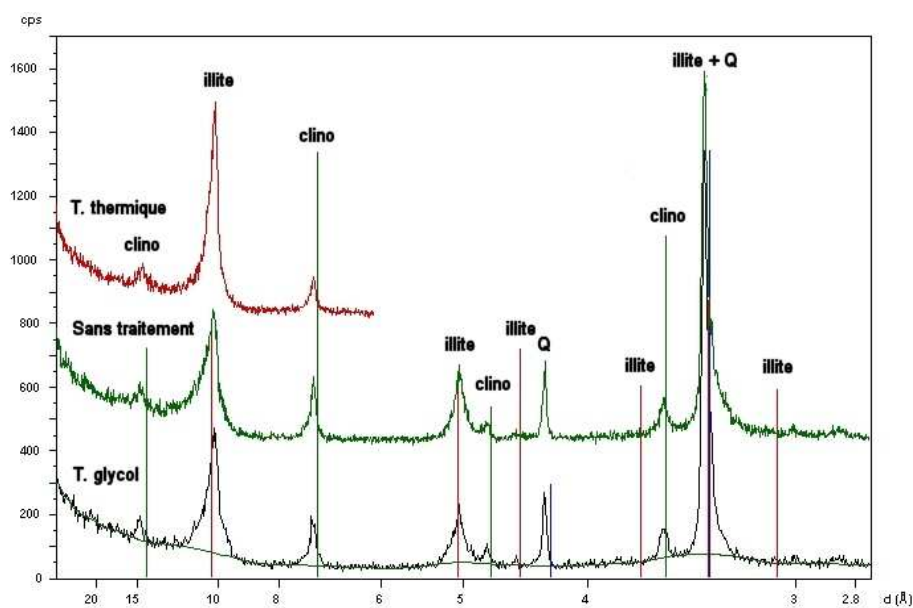
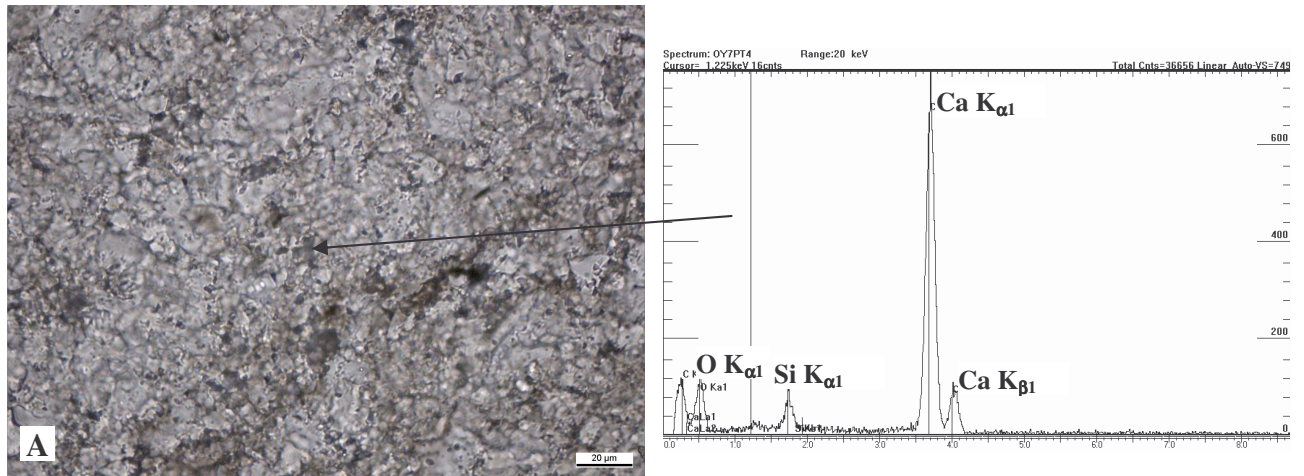


Figure II.6 : S - Identification des minéraux argileux



Cartographie 1

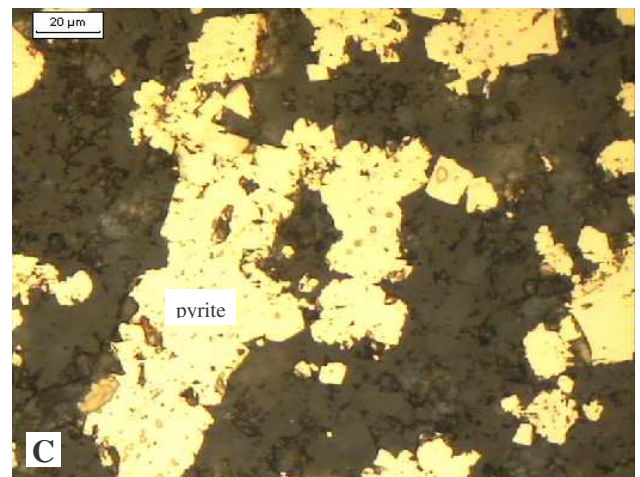
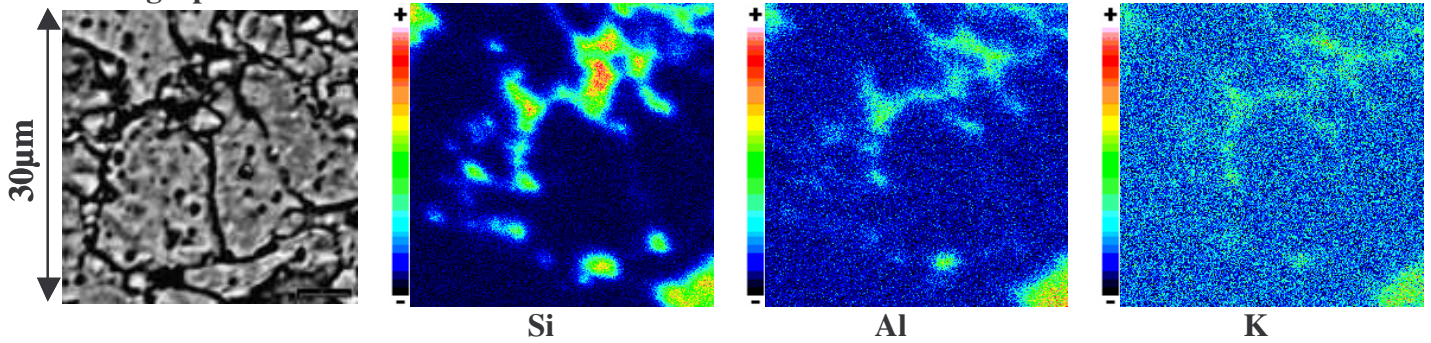


Planche Photos II.3 : S - Caractérisation de la calcite et de la pyrite

A) Photo en LTPNA révélant l'homogénéité de la matrice carbonatée avec son spectre associé de calcite où apparaît le pic du silicium. Cartographie 1) Observations au MEB d'une surface polie du granulat S à fort grossissement montrant la présence de silice et d'argiles dans les joint de grains. B) Photo en LRN d'un feldspath potassique (gris foncé) et de pyrite framboïdale. C) Photo en LRN d'un d'amas de pyrite.

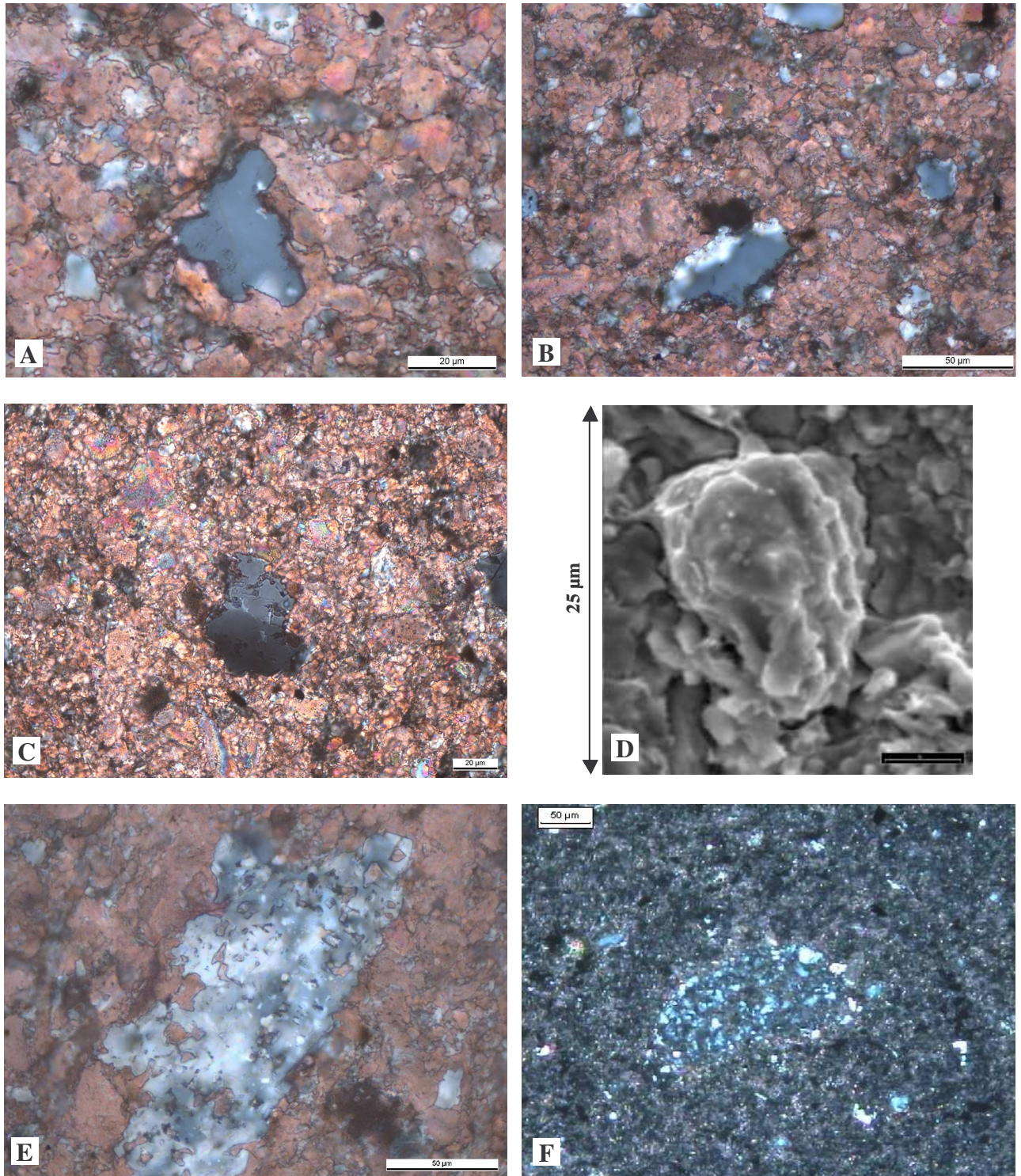


Planche Photos II.4 : S - Analyse pétrographique de la silice

A-B) Photos en LTPA sur lames colorées montrant gris plusieurs grains de silice xénomorphe de tailles variables dans la matrice carbonatée en rouge. Les teintes de polarisation sont plus ou moins franches. C) Photo en LTPA sur lame colorée d'un grain de silice xénomorphe présentant une extinction ondulante. D) Observation au MEB en électrons secondaires d'une surface polie après une forte attaque acide visualisant les contours tourmentés d'un grain de silice xénomorphe. E) Photo en LTPA sur lame colorée de calcadonite avec inclusions de dolomite. F) Photo en LTPA sur lame colorée de quartz microcristallin.

II.2.4.2. Granulat C

a) Les carbonates

La calcite du granulat C apparaît généralement sous forme de cristaux de grandes tailles type sparite et de débris fossilifères (photo B, planche photos II-1, p53 et photo A, planche photos II-5, p67). Nous observons également des plages de grandes tailles plus ou moins individualisées riches en inclusions fluides (photos B et C, planche photos II-5, p67). Comme pour le granulat S, l'analyse ponctuelle de la calcite présente un pic de silicium (photo A, planche photos II-5, p67). L'observation à plus fort grossissement au MEB confirme la présence de minéraux argileux et de grains de quartz dans les joints de grains de la calcite (cartographie 2, planche photos II-5, p67).

La dolomite se visualise sous une forme rhomboédrique bien cristallisée retrouvée fréquemment dans les débris fossilifères (photos A et B, planche photos II-6, p68).

b) Les feldspaths alcalins

L'observation en microscopie optique des feldspaths alcalins n'est pas fructueuse. Cependant, l'analyse au MEB sur des surfaces polies attaquées à l'acide a permis leur visualisation (photos C et D, planche photos II-6, p68).

c) La pyrite

Les formes de pyrite sont similaires à celles du granulat S à savoir sous forme framboïdale ou sous forme d'amas (photos B et C, planche photos II-3, p630).

d) La silice

L'ensemble des formes siliceuses observées par microscopie optique dans le granulat C est d'origine diagenétique*. La première forme est un quartz sub-automorphe* (cristal présentant une forme polyédrique limitée par des faces planes) avec des teintes de polarisation bien marquées (photo A, planche photos II-7, p69). Ces quartz possèdent toutefois quelques défauts de surface (photo B, planche photos II-7, p69).

La calcédonite fibroradiaire est la seconde forme de silice. Observée en quantité variable selon les grains, elle contient souvent des inclusions de dolomite. Les clichés photographiques révèlent que cette forme de calcédonite est souvent localisée à l'intérieur d'une plage de calcite (photos C et D, planche photos II-7, p69).

Sur quelques plages, nous avons détecté de la silice lamellaire (photo E, planche photos II-7, p69) et de la silice de néoformation* (photo F, planche photos II-7, p69).

e) Les argiles

Les analyses au MEB montrent la dispersion des minéraux argileux dans la matrice carbonatée. L'identification de ces derniers a une nouvelle fois nécessité une étude spécifique en partenariat avec le laboratoire PBDS de l'Université de Lille. L'analyse des spectres de diffraction des rayons X (figure II.7), démontre l'existence d'un seul type de minéraux argileux : l'illite.

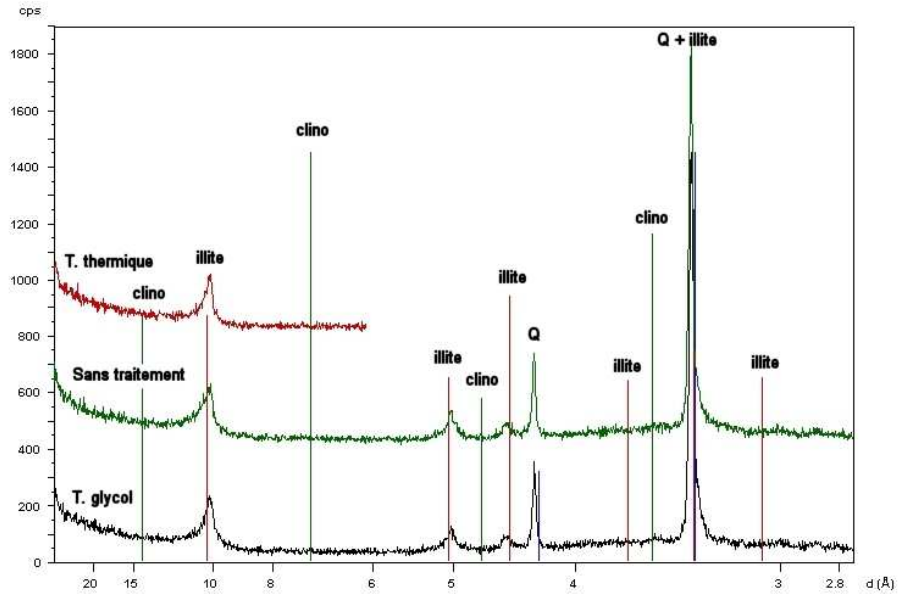
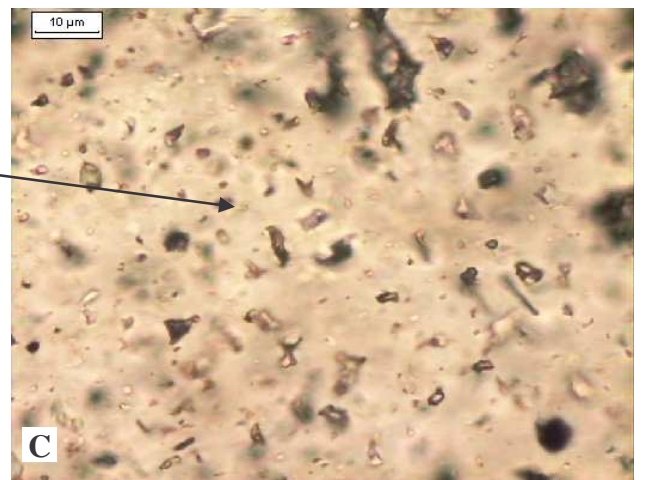
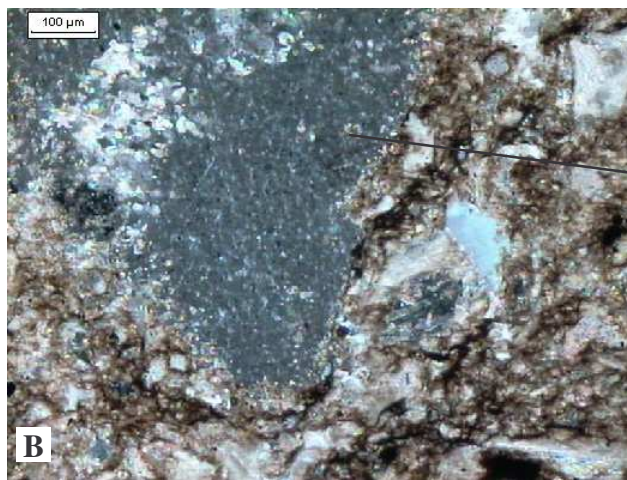
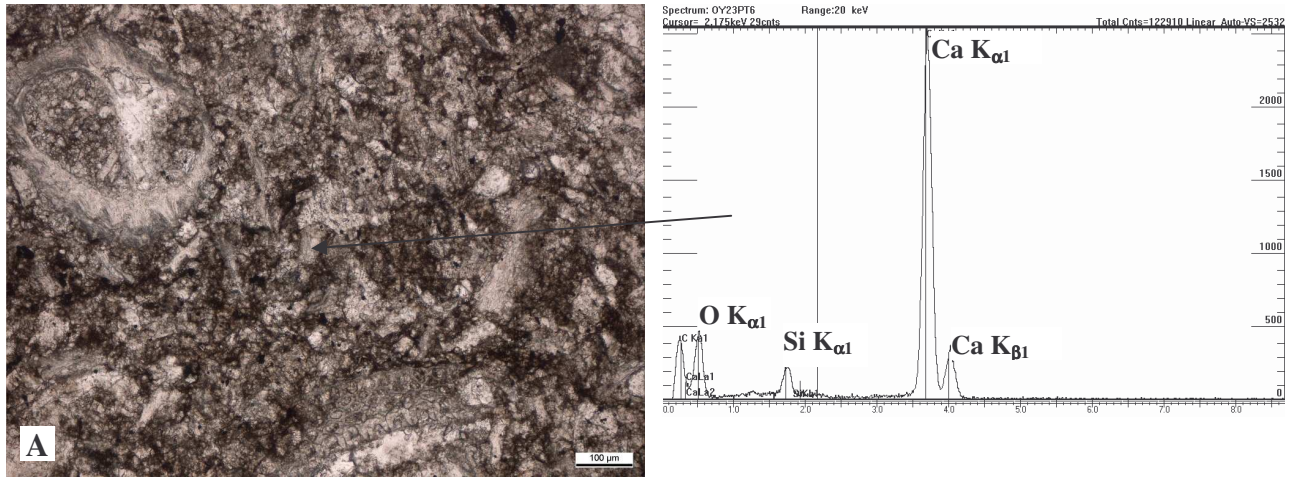


Figure II.7 : Identification des minéraux argileux

f) La fluorite et l'apatite

Ces deux minéraux traces ont pu être observés sur lame mince (photos E et F, planche photos II-6, p65) analysés au MEB.



Cartographie 2

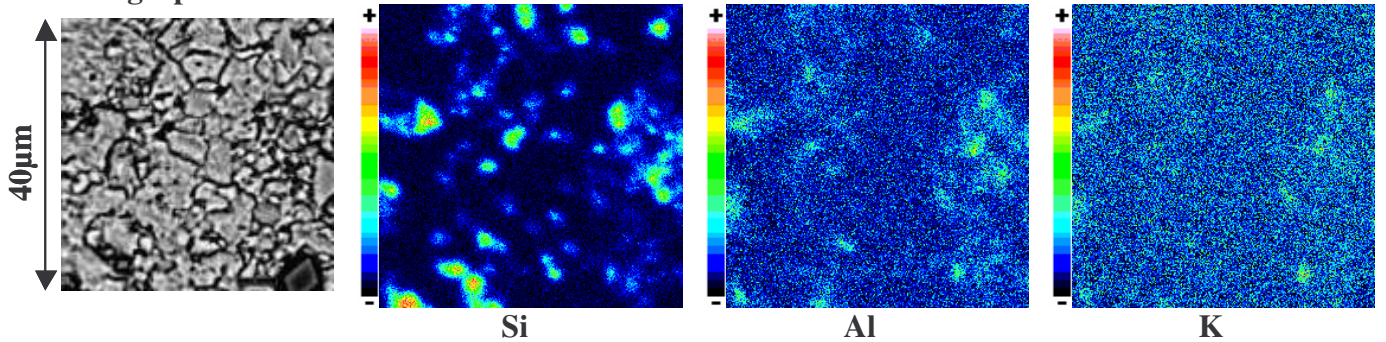


Planche Photos II.5 : C - Caractérisation de la calcite

A) Photo en LTPNA révélant l'hétérogénéité de la matrice carbonatée avec son spectre associé où apparaît le pic du silicium. B) Photo en LTPA et C) Photo en LTPNA d'une plage de calcite contenant des inclusions fluides. Cartographie 2) Observations au MEB d'une surface polie à fort grossissement montrant la présence de silice et d'argiles dans les joints de grains.

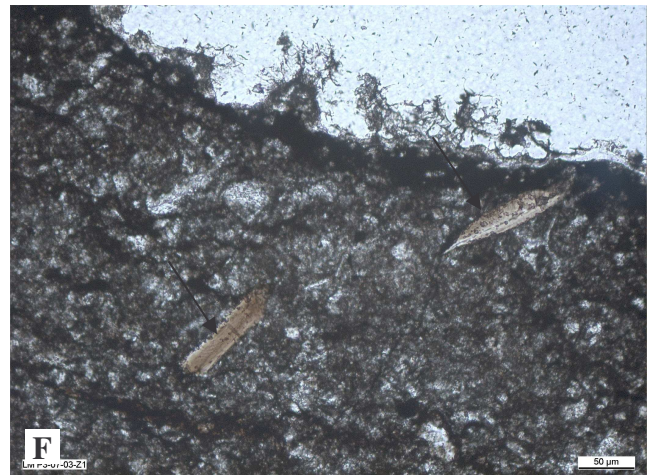
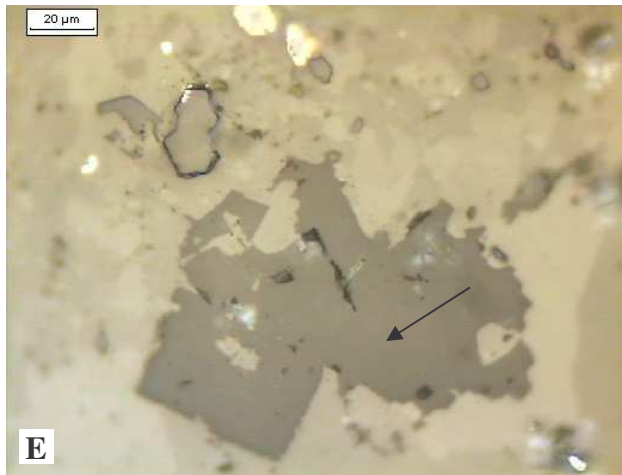
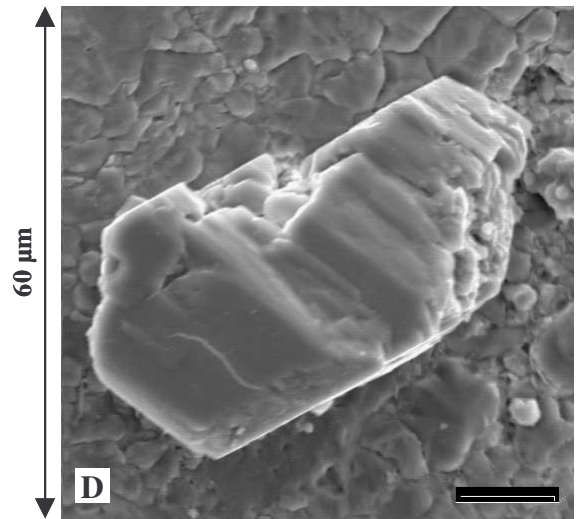
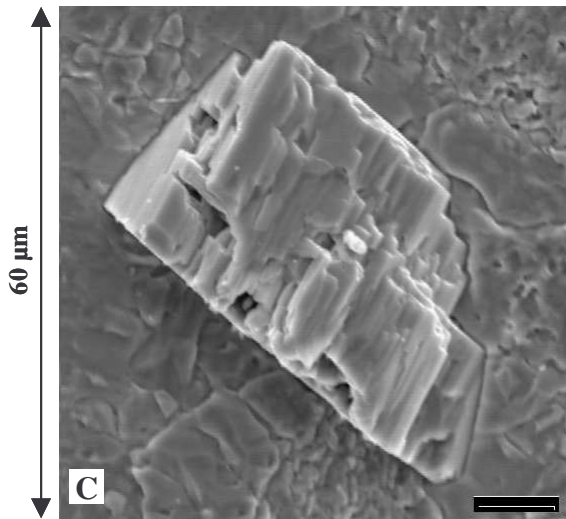
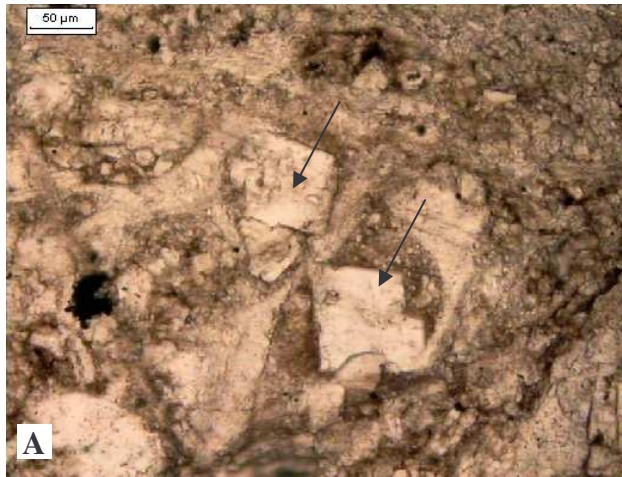


Planche Photos II.6 : C - Analyse pétrographique de la dolomite, des feldspaths alcalins et des minéraux traces

A et B) Photos en LTPNA de la dolomite sous forme rhomboédrique et en remplissage de débris fossilifères. C et D) Photos au MEB en électrons secondaires d'un feldspath potassique et d'un feldspath sodique après un traitement acide sur une surface polie. E) Photo en LRN de fluorite. F) Photo en LTPNA d'apatite en marron.

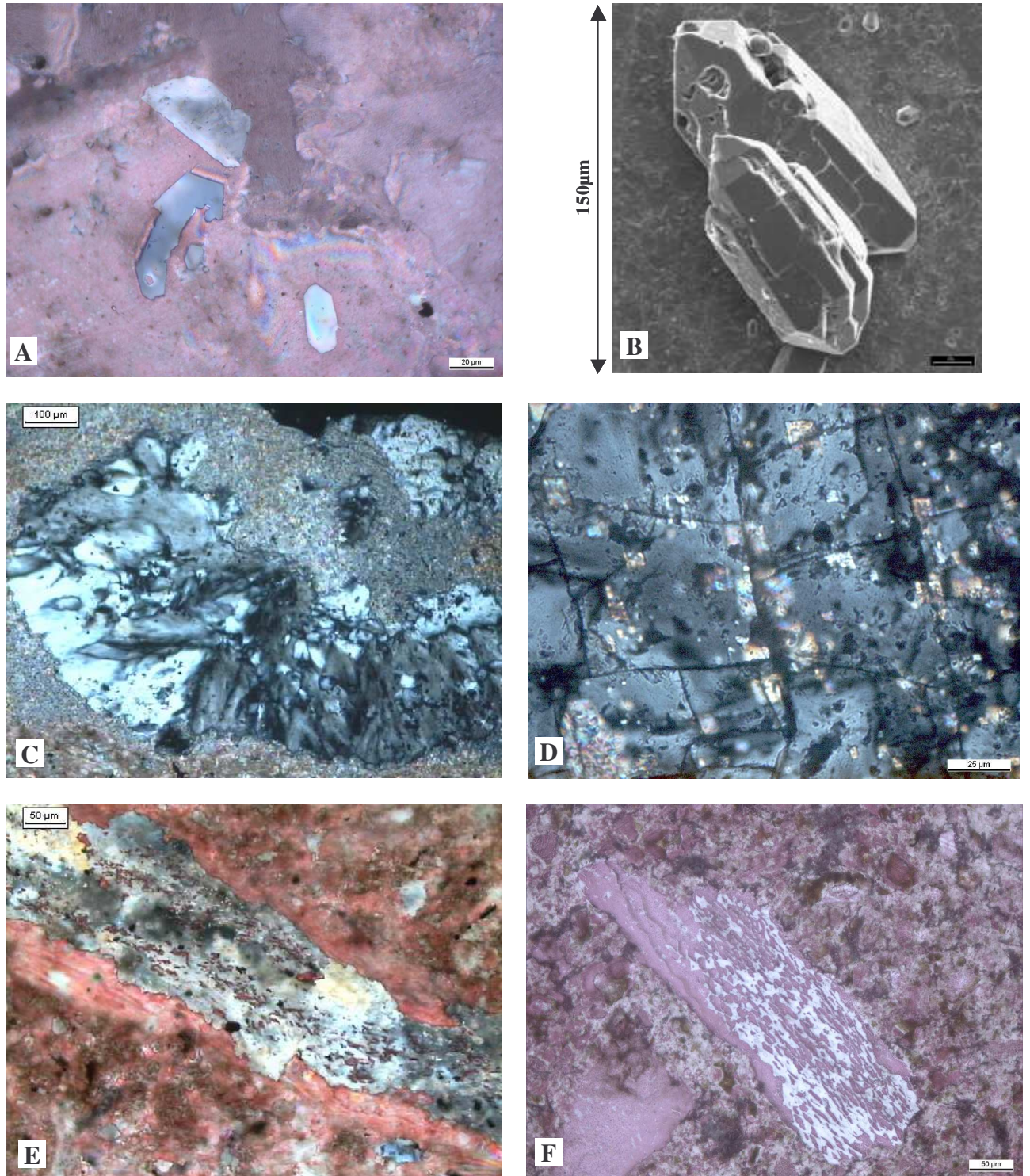


Planche Photos II.7 : C - Caractérisation de la silice

A) Photo en LTPA sur lame colorée de plusieurs quartz sub-automorphes avec des extinctions bien marquées B) Photos au MEB en électrons secondaires d'une surface polie après une attaque acide révélant le contour légèrement altéré de ces quartz. C) Photo en LTPA d'une grande plage de calcédonite fibroradiaire incluse dans une plage de calcite. D) Photo en LTPA montrant la présence d'inclusion de dolomite dans la calcédonite lorsque celle-ci est incluse dans un grain de dolomite. E) Photo en LTPA sur lame colorée de silice lamellaire. F) Photo en LTPA sur lame colorée de silice de néoformation.

II.3. Recombinaison minéralogique des granulats

II.3.1. Introduction

L'analyse pétrographique a permis l'identification des phases minérales. L'étude de la réaction alcali-silice, dans le cadre de calcaires siliceux, nécessite la connaissance de la teneur en silice non combinée dans les silicates appelée silice « libre ». Cette valeur est primordiale puisqu'elle est à la base de l'étude en milieu réactionnel modèle.

La recombinaison minéralogique consiste en l'écriture d'un bilan matière par élément chimique. Cependant, ce bilan ne peut être établi sur les roches brutes car la prédominance de la calcite nuit à la précision des mesures. Afin de les quantifier avec précision, nous éliminons la matrice carbonatée par un traitement à l'acide chlorhydrique à froid (voir paragraphe II.2.2). Sur ce résidu insoluble une première recombinaison minéralogique est réalisée pour une meilleure précision. Puis, nous calculons la proportion en calcite et en dolomite afin d'aboutir à la minéralogie précise de ces roches.

II.3.2. Recombinaison minéralogique sur le résidu insoluble à l'acide

II.3.2.1. Notations

Par la suite, nous allons utiliser plusieurs notations :

- nX : le nombre de mole d'un élément chimique X (par exemple Mg, Si...) dosé par fluorescence des rayons X. Ce nombre de mole est calculé suivant la formule :

$$nX = \frac{\%_X^m}{M[X]} \text{ où} \quad \text{[II-1]}$$

↯ $\%_X^m$ est le pourcentage massique d'un élément chimique ;

↯ $M[X]$ est la masse molaire de l'élément chimique considéré.

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

II.3.2.2. Composition chimique des résidus insolubles

Le dosage des éléments chimiques après attaque acide est réalisé par fluorescence des rayons X (tableau II.4). L'attaque à l'acide chlorhydrique est efficace puisque la teneur en calcium est faible. Nous remarquons la présence de chlore résultant de l'attaque à l'acide chlorhydrique sur la calcite selon :



La quantité de chlorure de calcium « CaCl₂ » n'apparaîtra pas dans les résultats du bilan puisque c'est un produit de l'attaque acide mais il est à prendre en compte pour le calcul de la quantité de calcite résiduelle.

$$n_{\text{CaCl}_2} = \frac{n_{\text{Cl}}}{2} \quad \text{[II-3]}$$

$$D'où n_{\text{calcite résiduelle}} = n_{\text{Ca}} - n_{\text{CaCl}_2} \quad \text{[II-4]}$$

%m	Mg	Al	Si	S	K	Ca	Fe	Ti	Cl	P	Na	Sr
S	1,98	7,74	30,40	0,68	3,40	0,13	2,45	0,35	0,11	< 0,1	< 0,1	< 0,1
C	0,96	5,22	36,90	1,63	2,61	0,70	2,38	0,29	0,06	< 0,1	< 0,1	< 0,1

%n	Mg	Al	Si	S	K	Ca	Fe	Ti	Cl	P	Na	Sr
S	5,04	17,75	66,97	1,31	5,38	0,20	2,71	0,46	0,19	< 0,1	< 0,1	< 0,1
C	2,29	11,17	75,84	2,93	3,85	1,01	2,46	0,35	0,10	< 0,1	< 0,1	< 0,1

Tableau II.4 : Composition chimique des résidus insolubles exprimée en pourcentages massiques (%m) et molaires (%n)

II.3.2.3. Hypothèses de travail sur la recombinaison minéralogique

Dans la recombinaison minéralogique, nous désirons quantifier l'ensemble des phases mais aussi estimer les substitutions dans les minéraux argileux. Cependant, compte tenu du nombre d'éléments chimiques dosés par fluorescence des rayons X, la résolution du bilan matière n'est possible que si nous émettons certaines hypothèses quant aux choix des minéraux et des substitutions dans les phases argileuses.

a) Phases minérales prises en compte

L'ensemble des phases minérales retenues pour le calcul minéralogique sont celles identifiées lors de l'étude pétrographique à l'exception de l'albite et des minéraux traces (fluorite et apatite). Les observations en pétrographie ont montré que l'albite était bien moins présente que l'orthose sur les deux granulats. Cette constatation est confortée par la faible teneur en sodium dosée par fluorescence des rayons X (0,03 et 0,04 % en masse pour le S et le C).

b) Proportion relative d'illite et de clinochlore dans le granulat S.

Les proportions relatives d'illite et de clinochlore dans le cas du granulat S ont été estimées par l'intégration des raies de diffraction aux petits angles à l'aide du logiciel WinPLOT [Roisnel, 2000]. Cette technique permet d'approcher qualitativement la proportion de chacune des phases

[Milliman, 1973]. La figure II.5 représente l'aire des raies d_{001} de chacun des minéraux argileux. Globalement nous observons 10 fois plus d'illite que de clinochlore :

$$n_{\text{illite}} = 10 n_{\text{clino}}$$

[II-5]

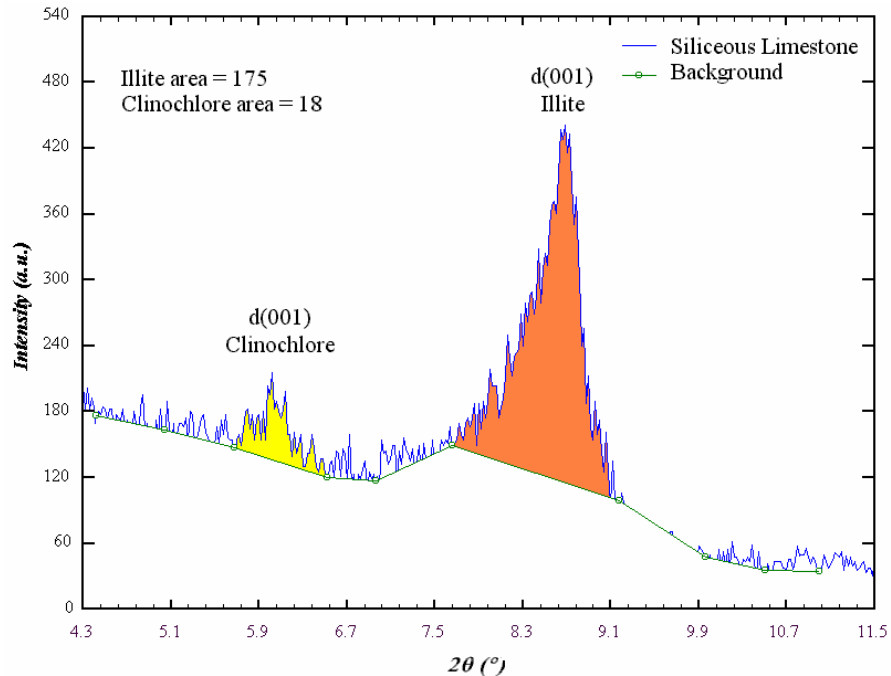


Figure II.8 : Intégration des raies de diffraction avec le logiciel WinPLOTR (Raie $\text{CuK}\alpha_1$)

c) Substitutions dans les argiles

Granulat S :

L'illite possède une formule générale de type : $\text{K}_\alpha(\text{Al}_\beta, \text{Fe}_\gamma, \text{Mg}_{2/3\delta})[\text{Si}_{(4-\alpha)}\text{Al}_\alpha\text{O}_{10}](\text{OH})_2$ (avec $\beta + \gamma + 2/3 \delta = 2$). Pour affiner cette formule, un microscope électronique à balayage équipé d'une microsonde EDS a été utilisé. Elle a permis d'estimer la valeur de α mais aussi d'approcher le rapport de substitution entre Al, Fe et Mg. La valeur de α est voisine de 0,5 et le rapport Fe sur Mg est proche de 1 (tableau II.3). Dans la littérature, le coefficient α est compris entre 0,5 et 0,6 confirmant notre estimation [Caillère et Hénin, 1963] ;

Le clinochlore, uniquement présent dans le granulat S, a une formule générale du type : $[\text{Si}_3\text{AlO}_{10}(\text{OH})_2](\text{Al}_x, \text{Fe}_y, \text{Mg}_{2/3z})\text{Mg}_3(\text{OH})_6$ (avec $x + y + 2/3 z = 7/3$). La faible teneur en clinochlore n'a pas permis d'approcher la valeur de ces substitutions par microsonde EDS. Le rapport Mg sur Fe que nous avons choisi est de 3 comme rencontré dans la littérature [Caillère et Hénin, 1963].

Les minéraux argileux considérés auront donc les formules structurales suivantes :



Clinochlore : $[\text{Si}_3\text{AlO}_{10}(\text{OH})_2](\text{Al}_x, \text{Fe}_{(13/9-x/3)}, \text{Mg}_{(13/3-x)})\text{Mg}_3(\text{OH})_6$

Granulat C :

L'illite étant l'unique minéral argileux identifié, nous pouvons intégrer dans notre recombinaison le calcul des substitutions. La valeur α quant à elle est aussi proche de 0,5 (tableau II.3). L'illite aura donc la formule structurale :

Illite : $\text{K}_{0,5}(\text{Al}_a, \text{Fe}_b, \text{Mg}_{2/3c})[\text{Si}_{3,5}\text{Al}_{0,5}\text{O}_{10}](\text{OH})_2$ avec $a + b + 2/3 c = 2$

II.3.2.4. Ecriture du bilan minéralogique

Le bilan minéralogique consiste en l'écriture d'un bilan matière par élément chimique exprimé en nombre de mole. Pour chacun des granulats nous pouvons écrire les bilans matières suivants :

Granulat S :

$$\text{L1 : } n\text{K} = n_{\text{orthose}} + 0,5 n_{\text{illite}}$$

$$\text{L2 : } n\text{Si} = n_{\text{silice}} + 3 n_{\text{orthose}} + 3,5 n_{\text{illite}} + 3 n_{\text{clino}}$$

$$\text{L3 : } n\text{Al} = n_{\text{orthose}} + (2,5 - 5/3 \gamma) n_{\text{illite}} + (1+x) n_{\text{clino}}$$

$$\text{L4 : } n\text{Mg} = 2/3 \gamma n_{\text{illite}} + (22/3 - x) n_{\text{clino}}$$

$$\text{L5 : } n\text{Fe} = \gamma n_{\text{illite}} + (13/9 - x/3) n_{\text{clino}} + n_{\text{pyrite}}$$

$$\text{L6 : } n\text{S} = 2 n_{\text{pyrite}}$$

$$\text{L7 : } n_{\text{illite}} = 10 n_{\text{clino}}$$

Granulat C :

$$\text{L1 : } n\text{K} = n_{\text{orthose}} + 0,5 n_{\text{illite}}$$

$$\text{L2 : } n\text{Si} = n_{\text{silice}} + 3 n_{\text{orthose}} + 3,5 n_{\text{illite}}$$

$$\text{L3 : } n\text{Al} = n_{\text{orthose}} + (a+0,5) n_{\text{illite}}$$

$$\text{L4 : } n\text{Mg} = 2/3 c n_{\text{illite}}$$

$$\text{L5 : } n\text{S} = 2 n_{\text{pyrite}}$$

$$\text{L6 : } n\text{Fe} = b n_{\text{illite}} + n_{\text{pyrite}}$$

$$\text{L7 : } a + b + 2/3 c = 2$$

II.3.2.5. Minéralogie des résidus insolubles

La résolution des deux systèmes d'équation conduit aux résultats résumés dans le tableau II.5. Les coefficients x et γ calculés pour le granulat S sont respectivement de 1,1 et 0,2 ; pour le

granulat C, les coefficients a, b et c calculés sont respectivement de 1,5, 0,2 et 0,5. Les valeurs obtenues révèlent la prédominance de la silice et de l’illite dans ces résidus.

Granulat S				
Minéraux	Nombre de mole (mmol)	Pourcentage molaire	Masse molaire (g/mol)	Pourcentage massique
Silice « libre »	575,5	77,9	60,1	37,1
Illite	107,0	14,5	384,5 ^{xx}	44,2
Orthose	33,5	4,5	278,3	10,0
Clinochlore	10,7	1,4	623,4 ^{xx}	7,2
Pyrite	10,6	1,4	120,0	1,4
Calcite résiduelle	1,6	0,2	100,1	0,2

Granulat C				
Minéraux	Nombre de mole (mmol)	Pourcentage molaire	Masse molaire (g/mol)	Pourcentage massique
Silice « libre »	943,2	86,2	60,1	56,2
Illite	85,2	7,8	384,3 ^{xx}	32,5
Orthose	24,2	2,2	278,3	6,7
Pyrite	25,4	2,3	120,0	3,0
Calcite résiduelle	16,7	1,5	100,1	1,7

Tableau II.5 : Minéralogie des résidus insolubles

^{xx} après calcul

II.3.3. Minéralogie des calcaires siliceux

La méthodologie que nous avons développée précédemment a permis de calculer la proportion des phases non carbonatées. Nous allons maintenant déterminer la proportion réelle de ces phases dans les granulats bruts en tenant compte des carbonates.

II.3.3.1. Teneur en carbonates

L’attaque à l’acide chlorhydrique permet l’élimination des minéraux carbonatés que sont la calcite et la dolomite. La perte de masse occasionnée par ce traitement permet de calculer la teneur en minéraux carbonatés. La perte de masse mesurée « %^m_{perte} » pour les granulats S et C est respectivement de 78% et 89,7%. Ainsi la proportion massique « %^{m brut}_{minéral} » de chacun des minéraux dans les granulats bruts se déduit par la relation II-6 :

$$\%_{\text{minéral}}^{\text{m brut}} = \%_{\text{minéral}}^{\text{m insoluble}} \times \frac{(100 - \%_{\text{perte}}^{\text{m}})}{100} \quad \text{[II-6]}$$

II.3.3.2. Proportion de calcite et de dolomite

Nous allons coupler la perte de masse mesurée lors de l'attaque acide aux mesures réalisées par fluorescence des rayons X pour déterminer la part de calcite et de dolomite. Les éléments chimiques Ca et Mg mesurés par fluorescence des rayons X sont résumés dans le tableau II.6.

	S brut	S après attaque acide	C brut	C après attaque acide
Ca (% massique)	27,85	0,13	33,50	0,70
Mg (% massique)	1,22	1,98	1,17	0,96

Tableau II.6 : Teneurs en Mg et Ca avant et après traitement acide

Dans les granulats bruts, le calcium est présent dans la calcite et dans la dolomite ainsi :

$$n_{Ca} = n_{calcite} + n_{dolomite} \quad [II-7]$$

En terme d'équivalent massique, l'équation II-7 devient :

$$\%_{Ca}^m = \frac{M[Ca]}{M[calcite]} \%_{calcite}^m + \frac{M[Ca]}{M[dolomite]} \%_{dolomite}^m \quad [II-8]$$

Le magnésium est quant à lui présent dans la dolomite mais aussi dans l'illite, le clinochlore et l'orthose ainsi :

$$n_{Mg} = n_{dolomite} + n_{Mg}(\text{illite ; clinochlore ; orthose}) \quad [II-9]$$

La quantité de magnésium attribuable aux autres minéraux « nMg (illite ; clinochlore ; orthose) » se déduit simplement par la quantité de magnésium dosée après attaque acide et la perte de masse liée à la destruction des carbonates :

$$n_{Mg}(\text{illite ; clinochlore ; orthose}) = \frac{\%_{Mg}^m(\text{HCl})}{M[Mg]} \times \frac{(100 - \%_{perte}^m)}{100} \quad [II-10]$$

L'équation I-9 devient :

$$n_{Mg} = n_{dolomite} + \frac{\%_{Mg}^m(\text{HCl})}{M[Mg]} \times \frac{(100 - \%_{perte}^m)}{100} \quad [II-11]$$

Ainsi, en résonnant en terme d'équivalent massique, la relation II-11 devient :

$$\%_{dolomite}^m = \frac{M[dolomite]}{M[Mg]} \times \%_{Mg}^m - \frac{M[dolomite]}{M[Mg]} \times \%_{Mg}^m(\text{HCl}) \times \frac{(100 - \%_{perte}^m)}{100} \quad [II-12]$$

La résolution des équations II-8 et II-12 nous permet calculer la teneur en calcite et en dolomite (tableau II.7).

	S	C
Calcite (% _m)	71,5	81,7
Dolomite (% _m)	6,5	8,1

Tableau II.7 : Teneur en calcite et en dolomite pour les deux granulats

II.3.3.3. Validation par mesure thermogravimétrique

La quantité théorique de « CO₂ » issue de la calcite et de la dolomite peut être calculée suivant la relation II-13 :

$$\%_{CO_2}^m = \frac{M[CO_2]}{M[calcite]} \%_{calcite}^m + \frac{2 M[CO_2]}{M[dolomite]} \%_{dolomite}^m \quad [II-13]$$

Le calcul aboutit à une proportion en « CO₂ » de 34,7% pour le granulat S et de 40,0% pour le granulat C. Sous un flux de gaz inerte et une montée de 5°C/min, l'analyse thermogravimétrique indique un départ de « CO₂ » entre 650 et 1000°C de 34,6% et 39,3% respectivement pour les granulats S et C. Ces données sont proches des valeurs calculées confortant ainsi la proportion de calcite et de dolomite calculée.

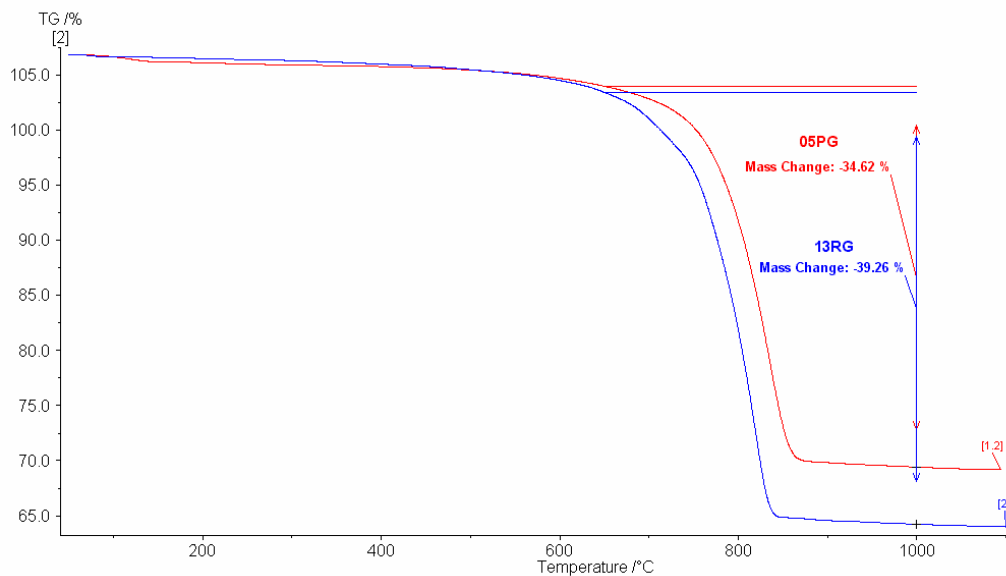


Figure II.9 : Analyse thermogravimétrique des deux calcaires siliceux

II.3.3.4. Minéralogie des calcaires siliceux

L'ensemble de la méthodologie développée dans cette partie a permis de calculer avec précision la proportion de chacun des minéraux constitutifs et notamment la proportion en silice, paramètre important dans l'étude. Le tableau II.8 donne la minéralogie quantitative finale des deux calcaires siliceux. La nature calcaire des granulats est très marquée puisque la calcite est fortement

présente. Notons la teneur en phase argileuse, principalement l’illite, bien plus grande dans le S. **Autre point marquant, la quantité de silice libre est plus importante dans le granulat S. L’ensemble de la méthodologie a été appliqué sur trois prises d’échantillon par roche. L’écart relatif est de 3%.**

Minéraux	S	C
Calcite	71,2	81,7
Silice « libre »	8,2	5,8
Illite	9,7	3,3
Orthose	2,2	0,7
Clinochlore	1,6	-
Pyrite	0,3	0,3
Dolomite	6,9	8,2

Tableau II.8 : Composition minéralogique des calcaires siliceux bruts (% massique)

II.4. Analyse de la texture

II.4.1. La matrice carbonatée

Dans le paragraphe II.1, l’observation à faible grossissement des granulats révèle une microstructure bien différente.

Le granulat S est un calcaire micritique assimilable à une boue carbonatée constituée de minéraux ne dépassant pas 50µm (photo A, planche photos II-1, p53). L’analyse granulométrique des phases minérales non carbonatées a été mesurée sur un granulomètre laser Beckman Coulter LS230 après élimination de la matrice carbonatée par traitement chimique (figure II.10). Le constat est similaire, les minéraux non carbonatés ont une dimension inférieure à 50µm. L’homogénéité de la matrice carbonatée même à plus fort grossissement est caractéristique d’une boue carbonatée (photo A, planche photos II-3, p63). La figure II.3, p57, révèle une répartition homogène des minéraux argileux sous forme de veines dans la matrice mais aussi dans les joints de grains.

Le granulat C est un calcaire essentiellement sparitique comportant de nombreux débris fossilifères pouvant atteindre quelques millimètres (photo B, planche photos II-1, p53). Cette matrice est aussi constituée de minéraux non carbonatés atteignant 150µm (figure II.10). La présence de minéraux argileux dans la matrice est visualisable au niveau des joints de grains et des fissures. Compte tenu de la taille des grains de calcite cette répartition est hétérogène.

Cette différence de texture entre les deux matrices induit une porosité propre à chacune des roches. Cette porosité est visualisable sur les cartes du silicium puisque les minéraux argileux sont situés dans les joints de grains (figures II.3, 4 et 5, p57 à 59). Il semble que le granulat S présente une porosité plus importante que le granulat C.

Pour confirmer ces observations, des mesures de porosité ont été effectuées par adsorption/désorption d'azote sur la fraction 4/20mm réduite après concassage à la granulométrie 0,16/0,63mm (tableau II.9). Le volume poreux spécifique est calculé selon la méthode B.J.H.[Brunauer et al., 1938]. Nous avons aussi déterminé la surface spécifique selon la méthode B.E.T. [Barrett et al., 1951] et mesuré la masse volumique apparente dans un pycnomètre à hélium. Le porosimètre à azote utilisé est un Micromeritics ASAP 2010.

Les valeurs obtenues confortent les observations puisque le granulat S comporte un volume poreux trois fois plus important que le granulat C. La distribution volumique des pores montre une porosité comprise entre 5 et 100 nm plus conséquente dans le S (figure II.11). Sa microporosité est aussi bien plus marquée pour les pores allant de 5 à 20 nm.

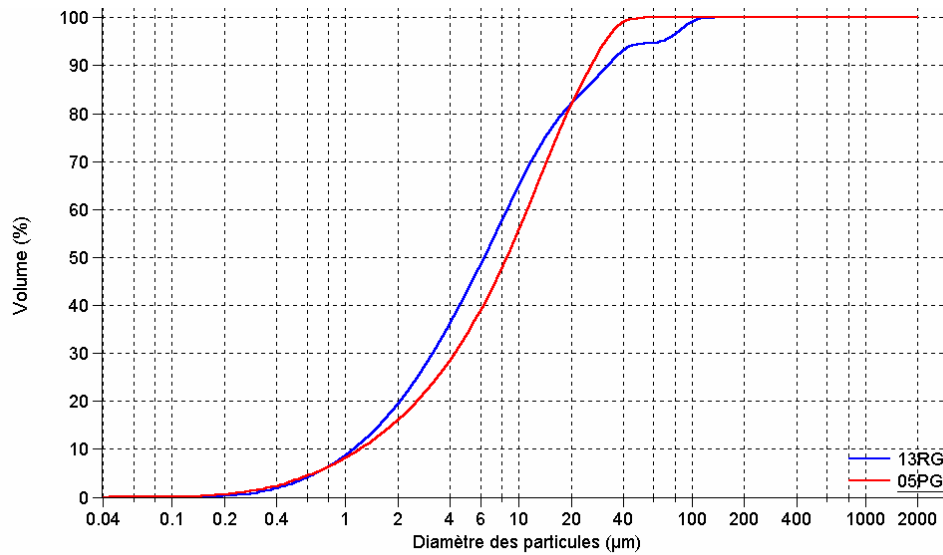


Figure II.10 : Courbes granulométriques des granulats après traitement chimique

	S	C
Masse volumique (g/cm ³)	2,679	2,666
Surface B.E.T (m ² /g)	3,4	1,0
Volume poreux (mm ³ /g)	6,6	2,9

Tableau II.9 : Caractéristiques physiques des granulats

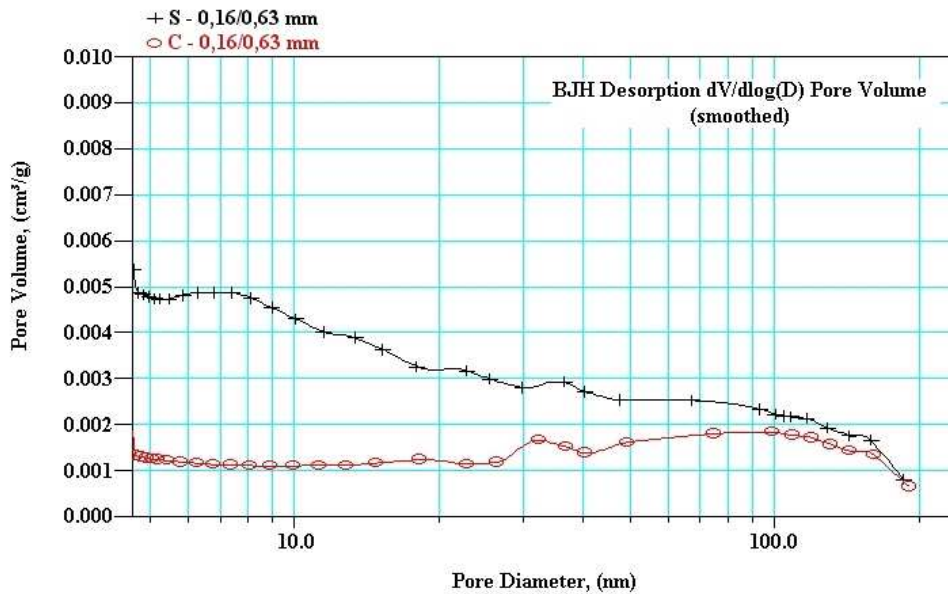


Figure II.11 : Distribution volumique des pores pour les deux granulats.

II.4.2. Les formes de silice

Dans les paragraphes précédents, nous avons observé les diverses formes de silice diagénétique et calculé par la recombinaison minéralogique leur proportion globale dans les deux roches. Grâce aux nombreuses observations pétrographiques, nous nous proposons de classer qualitativement la proportion de chaque forme de silice dans les granulats en précisant leur répartition et leur taille. A partir de la littérature [Broekmans, 2004a, 2004b et ses références], nous définissons la réactivité potentielle de ces formes de silice en trois catégories : faible, moyenne et importante.

II.4.2.1. Granulat S

La principale forme siliceuse rencontrée dans ce granulat est une silice xénomorphe caractérisée par une teinte de polarisation peu marquée et des contours quelconques. La plupart de ces grains de silice ont une taille inférieure à 20 μ m et sont régulièrement répartis dans la matrice carbonatée (figures II.3 et II.4, p58 à 59). La réactivité potentielle de cette silice xénomorphe est importante.

Les autres formes siliceuses observées sur quelques grains sont la calcédonite et le quartz microcristallin dont les tailles moyennes avoisinent 100 μ m. La calcédonite est connue pour avoir une réactivité importante alors que le quartz microcristallin l'est moins.

II.4.2.2. Granulat C

Ce granulat est constitué de deux formes de silice majeures : le quartz sub-automorphe et la calcédonite. Le quartz sub-automorphe est régulièrement observé sur l'ensemble des échantillons, sa taille peut atteindre 150µm. Son étude en microscopie optique a montré une teinte de polarisation franche même s'il présente un relief légèrement tourmenté. Compte tenu de ces observations, sa sensibilité à la réaction alcali-silice apparaît comme faible.

La calcédonite fibroradiaire est fréquemment observée mais en proportion diverse selon les grains. Sur certaines plages, sa taille atteint 1mm (Photo C, planche-photo II-7, p69). Très souvent, des inclusions de dolomite sont observables lorsqu'elle est emprisonnée dans un grain massif de calcite. La calcédonite est une forme réactive importante.

Le quartz microcristallin, dont les plages sont inférieures à 50µm et la réactivité potentielle importante, a été observé sur quelques échantillons. La silice néoformée, pouvant atteindre quelques centaines de microns, est ponctuellement visualisée et présente une réactivité importante. Enfin une silice lamellaire de taille massive (quelques centaines de microns) sensible à la RAS a été notée.

Nous avons résumé dans le tableau II.10 , l'ensemble des formes siliceuses observées ainsi que leur proportion qualitative pour chacune des roches.

Formes de silice	Réactivité potentielle	S	C
Quartz sub-automorphe	Faible	-	◆◆◆◆
Silice xénomorphe	Importante	◆◆◆◆◆◆◆◆	-
Calcédonite	Importante	◆	◆◆◆◆
Silice lamellaire	Importante	◆	◆
Quartz microcristallin	Importante	◆	◆
Silice néoformée	Importante	-	

Tableau II.10 : Tableau de synthèse sur la réactivité et la proportion qualitative des formes de silice

II.4.3. Conclusion

Les résultats de l'étude de la texture des granulats a mis en évidence deux microstructures particulièrement différentes. Le granulat S possède des minéraux de petites tailles régulièrement répartis lui conférant une texture homogène et poreuse. La silice dont la répartition est régulière apparaît comme très réactive. Finalement, ce granulat s'apparente à une roche modèle constituée par une matrice homogène et de grains de silice potentiellement réactifs régulièrement répartis.

Le granulats C est très hétérogène du fait de la présence de minéraux plus massifs diminuant par la même la porosité. La répartition et la taille des grains de silice sont aussi très hétérogènes en fonction des granulats observés. De plus, une part moindre de silice semble réactive par rapport au granulats S.

II.5. Essai de gonflement selon la norme NF P 18-588

Une étude de gonflement selon la norme NFP 18-588 sur des éprouvettes mortier a été réalisée par la société Holcim sur chacun des granulats étudiés. Cette norme permet actuellement de classer les granulats potentiellement réactifs selon les trois catégories (NR, PR et PRP) présentées dans le paragraphe I.1.2.2.

L'essai consiste en la confection d'éprouvettes 1x1x4 cm de mortier à partir du granulats broyé à la fraction 0,16 / 0,63 mm. Ces éprouvettes sont ensuite autoclavées en cure alcaline à 150°C durant 24 heures. A l'issue de ce traitement, la variation longitudinale des éprouvettes est mesurée afin de définir son gonflement. Ces essais sont réalisés pour des formulations à différents rapports ciment/grulats. Les résultats sont repris dans la figure II.12.

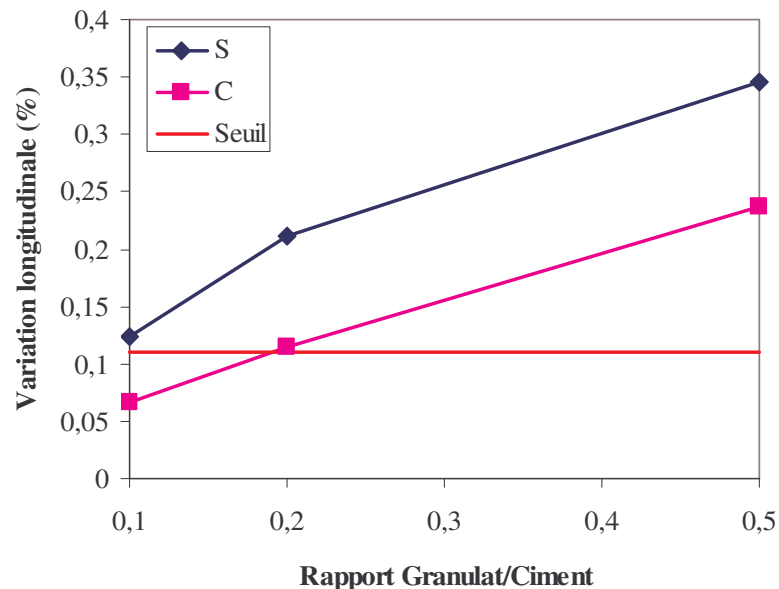


Figure II.12 : Gonflement longitudinal en fonction du rapport granulats / ciment

Pour qu'un granulats soit classé potentiellement réactif à effet de pessimum (PRP) il faut que la courbe donnant l'expansion en fonction du rapport ciment/grulats présente les caractéristiques suivantes :

- la déformation longitudinale dépasse le seuil d'expansion fixé à 0,11 % ;

- la déformation longitudinale ne doit pas diminuer avec l'augmentation du rapport ciment/granulat mais doit passer par un maximum.

Dans le cas des roches étudiées, seul la première condition est vérifiée ce qui les classe dans la catégorie potentiellement réactif.

II.6. Conclusion

La caractérisation des deux calcaires siliceux montre que ces deux roches sont constituées principalement d'une matrice carbonatée plus ou moins homogène. L'étude pétrographique permet de caractériser les formes minérales constitutives. A partir d'un bilan matière, la recombinaison minéralogique a permis de quantifier l'ensemble des minéraux constitutifs et notamment la silice libre. Le granulats S est apparu comme plus riche en silice libre (8,2%) que le granulats C (5,8%).

Toutefois, l'étude pétrographique montre une réelle disparité entre la silice libre des granulats en terme de réactivité, de distribution et de taille. Dans le granulats C, la silice libre n'est pas totalement réactive de par la présence de quartz sub-automorphes moins sensibles à la réaction alcali-silice. Seule la calcédonite apparaît comme la forme de silice réactive de cette roche. Le granulats S quant à lui est quasi exclusivement constitué par des grains de silice xénomorphe dont la réactivité est importante.

Finalement, l'étude pétrographique suggère une plus grande réactivité du granulats S ce que confirment les essais de classification ; ces derniers classent par ailleurs les deux roches dans la catégorie « potentiellement réactif » (PR).

L'étude en parallèle de ces deux calcaires siliceux dans le milieu réactionnel modèle va permettre de préciser le mécanisme alcali-réactif responsable du gonflement, mais aussi, de déterminer l'influence de la microstructure et des formes de silice libre réactive.

Par ce milieu réactionnel, nous pourrons aussi quantifier la silice libre qui est réellement réactive ce qui constituera une donnée importante pour le modèle multi-échelle proposé lors de l'étude des formulations béton.

CHAPITRE III : LE MILIEU REACTIONNEL MODELE - METHODOLOGIE

Ce chapitre présente la méthodologie développée autour du milieu réactionnel modèle dont le but est de suivre en terme d'avancements chimiques et volumiques l'évolution de la réaction alcali-silice.

A partir du schéma réactionnel simplifié considéré, nous définirons les variables d'avancements chimiques permettant de suivre l'évolution de la réaction alcali-silice. Puis nous présenterons le milieu réactionnel que nous avons mis en place pour simuler la réaction alcali-silice. Ensuite nous aborderons les méthodes développées pour mesurer les avancements chimiques que ce soit en phase solide ou liquide. De par la complexité de l'étude, nous serons amenés à redéfinir une partie des variables d'avancements. Enfin, nous terminerons en présentant la méthodologie mise en place pour suivre l'évolution volumique de la silice et des granulats.

Dans le chapitre suivant, l'application de cette méthodologie sur les deux calcaires siliceux permettra de suivre l'évolution de la RAS et de proposer un mécanisme d'expansion propre à ces roches. Cette étude permettra aussi de préciser l'influence de la microstructure et des formes de silice sur le mécanisme alcali-réactif.

III.1. Schéma réactionnel simplifié

III.1.1. Schéma réactionnel réel

Considérons le schéma réactionnel illustré par la figure III.1. La réaction alcali-silice engendre dans le réseau siliceux la formation de tétraèdres Q_3 , Q_2 et Q_1 par l'attaque des ions hydroxyles sur les liaisons siloxanes. Puis la poursuite de la découpe par les ions hydroxyles entraîne un passage en solution de la silice sous forme d'ions silicates (Q_0). Ces ions peuvent polymériser entre eux pour former des oligomères Q_1 et Q_{2c} ou précipiter avec les ions calcium et les alcalins pour former des C-S-H et/ou C-N-S-H et/ou C-K-S-H.

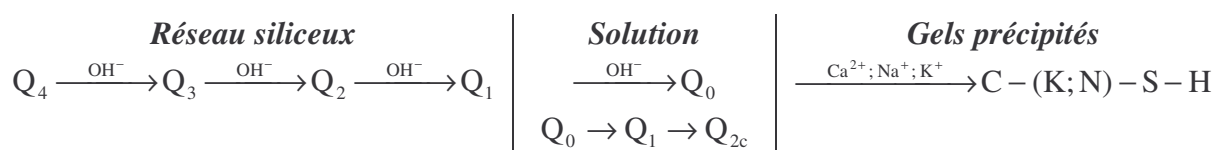


Figure III.1 : Schéma réactionnel réel

III.1.2. Schéma réactionnel simplifié

Dans cette étude, nous avons fait le choix de simplifier le schéma réactionnel au niveau du réseau siliceux et de la solution.

A l'échelle du réseau siliceux, nous considérons que l'attaque des ions hydroxyles engendre la rupture d'une liaison siloxane pour former les tétraèdres Q₃. Par contre, la formation des tétraèdres Q₂ et Q₁ est négligée. Cette hypothèse fait suite aux analyses sur le silex en RMN du silicium, réalisées par l'équipe de Mme Zanni à l'ESPCI, où les tétraèdres Q₂ et Q₁ n'étaient pas observés au sein du réseau siliceux [Bulteel, 2000].

Ensuite, les ions silicates provenant de la dissolution des tétraèdres Q₃ apparaissent en solution. Dans le cas du silex, ces monomères ne polymérisaient que pour des avancements réactionnels importants comme l'ont démontré les mesures en RMN du silicium en solution [Bulteel, 2000]. Par la suite nous considérons que seule l'espèce Q₀ est présente en solution. De plus, compte tenu de la forte concentration en ions hydroxyles, la forme silicatée prépondérante retenue est l'ion H₂SiO₄²⁻. Ainsi, nous proposons pour cette étude le schéma réactionnel simplifié suivant :



Figure III.2 : Schéma réactionnel simplifié

L'écriture de ce schéma réactionnel simplifié se décompose donc en trois étapes :

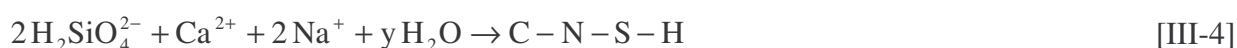
Etape 1 : Formation des tétraèdres Q₃ par l'attaque des ions hydroxyles sur les tétraèdres Q₄ :

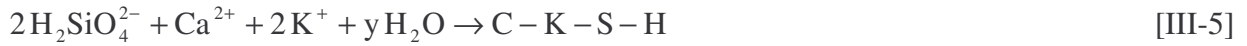


Etape 2 : Dissolution des tétraèdres Q₃ sous la forme de tétraèdres Q₀ en solution suite à la poursuite de la découpe des liaisons siloxanes :



Etape 3 : Diffusion de la silice dissoute dans la solution interstitielle et formation avec les alcalins de silicates de calcium hydratés et/ou silicates calco-sodiques hydratés et/ou silicates calco-potassiques hydratés:

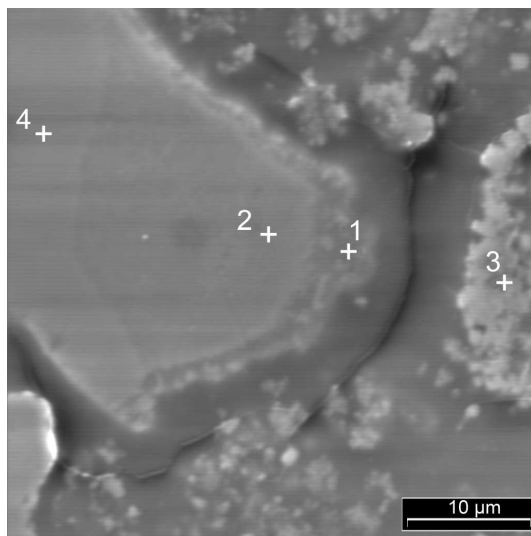




III.1.3. Deux types de produits formés

Ce mécanisme réactionnel conduit à la formation de deux types de produits illustrés par la figure III.1 :

- *les produits internes*, caractérisés par un rapport tétraèdres Q_3/Q_4 important. Ces produits internes sont générés par l'étape 1 et sont observables sur la figure III.1 au point 2 ;
- *les produits externes*, formés par les étapes 2 et 3. Il s'agit de la silice dissoute en solution et d'une partie de cette dernière ayant précipitée avec les ions calcium pour former des C-S-H. Sur la figure III.3, les précipités sont observés autour du granulat (point 1).



1 : bordure de grain fortement enrichie en Q_3 ou précipités C-S-H ;

2 : partie faiblement dégradée enrichie en Q_3 du grain de silice ;

3 : grain de chaux ;

4 : partie non attaquée du grain de silice

Figure III.3 : Illustration de la dégradation d'un silex au MEB [Riche, 2003]

III.2. Les variables d'avancement chimique

A partir du mécanisme réactionnel, nous pouvons définir des variables d'avancement chimique caractéristiques de la RAS et basées sur l'évolution du pôle silicate et du pôle basique.

III.2.1. Avancements chimiques du pôle silicate

Le pôle silicate est caractérisé par le nombre de mole de tétraèdres Q_4 , Q_3 et Q_0 présent à un temps de réaction donné. Pour chacun d'entre eux, nous définissons les avancements suivants :

- La fraction molaire de tétraèdres Q_4 à l'instant t :

$$\text{FM}_{Q_4} = \frac{n_{Q_4}(t)}{n_{Q_4}(0) + n_{Q_3}(0)} \quad [\text{III-6}]$$

- La fraction molaire de tétraèdres Q_3 présente à l'instant t :

$$FMQ_3 = \frac{nQ_3(t)}{nQ_4(0) + nQ_3(0)} \quad [III-7]$$

- La fraction molaire de tétraèdres Q_0 produite à l'instant t :

$$FMQ_0 = \frac{nQ_0(t)}{nQ_4(0) + nQ_3(0)} \quad [III-8]$$

où $nQ_4(0)$ et $nQ_3(0)$ sont les nombres de mole de tétraèdres Q_4 et Q_3 initiaux

III.2.2. Avancements chimiques du pôle basique

Le pôle basique est quant à lui caractérisé par les ions hydroxyles en solution et la chaux. Ainsi nous pouvons exprimer les deux avancements chimiques suivants :

- La fraction molaire d'ions hydroxyles présents en solution à un instant t :

$$FMOH^- = \frac{nOH^-(t)}{nQ_4(0) + nQ_3(0)} \quad [III-9]$$

- La fraction molaire de chaux restante :

$$FM \text{ chaux} = \frac{n \text{ chaux}(t)}{nQ_4(0) + nQ_3(0)} \quad [III-10]$$

Pour suivre la réaction, il faut être capable de mesurer ces cinq variables d'avancement chimique. Aussi, il a fallu imaginer un milieu réactionnel capable de simuler la réaction et de rendre possible la mesure de ces avancements chimiques.

III.3. Le milieu réactionnel modèle

Le milieu réactionnel modèle a donc été mis au point pour simuler la réaction et mesurer ses avancements [Monnin et al, 2004]. Nous allons présenter son principe de base et les aménagements techniques effectués pour accélérer la réaction et rendre possible les mesures.

III.3.1. Simulation de la réaction

Grâce à l'étude bibliographique, nous avons vu que la réaction alcali-silice se déroule lorsque sont réunies la chaux, une base alcaline et une forme de silice réactive. Ainsi, la mise en présence de chaux, de soude et de calcaire siliceux dans un autoclave constitue la base du milieu réactionnel modèle.

III.3.2. Accélération de la réaction

Afin d'améliorer la vitesse de la réaction, nous avons choisi plusieurs options. La température est portée à 80°C afin d'accélérer la cinétique de la réaction. Cette température est souvent utilisée dans les essais actuels. De plus, la granulométrie 4-20 mm initiale de la roche est réduite à un fuseau granulométrique compris entre 0,16 et 0,63 mm par concassage. Deux raisons à ce traitement, premièrement, le concassage permet d'augmenter la surface réactionnelle entre la roche et la solution alcaline. Deuxièmement, la réduction de la granulométrie à un fin fuseau permet de limiter l'influence de la distribution granulaire.

L'utilisation d'une température de 80°C, d'un matériau concassé et réduit à un fin fuseau granulométrique permet d'accélérer la réaction, d'obtenir des temps d'essais raisonnables et des avancements de réaction importants.

III.3.3. Contraintes techniques

Une des contraintes techniques est d'introduire assez de silice initiale pour mesurer des avancements chimiques significatifs. Ainsi, nous avons choisi d'introduire l'équivalent d'1g de silice libre. Au début de la thèse, nous ne connaissions pas la quantité de silice libre contenue dans les calcaires siliceux ainsi nous avons choisi comme référence la valeur de silice obtenue par fluorescence des rayons X sur les matériaux bruts. Pour obtenir 1g d'équivalent silice pour les deux granulats, nous introduisons 7g de granulat S ou 15,6g de granulat C. La quantité de chaux vive introduite est de 0,378g pour obtenir un rapport massique silice sur chaux de 2. Enfin, le milieu est alcalinisé par une solution de soude à 0,79M. Afin d'obtenir assez de phase liquide pour les analyses et pour mouiller totalement les granulats, nous en introduisons 10 mL. La soude est préférée à la potasse de par la présence de potassium dans les argiles et les silicates. Ainsi, le sodium peut être suivi plus facilement en solution dans les produits formés.

III.3.4. Evolution du milieu réactionnel

Comme le résume la figure III.2, après l'initiation de la réaction dans le milieu, le milieu réactionnel évolue. A chaque échéance, il sera constitué par un mélange de plusieurs phases que nous appellerons « l'état 1 »:

- les réactifs non consommés :
 - la silice saine contenant les tétraèdres initiaux Q_4 et Q_3H ;
 - la soude et la chaux non consommées ;
- les produits internes Q_3 sous forme ionisée : Q_3Na et $(Q_3)_2Ca$;

- les produits externes :
 - les tétraèdres Q_0 en solution ;
 - les précipités de type C-S-H et/ou C-N-S-H ;

III.3.5. Synthèse

Le milieu réactionnel modèle a pour but de simuler et de mesurer l'évolution de la réaction alcali-silice. La figure III.4 résume le principe du milieu réactionnel et la composition de ce dernier après un certain temps de réaction. C'est à partir de cet état 1 que nous pouvons extraire les variables d'avancement chimique.

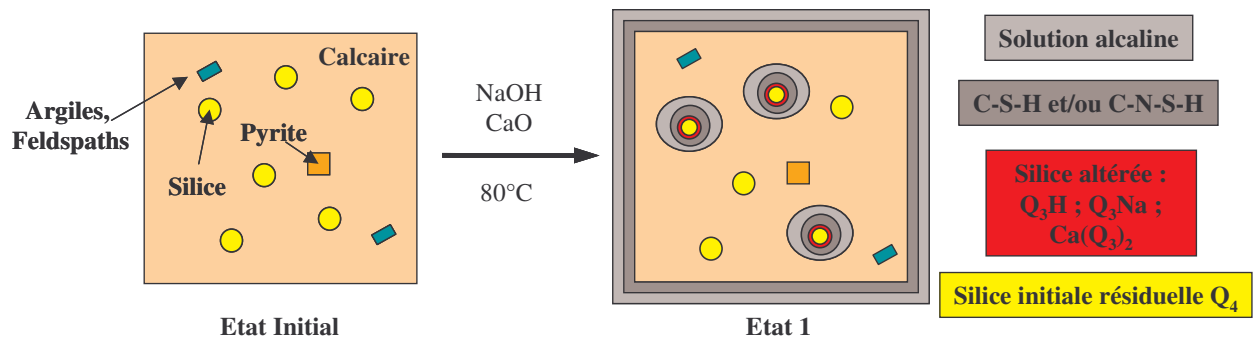


Figure III.4 : Simulation de la RAS par le milieu réactionnel modèle

III.4. Traitements chimiques et mesures

A partir de l'état 1, nous allons réaliser différents essais et traitements chimiques pour suivre les avancements réactionnels. Sur l'état 1, l'évolution du pôle basique est suivie. La chaux est directement mesurable alors que les ions hydroxyles ne le sont pas. Pour ces derniers, nous devons mesurer la basicité et la concentration en silicium en solution.

Le suivi du pôle silicate requiert préalablement un traitement chimique spécifique. La mesure des avancements n'est pas directe, elle nécessite l'utilisation de trois techniques que nous détaillerons.

III.4.1. Etat 1 : Evolution du pôle basique

III.4.1.1. La chaux

La quantité de chaux résiduelle est mesurée selon la norme NF P15-461 : « Liants hydrauliques » à partir de l'essai Leduc à l'eau sucrée sur l'état 1 après avoir éliminer la phase liquide par filtration et avoir lavé et séché par passages successifs d'acétone et d'éther le résidu.

L'essai consiste à extraire la chaux du résidu broyé par une solution d'eau sucrée à 10%. Après 20 minutes sous forte agitation, la liqueur est récupérée par filtration et titrée par une solution d'acide sulfurique en présence de phénolphtaléine.

A l'équivalence, la teneur en équivalent chaux vive est donnée par :

$$\%CaO = \frac{V}{M} \times 1,12 \quad [III-11]$$

avec V : volume équivalent (mL) et M : masse de l'échantillon (g)

III.4.1.2. Les ions hydroxyles en solution

La détermination de la concentration en ions hydroxyles s'effectue sur la solution prélevée après refroidissement de l'autoclave à 25°C. La solution est filtrée par passage sur un filtre seringue à 0,45µm.

La concentration en silicium, sodium, potassium, calcium, soufre, fer et aluminium en solution est dosée par spectroscopie ICP. Ces données nous permettrons de calculer la concentration en ions hydroxyles.

III.4.2. Etat 2 – Evolution du pôle silicate

L'état 1 ne permet pas la mesure des avancements du pôle silicate. Un traitement spécifique résumé par la figure III.5 est nécessaire.

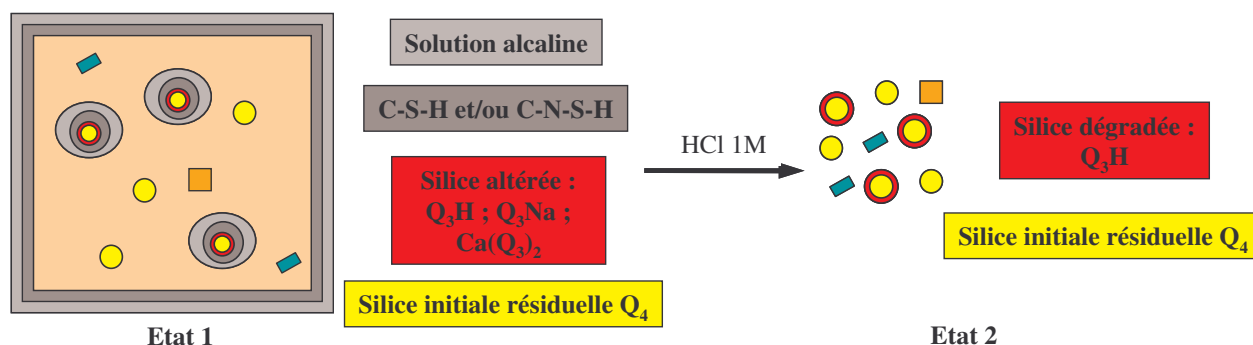


Figure III.5 : Schéma de synthèse du pré-traitement chimique à l'acide chlorhydrique

III.4.2.1. Traitement chimique

Une attaque chimique utilisant 300mL d'acide chlorhydrique 1M à froid est réalisée sur l'état 1 suivie d'une filtration et d'un séchage par passages successifs d'acétone et d'éther afin :

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





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

- une fraction siliceuse sous forme de tétraèdres Q_4 et Q_3H ;
- les minéraux non dissous tels l'illite, l'orthose, la pyrite, le clinochlore (granulat S) et quelques minéraux traces.

Le résidu insoluble est lavé et séché par passages successifs d'acétone et d'éther. Un stockage en dessiccateur permet d'éliminer les vapeurs restantes, la masse d'insoluble récupérée est ensuite pesée. Par la suite, l'insoluble à l'acide chlorhydrique constitue « l'état 2 ».

III.4.2.2. Mesure des données nécessaire au calcul des avancements du pôle silicate

Sur cet état 2, trois types d'analyse sont nécessaires pour permettre le calcul des avancements chimiques du pôle silicate (cf. III.5.2).

La mesure thermogravimétrique permet de quantifier le nombre de mole de tétraèdres Q_3H présent. Ce traitement thermique entre 200 et 1100°C permet de condenser les tétraèdres Q_3H sous forme de tétraèdres Q_4 selon :



La mesure par fluorescence des rayons X permet de quantifier les éléments chimiques constitutifs. Par cette analyse, nous serons capable de calculer le nombre de mole de tétraèdres Q_4 par recombinaison minéralogique et nous utiliserons les notations suivantes :

- $n_X(t)$ est le nombre de mole d'un élément chimique X dosé par fluorescence des rayons X sur l'insoluble à un temps t :

$$n_X(t) = \frac{\%_X^m(t) \times m_{\text{insoluble}}(t)}{M[X]} \quad \text{[III-15]}$$

- $\%_X^m(t)$ est le pourcentage massique de l'élément chimique ;
 - $m_{\text{insoluble}}(t)$ est la masse d'insoluble après traitement acide ;
 - $M[X]$ est la masse molaire de l'élément chimique considéré.
- $n_{\text{minéral}}(t)$ est le nombre de mole d'un minéral contenu dans l'insoluble à un temps t.

III.4.3. Synthèse

La figure III.6 résume l'ensemble des analyses et traitements chimiques utilisés pour mesurer les paramètres nécessaires au calcul des avancements chimiques. L'état 1 permet d'obtenir des informations sur le pôle basique et l'état 2 de collecter les données d'avancement sur le pôle silicate.

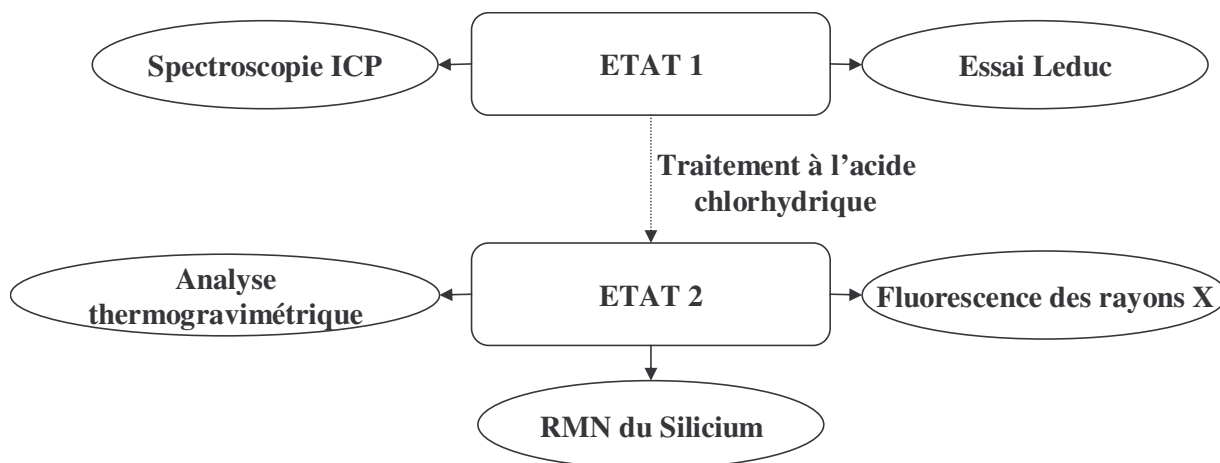


Figure III.6 : Synthèse des techniques et traitement utilisés pour la mesure des avancements chimiques

III.5. Calcul des variables d'avancement chimique

A partir des mesures présentées dans le paragraphe précédent, nous allons détailler les calculs réalisés pour déterminer les évolutions des ions hydroxyles en solution et du pôle silicate.

III.5.1. Les ions hydroxyles en solution

Dans le schéma réactionnel que nous considérons, les anions présents en solution sont les ions hydroxyles, les ions silicates $\text{H}_2\text{SiO}_4^{2-}$. Suite à la faible concentration en ions potassium, calcium, fer et aluminium, nous les négligerons en ne considérant que la concentration en ions sodium. La concentration en sulfate, vraisemblablement issue de la pyrite, n'étant pas négligeable, nous la prendrons en compte lors du bilan électronique :

$$[\text{Na}^+] = [\text{OH}^-] + 2[\text{H}_2\text{SiO}_4^{2-}] + 2[\text{SO}_4^{2-}] \quad \text{[III-16]}$$

Ainsi la concentration en ions hydroxyles en solution est calculée selon la relation suivante :

$$[\text{OH}^-] = [\text{Na}^+] - 2[\text{H}_2\text{SiO}_4^{2-}] - 2[\text{SO}_4^{2-}] \quad \text{[III-17]}$$

III.5.2. Détermination du nombre de mole de tétraèdres Q_3

La détermination du nombre de mole de tétraèdres Q_3 présent à chaque instant est calculée à partir de la mesure thermogravimétrique. Toutefois, la perte de masse mesurée entre 200 et 1100°C n'est pas uniquement liée aux tétraèdres Q_3 . Plusieurs phases minérales y contribuent notamment

les minéraux argileux, les carbonates résiduels et la pyrite. Le tableau III.1 résume l'origine de la perte de masse mesurée initialement et à un instant t de la réaction.

Initialement	A un instant t
<ul style="list-style-type: none"> - décarbonatation de la calcite et de la dolomite résiduelles; - déshydratation des minéraux argileux ; - désulfuration de la pyrite - condensation des tétraèdres Q₃ initiaux 	<ul style="list-style-type: none"> - décarbonatation de la calcite et de la dolomite résiduelles; - déshydratation des minéraux argileux ; - désulfuration de la pyrite - condensation des tétraèdres Q₃ initiaux restants - condensation des tétraèdres Q₃ générés

Tableau III.1 : Origine de la perte de masse par analyse thermogravimétrique

Pour déterminer le nombre de mole de tétraèdres Q₃ générés par la réaction, nous devons postuler certaines hypothèses. Nous allons tout d'abord nous intéresser à la contribution des minéraux argileux et de la pyrite dans notre domaine d'étude. Puis nous calculerons la teneur en calcite résiduelle à l'état 2. Enfin, puisque nous ne connaissons pas la quantité de tétraèdres Q₃ initiaux, nous montrerons qu'il est plus pertinent de raisonner en terme de variation absolue pour suivre l'évolution de ces derniers.

III.5.2.1. Contribution des minéraux argileux et de la pyrite

a) Les minéraux argileux

Durant la réaction, il a été démontré que la structure des minéraux argileux est stable dans notre domaine d'étude. Des mesures en RMN de l'aluminium réalisées à l'ESPCI de Paris par Mme Zanni ont montré que le signal acquis après 14 jours de réaction était similaire à celui avant altération et ce pour les deux granulats (figure III.7). Ainsi, dans notre étude, nous estimons que la contribution de l'eau des argiles « %H₂O_{argiles} » est globalement constante.

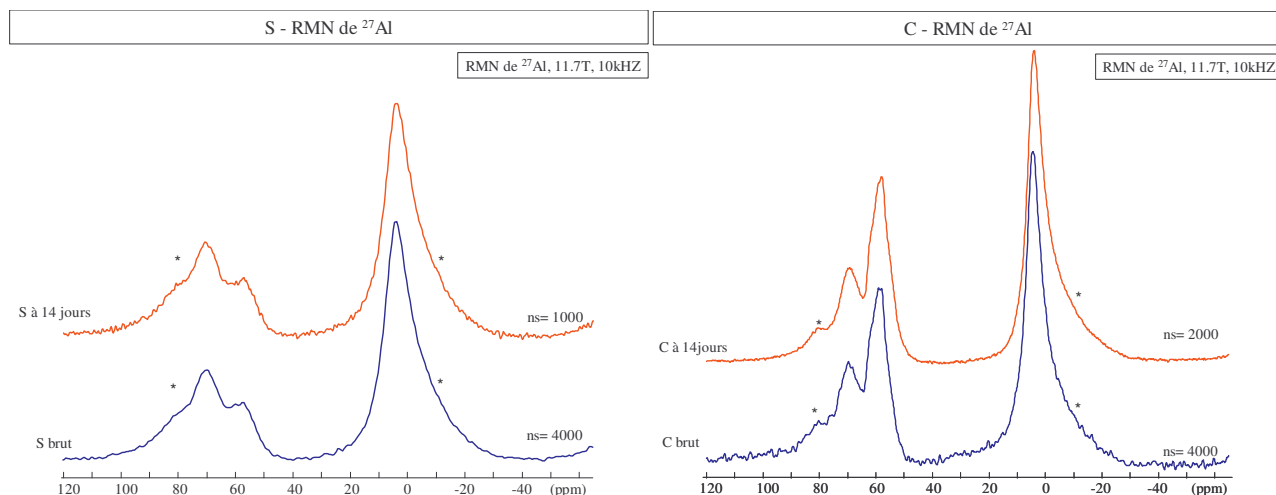


Figure III.7 : RMN de l'aluminium montrant la stabilité des argiles et des feldspaths

b) La pyrite

Nous supposons que la pyrite est stable dans notre étude et que la perte de masse « %S₂ » liée à la désulfuration est constante. Cette hypothèse sera confirmée par la suite puisque toute au long de la réaction, la proportion de cette dernière calculée par recombinaison minéralogique reste inchangée (cf. annexe A).

III.5.2.2. Contribution de la calcite résiduelle

Durant l'attaque acide, la majeure partie de la calcite et de la dolomite a été dissoute selon la réaction suivante :



Cependant, quelques traces de calcium mais aussi de chlore ont été révélées par fluorescence des rayons X. Le rinçage à l'acétone/éther ne permet pas d'éliminer tout le chlorure de calcium. Toutefois, cette proportion peut être calculée :

$$n_{\text{CaCl}_2}(t) = \frac{n_{\text{Cl}}(t)}{2} \quad \text{[III-19]}$$

En conséquence, la calcite résiduelle se déduit de l'équation III-20 :

$$n_{\text{Calcite}}(t) = n_{\text{Ca}}(t) - n_{\text{CaCl}_2}(t) \quad \text{[III-20]}$$

Finalement, nous pouvons calculer la proportion de « CO₂ » issue de la calcite résiduelle à chaque instant :

$$\%CO_2(t) = \frac{n_{\text{calcite}}(t)}{m_{\text{insoluble}}(t)} \times M[CO_2] \quad \text{[III-21]}$$

III.5.2.3. Introduction de la variation absolue en tétraèdres Q₃

Initialement, la perte de masse mesurée par analyse thermogravimétrique entre 200 et 1100°C peut s'exprimer selon l'équation III-22 :

$$\%perte(0) = \%H_2O_{Q_3}^{\text{initiale}}(0) + \%H_2O_{\text{argiles}} + \%S_2 + \%CO_2(0) \quad \text{[III-22]}$$

où les tétraèdres Q₃ initiaux génèrent par condensation une perte de masse initiale notée %H₂O_{Q₃}^{initiale}(0).

A un instant t, les tétraèdres Q₃ générés et les tétraèdres Q₃ initiaux restants participent à la perte de masse qui peut s'écrire sous la forme suivante :

$$\%perte(t) = \%H_2O_{Q_3}^{\text{générée}}(t) + \%H_2O_{Q_3}^{\text{initiale}}(t) + \%H_2O_{\text{argiles}} + \%S_2 + \%CO_2(t) \quad \text{[III-23]}$$

La variation absolue de perte de masse peut ainsi s'écrire :

$$\Delta\%perte(t) = \%H_2O_{Q_3}^{\text{générée}}(t) - \%H_2O_{Q_3}^{\text{initiale}}(0) + \%H_2O_{Q_3}^{\text{initiale}}(t) + \Delta\%CO_2(t) \quad \text{[III-24]}$$

Compte tenu, de la complexité des roches, le nombre de mole de tétraèdres Q₃ initiaux n'a pu être déterminé. Nous allons donc travailler en terme de variation absolue en définissant :

$$\Delta\%H_2O_{Q_3}(t) = \%H_2O_{Q_3}^{\text{générée}}(t) - \%H_2O_{Q_3}^{\text{initiale}}(0) + \%H_2O_{Q_3}^{\text{initiale}}(t) \quad \text{[III-25]}$$

D'où la relation :

$$\Delta\%perte(t) = \Delta\%H_2O_{Q_3}(t) + \Delta\%CO_2(t) \quad \text{[III-26]}$$

Enfin, à partir de la relation III-27, la variation absolue du nombre de mole de Q₃ au cours de la réaction sera donnée par la relation :

$$dn_{Q_3H}(t) = 2 \times \frac{\Delta\%H_2O_{Q_3}(t)}{M[H_2O]} \times m_{\text{insoluble}}(t) \quad \text{[III-27]}$$

III.5.3. Les tétraèdres Q₄

A chaque échéance, nous établissons un bilan minéralogique pour quantifier la variation absolue du nombre de mole de Q₄. La recombinaison minéralogique est similaire à celle présentée au chapitre II.3.2 mais elle intègre cette fois-ci les tétraèdres Q₃.

III.5.3.1. Récapitulatif des phases minérales constituant l'état 2

Les principales phases constitutives de l'insoluble au cours de la réaction sont :

- la silice SiO₂ sous la forme de tétraèdres Q₄ ;
 - la silice SiO_{5/2}H sous la forme de tétraèdres Q₃H ;
 - l'orthose : KAlSi₃O₈ ;
 - la pyrite : FeS₂ ;
 - l'illite (pour le C) : K_{0,5}(Al_a,Fe_b,Mg_{2/3c})[Si_{3,5}Al_{0,5}O₁₀](OH)₂ avec a + b + 2/3 c = 2
 - l'illite (pour le S) : K_{0,5}(Al_(2-5/3γ),Fe_γ,Mg_{2/3γ})[Si_{3,5}Al_{0,5}O₁₀](OH)₂ ;
 - le clinochlore (pour le S) : [Si₃AlO₁₀(OH)₂](Al_x,Fe_(13/9-x/3),Mg_(13/3-x))Mg₃(OH)₆ ;
 - la calcite résiduelle : CaCO₃ ;
 - les traces de chlorure de calcium : CaCl₂.
- } calculées précédemment

III.5.3.2. Ecriture du bilan minéralogique

Le bilan minéralogique consiste en l'écriture d'un bilan matière par élément chimique. Pour chacun des granulats nous définissons les bilans matières suivants avec autant d'équations que d'inconnues :

S :

$$L1 : nK = n_{\text{orthose}} + 0,5 n_{\text{illite}}$$

$$L2 : nSi = dn_{Q4} + dn_{Q3H} + 3 n_{\text{orthose}} + 3,5 n_{\text{illite}} + 3 n_{\text{clino}}$$

$$L3 : nAl = n_{\text{orthose}} + (2,5 - 5/3 \gamma) n_{\text{illite}} + (1+x) n_{\text{clino}}$$

$$L4 : nMg = 2/3 \gamma n_{\text{illite}} + (22/3 - x) n_{\text{clino}}$$

$$L5 : nFe = \gamma n_{\text{illite}} + (13/9 - x/3) n_{\text{clino}} + n_{\text{pyrite}}$$

$$L6 : nS = 2 n_{\text{pyrite}}$$

$$L7 : n_{\text{illite}} = 10 n_{\text{clino}}$$

C :

$$L1 : nK = n_{\text{orthose}} + 0,5 n_{\text{illite}}$$

$$L2 : nSi = dn_{Q4} + dn_{Q3H} + 3 n_{\text{orthose}} + 3,5 n_{\text{illite}}$$

$$L3 : nAl = n_{\text{orthose}} + (a+0,5) n_{\text{illite}}$$

$$L4 : nMg = 2/3 c n_{\text{illite}}$$

$$L5 : nS = 2 n_{\text{pyrite}}$$

$$L6 : nFe = b n_{\text{illite}} + n_{\text{pyrite}}$$

$$L7 : a + b + 2/3 c = 2$$

A partir de ces systèmes, nous pouvons à chaque instant déterminer la variation absolue en tétraèdres Q_4 ainsi que l'ensemble des autres phases minérales présentes dans l'insoluble.

III.5.4. Les avancements de réaction

Nous venons de le voir, la détermination des tétraèdres Q_3 et Q_4 nous oblige à travailler en terme de variation absolue. Ainsi, nous devons redéfinir les variables d'avancement chimique pour le pôle silicate. Comme nous l'avons précisé, nous n'avons pas pu déterminer le nombre de mole de tétraèdres Q_3 initial. Ainsi, nous allons supposer qu'initialement leur proportion est très faible par rapport aux tétraèdres Q_4 . Cette hypothèse est assez réaliste comme nous le verrons dans le chapitre suivant.

► La fraction molaire de tétraèdres Q_4 consommée par l'étape 1 :

$$DFMQ_4 = \frac{-dn_{Q_4}(t)}{n_{Q_4}(0)} \quad [III-28]$$

► La fraction molaire de tétraèdres Q_3 produite par l'étape 1 et consommée par l'étape 2 :

$$DFMQ_3 = \frac{dn_{Q_3}(t)}{n_{Q_4}(0)} \quad [III-29]$$

► La fraction molaire de tétraèdres Q_0 produite par l'étape 2 :

$$DFMQ_0 = \frac{dn_{Q_0}(t)}{n_{Q_4}(0)} = DFMQ_4 - DFMQ_3 \quad [III-30]$$

Les tétraèdres Q_0 dissous peuvent former des C-S-H et/ou des C-N-S-H ou diffuser dans la solution. Ainsi, la variable d'avancement $DFMQ_0$ peut être subdiviser en deux autres avancements :

$$DFMQ_0^{\text{solution}} = \frac{dn_{Q_0}^{\text{solution}}(t)}{n_{Q_4}(0)} \quad [III-31]$$

$$DFMQ_0^{\text{précipitée}} = \frac{dnQ_0^{\text{précipitée}}(t)}{nQ_4(0)} \quad [\text{III-32}]$$

L'ensemble de la méthodologie présentée dans ce paragraphe permet de suivre l'évolution de variables d'avancement chimique spécifique à la réaction alcali-silice. Dans le but d'explicitier le mécanisme d'expansion de ces roches nous allons aussi définir des variables d'avancement volumique propre à la silice libre et aux granulats.

III.6. Evolution des variations volumiques de la silice et des granulats

Les variations volumiques de la silice et des granulats peuvent être mesurées dans ce milieu réactionnel. Dans un premier temps, nous allons définir ces variables volumiques que nous voulons mesurer. Puis nous présenterons les traitements chimiques nécessaires pour effectuer les différentes mesures.

III.6.1. Les variables volumiques

Le volume massique d'un matériau peut se définir comme la contribution de deux autres volumes que sont le volume poreux massique « V_{por}^m » et le volume absolu massique « V_{abs}^m ». A partir de la mesure de ces deux volumes, nous pourrions suivre les variations volumiques par unité de masse de la silice libre et des granulats.

III.6.2. Traitements chimiques

Afin de mesurer les volumes massiques absolus et poreux de la silice libre et des granulats, nous devons réaliser un traitement chimique spécifique pour chacun d'entre eux.

III.6.2.1 Extraction des minéraux non carbonatés contenant la silice réactive

Le traitement chimique utilisé pour extraire les minéraux non carbonatés est celui présenté au paragraphe III.4.2.1 conduisant à l'état 2. C'est sur ce résidu insoluble que l'ensemble des mesures physiques sera réalisé pour mesurer la variation volumique de la silice libre.

III.6.2.2 Extraction des granulats calcaires siliceux

L'extraction des granulats est réalisée par un traitement à l'acide salicylique. Il va permettre d'extraire le granulat altéré en éliminant les produits externes, la chaux et la soude résiduelles (figure III.8). Après ce traitement, la mesure du volume poreux massique et du volume

absolu massique sera réalisée. La mesure du volume absolu massique nécessite un pré-broyage du matériau dans un mortier en agate afin de s'affranchir de la porosité.

Le traitement consiste à introduire 1g d'état 1, préalablement filtré, lavé et séché par passages successifs d'acétone et d'éther, avec 7g d'acide salicylique dans un erlenmeyer. Ensuite l'ajout de méthanol solubilise l'acide salicylique et initie l'attaque chimique. Une forte agitation magnétique à l'aide un barreau aimanté est appliquée durant 1 heure. La solution est ensuite filtrée et le résidu est rincé plusieurs fois au méthanol pour éliminer l'acide salicylique résiduel. A la fin de ce traitement, nous récupérons les granulats altérés débarrassés des produits externes, de la soude et de la chaux. Ce résidu est appelé « état 3 ».

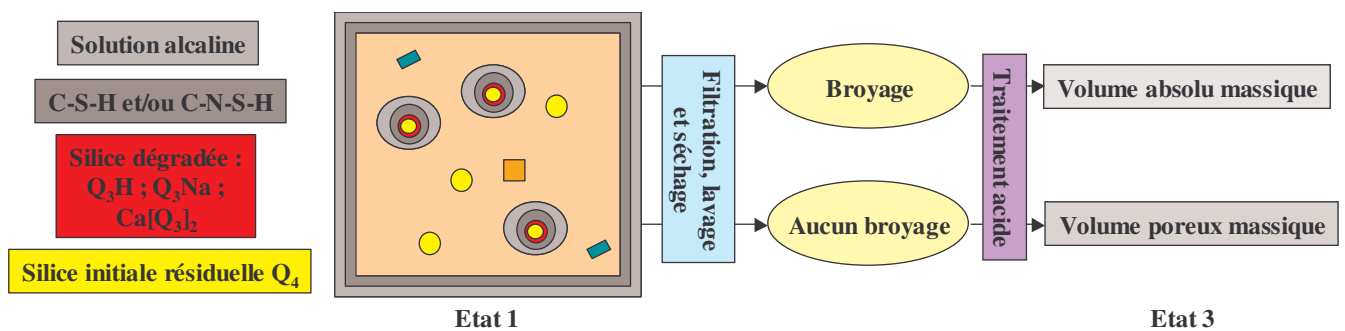


Figure III.8 : Synthèse du traitement à l'acide salicylique

III.6.3. Mesure des différents volumes massiques des granulats

III.6.3.1. Mesure du volume poreux massique

Les mesures sont réalisées sur un analyseur Micromeritics 2010 ASAP (Accelerated Surface Area and Porosimetry) et basées sur les méthodes physiques d'adsorption et de désorption des gaz sur les solides. A partir de l'isotherme de désorption d'azote, la méthode de calcul B.J.H. permet de déterminer la distribution volumique des pores entre 5 et 100nm ainsi que le volume poreux spécifique du matériau [Barrett et al., 1951]. Nous mesurons aussi la surface spécifique à partir de l'isotherme d'adsorption d'azote selon la méthode de calcul B.E.T [Brunauer et al., 1938].

III.6.3.2. Mesure du volume absolu massique

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

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

Le volume absolu massique se déduit par la relation :

$$V_{\text{abs}}^m = \frac{1}{\rho_{\text{abs}}} \quad \text{[III-33]}$$

où ρ_{abs} est la masse volumique absolue.

III.6.4. Synthèse

L'ensemble des traitements chimiques et mesures physiques est résumé sur la figure III.9. Grâce à cette méthodologie, nous sommes capables de suivre les évolutions volumiques de la silice et des granulats au cours de la réaction.

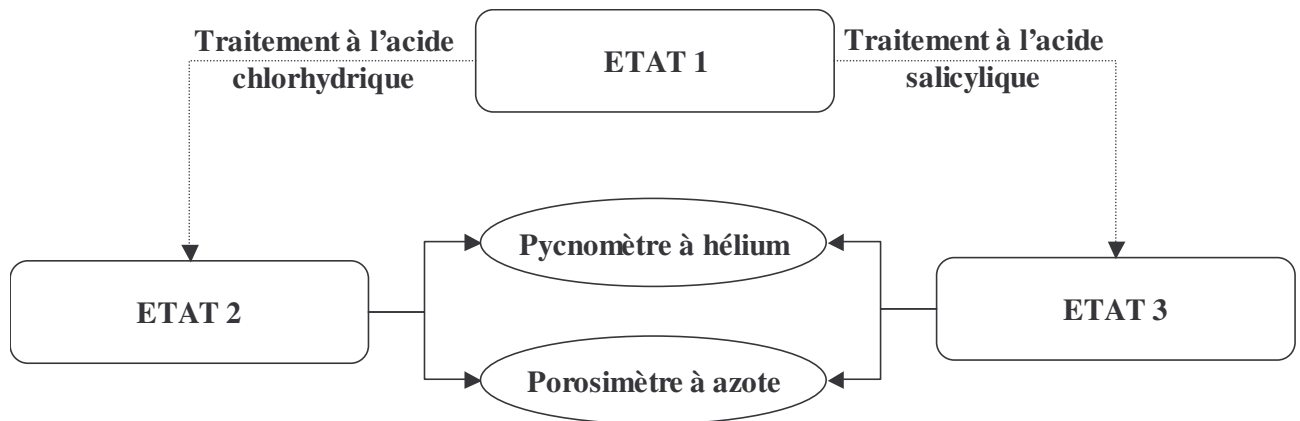


Figure III.9 : Synthèse des techniques et traitement utilisés pour la mesure des avancements volumiques

III.7. Conclusion

La méthodologie décrite dans ce chapitre a permis de définir des techniques de mesure et des avancements chimiques et volumiques spécifiques capable de suivre l'évolution de la réaction alcali-silice. L'ensemble de la démarche est résumée par la figure III.10 où apparaissent les traitements chimiques spécifiques qui permettent la mesure des avancements chimiques et volumiques.

L'étude des deux calcaires siliceux dans ce milieu réactionnel modèle va permettre de corréler les différentes variables d'avancements entre elles. Sur la base des corrélations mises en évidence entre les avancements chimiques et volumiques, nous pourrions proposer un mécanisme d'expansion propre à ces roches. Nous mettrons aussi en avant l'intérêt de cette méthodologie pour déterminer quelle proportion de silice libre est réellement réactive. Ce paramètre sera déterminant pour l'étude des formulations béton.

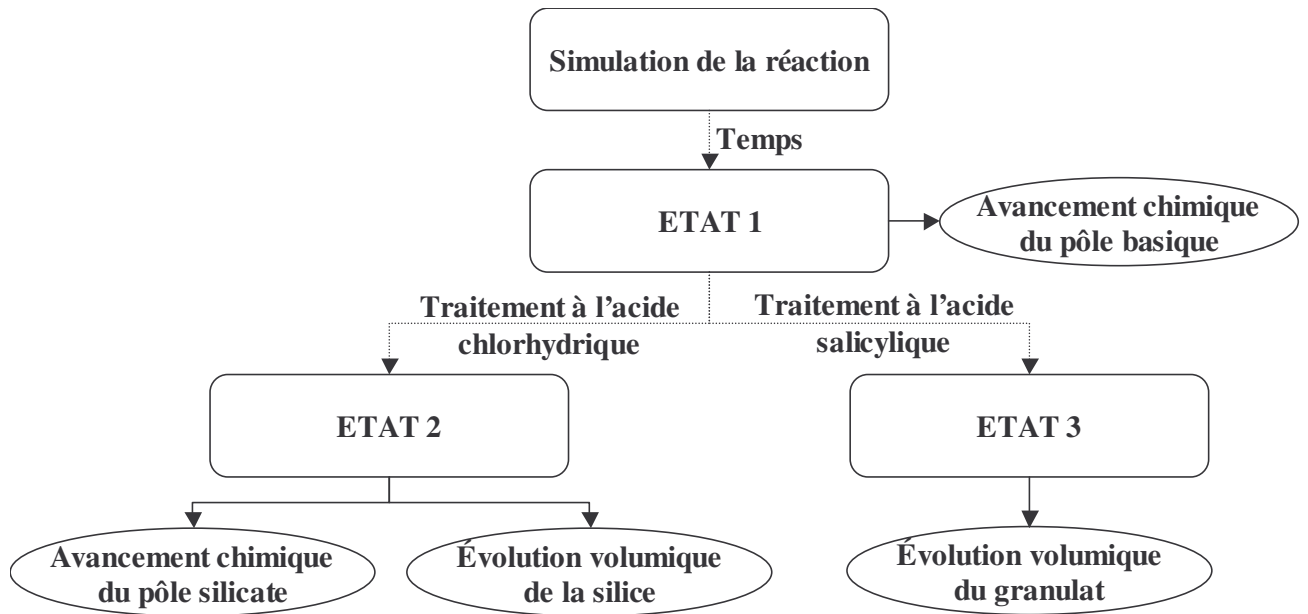


Figure III.10 : Synthèse de la démarche utilisée pour suivre la réaction alcali-silice

CHAPITRE IV : APPLICATION DE LA METHODOLOGIE SUR LES DEUX CALCAIRES SILICEUX

Dans ce chapitre nous appliquons la méthodologie exposée au chapitre précédent sur les deux calcaires siliceux. Nous allons tout d'abord présenter les avancements chimiques du pôle silicate et du pôle basique, en s'efforçant d'établir les relations entre les deux pôles. Puis nous suivrons la variation volumique de la silice libre réactive. Nous mettrons en avant l'origine de l'expansion et ses conséquences ce qui nous amènera à définir le composite particulaire calcaire siliceux. Enfin nous terminerons ce chapitre en proposant un mécanisme d'expansion basé sur le gonflement du squelette siliceux réactif dans le composite particulaire calcaire siliceux.

IV.1. Bilan chimique du pôle silicate

Dans cette partie, nous allons évoquer les avancements du pôle silicate. Nous nous intéresserons tout d'abord aux relations stœchiométriques liant ces avancements avant de proposer une interprétation cinétique du mécanisme chimique

IV.1.1. Approche stœchiométrique

IV.1.1.1. Résultats et teneur en silice libre réactive

La méthodologie développée au chapitre précédent a été appliquée sur les deux granulats. Les avancements chimiques du pôle silicate ainsi que les différentes données nécessaires à leurs calculs sont données en annexe A. Nous avons représenté pour les deux granulats l'évolution de $DFMQ_4$, $DFMQ_3$ et $DFMQ_0$ au cours de la réaction (figure IV.1).

A partir de ces résultats, nous pouvons établir un premier constat au niveau de la réactivité de la silice libre de ces deux roches :

Granulat S :

Au cours de la réaction, les tétraèdres Q_4 forment en proportions quasi équivalentes des tétraèdres Q_3 et Q_0 . Après 168 heures de réaction, 81% de tétraèdres Q_4 sont consommés pour former 37% de tétraèdres Q_3 et 44% de tétraèdres Q_0 .

Granulat C :

Après 168 heures, la réaction alcali-silice a consommé 58% des tétraèdres Q₄ pour générer 24% de tétraèdres Q₃ et 33% de tétraèdres Q₀.

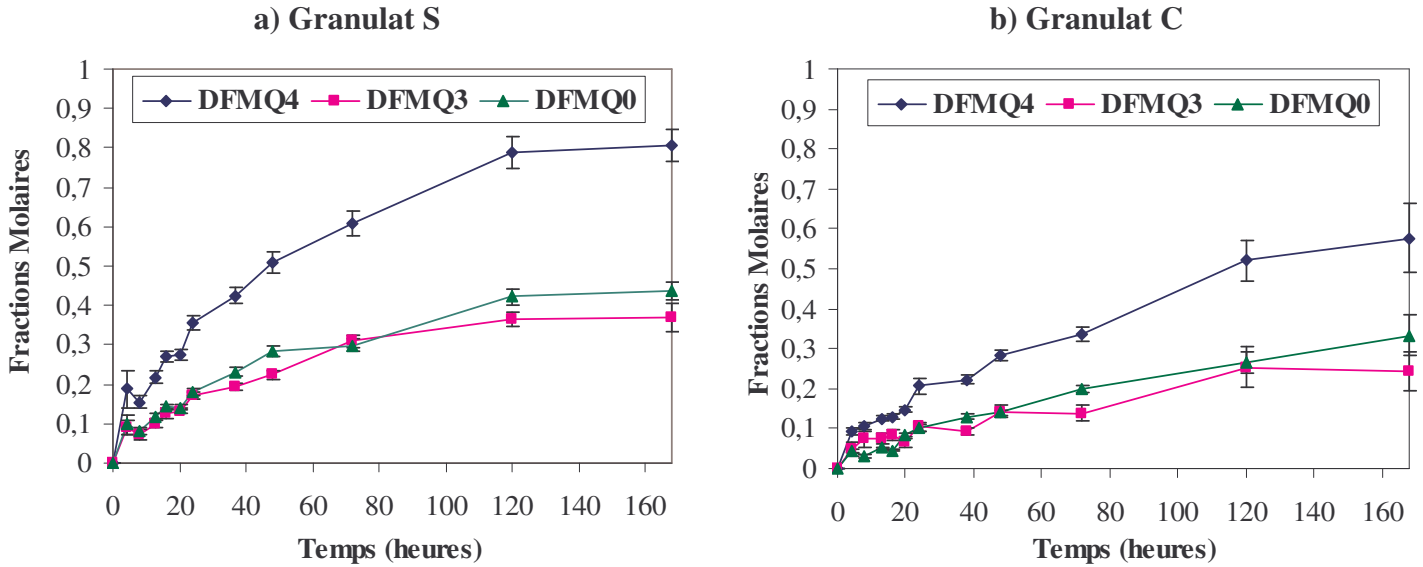


Figure IV.1 : Evolution des avancements chimiques du pôle silicate au cours de la réaction

L'ensemble de la silice libre introduite n'est pas totalement réactive pour les deux roches dans la limite de l'expérience. Dans le granulat S, 80% de la silice libre est réactive alors que dans le granulat C, seule 60% l'est. Ces résultats sont en accord avec l'étude pétrographique qui avait suggéré une plus forte réactivité de la silice libre constituant le granulat S.

La quantité de silice libre réactive introduite dans les deux milieux réactionnels est après calcul de 0,5g. Cette valeur permet de déduire les rapports molaires suivants :

$$\frac{\text{silice libre réactive}}{\text{chaux}} \approx 1,0 \quad \text{[IV-1]}$$

$$\frac{\text{silice libre réactive}}{\text{soude}} \approx 1,1 \quad \text{[IV-2]}$$

IV.1.1.2. Stœchiométries du pôle silicate

Grâce aux variables d'avancement chimique, nous pouvons comparer l'évolution des deux réactions protagonistes que sont :

- la production des tétraèdres Q₃ à partir des tétraèdres Q₄ ;
- la consommation des tétraèdres Q₃ pour former des tétraèdres Q₀ en solution.

La première réaction est caractérisée par la variable DFMQ₄ qui est la consommation des tétraèdres Q₄ au cours de la réaction. Quant à la seconde, c'est la variable DFMQ₀ qui est la

plus adaptée puisqu'elle quantifie la silice dissoute. Ainsi, en représentant pour chacun des granulats DFMQ₄ en fonction de DFMQ₀, nous obtenons une évolution quantitative de ces deux réactions. Comme nous le constatons sur les figures IV.2.a et IV.2.b, cette relation est quasi proportionnelle sur la plage de temps étudiée.

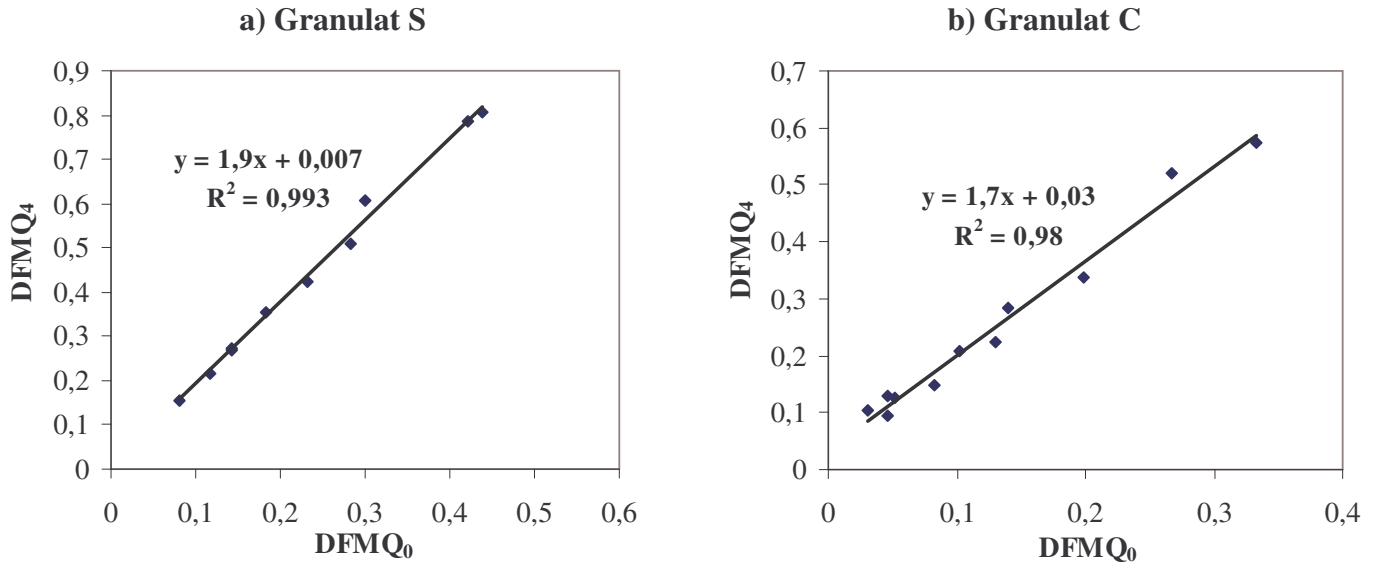


Figure IV.2 : Relation entre la quantité de tétraèdres Q_4 consommée et la quantité de tétraèdres Q_0 produite

Les pentes des droites proches respectivement de 2 (granulat S) et de 1,5 (granulat C) permettent de proposer les stœchiométries suivantes pour la découpe du réseau silicate :



Dans le milieu réactionnel, nous sommes dans une configuration favorable à la formation de produits internes enrichis en tétraèdres Q_3 . Autrement dit, la vitesse de formation de ces tétraèdres Q_3 à partir des tétraèdres Q_4 est plus rapide que la vitesse de dissolution de ces tétraèdres Q_3 en solution. Dans le cas du granulat silex étudié par Riche, cette configuration réactionnelle n'était pas toujours observée notamment en l'absence de chaux [Riche, 2003]. Autre point important, la stœchiométrie reste constante tout au long de l'essai alors que Riche avait quant à lui observé deux phases réactionnelles distinctes.

IV.1.1.3. Evolution de la silice dissoute

Les tétraèdres Q_0 formés peuvent diffuser dans la solution alcaline et précipiter avec la chaux et les alcalins disponibles formant ainsi des C-S-H et/ou C-N-S-H. Les résultats sont repris en annexe A. L'évolution de la silice en solution ou ayant précipitée est présentée en fonction de l'avancement DFMQ₀ sur la figure IV.3.

Pour les deux granulats, nous observons une première zone où l'ensemble de la silice dissoute précipite avec les ions calcium et les alcalins en solution pour former des C-S-H et/ou C-N-S-H. Après un certain temps de réaction, la silice dissoute ne précipite plus intégralement et la proportion de silice en solution n'est plus négligeable.

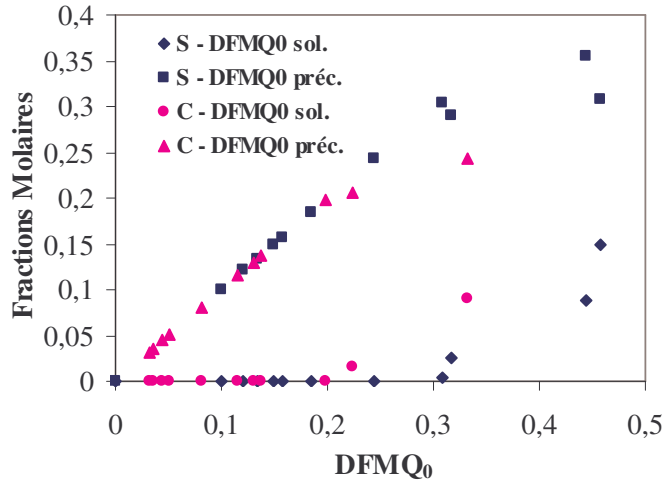


Figure IV.3 : Evolution de la silice dissoute

IV.1.2. Approche cinétique

Nous allons maintenant suivre l'évolution de la réaction d'un point de vue cinétique. Compte tenu de la connaissance de la stœchiométrie de la réaction pour les deux roches, la cinétique peut être décrite au cours du temps par l'un des avancements chimiques. Toutefois, pour comparer la cinétique des deux roches à quantité de matière équivalente, nous avons choisi de suivre la variable caractéristique de la disparition des tétraèdres Q₄ « dnQ₄ ». Les figures IV.4.a et IV.4.b présentent l'évolution de dnQ₄ en fonction du temps de réaction (valeurs reprises en annexe A).

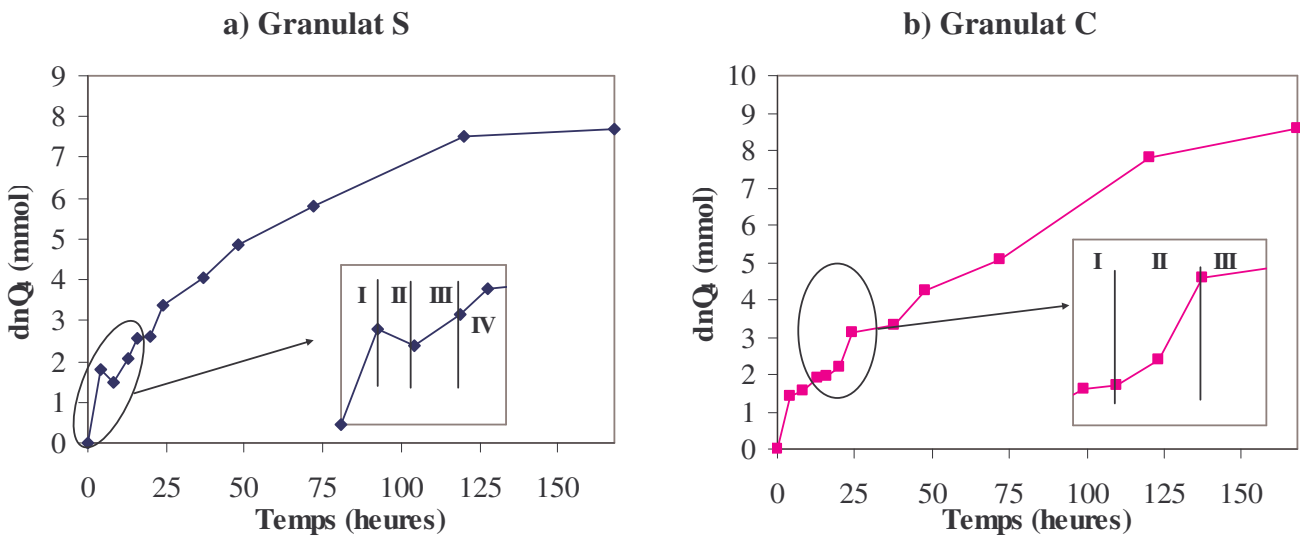


Figure IV.4 : Evolution de dnQ₄ au cours de la réaction

IV.1.2.1. Interpolation des avancements chimiques du pôle silicate

Le but de cette interpolation est de déterminer à chaque instant les vitesses de réaction V_1 et V_2 :

V_1 : Vitesse de la réaction consommant les tétraèdres Q_4 : $\frac{dnQ_4}{dt}$

V_2 : Vitesse de la réaction formant les tétraèdres Q_0 : $\frac{dnQ_0}{dt}$

avec $\frac{V_1}{V_2} \approx 1,85$ pour S et $\frac{V_1}{V_2} \approx 1,66$ pour C (voir §.IV.1.1.2)

Nous avons choisi de décrire l'évolution de dnQ_4 pour chacun des granulats en plusieurs parties.

Pour le granulat S :

- les parties I, II et III sont assimilées à un régime linéaire ;
- la partie IV est interpolée par une fonction exponentielle (équation IV-5).

Pour le granulat C :

- la partie I est interpolée par l'équation IV-5 ;
- les parties II et III sont assimilées à un régime linéaire ;

a) Interpolation par des régimes linéaires

Pour le granulat S nous avons choisi de modéliser les échéances allant de 0 à 13h par des régimes linéaires. Compte tenu de la rapidité de la réaction dans cette période, nous n'avons pas assez de points pour interpoler l'avancement de dnQ_4 selon l'équation IV-5. Les parties II et III du granulat C ont elles aussi été modélisées par un régime linéaire. L'ensemble des équations obtenues est reporté dans le tableau IV.2.

b) Interpolation par une équation exponentielle

La fonction mathématique choisie est une équation exponentielle caractérisée par l'avancement asymptotique « dnQ_4^∞ » considéré et la variable cinétique k :

$$dnQ_4(t) = dnQ_4^\infty \times (1 - e^{-kt}) \quad [IV-5]$$

Les paramètres de la modélisation utilisant cette équation pour les parties IV de granulat S et I du granulat C sont résumés dans le tableau IV.1. Ces paramètres ont été calculés de façon à ce que les valeurs expérimentales et les valeurs calculées soient les plus proches possibles (figures IV.5.a.et IV.5.b).

Granulat	dnQ_4^∞	k
S partie IV	7,8	0,022
C partie I	1,93	0,28

Tableau IV.1 : Paramètres de la modélisation

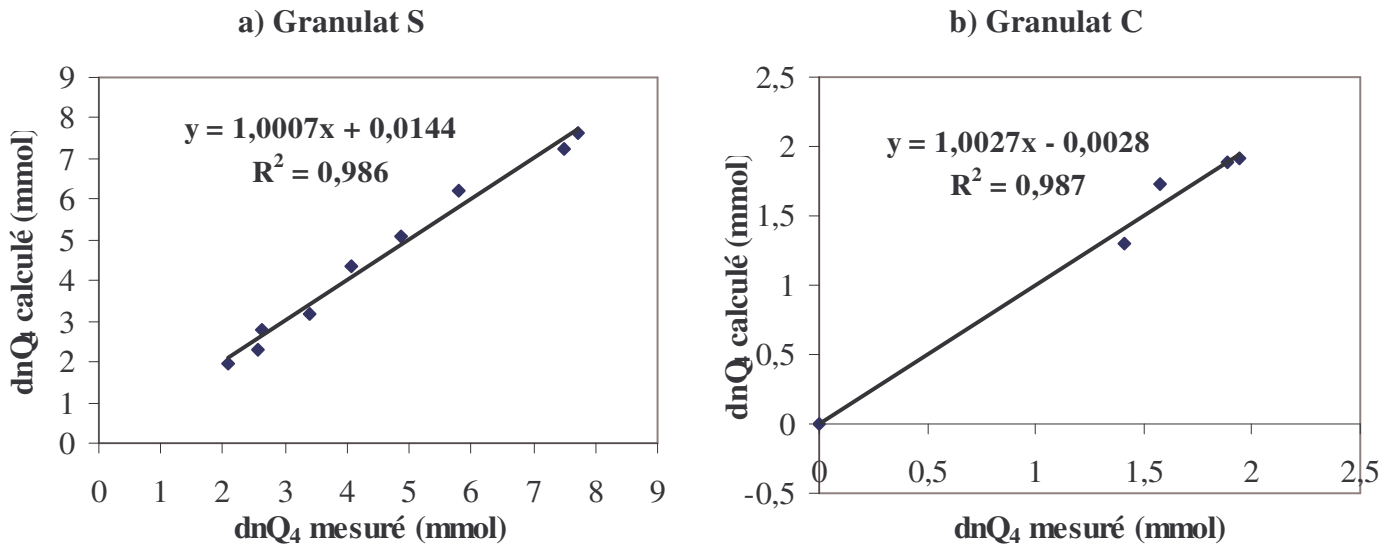


Figure IV.5 : Relation entre dnQ_4 calculé et dnQ_4 mesuré

c) Résumé des équations interpolant le paramètre dnQ_4

Le tableau IV.2 rassemble les équations de l'interpolation dans les différentes parties. Les figures IV.6.a et IV.6.b montrent que les équations choisies permettent de bien décrire l'évolution de dnQ_4 au cours du temps.

Granulat S			Granulat C		
Temps (heures)	Equations considérées	R^2	Temps (heures)	Equations considérées	R^2
$0 \leq t \leq 4$	$0,45 t$	-	$0 \leq t \leq 16$	$1,93 (1 - \exp^{-0,28t})$	0,99
$4 \leq t \leq 8$	$-0,08 t + 2,1$	-	$16 \leq t \leq 24$	$0,15 t - 0,5$	0,91
$8 \leq t \leq 13$	$0,12 t + 0,5$	-	$24 \leq t$	$0,04 t + 2,1$	0,97
$13 \leq t$	$7,8 (1 - \exp^{-0,022t})$	0,99			

Tableau IV.2 : Equations d'interpolation selon les parties

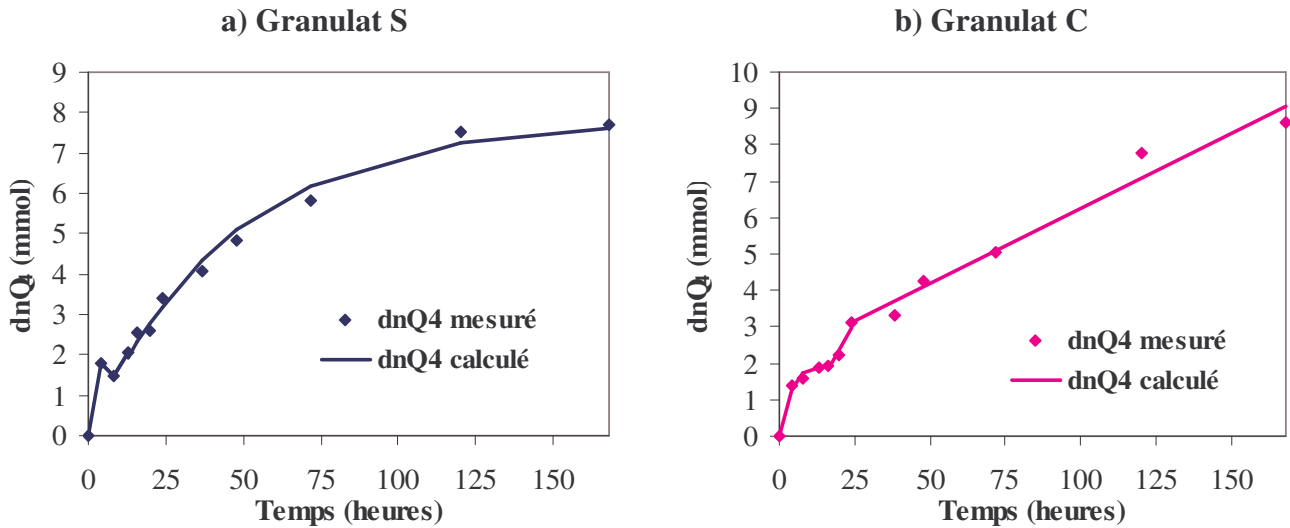


Figure IV.6 : Comparaison entre dnQ_4 calculé et dnQ_4 mesuré

IV.1.2.2. Détermination de la vitesse de réaction V_1

La vitesse de la réaction V_1 se déduit par la dérivation des équations. Pour les parties interpolées par l'équation IV-5, la vitesse V_1 est :

$$V_1 = \frac{d(dnQ_4)}{dt} = k \times dnQ_4^\infty \times e^{-kt} \quad [IV-6]$$

Les tableaux IV.3 et IV.4 résument les valeurs obtenues pour V_1 en fonction du temps de réaction sur l'ensemble de l'essai :

Granulat S															
Temps (heures)	0	4	4	8	8	13	13	16	20	24	38	48	72	120	168
V_1 (mmol/h)	0,45	0,45	-0,08	-0,08	0,12	0,12	0,13	0,12	0,11	0,10	0,07	0,06	0,04	0,01	0,00

Tableau IV.3 : Granulat S - Evolution de la vitesse V_1 au cours du temps

Granulat C														
Temps (heure)	0	4	8	13	16	16	20	24	24	38	48	72	120	169
V_1 (mmol/h)	0,54	0,18	0,06	0,01	0,01	0,15	0,15	0,15	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04

Tableau IV.4 : Granulat C - Evolution de la vitesse V_1 au cours du temps

IV.1.2.3 Interprétation cinétique

La figure IV.7 représente pour les deux granulates l'évolution de la vitesse V_1 au cours du temps. Les deux granulates sont marqués par deux régimes où la vitesse décélère et par un régime transitoire où la vitesse s'accélère.

1^{er} régime : Décélération de la vitesse de réaction

En début de réaction, la vitesse de réaction est importante pour les deux roches mais décroît très rapidement. Compte tenu du faible nombre de point pour le granulat S dans ce régime, la vitesse initiale est fortement sous-estimée. Toutefois, il apparaît clairement que pour des temps de réaction inférieurs à 4 heures, la vitesse V_1 est bien plus importante dans le granulat S. Cette différence peut s'expliquer par une matrice carbonatée plus poreuse dans le granulat S favorisant l'accès de la base alcaline à la silice libre réactive.

Régime transitoire : Accélération de la vitesse de réaction

Ce régime transitoire est commun aux deux granulats. Il apparaît après avoir consommé en moyenne 1,8 mmol de tétraèdres Q_4 . Il est marqué par une forte accélération de la vitesse V_1 .

2^{ème} régime : Décélération de la vitesse de réaction

La vitesse de réaction diminue à nouveau dans les deux granulats. Le granulat S montre une décélération continue alors que le granulat C présente quant à lui une décélération par palier.

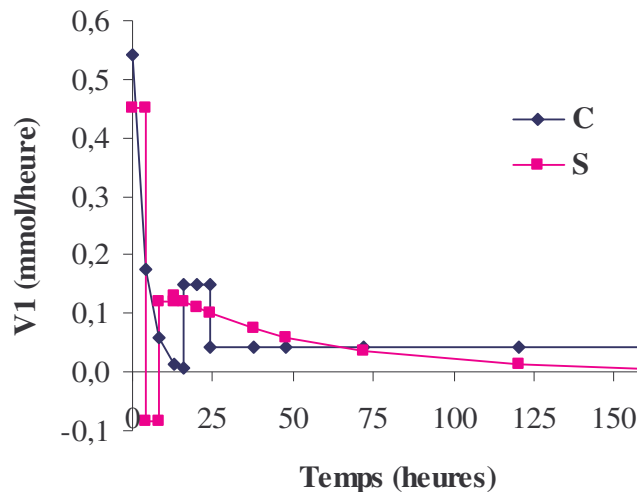


Figure IV.7 : Evolution de la vitesse V_1 au cours du temps

IV.2. Bilan chimique du pôle basique

Dans cette partie, nous allons aborder les résultats des avancements chimiques du pôle basique. Nous allons tout d'abord présenter l'évolution de la concentration des différents éléments chimiques en solution avant de calculer la concentration en ions hydroxydes. Enfin,

nous proposerons une description cinétique de la consommation de la chaux au cours de la réaction.

IV.2.1. Evolution de la concentration en ions hydroxyles en solution

IV.2.1.1. Détermination de la concentration en ions hydroxyles

Au paragraphe III.5.1, nous avons considéré la solution interstitielle comme composée principalement d'eau et des ions sodium, hydroxyles, silicates et sulfates.

L'analyse de la solution, réalisée en ICP, est donnée par le tableau IV.5 pour le granulat S et par le tableau IV.6 pour le granulat C. Grâce à ces données, nous pouvons calculer la concentration en ions hydroxyles à partir de l'équation IV-7 :

$$[\text{OH}^-] = [\text{Na}^+] - 2[\text{H}_2\text{SiO}_4^{2-}] - 2[\text{SO}_4^{2-}] \quad [\text{IV-6}]$$

Les résultats sont reportés dans les tableaux IV.5 et IV.6.

Temps (heures)	[Na ⁺] (mol/L)	[H ₂ SiO ₄ ²⁻] (mol/L)	[SO ₄ ²⁻] (mol/L)	[OH ⁻] (mol/L)
4	0,772	2,4E-04	1,1E-02	0,749
8	0,769	2,8E-04	2,2E-02	0,723
13	0,773	2,8E-04	1,9E-02	0,735
16	0,732	9,0E-05	1,9E-02	0,695
20	0,743	6,3E-05	2,4E-02	0,695
24	0,677	3,6E-05	1,9E-02	0,639
37	0,651	3,4E-04	7,0E-03	0,636
48	0,604	3,1E-03	9,8E-03	0,578
72	0,675	2,4E-02	5,1E-03	0,617
120	0,619	8,0E-02	7,3E-03	0,445
168	0,631	1,4E-01	4,6E-03	0,349

Tableau IV.5 : S – Concentration des ions hydroxyles, sodium, silicates et sulfates en solution

Temps (heures)	[Na ⁺] (mol/L)	[H ₂ SiO ₄ ²⁻] (mol/L)	[SO ₄ ²⁻] (mol/L)	[OH ⁻] (mol/L)
4	0,787	3,2E-04	3,6E-02	0,714
8	0,782	2,9E-04	4,6E-02	0,689
13	0,727	3,6E-04	4,6E-02	0,635
16	0,682	4,1E-04	4,6E-02	0,590
20	0,653	3,6E-04	5,2E-02	0,548
24	0,623	6,8E-05	4,2E-02	0,538
37	0,725	7,3E-05	4,6E-02	0,632
48	0,699	1,5E-04	4,8E-02	0,602
72	0,626	6,5E-04	3,9E-02	0,546
120	0,541	2,4E-02	2,3E-02	0,447
168	0,678	1,3E-01	1,9E-02	0,378

Tableau IV.6 : C – Concentration des ions hydroxyles, sodium, silicates et sulfates en solution

IV.2.1.2. Concentration en ions hydroxyles et vitesse de réaction

L'évolution de la concentration en ions hydroxyles en solution fait l'objet des figures IV.8.a et IV.8.b. Cette dernière est mise en parallèle avec la vitesse de réaction V_1 . Plusieurs régimes communs aux deux roches sont mis en évidence :

1^{er} régime :

En début de réaction, la concentration en ions hydroxyles diminue fortement ce qui explique la réduction de la vitesse V_1 . La concentration en ions hydroxyles se stabilise en fin de régime après que la réaction ait consommé 1,8 mmol de tétraèdres Q_4 .

Régime transitoire :

Le régime transitoire s'initie pour les deux granulats après que 1,8 mmol de Q_4 aient été consommées. Ce régime est marqué une chute de la concentration en ions hydroxyles et s'explique pour les deux granulats par une augmentation du volume poreux de la silice libre (tableau IV.7) et donc d'un accroissement de la surface réactionnelle.

Temps	Granulat S				Granulat C			
	0h	4h	8h	13h	8h	13h	16h	20h
Volume poreux massique (mm ³ /g)	38,0	39,2	45,3	46,1	28,5	28,9	32,0	33,2
	I	Régime transitoire		II	I	Régime transitoire		II

Tableau IV.7 : Evolution du volume poreux massique de la silice libre dans le régime transitoire

2^{ème} régime :

Le second régime marque une diminution de la concentration en ions hydroxyles. Il n'apparaît pas de corrélation entre la diminution lente des ions hydroxyles et la décélération de la vitesse de réaction.

3^{ème} régime :

Ce troisième régime apparaît pour les deux granulats après que 2,8 mmol de tétraèdres Q_0 aient précipités avec les ions calcium et les alcalins. Nous observons un net décrochage de la concentration en ions hydroxyles alors que les ions silicates deviennent prépondérants en solution.

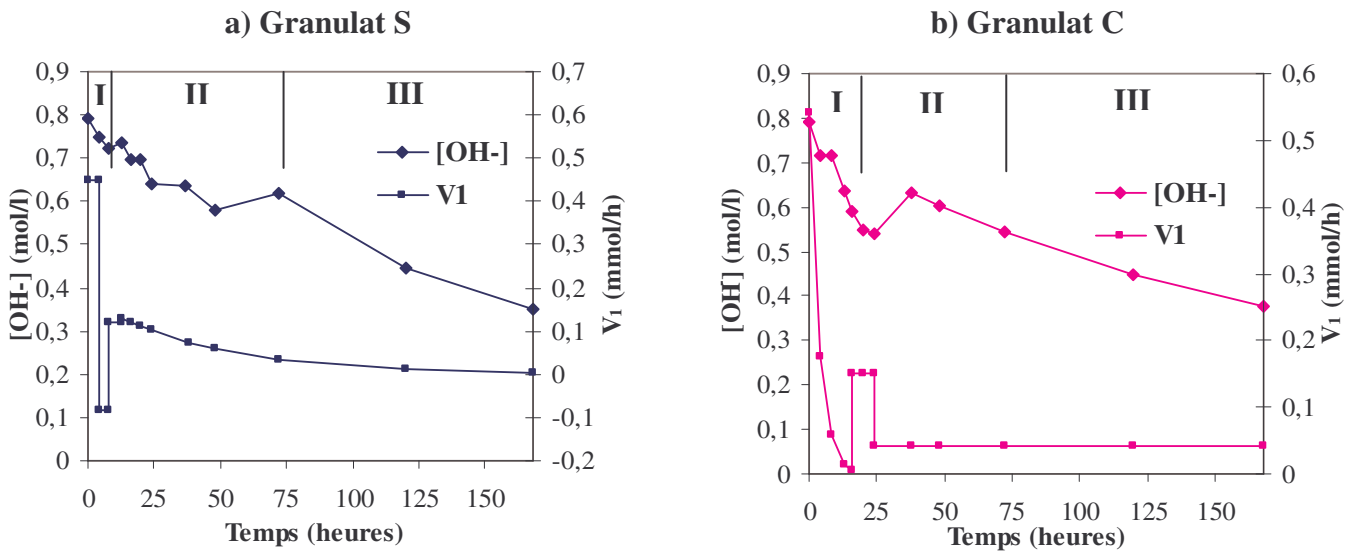


Figure IV.8 : Evolution des ions hydroxydes et de V_1 en fonction du temps

IV.2.2. Evolution de la chaux

Le dosage de la chaux est effectué selon la norme NF P15-461 détaillée dans le paragraphe III.3.1. Les figures IV.9.a et IV.9.b représentent la consommation de la chaux au cours du temps pour les deux granulats (valeurs en annexe A). Cette consommation de la chaux peut être décrite en quatre régimes communs aux deux granulats.

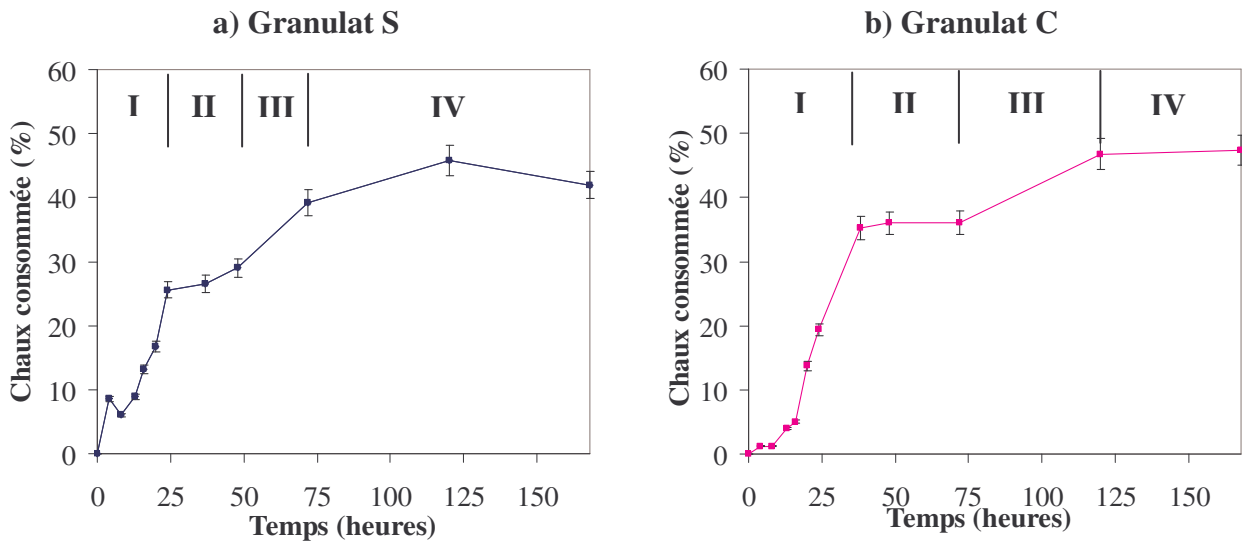


Figure IV.9 : Evolution de la chaux en fonction du temps

1^{er} régime : dans ce premier régime, la chaux est fortement consommée (25 à 35%) en participant à la formation des C-S-H et/ou C-N-S-H et maintenir une concentration en ions hydroxydes élevée en solution

2^{ème} régime : la consommation de la chaux initialement introduite est stoppée ; la concentration en ions hydroxydes reste quasi stable ;

3^{ème} régime : Ce régime marque une reprise de la consommation en chaux d'environ 10% pour les deux granulats ;

4^{ème} régime : la consommation de la chaux s'arrête une nouvelle fois. La solution n'est plus tamponnée et nous observons la chute de la concentration en ions hydroxydes.

A partir de cette décomposition en quatre régimes, nous allons proposer une interprétation commune aux deux granulats sur l'évolution de la consommation en chaux et faire apparaître l'influence des produits externes formés.

IV.2.3. Interprétation de la consommation de la chaux

La figure IV.10 schématise l'ensemble des informations à notre disposition pour décrire le comportement de la chaux au cours de la réaction.

1^{er} régime :

La réaction alcali-silice génère 1,8mmol de tétraèdres Q_0 qui précipitent intégralement avec la chaux et les alcalins disponibles pour former des produits externes de type C-S-H et/ou C-N-S-H. Les rapports C/S calculés pour ce régime atteignent respectivement 1,4 et 1,8 pour les granulats S et C.

2^{ème} régime :

La consommation en chaux initialement introduite est stoppée. Or la réaction alcali-silice se poursuit et produit 1 mmol de tétraèdres Q_0 supplémentaire qui précipite intégralement pour former des produits externes. Si la chaux n'est plus consommée, c'est qu'il existe d'autres sources potentielles en chaux notamment les produits externes de première formation. Ces produits externes en début de régime sont très riches en chaux comme nous l'avons vu. Ainsi, il est plus que probable que ce soit ce réservoir à chaux qui participe à la formation des nouveaux produits externes. Dans ce régime, le rapport C/S passe de 1,4 à 1 pour le granulats S et de 1,8 à 1,2 pour le granulats C.

3^{ème} régime :

Dans ce régime, nous assistons à une reprise de la consommation en chaux. Pour le granulats S, la production de tétraèdres Q_0 est quasi stoppée. Dans cette période, les produits externes s'enrichissent en chaux. Les rapports C/S passent de 1 à 1,4 pour le granulats S. Pour le granulats C, ce régime se traduit par une poursuite de la formation des tétraèdres Q_0 et leur précipitation. Le rapport C/S reste constant sur cette période.

4^{ème} régime :

La consommation de la chaux est de nouveau stoppée. La réaction alcali-silice génère des tétraèdres Q_0 dont une grande partie reste en solution malgré un réservoir potentiel en chaux initiale encore élevé. La chaux n'est plus capable de fournir les ions hydroxyles. La formation d'une couche d'hydrate en périphérie de la chaux limitant la diffusion des ions calcium et hydroxyles apparaît comme une explication potentielle.

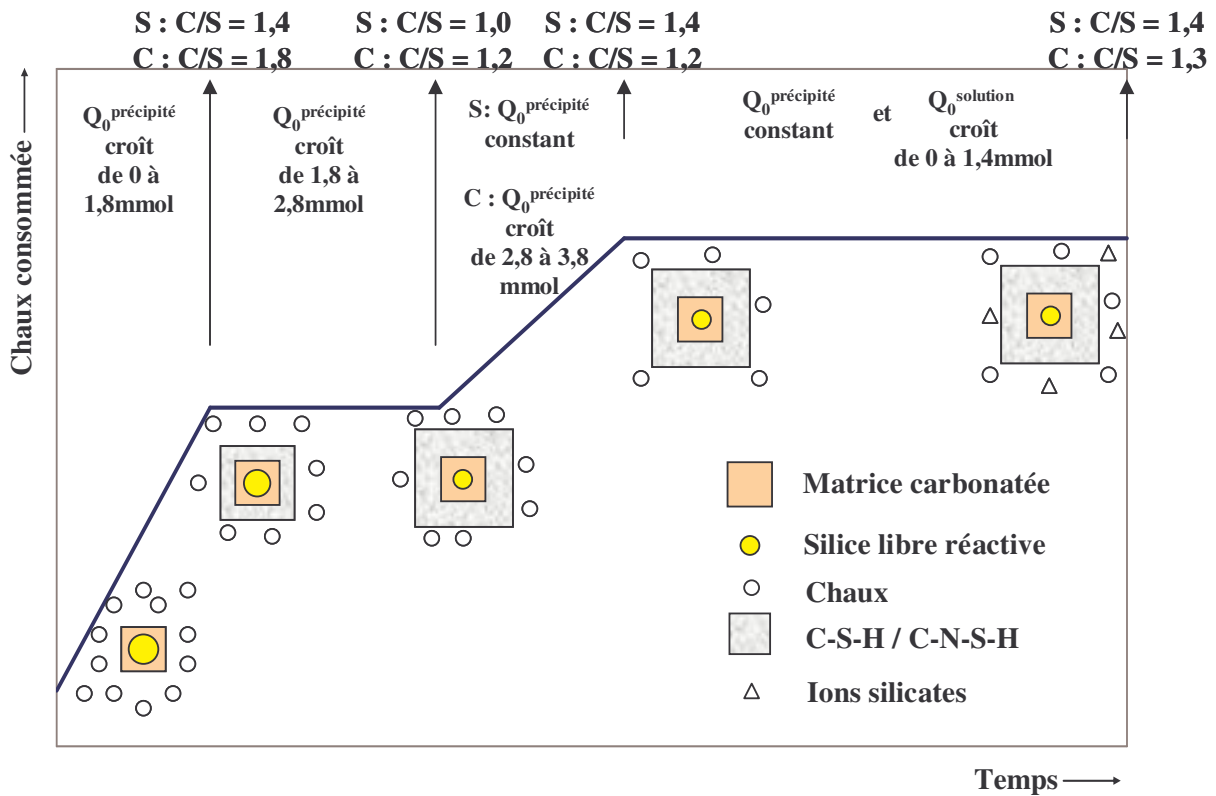


Figure IV.10 : Synthèse du mécanisme chimique lié à la consommation de la chaux

IV.3. Synthèse sur les mécanismes chimiques

L'étude des mécanismes chimiques montre que le processus d'altération pour les deux roches peut être décrit par une approche stœchiométrique. Pour les deux granulats, le rapport $DFMQ_4$ sur $DFMQ_0$ est supérieur à 1, ainsi, la vitesse V_1 de la réaction formant les tétraèdres Q_3 à partir des tétraèdres Q_4 est plus rapide que la vitesse V_2 de la réaction consommant les tétraèdres Q_3 pour former les tétraèdres Q_0 . Ainsi, nous assistons à une accumulation au sein de la silice libre de produits internes riches en tétraèdres Q_3 . Pour le granulat S, la réaction produit 1,2 fois plus de tétraèdres Q_3 que pour le granulat C.

L'interprétation des mécanismes chimiques par une approche cinétique en suivant la consommation des tétraèdres Q_4 a mis en avant une analogie forte entre les deux granulats. Tous deux sont caractérisés par un premier régime où la vitesse V_1 décroît avec la concentration en ions hydroxyles. La silice libre du granulat S réagit plus vite que celle du granulat C de part une porosité initiale de la roche plus importante. Un second régime est observé pour lequel la vitesse V_1 décélère sans pour autant être corrélé à la baisse de la concentration en ions hydroxyles. Entre ces deux régimes, un régime transitoire s'initiant après transformation d'1,8 mmol de tétraèdres Q_4 présente une accélération brutale de la vitesse V_1 . Cette accélération semble être associée à une modification de la texture de la silice libre par son volume poreux.

La consommation de la chaux dans le processus réactionnel est marquée par deux régimes. Avant la précipitation de 1,8 mmol de tétraèdres Q_0 , la chaux fournit les ions calcium et hydroxyles nécessaires. Au delà, l'apport de ces ions se fait par la couche d'hydrate ce qui modifie la cinétique de la chaux. En fin de réaction, cette cinétique est si faible que la chaux ne tamponne plus le milieu et les ions silicates apparaissent en solution.

IV.4. Bilan volumique de la silice libre réactive

Dans cette partie, nous allons suivre sur le résidu insoluble à l'acide chlorhydrique (état 2) la variation volumique de la silice libre. Nous détaillerons l'évolution du volume absolu massique pour mettre en évidence la présence d'une transition expansive d'origine chimique. Puis nous montrerons que cette transition $Q_4 \rightarrow Q_3$ s'accompagne aussi d'un accroissement du volume poreux.

IV.4.1. Evolution du volume absolu de la silice libre réactive

IV.4.1.1. Définition et mesure du volume absolu sur le résidu insoluble (état 2)

Nous pouvons définir le volume absolu du résidu insoluble à l'instant t selon l'expression :

$$V_{\text{abs.état 2}}(t) = V_{\text{abs.rés.}} + nQ_4(t) \times V_{\text{abs.Q}_4}^{\text{mol}} + nQ_3(t) \times V_{\text{abs.Q}_3}^{\text{mol}} \quad [\text{IV-8}]$$

- $V_{\text{abs.rés.}}$ est le volume absolu occupé par les minéraux non dissous hormis la silice libre.
- $V_{\text{abs.Q}_4}^{\text{mol}}$ et $V_{\text{abs.Q}_3}^{\text{mol}}$ correspondent aux volumes absolus molaires occupés respectivement par mole de Q_4 et de Q_3 ;
- $nQ_4(t)$ et $nQ_3(t)$ symbolisent le nombre de moles de tétraèdres Q_4 et Q_3 présents à l'instant t calculé à partir de la recombinaison minéralogique.

Le volume absolu du résidu insoluble est calculé à partir de la mesure du volume absolu massique :

$$V_{\text{abs.état 2}}(t) = V_{\text{abs.état 2}}^m(t) \times m_{\text{état 2}}(t) \quad [\text{IV-9}]$$

L'ensemble des mesures est reprise en annexe A.

IV.4.1.2. Variation du volume absolu de la silice libre réactive induite par la transition $Q_4 \rightarrow Q_3$

Initialement, le volume absolu du résidu insoluble peut s'écrire :

$$V_{\text{abs.état 2}}(0) = V_{\text{abs.rés.}} + nQ_4(0) \times V_{\text{abs.Q}_4}^{\text{mol}} + nQ_3(0) \times V_{\text{abs.Q}_3}^{\text{mol}}$$

Nous allons supposer que la variation du volume absolu sur le résidu insoluble est uniquement liée à la proportion en tétraèdres Q_3 et Q_4 . Ainsi, nous définissons la variation de volume absolu de la silice libre réactive au cours de la réaction tel que :

$$dV_{\text{abs.silice}} = V_{\text{abs.état 2}}(t) - V_{\text{abs.état 2}}(0)$$

$$d'où \quad dV_{\text{abs.silice}} = nQ_4(t) \times V_{\text{abs.Q}_4}^{\text{mol}} + nQ_3(t) \times V_{\text{abs.Q}_3}^{\text{mol}} - nQ_4(0) \times V_{\text{abs.Q}_4}^{\text{mol}} - nQ_3(0) \times V_{\text{abs.Q}_3}^{\text{mol}}$$

$$dV_{\text{abs.silice}} - dnQ_4 \times V_{\text{abs.Q}_4}^{\text{mol}} = nQ_3(t) \times V_{\text{abs.Q}_3}^{\text{mol}} - nQ_3(0) \times V_{\text{abs.Q}_3}^{\text{mol}} \quad [\text{IV-10}]$$

ainsi :

$$dV_{\text{abs.silice}} - dnQ_4 \times V_{\text{abs.Q}_4}^{\text{mol}} = dnQ_3 \times V_{\text{abs.Q}_3}^{\text{mol}} \quad [\text{IV-11}]$$

Dans une première approche, nous supposons que $nQ_3(0) \ll nQ_4(0)$:

$$D'où \quad \frac{dV_{\text{abs.silice}} - dnQ_4 \times V_{\text{abs.Q}_4}^{\text{mol}}}{nQ_4(0)} = \frac{dnQ_3 \times V_{\text{abs.Q}_3}^{\text{mol}}}{nQ_4(0)}$$

$$\frac{dV_{\text{abs.silice}}}{nQ_4(0)} - \text{DFMQ}_4 \times V_{\text{abs.Q}_4}^{\text{mol}} = \text{DFMQ}_3 \times V_{\text{abs.Q}_3}^{\text{mol}} \quad [\text{IV-12}]$$

Dans le cas d'un réseau cristallin type quartz, la masse volumique est de $2,65 \text{ g/cm}^3$. Une mole de tétraèdres Q_4 occupe donc un volume absolu molaire de $22,6 \text{ cm}^3/\text{mol}$. Rappelons que le nombre de mole de tétraèdres Q_4 initiaux est de $9,5 \text{ mmol}$ pour le S et $15,0 \text{ mmol}$ pour le C.

La figure IV.11 représente la variation du volume absolu de la silice libre par millimole engendrée par les tétraèdres Q_3 , définie par l'équation IV-12, en fonction de DFMQ_3 pour chaque granulat.

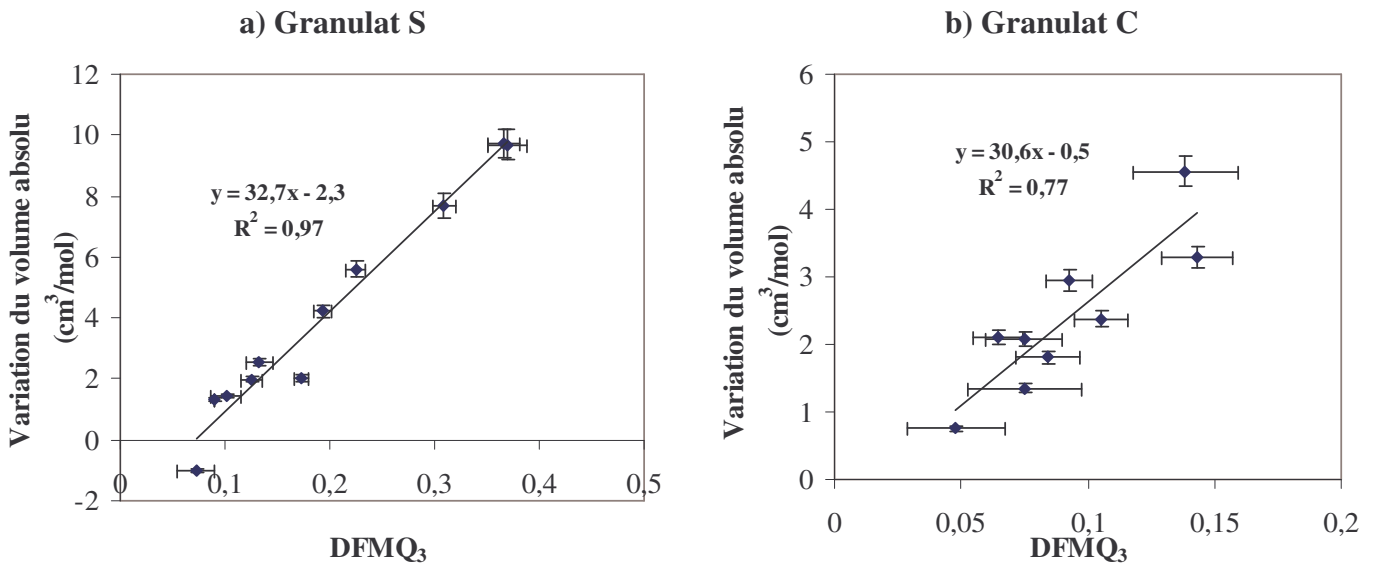


Figure IV.11 : Variation du volume absolu occupé par mole de Q_3 en fonction de DFMQ_3

La dispersion des mesures est plus importante dans le C mais la tendance est similaire dans les deux roches. Le volume absolu molaire occupé par une mole de tétraèdres Q_3 est d'environ $31,7 \text{ cm}^3/\text{mol}$ pour les deux granulats. Or le volume absolu molaire occupé par mole de tétraèdres Q_4 n'est que de $22,6 \text{ cm}^3/\text{mol}$. Ainsi pour les deux granulats, **la transition $Q_4 \rightarrow Q_3$ s'accompagne d'une variation volumique absolue locale d'environ $9 \text{ cm}^3/\text{mol}$.** Dans un granulat de type silex, Garcia-Diaz a obtenu pour cette transition $Q_4 \rightarrow Q_3$ une variation volumique du même ordre de grandeur [Garcia-Diaz et al., 2005].

IV.4.1.3. Extrapolation de la quantité de tétraèdres Q₃ initiaux dans la silice libre réactive

Avant de poursuivre, nous allons exploiter plus en détails les figures IV.11.a et IV.11.b pour estimer la quantité de tétraèdres Q₃ initiaux. L'ordonnée à l'origine correspond au terme « $-FMQ_3(0) \times V_{abs.Q_3}^{mol}$ » négligé dans un premier temps (équation IV-12). D'où :

$$\underline{S} : -FMQ_3(0) \times V_{abs.Q_3}^{mol} = -2,3 \text{ cm}^3/\text{mol} \rightarrow FMQ_3(0)=0,07$$

$$\underline{C} : -FMQ_3(0) \times V_{abs.Q_3}^{mol} = -0,5 \text{ cm}^3/\text{mol} \rightarrow FMQ_3(0)=0,02$$

L'approximation que nous avons faite est réaliste puisque la teneur en tétraèdres Q₃ initiaux est faible par rapport aux tétraèdres Q₄ initiaux.

Nous allons estimer la quantité de tétraèdres Q₃ présents dans la silice libre réactive ce qui nous permettra de caractériser la nature de la silice réactive présente. Ainsi, le pourcentage massique en tétraèdres Q₃ initiaux dans la silice réactive peut s'écrire :

$$\%_{Q_3}^m = 100 \frac{FMQ_3(0) \times n_{silice\ libre\ réactive} \times M[Q_3]}{m_{silice\ libre\ réactive}} \quad [IV-13]$$

Après calcul, la silice libre réactive du granulats S contient 8,8% de tétraèdres Q₃ initiaux et la silice libre réactive du granulats C en contient 4%. Ces valeurs permettent de classer la silice réactive des deux granulats dans le groupe de la calcédonite (cf. I.1.1.2).

La calcédonite a été parfaitement identifiée dans le granulats C lors de l'étude pétrographique. Dans le cas du granulats S, la silice xénomorphe semble donc plus proche de la calcédonite que de l'opale. Dans la mesure où la teneur en silanol est plus élevée dans la silice libre réactive du granulats S, sa structure est vraisemblablement plus désordonnée que celle de la silice libre réactive du granulats C.

IV.4.2. Evolution du volume poreux de la silice libre réactive

IV.4.2.1. Définition et mesure du volume poreux sur le résidu insoluble (état 2)

A chaque instant, le volume poreux du résidu insoluble est calculé à partir de la mesure du volume absolu massique et de la masse de ce résidu insoluble :

$$V_{por.\acute{e}tat\ 2}(t) = V_{por.\acute{e}tat\ 2}^m \times m_{\acute{e}tat\ 2}(t) \quad [IV-14]$$

Ce volume poreux correspond à la somme des volumes poreux des phases non solubles à l'acide chlorhydrique : silice libre, illite, clinochlore, feldspath, pyrite.

$$V_{\text{por.état 2}}(t) = V_{\text{por.rés.}} + V_{\text{por.silice}}(t) \quad [\text{IV-15}]$$

- $V_{\text{por.rés.}}$ est le volume poreux des minéraux non dissous hormis la silice libre. Ce volume est considéré comme invariant durant la réaction ;
- $V_{\text{por.silice}}(t)$ est le volume poreux de la silice libre réactive.

A partir du calcul du volume poreux, nous allons déterminer la variation de volume poreux. Initialement, ce volume poreux s'écrit :

$$V_{\text{por.état 2}}(0) = V_{\text{por.rés.}} + V_{\text{por.silice}}(0) \quad [\text{IV-16}]$$

Ainsi, en raisonnant en terme de variation de volume poreux nous avons :

$$dV_{\text{por.silice}}(t) = dV_{\text{por.état 2}}(t) \quad [\text{IV-17}]$$

IV.4.2.2. Variation du volume poreux induit par la transition $Q_4 \rightarrow Q_3$

Au cours de la réaction, nous pouvons observer une augmentation de ce volume poreux. Cette variation volumique est-elle liée à la transition $Q_4 \rightarrow Q_3$? Cette hypothèse nous amène à définir, comme pour le volume absolu, une nouvelle grandeur qui est le volume poreux généré par la formation d'une mole de tétraèdres Q_3 . La variation de volume poreux peut donc s'écrire sous la forme :

$$dV_{\text{por.silice}}(t) = dn_{Q_3}(t) \times V_{\text{por.}Q_3}^{\text{mol}} \quad [\text{IV-18}]$$

La figure IV.12 présente la variation du volume poreux en fonction de la quantité de tétraèdres Q_3 pour les deux roches. Nous obtenons dans les deux cas des relations quasi-proportionnelles confirmant ainsi la relation entre l'accumulation de tétraèdres Q_3 et l'augmentation du volume poreux. La transition $Q_4 \rightarrow Q_3$ s'accompagne donc d'un accroissement du volume poreux de 8,4 (granulat S) et 4,7 (granulat C) cm^3 par mole de Q_3 accumulée.

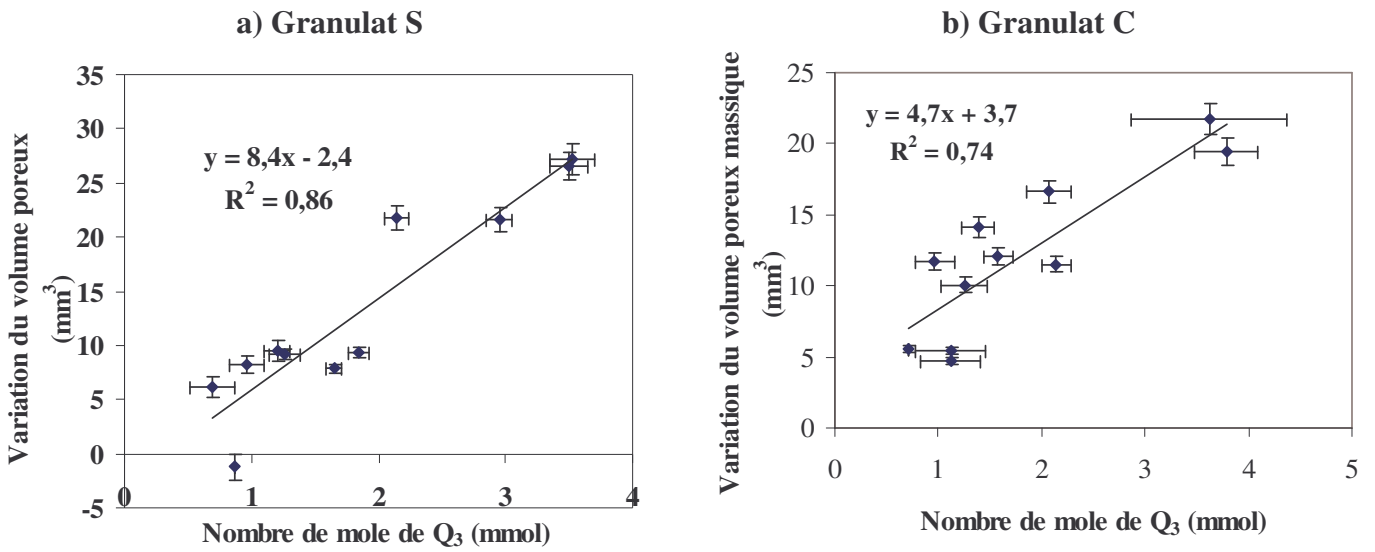


Figure IV.12 : Détermination du volume poreux généré par la transition $Q_4 \rightarrow Q_3$ pour les deux roches

IV.4.2.3. Evolution de la distribution poreuse de la silice libre réactive

Le mécanisme d'expansion génère une augmentation de la porosité dans une gamme de pores présente initialement. La distribution poreuse se situe dans une gamme comprise entre 30 et 100nm (figures IV.13.a et IV.13.b).

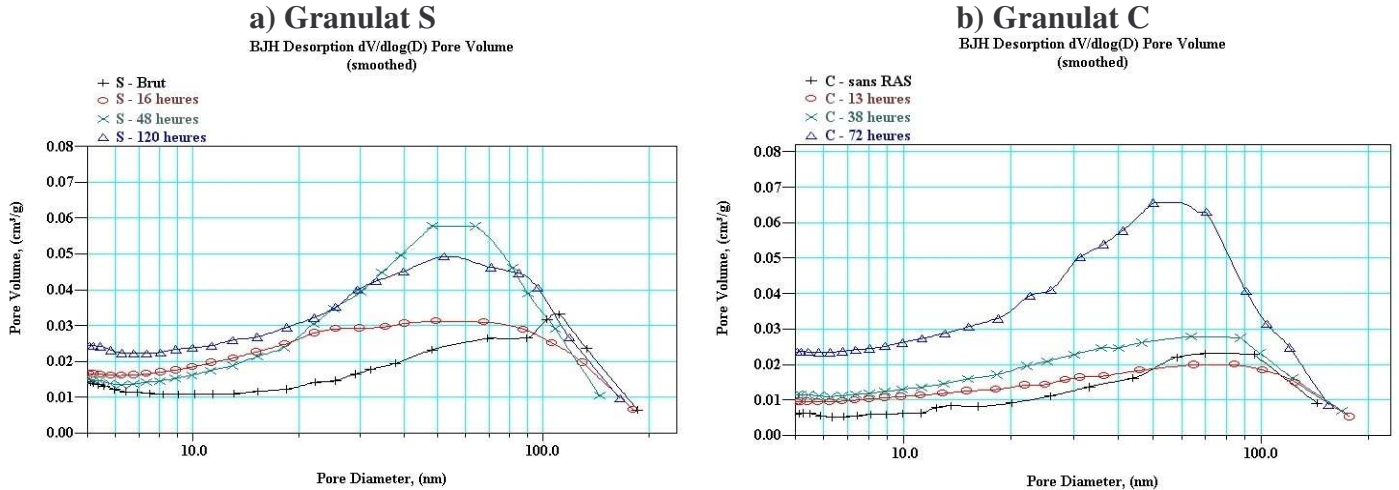


Figure IV.13 : Evolution de la distribution poreuse de la silice libre au cours de la réaction

IV.4.3. Synthèse sur le gonflement de la silice libre réactive

Nous venons de le démontrer, la transition $Q_4 \rightarrow Q_3$ au sein de la silice libre s'accompagne à la fois :

- d'un accroissement du volume absolu de 8,9 cm³/mol ;
- d'une augmentation du volume poreux plus importante dans le granulat S, de l'ordre 8,4 cm³/mol, que pour le granulat C, de l'ordre de 5 cm³/mol.

L'expansion de cette silice libre réactive qui est confinée dans la matrice carbonatée va induire un gonflement de la roche. Le calcaire siliceux s'apparente à un composite particulaire constitué par des inclusions de silice libre réactive expansives formant le squelette siliceux réactif et par une matrice carbonatée (figure IV.14).

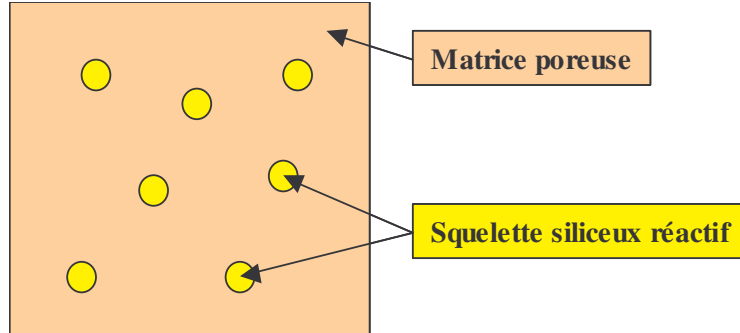


Figure IV.14 : Le composite particulaire calcaire siliceux

IV.5. Le gonflement du composite particulaire calcaire siliceux

Pour décrire le mécanisme d'expansion des granulats calcaires siliceux, nous allons nous intéresser aux gonflements de la silice libre réactive et du composite particulaire.

IV.5.1. Calcul du gonflement de la silice libre réactive et du composite particulaire calcaire siliceux

IV.5.1.1. Gonflement de la silice libre réactive

Nous venons de voir que la transition $Q_4 \rightarrow Q_3$ contribue à une augmentation des propriétés volumiques spécifiques du squelette siliceux réactif comme les volumes absolu et poreux.

La variable que nous avons choisie pour caractériser le gonflement de la silice libre réactive est la variation volumique relative par unité de masse mesurée sur le résidu insoluble (état 2) :

$$\left[\frac{dV}{V} \right]_{\text{silice.réactive}} = \frac{(V_{\text{abs.état2}}^m(t) - V_{\text{abs.état2}}^m(0)) + (V_{\text{por.état2}}^m(t) - V_{\text{por.état2}}^m(0))}{V_{\text{abs.état2}}^m(0) + V_{\text{por.état2}}^m(0)} \quad [\text{IV-19}]$$

Le gonflement de la silice libre réactive peut ainsi être calculé pour les deux roches. Les volumes absolu et poreux par unité de masse sont donnés en annexe A. Le gonflement de la silice libre réactive au cours de la réaction fait l'objet du tableau IV.8.

Temps (heure)	0	4	8	13	16	20	24	38	48	72	120	168
$\left[\frac{dV}{V} \right]_{\text{silice réactive}}^{\text{granulat S}}$ (%)	0	0,3	1,5	2,2	2,3	2,7	3,0	4,4	7,2	8,2	11,5	13,5
$\left[\frac{dV}{V} \right]_{\text{silice réactive}}^{\text{granulat C}}$ (%)	0	0,9	1,4	2,1	2,4	2,7	2,6	4,6	4,1	5,9	6,5	10,5

Tableau IV.8 : Gonflement de la silice libre réactive au cours de la réaction

IV.5.1.2. Gonflement du composite particulaire calcaire siliceux

Le gonflement du composite particulaire calcaire siliceux est défini de la même manière que le gonflement de la silice libre réactive. Il s'agit de la variation volumique relative par unité de masse :

$$\left[\frac{dV}{V} \right]_{\text{CS}} = \frac{(V_{\text{abs.CS}}^m(t) - V_{\text{abs.CS}}^m(0)) + (V_{\text{por.CS}}^m(t) - V_{\text{por.CS}}^m(0))}{V_{\text{abs.CS}}^m(0) + V_{\text{por.CS}}^m(0)} \quad [\text{IV-20}]$$

La mesure des volumes absolu et poreux par unité de masse est réalisée sur le résidu insoluble à l'acide salicylique tout au long de la réaction. Les mesures sont reprises en annexe A, le tableau IV.9 présente le gonflement du composite calcaire siliceux ainsi calculé.

Temps (heure)	0	4	8	13	16	20	24	38	48	72	120	168
$\left[\frac{dV}{V} \right]_{\text{CS}}^{\text{granulat S}}$ (%)	0	0,3	1,1	2,0	2,6	2,9	3,2	4,8	5,1	5,1	5,8	6,2
$\left[\frac{dV}{V} \right]_{\text{CS}}^{\text{granulat C}}$ (%)	0	-0,3	-0,5	-0,2	-0,1	-0,2	0,1	0,3	1,0	1,2	1,5	1,5

Tableau IV.9 : Gonflement du composite particulaire calcaire siliceux au cours de la réaction

IV.5.2. Description du mécanisme d'endommagement du composite particulaire calcaire siliceux

La compréhension du mécanisme d'endommagement du composite particulaire nécessite de comparer les gonflements du composite particulaire calcaire siliceux et du squelette siliceux réactif.

IV.5.2.1. Définition du squelette siliceux réactif

Le squelette siliceux réactif est défini comme le volume occupé par la silice libre réactive dans composite particulaire calcaire siliceux. Le gonflement du squelette siliceux réactif se calcule suivant l'équation IV.21 :

$$\left[\frac{dV}{V} \right]_{sq.siliceux} = \left[\frac{dV}{V} \right]_{silice.réactive} \times \%V_{silice\ réactive} \quad [IV-21]$$

où $\%V_{silice\ réactive}$ est le pourcentage volumique initiale de silice libre réactive dans la roche. Initialement, ces valeurs sont respectivement de 6,6 et 3,4% pour la silice libre des granulats S et C. Le tableau IV.10 présente le gonflement du squelette siliceux réactif au cours de la réaction :

Temps (heure)	0	4	8	13	16	20	24	38	48	72	120	168
$\left[\frac{dV}{V} \right]_{sq.siliceux}^{granulat\ S} (\%)$	0	0,02	0,10	0,14	0,15	0,18	0,20	0,29	0,48	0,54	0,76	0,89
$\left[\frac{dV}{V} \right]_{sq.siliceux}^{granulat\ C} (\%)$	0	0,03	0,05	0,07	0,08	0,08	0,09	0,16	0,14	0,20	0,22	0,36

Tableau IV.10 : Gonflement du squelette siliceux réactif au cours de la réaction

IV.5.2.2. Relations entre le gonflement du composite particulaire calcaire siliceux et le gonflement du squelette siliceux réactif

Afin d'établir la relation entre le gonflement du squelette siliceux réactif et le gonflement de composite particulaire calcaire siliceux, nous allons calculer au cours du temps l'évolution du rapport a_1 :

$$\frac{\left[\frac{dV}{V} \right]_{CS}}{\left[\frac{dV}{V} \right]_{sq.siliceux}} = a_1 \quad [IV-22]$$

Ce paramètre a_1 est un facteur d'échelle caractérisant l'amplification du gonflement du squelette siliceux réactif par la matrice carbonatée. Pour chacune des deux roches, nous avons représenté l'évolution du gonflement du composite particulaire calcaire siliceux en fonction du gonflement du squelette siliceux réactif (figures IV.15.a et IV.15.b). Pour les deux granulats nous identifions deux zones pour lesquels le facteur d'amplification a_1 est constant. Comme nous pouvons le voir sur le tableau IV.11, dans les deux zones, le facteur d'échelle a_1 est toujours plus grand dans le granulat S. Le changement de zone est marqué par une chute des facteurs a_1 observé pour un taux de transformation $DFMQ_3$ de 0,2 dans les deux roches. Dans la seconde zone, le gonflement du squelette siliceux réactif ne s'accompagne plus d'un gonflement important du composite particulaire.

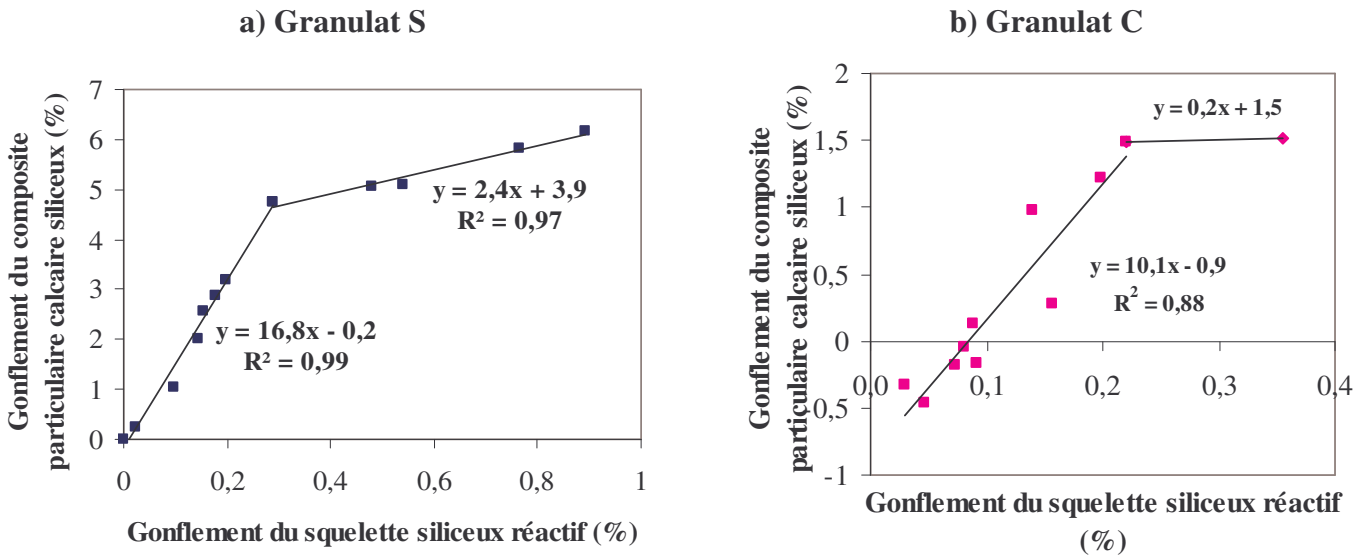


Figure IV.15 : Relation entre le gonflement du squelette siliceux réactif et le gonflement du composite particulaire

	1 ^{er} régime	2 nd régime
Granulat S	16,8	2,4
Granulat C	10,1	0,2

Tableau IV.11 : Valeurs du facteur d'échelle a_1 selon le régime

IV.5.2.3. Description de l'endommagement du composite particulaire calcaire siliceux dans la première zone

Les facteurs d'échelle sont très supérieurs à 1 ce qui traduit une forte amplification du gonflement du squelette siliceux réactif par la matrice carbonatée. Les facteurs d'échelle sont constants sur ce régime ce qui indique une relation de proportionnalité entre ces deux gonflements.

Nous pouvons constater que le facteur d'échelle du granulat S est plus important que celui du granulat C. A la fin de ce régime, le granulat S s'est expansé trois fois plus que le granulat C. Au sein de la matrice carbonatée, nous observons pour les deux roches, la formation de micro-fissures dans une gamme de pores compris entre 60 et 200nm (figures IV.16.a pour l'échéance à 16 heures et IV.16.b pour l'ensemble des échéances).

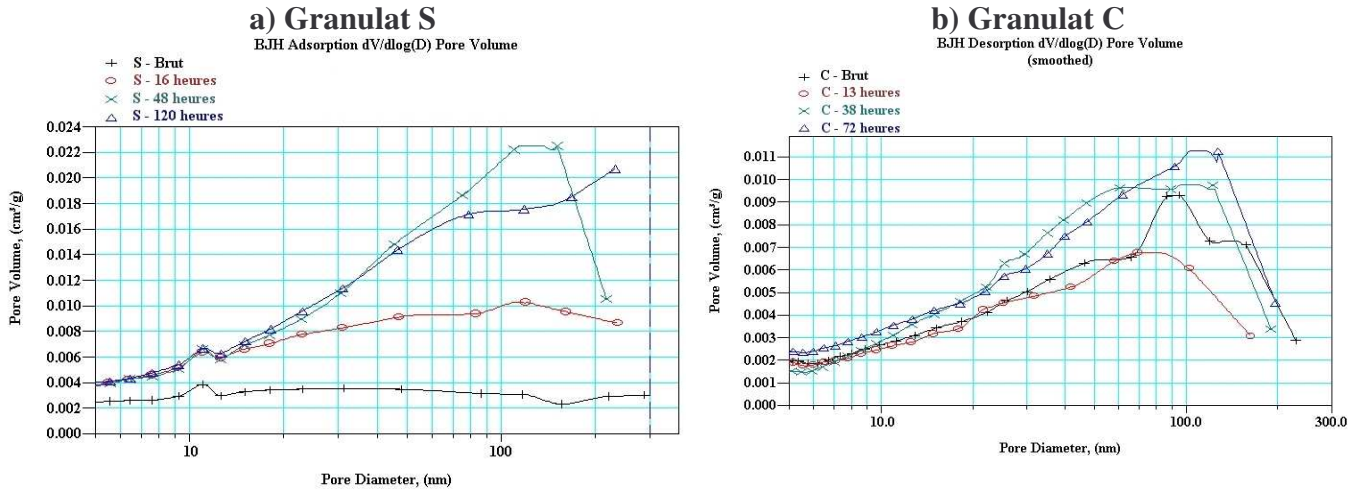


Figure IV.16 : Evolution de la distribution poreuse des granulats au cours de la réaction

IV.5.2.4. Description de l'endommagement du composite particulaire calcaire siliceux dans la seconde zone

Les facteurs d'échelle chutent considérablement pour les deux granulats. Cette chute est observée pour un même taux de transformation $DFMQ_3$ de 0,2. Le facteur d'échelle reste supérieur à 1 pour le granulat S alors qu'il est quasi nul pour le granulat C. Ce changement de régime résulte vraisemblablement du fort endommagement de la matrice carbonatée. Toutefois, le gonflement du squelette siliceux dans le granulat S induit toujours un léger gonflement du composite calcaire siliceux. Dans le cas du granulat C, le gonflement du squelette siliceux n'est plus contraint par la matrice, son expansion est libre.

Dans ce régime, nous assistons pour le granulat S à la formation de macro-fissures illustrée par la figure IV.16.a (échéances à 48 et 120 heures) où la porosité générée sort de la gamme de mesure du porosimètre.

IV.5.2.5. Influence de la texture de la matrice carbonatée

Dans la première zone, le facteur d'échelle a_1 des granulats S et C présente un écart significatif. Il apparaît clairement que la matrice carbonatée du granulat S amplifie plus le gonflement du squelette siliceux réactif. Comment expliquer cette différence ?

La matrice carbonatée sparitique du granulat C a la capacité de disperser une partie de l'expansion du squelette siliceux réactif. Si nous nous intéressons à sa texture, nous pouvons observer de nombreux joints de grains entre les minéraux (Planche photos IV.1, photo A). Cette configuration peut vraisemblablement autoriser une légère réorganisation de la roche similaire à ce que l'on observe lors de la consolidation d'un sol. D'ailleurs, cette hypothèse

pourrait expliquer qu'en début de réaction, nous mesurons une réduction apparente du composite particulière calcaire siliceux alors que le squelette siliceux réactif s'expande (figure IV.15.b)

A l'opposé, la matrice carbonatée micritique possède une texture homogène avec des minéraux de petites tailles (Planche photos IV.1, photo B). Cette configuration ne disperse pas autant les contraintes générées par le gonflement du squelette siliceux réactif et autorise une forte déformation du granulat avec l'observer de macro-fissures.

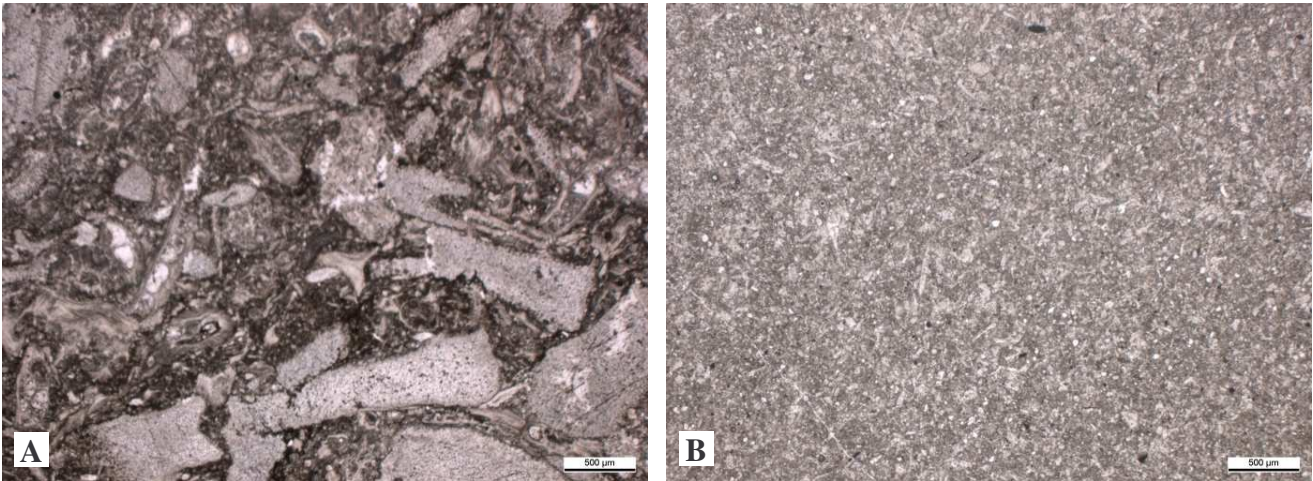


Planche photos IV.1 : Texture des calcaires siliceux

A) Photo en LTPNA caractérisant la matrice carbonatée sparitique du granulat C. B) Photo en LTPNA du granulat S montrant l'homogénéité de la matrice carbonatée micritique.

IV.6. Conclusion

L'attaque alcaline en présence de portlandite et de silice libre des calcaires siliceux micritique et sparitique étudiés conduit à une découpe du réseau siliceux s'accompagnant d'une accumulation de tétraèdres Q_3 dans le réseau $[Q_4-Q_3]$ initial. Cette accumulation de tétraèdres Q_3 s'accompagne d'une augmentation du volume absolu de $9 \text{ cm}^3/\text{mol}$ et du volume poreux de $4,7$ à $8,4 \text{ cm}^3/\text{mol}$ de la silice libre réactive traduisant le mécanisme d'expansion interne de cette silice. Le gonflement du squelette siliceux réactif provoque l'expansion du composite particulière calcaire siliceux. Le rendement de cette transformation est plus important pour une texture carbonatée micritique, plus homogène que la texture carbonatée sparitique à joints de grains marqués. Au delà d'un certain niveau d'endommagement de la matrice carbonatée, observé pour un taux de transformation $DFMQ_3$ de $0,2$, le rendement de l'expansion de la silice libre réactive chute brutalement. L'ensemble de ces résultats montre que le gonflement des composites particulières calcaires siliceux est

un gonflement intragranulaire induit par l'expansion des particules de silice libre réactive dispersées dans la matrice carbonatée.

Les cinétiques gouvernant les transitions $Q_4 \rightarrow Q_3$ (vitesse de l'étape 1) et $Q_3 \rightarrow Q_0$ (vitesse de l'étape 2) sont dans un rapport constant dont la connaissance permet de proposer une stœchiométrie pour le processus chimique global. Cette stœchiométrie n'est pas rigoureusement identique pour les deux calcaires siliceux :

Calcaire micritique : $2Q_4 \rightarrow 1Q_0 + 1Q_3$

Calcaire sparitique : $3Q_4 \rightarrow 1Q_0 + 2Q_3$

Ces écarts de stœchiométrie sont peut être imputables aux types de silice libre sensiblement différentes pour les deux roches. Le silice libre réactive de ces deux granulats appartient à la famille de la calcédonite ; la silice libre du calcaire micritique apparaissant comme de plus petite taille et plus désordonnée.

Bien qu'ayant un rapport constant entre elles, les vitesses de réaction des transitions $Q_4 \rightarrow Q_3$ et $Q_3 \rightarrow Q_0$ évoluent selon deux régimes décroissants avec l'avancement de la réaction ; le passage d'un régime à l'autre s'accompagnant d'une augmentation brusque des vitesses de réaction coïncidant avec une augmentation sensible du volume poreux de la silice libre réactive.

En début de réaction, la chaux réagit directement avec le pôle silicate. Par la suite c'est à travers un enrichissement suivi d'un appauvrissement du rapport molaire stœchiométrique C/S des produits externes en cours de formation qu'elle réagit. L'arrêt apparent de la consommation en chaux ne coïncide pas forcément avec un arrêt de la contribution en ions calcium et hydroxyles dans les processus d'attaque et de précipitation ; les ions étant apportés par les produits externes de type C-S-H et/ou C-N-S-H à fort C/S ($1,4 \leq C/S \leq 1,8$).

CHAPITRE V : MODELE DE GONFLEMENT MULTI-ECHELLE DES CALCAIRES SILICEUX DANS LE COMPOSITE BETON

L'objectif de ce chapitre est de décrire, sur la base du mécanisme chimique et du mécanisme d'expansion obtenus grâce à l'étude des milieux réactionnels modèles, un modèle multi-échelle permettant de décrire l'expansion du composite particulaire béton à base de calcaires siliceux lorsqu'il est soumis à la réaction alcali-silice.

Le composite particulaire béton est constitué d'une matrice poreuse et d'un squelette granulaire calcaire siliceux réactif. De plus, ce squelette granulaire calcaire siliceux est lui aussi un composite particulaire constitué par une matrice carbonatée et un squelette siliceux réactif.

Nous décrirons dans ce chapitre :

- les formulations et le test d'expansion retenus pour le composite particulaire béton ;
- les résultats d'expansion des éprouvettes béton ;
- les gonflements du composite particulaire calcaire siliceux en milieu confiné ;
- les gonflements du composite particulaire béton ;
- l'influence des gravillons ;
- le modèle de gonflement multi-échelle.

V.1. Les formulations béton et les tests d'expansion utilisées

V.1.1. Les granulats

Nous utilisons dans ces formulations béton quatre types de granulats :

- Calcaire siliceux riche en silice libre (type S)
- Calcaire siliceux pauvre en silice libre (type C)
- Mélange entre les deux calcaires siliceux, en proportion 50-50
- Calcaire non réactif du Boulonnais

Les granulats calcaires siliceux sont utilisés dans le squelette granulaire réactif soit en tant que sable soit en tant que gravillons comme précisé dans le tableau V.1. Le calcaire non réactif est utilisé en tant que gravillons. Pour la formulation témoin, nous utiliserons le calcaire du boulonnais en tant que sable et gravillons. Lorsque nous parlerons d'un sable nous le symboliserons par une lettre minuscule et pour les gravillons, nous utiliserons une majuscule.

Granulats	Sable	Gravillons
Calcaire siliceux riche en silice libre	s	S
Calcaire siliceux pauvre en silice libre	c	C
Mélange entre les calcaires siliceux 50/50	m	M
Calcaire non réactif du Boulonnais	n	N

Tableau V.1 : Nomenclature utilisée dans les formulations béton

Les calcaires siliceux étudiés dans les milieux réactionnels modèles sont issus de la fraction 4/20 et sont utilisés comme gravillons pour cette étude. La partie sable correspondant à la fraction 0/4 mm a donné lieu à une recombinaison minéralogique selon la méthodologie développée au chapitre II (tableau V.2). Globalement, la minéralogie reste quasi inchangée et surtout la quantité de silice libre pour chaque roche utilisée soit en sable soit en gravillons sont du même ordre de grandeur. Le concassage n'induit pas un enrichissement particulier.

Minéraux	s	S	c	C
Calcite + dolomite	78,0	78,0	89,8	89,9
Silice	7,3	8,2	5,1	5,8
Illite	9,9	9,7	3,9	3,3
Orthose	2,8	2,2	0,9	0,7
Clinochlore	1,6	1,6	-	-
Pyrite	0,3	0,3	0,3	0,3

Tableau V.2 : Minéralogie des sables et des gravillons calcaires siliceux

V.1.2. L'essai P18-587 : « Essais lents de qualification de gravillons »

Les formulations béton et les essais d'expansion ont été réalisés par Pascal Fasseu du LRPC de Lille selon la norme P18-587 modifiée. La composition du composite particulière béton est reprise dans le tableau V.3. Il se compose :

- du squelette granulaire formé par le sable réactif et les gravillons réactifs ou non réactifs ;
- de la matrice poreuse constituée par l'eau, le ciment et les alcalins.

Les paramètres de la formulation sont le rapport gravillons sur sable de 2, le rapport eau sur ciment de 0,47 et enfin l'alcalinité du béton portée à 5,125 kg/m³.

Les éprouvettes confectionnées sont des prismes de dimensions 7x7x28 cm conservés durant 35 semaines à 38°C sous une atmosphère à 100% d'humidité relative. Selon cet essai, un gravillon est classé potentiellement réactif si l'expansion de l'éprouvette dépasse 400 µm/m.

Composition du squelette granulaire	
Sable 0/5	607 kg (225L)
Gravillons 5/10	391 kg (145L)
Gravillons 10/14	391 kg (145L)
Gravillons 14/20	391 kg (145L)

Composition de la matrice poreuse	
Ciment CEM I 42,5 alcalinisé à 1,25 % total	410 kg
Eau	193 L
Teneur en alcalins du béton	5,125 kg
Teneur naturelle en alcalins du ciment	0,804 %

Tableau V.3 : Composition du composite particulière béton

V.1.3. Les formulations béton

Au total, 12 formulations constituées de divers mélanges de sable et de gravillons ont été choisies et sont résumées dans le tableau V.4. La formulation témoin nN n'est pas présentée dans le tableau.

Formulations	Gravillons			
	N	C	M	S
c	cN	cC	cM	cS
sable m	mN	mC	mM	mS
s	sN	sC	sM	sS

Tableau V.4 : Les 12 formulations béton étudiées

V.2. Analyses de l'expansion des éprouvettes

V.2.1 Evolution des gonflements durant 35 semaines

La figure V.1 présente l'évolution du gonflement des éprouvettes durant les 35 semaines. L'ensemble des données d'expansion est reportée en annexe B. Nous pouvons remarquer qu'après 35 semaines, quasiment toutes les formulations arrivent à leur maximum d'expansion à l'exception des trois formulations à base de sable réactif uniquement (cN, mN, sN) qui présentent encore une expansion résiduelle potentielle. Selon toute vraisemblance, cette expansion résiduelle est faible par rapport à l'expansion atteinte à 35 semaines.

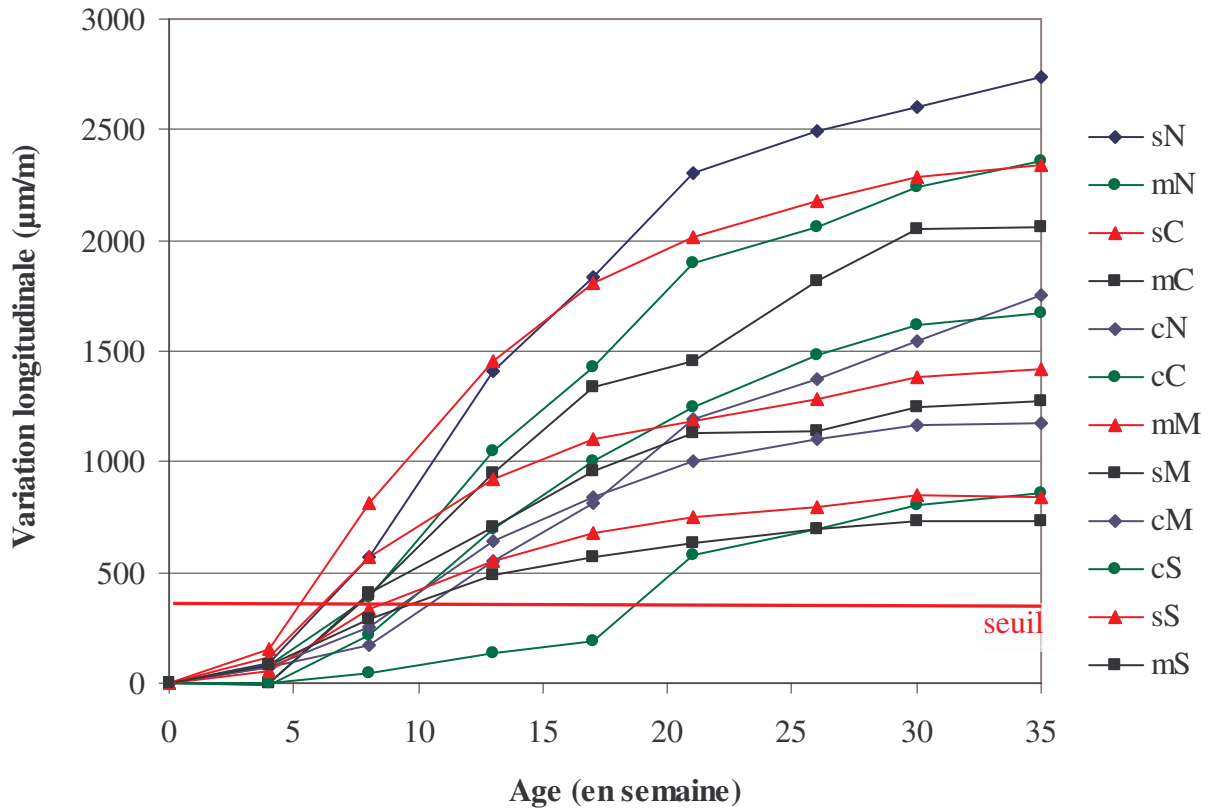


Figure V.1. : Evolution du gonflement des éprouvettes durant les 35 semaines

V.2.2 Les expansions à 35 semaines

La variation longitudinale de chacune des éprouvettes après 35 semaines est représentée sur la figure V.2 et résumée dans le tableau V.5. En fonction des formulations, l'expansion des éprouvettes varie de 736 à 2736 $\mu\text{m/m}$. Ainsi, quelque soit la formulation, les expansions mesurées sont supérieures au seuil admissible de 400 $\mu\text{m/m}$.

Si nous classons les formulations selon les expansions mesurées, aucune tendance claire n'apparaît quant à la contribution du type de roche ou du type de squelette granulaire réactif.

Expansion à 35 semaines ($\mu\text{m/m}$)	Gravillons			
	N	C	M	S
c	1755	1673	1175	861
sable m	2360	2063	1420	736
s	2736	2344	1277	844

Tableau V.5 : Expansion des 12 formulations béton à 35 semaines

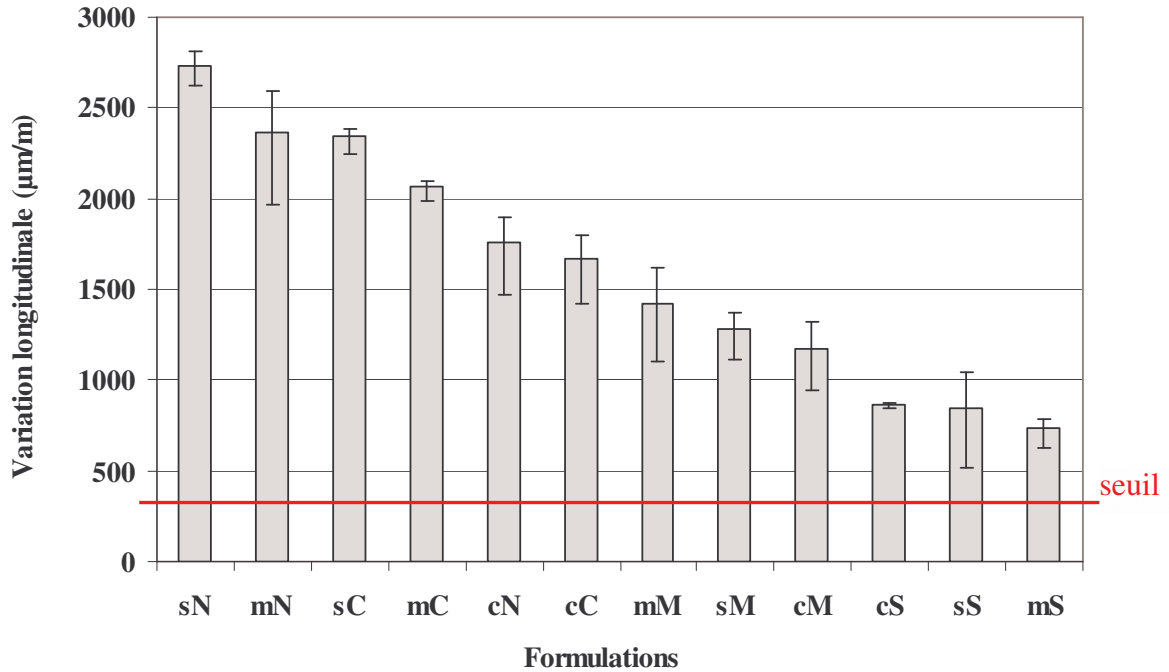


Figure V.2 : Expansion à 35 semaines des formulations béton

V.2.3 Introduction de la variable silice libre réactive et effet de pessimum

Un autre mode de représentation permet de prendre en compte de l'influence de la silice libre réactive initiale introduite dans chacune des formulations.

V.2.3.1. Détermination de la quantité de silice libre réactive par formulation

A partir de la quantité de sable et/ou de gravillons réactifs et sur la base de la recombinaison minéralogique des calcaires siliceux (tableau V.2), nous pouvons déterminer pour chaque formulation la quantité de silice libre initiale.

Nous avons déterminé par la mesure des avancements chimiques de réaction dans le milieu réactionnel modèle que respectivement 81% et 58% de la silice libre étaient réactive. En première approche nous supposons que cette quantité est la même dans le sable et les gravillons d'une même roche.

Ainsi, pour chaque formulation, nous pouvons déterminer la quantité de silice libre réactive initiale exprimée en kg de silice libre réactive par m³ de béton (tableau V.6).

Silice libre réactive initiale (kg/m ³)	Gravillons			
	N	C	M	S
c	18,0	57,4	76,6	95,9
sable m	26,9	66,4	85,6	104,8
s	35,9	75,4	94,6	113,8

Tableau V.6 : Teneur en silice libre réactive initiale par formulation

V.2.3.2. Influence de la quantité de silice libre réactive initiale sur le gonflement du composite particulaire béton à gravillons constant

La figure V.3 présente l'expansion des composites particulaires béton à 35 semaines en fonction de la teneur en silice libre réactive. Par cette représentation nous pouvons discriminer l'expansion du composite particulaire béton en fonction du squelette granulaire réactif utilisé. Dans le cas d'un squelette granulaire constitué par les mêmes gravillons (réactifs ou non), l'ajout croissant de silice libre réactive par le sable s'accompagne d'un gonflement croissant du composite particulaire béton. En première approche, la relation entre ces deux paramètres pour un même gravillon peut être considéré comme linéaire (figure V.3).

A partir des pentes moyennes mesurées, nous pouvons en déduire que plus les gravillons sont riches en silice libre réactive plus la pente moyenne est faible. Par ce comportement, nous pouvons soupçonner la présence d'un effet de pessimum similaire au silex étudié par Riche [Riche, 2003].

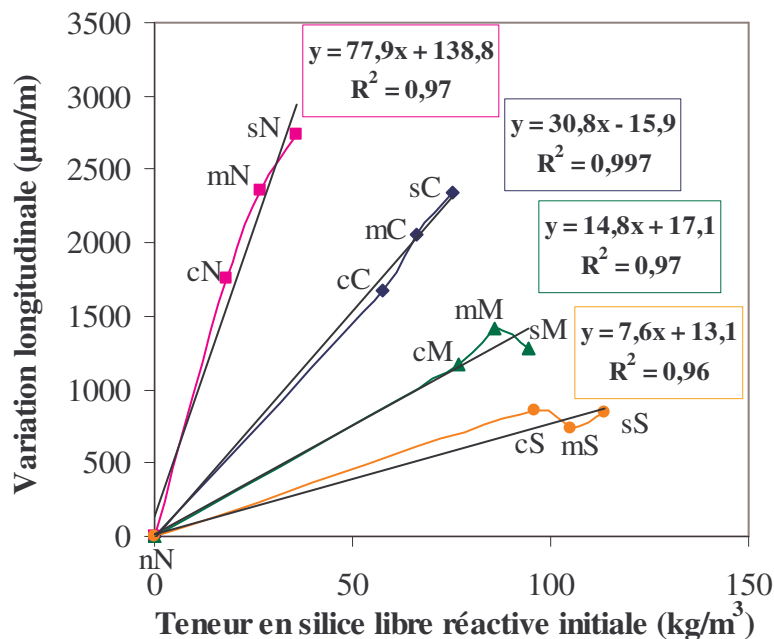


Figure V.3 : Influence de la silice libre réactive à gravillons constant

V.2.3.3. Influence de la quantité de silice libre réactive initiale sur le gonflement du composite particulaire béton à sable constant

Intéressons-nous à la figure V.4 représentant de nouveau la variation longitudinale en fonction de la quantité de silice libre réactive initiale. A partir des formulations à base de sable réactif uniquement, nous pouvons observer que l'ajout progressif de silice libre réactive par les gravillons induit une diminution importante de l'expansion des éprouvettes. Prenons

l'exemple de la formulation sN, la plus réactive, l'ajout progressif de silice libre réactive par les gravillons diminue par 3 le gonflement de l'éprouvette. Ce type de comportement constitue bien un effet de pessimum puisque l'ajout de silice libre réactive diminue l'expansion. Nous pouvons noter que la formulation sS, c'est-à-dire la plus riche en silice libre réactive, fait partie des formulations les moins expansives.

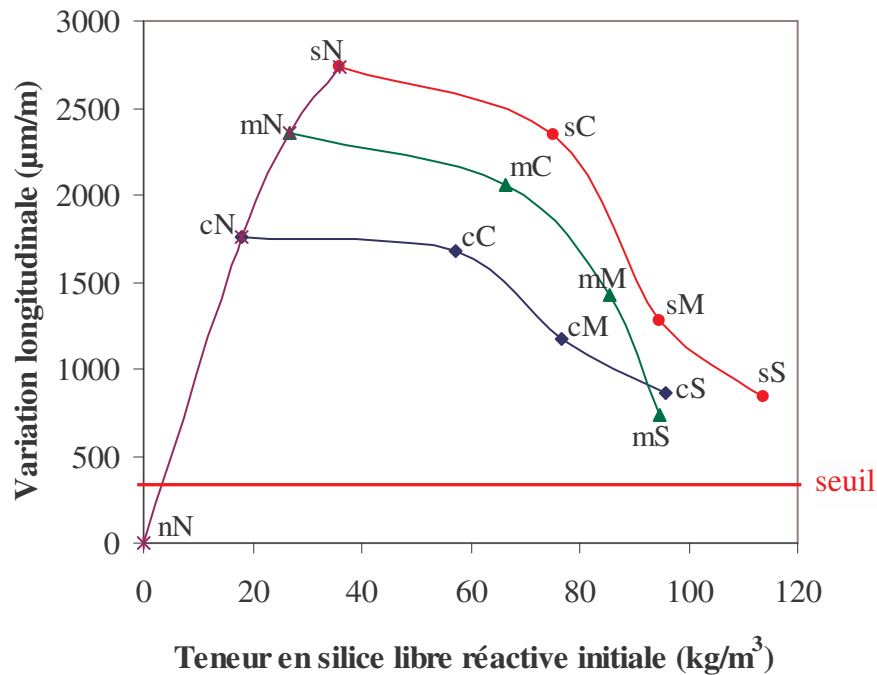


Figure V.4 : Influence de la silice libre réactive à sable constant

V.2.3.4. Synthèse des résultats à 35 semaines

Le gonflement de formulations béton à base de sable et/ou gravillons réactifs après 35 semaines montre des expansions comprises entre 736 et 2636 µm/m. L'influence du type de calcaire siliceux qu'il soit utilisé en sable ou en gravillons n'est pas clairement établie. Toutefois, l'introduction de la variable silice libre réactive initiale permet de mettre en avant deux phénomènes. A gravillons constants, l'ajout de silice libre réactive par le sable s'accompagne d'une expansion du composite particulière siliceux. A sable constant, l'ajout de silice libre réactive par les gravillons diminue considérablement le gonflement à 35 semaines. Ces phénomènes correspondent typiquement à un effet de pessimum observé aussi dans le granulats type siliceux.

Afin d'expliquer ces deux phénomènes nous devons décrire le mécanisme d'expansion du composite particulaire béton. Ce dernier est constitué par une matrice poreuse et par un

squelette calcaire siliceux réactif qui contrairement aux conditions d'expansion libre du milieu réactionnel modèle gonfle ici en milieu confiné. Les pôles purs sN et cN sont les plus adaptés pour décrire le comportement expansif multi-échelle de chacune des deux roches.

V.3. Description multi-échelle du gonflement du composite particulaire calcaire siliceux en milieu confiné

La notion de composite particulaire calcaire siliceux a déjà été définie au chapitre IV. Cette fois-ci, nous ne sommes plus dans un milieu où le gonflement du calcaire siliceux est libre mais dans un milieu où il est confiné par la matrice poreuse ciment. Nous allons suivre une démarche similaire à celle du chapitre précédent pour décrire son gonflement.

V.3.1. Extraction de la silice libre réactive et du composite particulaire calcaire siliceux

Afin de mesurer les variations volumiques nécessaires au calcul des gonflements de la silice libre réactive et du composite particulaire calcaire siliceux, il nous faut dans un premier temps les extraire des éprouvettes béton.

V.3.1.1 Pré-traitement mécanique

Chacune des éprouvettes est préalablement tronçonnée pour ne récupérer que le cœur. Ensuite ce dernier est séché à 105°C durant 48 heures. Un concassage manuel puis au cyclo-broyeur à fléaux en tungstène permet de les réduire à une granulométrie inférieure à 250µm. Cette étape s'avère nécessaire pour une performance optimale des extractions chimiques.

V.3.1.2. Extraction du résidu insoluble pour la mesure du gonflement de la silice libre

La présence de la matrice poreuse ciment et de la matrice carbonatée enrobant la silice libre réactive nécessite une attaque acide plus complexe que celle développée pour le milieu réactionnel modèle. L'élimination d'éléments tels que MgO, Fe₂O₃,... apportés par le ciment nécessite l'emploi d'une solution complexante. Ce traitement chimique en bain de glace se déroule en trois étapes, chacune étant précédée de 2 min d'ultrasons :

- *1ère étape* : attaque avec une solution d'acide chlorhydrique à 1M dans un rapport Liquide/Solide proche de 20 durant 2 heures, suivie d'une filtration. Cette attaque permet de solubiliser la pâte de ciment, les produits externes ainsi que la calcite et la dolomite,

- 2ème étape : traitement avec une solution complexante en milieu basique dans un rapport Liquide/Solide proche de 20 durant 45 min, suivie d'une filtration. Cette étape a pour but d'éliminer les impuretés apportées par le ciment (MgO, Fe₂O₃,...),
- 3ème étape : attaque avec une solution d'acide chlorhydrique à 1M dans un rapport Liquide/Solide proche de 20 durant 30 min, avant filtration et séchage à l'acétone-éther. Cette étape permet d'enlever les impuretés résiduelles et de protoner les sites Q₃ formés par la réaction alcali-silice.

A l'issu de ces trois étapes, nous obtenons un résidu insoluble (état 2) similaire à celui décrit dans le milieu réactionnel modèle contenant notamment la silice libre réactive.

V.3.1.3. Extraction du composite particulaire calcaire siliceux

L'extraction des granulats est réalisée par une attaque à l'acide salicylique éliminant la matrice poreuse ciment.

Pour ce faire, nous introduisons dans un erlenmeyer 1g d'échantillon ayant subi le pré-traitement mécanique avec 7g d'acide salicylique. Ensuite, 40mL de méthanol est ajouté pour solubiliser l'acide salicylique et initier l'attaque chimique. Une forte agitation magnétique avec un barreau aimanté est appliquée durant 1 heure. La solution est filtrée sur un verre fritté n°4 à l'aide d'une pompe à vide. Quatre rinçages au méthanol sont nécessaires pour éliminer l'acide salicylique résiduel. Le verre fritté est ensuite placé dans une étuve à 70°C pendant 30 minutes puis en dessiccateur jusqu'à refroidissement. Le résidu insoluble (état 3) obtenu est constitué par le composite particulaire calcaire siliceux. Toutefois, dans le cas des formulations utilisant des gravillons non réactifs, le résidu insoluble sera constitué du composite particulaire calcaire siliceux et du calcaire non réactif.

V.3.2. Mesure du gonflement de la silice libre réactive et du composite particulaire calcaire siliceux

V.3.2.1. Mesure du gonflement de la silice libre réactive

Le gonflement de la silice libre réactive est défini comme la variation volumique relative par unité de masse de la silice libre mesurée sur le résidu insoluble à l'état 2 :

$$\left[\frac{dV}{V} \right]_{\text{silice réactive}} = \frac{(V_{\text{abs.état2}}^m(t) - V_{\text{abs.état2}}^m(0)) + (V_{\text{por.état2}}^m(t) - V_{\text{por.état2}}^m(0))}{V_{\text{abs.état2}}^m(0) + V_{\text{por.état2}}^m(0)} \quad [\text{V-1}]$$

La mesure des volumes absolu et poreux par unité de masse à 35 semaines ainsi que le calcul des volumes initiaux sont détaillés sont reportés dans l'annexe B. Le gonflement de la silice libre après 35 semaines de réaction fait l'objet du tableau V.7.

Gonflement de la silice libre réactive à 35 sem. (%)		Gravillons			
		N	C	M	S
sable	c	23,9	5,6	6,0	12,6
	m	13,1	6,5	9,6	6,5
	s	15,5	10,9	6,0	7,1

Tableau V.7 : Gonflement de la silice libre réactive après 35 semaines

V.3.2.2. Mesure du gonflement du composite particulaire calcaire siliceux

Le gonflement du composite particulaire calcaire siliceux est défini par la variation volumique relative par unité de masse mesurée sur le résidu insoluble à état 3 :

$$\left[\frac{dV}{V} \right]_{CS} = \frac{(V_{abs.CS}^m(t) - V_{abs.CS}^m(0)) + (V_{por.CS}^m(t) - V_{por.CS}^m(0))}{V_{abs.CS}^m(0) + V_{por.CS}^m(0)} \quad [V-2]$$

Comme pour la silice libre réactive, les détails sur la mesure des différents volumes massiques et sur le calcul du gonflement du calcaire siliceux ont été mis en annexe B. Nous présentons dans le tableau V.8 les gonflements à 35 semaines du composite particulaire calcaire siliceux pour chacune des formulations.

Gonflement du composite particulaire calcaire siliceux à 35 sem (%)		Gravillons			
		N	C	M	S
sable	c	11,7	3,0	3,1	5,7
	m	4,7	4,3	4,7	2,7
	s	6,9	4,8	4,5	3,4

Tableau V.8 : Gonflement du composite particulaire calcaire siliceux à 35 semaines

V.3.3. Description du gonflement des deux composites particuliers calcaire siliceux en milieu confiné

V.3.3.1. Gonflement de la silice libre

Le gonflement de la silice libre à 35 semaines mesuré pour les formulations sN et cN est rappelé dans le tableau V.10. Après 35 semaines, la silice libre réactive du granulat S gonfle moins que celle du granulat C. Si nous comparons ce résultat avec le milieu réactionnel modèle, nous observons l'opposé : en fin de réaction, la silice libre réactive du granulat S

gonfle plus. Deux explications peuvent être avancées pour expliquer ce changement de comportement :

- d'un point de vue chimique : contrairement au milieu réactionnel modèle, le rapport molaire silice libre réactive sur alcalins n'est pas le même. Il est respectivement de 4,4 et de 2 pour la formulation sN et cN. Ainsi, il y a plus de base alcaline pour réagir avec la silice libre réactive du granulat C pouvant induire un niveau d'altération plus important et donc plus de gonflement ;
- d'un point de vue mécanique : la matrice carbonatée peut exercer une pression de confinement sur la silice libre réactive limitant son gonflement. Au vue des résultats, cette pression serait plus importante dans le granulat S.

	sN	cN
$\left[\frac{dV}{V} \right]_{\text{silice réactive}} (\%)$	15,5	23,9

Tableau V.9 : Gonflement de la silice libre à 35 semaines

V.3.3.2. Gonflement du squelette siliceux réactif

Le squelette siliceux réactif est constitué du volume occupé par la silice libre réactive. Le gonflement du squelette siliceux réactif est calculé selon l'expression :

$$\left[\frac{dV}{V} \right]_{\text{sq.siliceux}} = \left[\frac{dV}{V} \right]_{\text{silice réactive}} \times \%V_{\text{silice réactive}} \quad [V-3]$$

Le pourcentage volumique occupé par la silice libre réactive est respectivement de 7 et 3,4% pour les granulat S et C. Le gonflement du squelette siliceux est donné par le tableau V.10. A ce niveau, nous observons une inversion de la tendance ; le gonflement de squelette siliceux dans le granulat S est plus important que celui du granulat C. Cette inversion est due à la plus forte teneur en silice libre réactive dans le granulat S.

	sN	cN
$\left[\frac{dV}{V} \right]_{\text{sq.siliceux}} (\%)$	0,9	0,7

Tableau V.10 : Gonflement du squelette siliceux réactif

V.3.3.3. Gonflement du composite particulaire calcaire siliceux

A l'échelle du composite particulaire calcaire siliceux, c'est le composite particulaire calcaire siliceux C qui gonfle le plus (tableau V.11). Si nous calculons le facteur d'échelle a_1 défini au chapitre précédent comme le rapport entre le gonflement du composite particulaire

et le gonflement du squelette siliceux, le facteur d'échelle du granulat C est plus important que celui du granulat S.

Si nous comparons ces facteurs a_1 avec le milieu réactionnel modèle, nous observons de nouveau l'inverse. Le fait d'avoir confiné les calcaires siliceux dans la matrice poreuse ciment a complètement changé la donne. Ainsi, dans un milieu confiné, la matrice carbonatée du calcaire siliceux C amplifie plus le gonflement que celle du calcaire siliceux S.

	sN	cN
$\left[\frac{dV}{V} \right]_{CS} (\%)$	6,9	11,7
a_1	7,5	16,6

Tableau V.11 : Gonflement du composite particulaire calcaire siliceux

Les facteurs d'échelle a_1 sont bien supérieurs à l'unité traduisant un niveau de fissuration élevé des deux granulats calcaires siliceux. Ces fissures sont observées sur la planche photos V.1 pour les deux roches.

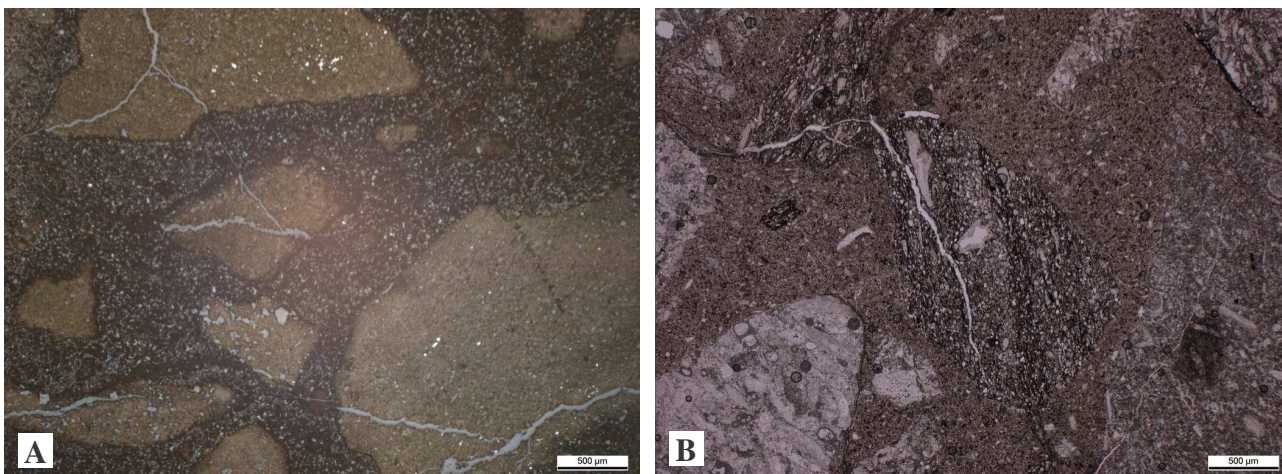


Planche Photos V.1 : Visualisation de la fissuration des granulats calcaires siliceux

A) Photo en LTPNA sur lame mince colorée illustrant la fissuration du granulat S.

B) Photo en LTPNA montrant la fissuration du granulat C

V.3.3.4. Synthèse sur le gonflement du composite calcaire siliceux

La décomposition du gonflement des calcaires siliceux après 35 semaines démontre à la fois un gonflement de la silice libre réactive et un gonflement du composite particulaire calcaire siliceux. Ainsi, dans un béton, le gonflement du composite particulaire calcaire siliceux résulte bien aussi du gonflement du réseau siliceux.

La comparaison des gonflements entre les deux granulats à l'échelle de la silice libre réactive, du squelette siliceux réactif et du composite particulaire calcaire siliceux montre une inversion de classement par rapport au milieu réactionnel modèle (tableau V.11). En milieu confiné, la silice libre du granulat C gonfle plus, cependant comme la silice libre réactive est

plus importante dans le granulat S nous mesurons un gonflement plus grand du squelette siliceux S. Mais finalement, de part le confinement des calcaires siliceux, l'amplification de la matrice carbonatée du granulat C induit un gonflement plus important du composite particulaire calcaire siliceux.

A l'échelle :	Comparaison entre les roches S et C
- de la silice libre réactive :	$\left[\frac{dV}{V} \right]_{\text{silicéréactive}}^C > \left[\frac{dV}{V} \right]_{\text{silicéréactive}}^S$
- de squelette siliceux réactif :	$\left[\frac{dV}{V} \right]_{\text{sq.siliceux}}^S > \left[\frac{dV}{V} \right]_{\text{sq.siliceux}}^C$
- du composite particulaire calcaire siliceux :	$\left[\frac{dV}{V} \right]_{\text{CS}}^C > \left[\frac{dV}{V} \right]_{\text{CS}}^S$ $a_1^C > a_1^S$

Tableau V.12 : Décomposition du gonflement des composites particulaires calcaires siliceux

V.4. Description multi-échelle du gonflement du composite particulaire béton

Le composite particulaire béton peut être considéré, figure V.5, comme l'assemblage :

- d'un squelette granulaire réactif constitué par le calcaire siliceux
- d'une matrice poreuse constituée par la matrice ciment

Pour décrire le mécanisme d'expansion du béton, nous allons nous intéresser aux gonflements des calcaires siliceux et du composite particulaire béton.

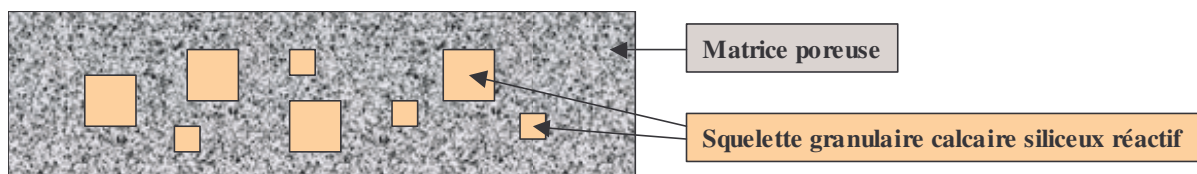


Figure V.5 : Le composite particulaire béton

V.4.1. Mesure des gonflements des calcaires siliceux et du composite particulaire béton

V.4.1.1. Mesure du gonflement des calcaire siliceux

Le gonflement des calcaires siliceux est défini comme la variation volumique relative par unité de masse mesurée sur le résidu à l'acide salicylique. Le gonflement du calcaire siliceux de chacune des deux formulations est assimilé au gonflement du composite

particulaire calcaire siliceux défini au paragraphe V.3.2.2. Les gonflements mesurés sont repris dans le tableau V.11 précédent.

V.4.1.2. Mesure du gonflement du composite particulaire béton

Le gonflement du composite particulaire béton a été présenté au paragraphe V.2.2. Il est défini comme la variation volumique relative de l'éprouvette béton. Toutefois, nous ne disposons que de la variation longitudinale relative. Nous allons supposer par la suite :

$$\left[\frac{dV}{V} \right]_{\text{béton}} = r \times \left[\frac{dL}{L} \right]_{\text{béton}} \quad [\text{V-4}]$$

où r est un facteur d'isotropie ($r = 3$ si gonflement isotrope, $r > 3$ si gonflement anisotrope)

Les gonflements mesurés sur les deux formulations à 35 semaines sont rappelés dans le tableau V.13.

	sN	cN
$\left[\frac{dL}{L} \right]_{\text{béton}}$ ($\mu\text{m/m}$)	2736	1755

Tableau V.13 : Gonflement du composite particulaire béton à 35 semaines

V.4.2. Description du gonflement des deux composites particuliers béton

V.4.2.1. Gonflement du calcaire siliceux et du squelette calcaire siliceux réactif

Le squelette calcaire siliceux réactif des deux composites particuliers béton est constitué par les granulats réactifs. Le gonflement du squelette calcaire siliceux se déduit de l'expression :

$$\left[\frac{dV}{V} \right]_{\text{sq.CS}} = \left[\frac{dV}{V} \right]_{\text{CS}} \times \%V_{\text{calcaire siliceux}} \quad [\text{V-5}]$$

Dans ces deux formulations, le sable réactif occupe 25% du volume. Ainsi, le gonflement du squelette calcaire siliceux réactif peut être calculé ; les résultats sont repris dans le tableau V.14. Le squelette calcaire siliceux réactif C génère plus de gonflement que celui du S.

	sN	cN
$\left[\frac{dV}{V} \right]_{\text{sq.CS}}$ (%)	1,7	2,9

Tableau V.14 : Gonflement du squelette calcaire siliceux réactif

V.4.2.2. Gonflement du composite particulaire béton

A l'échelle du composite particulaire béton, nous observons de nouveau une inversion de la tendance. C'est le composite particulaire béton constitué par le sable S qui gonfle plus

que celui formulé avec le sable C. Par analogie avec le facteur d'échelle a_1 , nous allons définir le facteur d'échelle a_2/r qui se déduit du rapport :

$$\frac{\left[\frac{dL}{L} \right]_{\text{béton}}}{\left[\frac{dV}{V} \right]_{\text{sq.CS}}} = a_2/r \quad [\text{V-6}]$$

Les facteurs d'échelle a_2/r calculés font l'objet du tableau V.15.

	sN	cN
a_2/r	0,16	0,06

Tableau V.15 : Facteur d'échelle a_2/r

Les valeurs obtenues montrent que le facteur d'échelle est plus important pour le composite particulière constitué par le granulat S. Ainsi, la matrice poreuse ciment de ce dernier amplifie plus le gonflement du squelette calcaire siliceux réactif S. En d'autre terme, le granulat S transmet le gonflement du composite particulière calcaire siliceux avec un meilleur rendement que le granulat C.

Le facteur d'isotropie étant en général compris entre 3 et 5 pour des bétons et des mortiers soumis à la réaction alcali-silice [Larive, 1997 ; Dehault, 2002 ; Riche, 2003], le facteur d'échelle a_2 est pour les deux roches inférieur à l'unité. Le faible facteur d'échelle devrait traduire un niveau de fissuration plus faible dans la matrice poreuse.

Pour illustrer ce propos, nous avons représenté sur la planche-photos V-2, plusieurs observations au microscope optique qui tendent à vérifier cette hypothèse. Dans ces deux formulations, nous observons une forte altération des granulats calcaires siliceux (certaines fissures atteignent quelques dizaines de microns de large) alors que la pâte de ciment est bien moins fissurée.

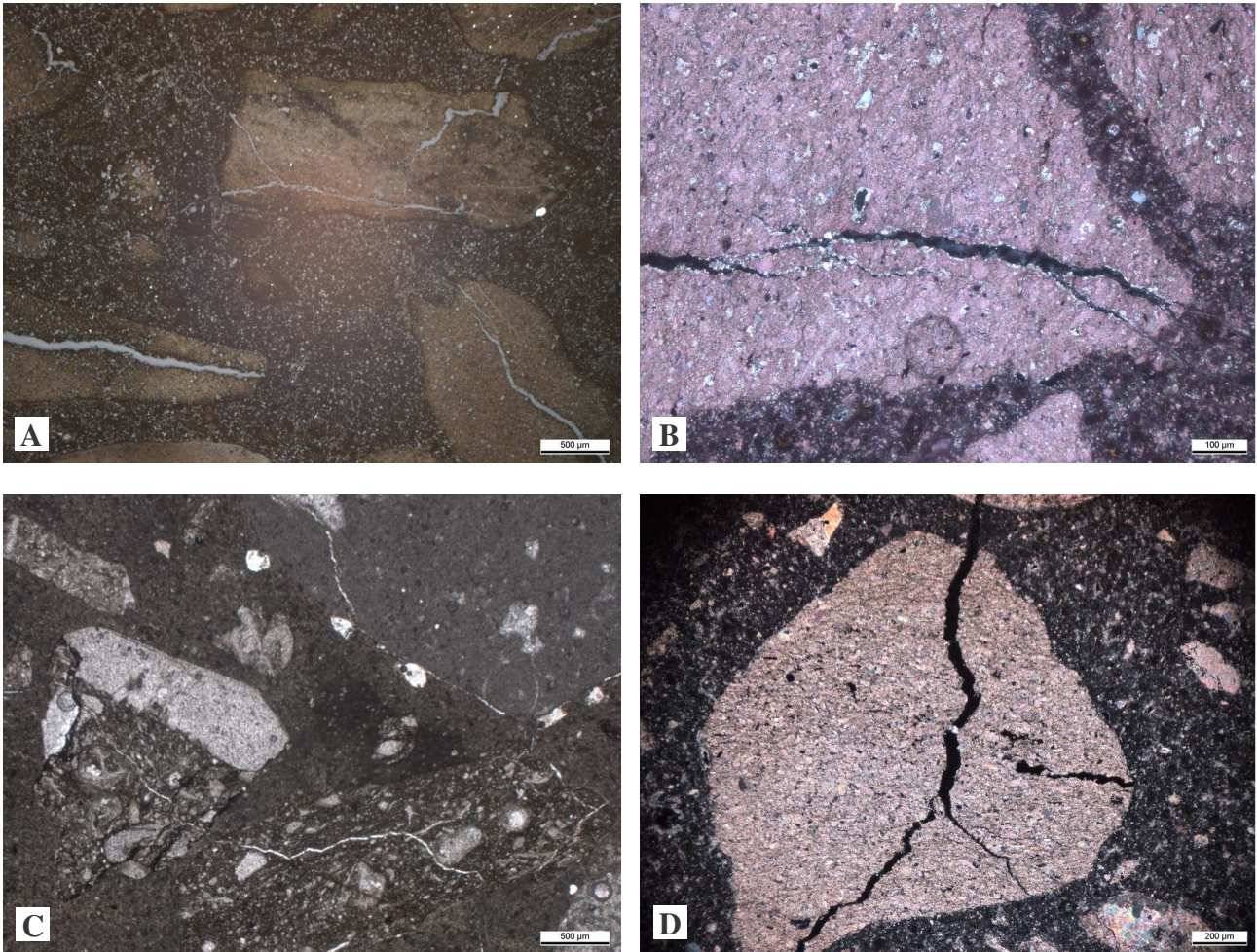


Planche Photos V.2 : Fissuration des granulats calcaires siliceux dans la matrice poreuse ciment

A) Photo en LTPNA et B) Photo en LTPA sur lames minces colorées visualisant la fissuration plus marquée des granulats que de la matrice poreuse C) Photo en LTPNA et D) Photo en LTPA sur lames minces colorées de granulats fortement fissurés par rapport à la matrice poreuse ciment

V.4.3. Synthèse du mécanisme d'expansion du composite béton

Le gonflement du composite particulaire béton résulte du gonflement granulaire du squelette calcaire siliceux réactif (tableau V.16). Le produit « $a_1 \times a_2/r$ » est équivalent pour les deux roches et de l'ordre de l'unité (tableau V.17). Ainsi le produit « $a_1 \times a_2$ » est compris entre 3 et 5 puisque le coefficient d'isotropie est en général de cet ordre. Le produit « $a_1 \times a_2$ » est donc largement supérieur à l'unité illustrant le fait que le gonflement de la silice libre réactive dans le composite particulaire béton va se traduire par un processus de fissuration. La fissuration observée est bien plus importante dans les granulats que dans la matrice poreuse du fait d'un facteur d'échelle a_1 bien plus grand que le facteur d'échelle a_2/r .

Des deux roches, c'est la roche S qui fissure le moins (figure V.6), transmettant le gonflement de la silice libre réactive avec une dissipation d'énergie plus faible. Ce rendement mécanique plus important est certainement lié au caractère plus homogène de la matrice

micritique de la roche S ; la matrice sparitique de la roche C présente quant à elle une texture à joints de grains marqués autorisant une possible réorganisation avant de transmettre le gonflement.

C'est à cause de ce rendement mécanique plus élevé que la formulation béton sN gonfle plus que la formulation béton cN.

A l'échelle :	Comparaison entre les roches S et C
- du calcaire siliceux réactif	$\left[\frac{dV}{V} \right]_{CS}^C > \left[\frac{dV}{V} \right]_{CS}^S$
- de squelette calcaire siliceux réactif	$\left[\frac{dV}{V} \right]_{sq.CS}^C > \left[\frac{dV}{V} \right]_{sq.CS}^S$
- du composite particulaire béton	$\left[\frac{dL}{L} \right]_{béton}^{sN} > \left[\frac{dL}{L} \right]_{béton}^{cN}$ $a_2^S / r > a_2^C / r$

Tableau V.16 : Décomposition du gonflement des composites particulaires béton

	a_1	a_2/r	$a_1 \times a_2/r$
Granulat S	7,5	0,16	1,04
Granulat C	16,6	0,06	0,93

Tableau V.17 : Les facteur d'échelle a_1 et a_2/r

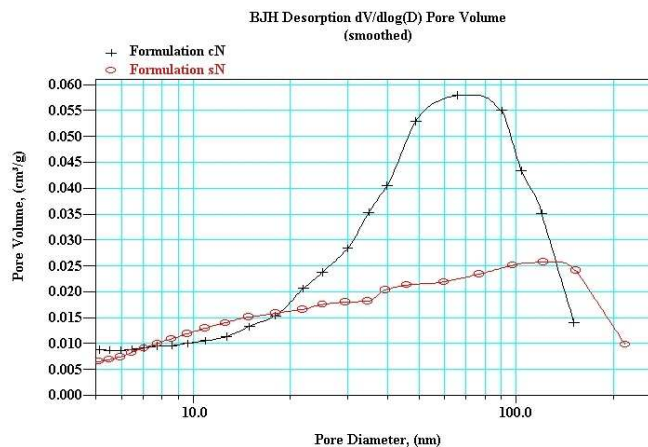


Figure V.6 : Distribution poreuse du résidu insoluble à l'acide salicylique à 35 semaines

V.5. Influence des gravillons sur l'expansion du composite particulaire béton

Dans cette partie, nous allons expliciter l'influence des gravillons sur le gonflement des éprouvettes béton. A partir des formulations sN, cN et mN (correspondant au mélange des deux roches) l'ajout progressif de silice libre réactive par les gravillons induit une diminution

du gonflement des éprouvettes (figure V.4). Afin d'expliquer ce phénomène, nous allons proposer un modèle chimique basé l'apport de tétraèdres Q_3 initiaux par les gravillons.

V.5.1. Le modèle chimique proposé

Nous allons supposer dans ce modèle que le gonflement des éprouvettes mixtes constituées de sable et de gravillons réactifs est principalement imputable au gonflement du sable réactif.

Le modèle chimique que nous proposons peut se décomposer ainsi :

- 1 - les tétraèdres Q_3 initiaux apportés par les gravillons neutralisent une partie des alcalins ;
- 2 - les alcalins captés par les gravillons ne sont plus disponibles pour le sable ;
- 3 - par manque d'une part des alcalins, le sable ne gonfle plus autant.

V.5.2. Validation du modèle chimique

Pour chacune des formulations, nous allons calculer la quantité de tétraèdres Q_3 initiaux apportée par les gravillons. Rappelons que dans le paragraphe IV.4.1.3, la quantité de Q_3 initiaux avait été estimée à 2% pour le granulat C et à 7% pour le granulat S. La quantité de gravillons est donnée par la formulation béton. Ainsi, nous pouvons calculer la quantité de tétraèdres Q_3 initiaux apportée par les gravillons en millimole par litre de béton (tableau V.18).

Gravillons	C	M	S
Quantité de tétraèdres Q_3 initiaux (mmol par litre de béton)	23	67	111

Tableau V.18 : Tétraèdres Q_3 apportés par les gravillons

Si nous traçons pour chacune des formulations la variation longitudinale de l'éprouvette en fonction de la quantité de tétraèdres Q_3 initiaux apportés par les gravillons (figure V.7), nous observons une décroissance linéaire entre le gonflement asymptotique du béton et le nombre de moles par litre de béton de tétraèdres Q_3 initiaux apporté par les gravillons. Le modèle proposé semble donc bien fonctionné.

Ainsi pour une formulation à base d'un sable s, m, ou c, nous pouvons prédire en fonction de la quantité de tétraèdres Q_3 initiaux apportée par les gravillons le gonflement de l'éprouvette.

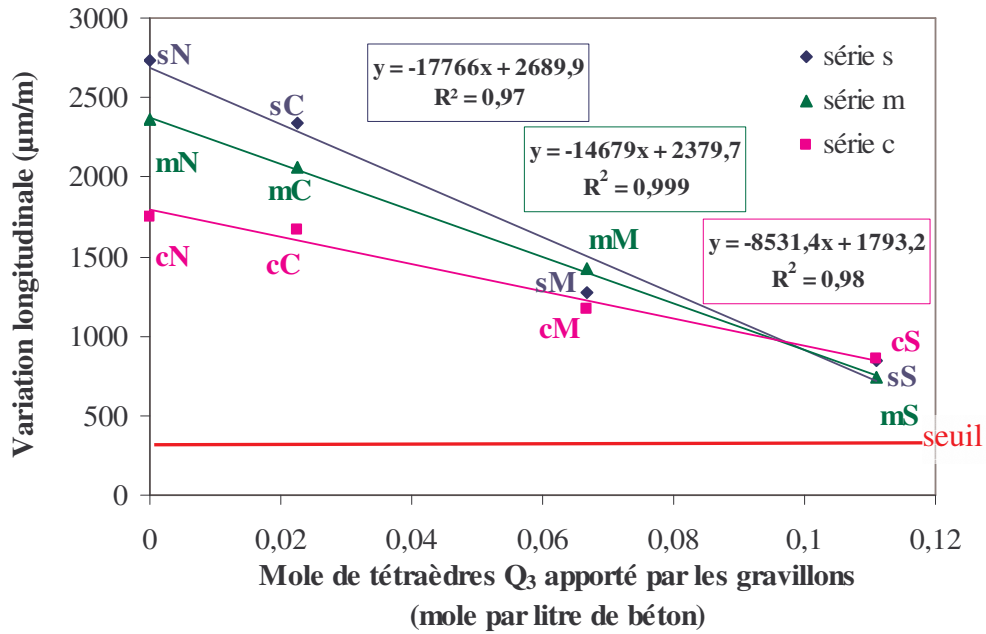


Figure V.7 : Influence des tétraèdres Q_3 initiaux apportés par les gravillons sur le gonflement

V.5.3. Evaluation du taux de transformation chimique à 35 semaines

Les pentes des droites décroissantes correspondent à l'expansion linéique générée par une mole de tétraèdres Q_3 par litre de béton. Les pentes des séries s et c vont donc nous permettre d'estimer la quantité de Q_3 générée par la réaction dans les sables s et c responsables du gonflement des formulations sN et cN.

Pour les gonflements asymptotiques des roches S et C, nous obtenons respectivement 0,15 et 0,21 moles de tétraèdres Q_3 par litre de béton. En terme de taux de transformation, cela se traduit par un DFMQ_3 de la roche S de 0,2 et par un DFMQ_3 de la roche C de 0,4. Pour le granulat S, ce taux de transformation est similaire à celui mesuré lors du changement de rendement mécanique a_1 dans le milieu réactionnel modèle. Cependant, pour le granulat C, ce taux de transformation est deux fois plus important que dans le milieu réactionnel. Ainsi, il semble que pour la matrice pour la roche micritique S ce taux de transformation DFMQ_3 ne soit donc pas modifié par le confinement. Par contre, pour la matrice carbonatée sparitique, le confinement semble influencer.

Le taux d'avancement DFMQ_3 généré par la réaction alcali-silice est plus important dans le granulat C. Cet écart s'explique par un rapport alcalin sur silice libre réactive plus grand dans ce dernier permettant un taux de transformation plus important et donc un gonflement de la silice libre réactive plus conséquent.

V.6. Conclusion

Le gonflement d'un béton, dont le squelette granulaire contient des calcaires siliceux réactifs, vis-à-vis de la réaction alcali-silice peut se décomposer à différentes échelles :

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

Les deux roches étudiées se distinguent essentiellement par leur capacité à transmettre à travers la matrice carbonatée le gonflement du squelette siliceux réactif au composite particulaire béton. La matrice carbonatée micritique plus homogène transmet cette expansion avec un rendement plus élevé que la matrice carbonatée sparitique hétérogène et à joints de grains marqués. Cette dernière subit un niveau de micro-fissuration plus important. Suite à ce rendement mécanique plus élevé, le béton à base de sable à texture micritique gonfle plus que le béton à base de sable à texture sparitique.

L'ajout de gravillons réactifs à des bétons de sable réactif se traduit pour un taux d'alcalins équivalents par une réduction du gonflement linéique des formulations béton. Un modèle chimique basé sur la compétition entre la neutralisation non expansive par les bases alcalines des groupements silanol de la silice libre contenue dans les gravillons et la découpe expansive par ces mêmes bases alcalines du réseau siliceux du sable a été proposé et validé. La roche micritique, contenant plus de silanols initiaux que la roche sparitique, s'avère plus efficace dans le processus de réduction de l'expansion des formulations béton.

CONCLUSION GENERALE

Les recommandations établies par le LCPC en 1994 permettent de se prémunir de tout risque lié au gonflement induit par la réaction alcali-silice dans les bétons d'ouvrages. Toutefois, ces recommandations limitent l'utilisation des calcaires siliceux potentiellement réactifs dans certaines catégories d'ouvrages et d'environnements. Cependant des études ont montré que dans certaines conditions, les calcaires siliceux présentaient un comportement similaire à l'effet de pessimum observé sur les granulats de type silex. Or, les recommandations permettent une plus large utilisation des matériaux silex notamment en exploitant cet effet de pessimum. Aussi, une meilleure connaissance du mécanisme d'expansion s'avère une nécessité pour optimiser l'utilisation de ces roches dites sensibles.

Le Département Génie Civil de l'Ecole des Mines de Douai a mis au point ces dernières années une méthodologie permettant de décrire le gonflement du squelette granulaire silex de bétons soumis à la réaction alcali-silice. Les objectifs de ce travail étaient d'adapter et d'appliquer la méthodologie à des bétons soumis à la réaction alcali-silice et dont le squelette granulaire contient des granulats issus de roches carbonatées contenant des inclusions de silice libre afin :

- d'identifier le mécanisme chimique d'altération responsable de l'expansion ;
- de proposer un modèle multi-échelle pour décrire le gonflement induit dans le composite particulière béton utilisant ces roches.

Un préalable à la mise en place de la méthodologie a consisté en une étude pétrographique des deux calcaires siliceux retenus. Elle a permis de distinguer une roche à matrice carbonatée micritique homogène et une roche à matrice carbonatée sparitique hétérogène. La silice libre de la roche micritique est constituée de petits grains de silice xénomorphe. La silice libre de la roche sparitique est constituée essentiellement de calcédonite massive et de quartz automorphes.

Une méthodologie a été mise en place pour mesurer les avancements chimiques des pôles silicates et basiques au cours de la réaction. Cette méthodologie est basée sur une dissolution sélective de la silice libre sur une recombinaison minéralogique associée. Elle

permet de déterminer la quantité de silice libre réactive qui est deux fois plus importante dans le calcaire micritique.

La stœchiométrie globale de la réaction pour un ratio molaire silice libre réactive sur alcalins de 1 a été déterminée grâce au suivi des avancements chimiques du pôle silicate, soit



Les stœchiométries obtenues montrent que la cinétique de formation des tétraèdres Q_3 à partir des tétraèdres Q_4 du réseau siliceux l'emporte sur la cinétique de consommation des tétraèdres Q_3 pour former les ions silicates. La modélisation cinétique nécessite la prise en compte de l'évolution en fonction de l'avancement de réaction des paramètres géométriques du pôle silicate et de la matrice carbonatée d'enrobage (surface interne de la silice libre, volume poreux du calcaire siliceux). Elle n'a pu être réalisée.

Le bilan volumique du pôle silicate a permis de montrer que la transition $Q_4 \rightarrow Q_3$ est expansive. Elle induit des variations du volume absolu de la silice libre de 9 cm^3 et du volume poreux de $4,7$ à $8,4 \text{ cm}^3$ par mole de tétraèdres Q_3 formés. Ce gonflement local est le mécanisme de base responsable de l'expansion du composite particulaire béton.

L'étude du pôle basique a montré que la chaux réagit directement avec le pôle silicate en début de réaction. Par la suite, c'est par l'intermédiaire des produits externes de type C-S-H et/ou C-N-S-H à fort C/S que les ions calcium et hydroxydes de la chaux sont fournis au pôle silicate.

Le gonflement d'un composite particulaire béton à base de granulats calcaire siliceux soumis à la réaction alcali-silice peut être décrit à plusieurs échelles :

- la transition $Q_4 \rightarrow Q_3$ expansive induit un gonflement de la silice libre ;
- le gonflement de la silice libre est transmis au composite particulaire calcaire siliceux par l'intermédiaire de la matrice carbonatée qui subit un processus intense de microfissuration. Les taux de réaction au delà desquels la matrice est trop endommagée pour transmettre l'expansion ont pu être identifiés ;
- le gonflement du calcaire siliceux est transmis au composite particulaire béton par l'intermédiaire de la pâte de ciment durcie qui contrairement à la matrice carbonatée fissure peu.

Dans ce modèle multi-échelle, la capacité de la matrice carbonatée à transmettre le gonflement interne des inclusions siliceuses à la matrice poreuse ciment est apparu comme un

paramètre clé. La matrice carbonatée sparitique de part sa plus grande aptitude à la fissuration dissipe plus les contraintes internes induites que la matrice carbonatée micritique ; le béton à base de sable calcaire sparitique gonfle moins que le béton à base de sable calcaire micritique.

Un effet de pessimum pour ces deux roches a été mis en évidence en ajoutant par l'intermédiaire des gravillons de la silice libre réactive à des bétons à base de sable réactifs. Cet ajout de silice libre réactive pour un taux d'alcalin resté constant s'est traduit par une réduction de l'expansion des éprouvettes béton. Un modèle chimique basé sur la neutralisation d'une partie des alcalins par les silanols apportés par la silice libre des gravillons a permis de bien rendre compte du phénomène de réduction d'expansion.

Le modèle proposé semble bien décrire le processus d'expansion en termes de variations volumiques de la silice libre, du calcaire siliceux et du matériau béton. Il reste maintenant à quantifier les niveaux d'endommagement et de fissuration induits par ces variations volumiques. L'outil numérique de simulation du comportement mécanique du matériau béton dont le développement fait l'objet de la thèse d'Isabelle Comby commune aux Ecoles des Mines de Paris (CEMEF) et Douai (Département Génie Civil) est capable de simuler l'endommagement 3D induit par le gonflement du squelette granulaire d'un béton. Il serait intéressant d'évaluer grâce à cet outil les niveaux d'endommagement et de fissuration atteints avec les gonflements granulaires caractéristiques de la modélisation multi-échelle mis en place dans cette thèse.

A l'image de ce qui a déjà été réalisé pour les silex, l'effet de pessimum mis en évidence devrait permettre, en optimisant les ratios alcalins squelette granulaire et sable et gravillons dans le squelette granulaire, d'élaborer des bétons tout calcaire siliceux présentant un risque très faible d'expansion. Grâce à de telles formulations, la valorisation de calcaires siliceux comme granulats à béton dans les ouvrages de génie civil, dont ceux pour lesquels il est impératif de réduire le risque d'alcali réaction, serait grandement facilitée.

BIBLIOGRAPHIE

- Adams A.E., MacKenzie W.S., Guilford C.,** *Atlas des roches sédimentaires*, chez Masson (Ed), 1994
- Adrover V.,** *Contribution à l'étude de l'attaque de minéraux et de roches par des solutions hyperalcalines*, 1995, Thèse de Doctorat de l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris.
- AFGC - Association Française de Génie Civil,** *Conception des bétons pour une durée de vie donnée des ouvrages*, 2004, Documents scientifiques et techniques, pp 252
- AFNOR NF P18-587,** *Stabilité dimensionnelle en milieu alcalin : Essai sur bétons - Granulats*, 1990.
- AFNOR NF P18-588,** *Stabilité dimensionnelle en milieu alcalin (essai accéléré sur mortier MICROBAR) - Granulats*, 1991.
- AFNOR NF P18-589,** *Réactivité potentielle de type alcali-silice et alcali-silicate (test cinétique-méthode chimique) - Granulats*, 1992.
- Aines R.D., Kirby S.H., Rossman G.R.,** *Water in minerals ? A peak in the infrared*, J. Geophys. Res., 1984, **89**, 4059-4071
- Barrett E.P., Joyner L.G., Halenda P.H.,** Journal of American Chemistry Society, 1951
- Barisone G, Restivo G.,** *Alkali reactivity of some Italian opal and flints tested using a modified mortar bar test*, 11th International Conference on Alkali-Aggregate Reaction in Concrete, Quebec, Canada, 2000, 239-245.
- Breton D., Carles-Gibergues A., Ballivy G., Grandet J.,** *Contribution to the formation mechanism of the transition zone between rock-cement paste*, Cement and Concrete Research, 1994, **23**, 335-346.
- Broekmans M.A.T.M.,** *Structural properties of quartz and their potential role for ASR*, Materials Characterization, 2004a, **53**, 129-140.
- Broekmans M.A.T.M.,** *The crystallinity index of quartz by XRD, its susceptibility for ASR, and brief methodological review*, 12th International Conference on Alkali-Aggregate Reaction, Beijing, China, 2004b, 60-67.
- Brouxel M.,** *The alkali-aggregate reaction rim: Na₂O, SiO₂, K₂O and CaO chemical distribution*, Cement and Concrete Research, 1993, **23**, Issue 2, 309-320

- Brunauer S., Emmet P.H., Teller E.**, Journal of American Society, 1938
- Buldeel D.**, *Quantification de la réaction alcali-silice : Application à un silex du Nord de la France*, 2000, Thèse de doctorat de l'École des Mines de Douai.
- Buldeel D., Garcia-Diaz E., Vernet C., Zanni H.**, *Alkali-silica reaction: a method to quantify the reaction degree*, Cement and Concrete Research, 2002, **32**, 1199-1206.
- Buldeel D., N. Rafai, P. Degrugilliers and E. Garcia-Diaz** : *Petrography study on altered flint aggregate by alkali-silica reaction*, Materials Characterization, 2004, **53**, 141-154.
- Caillere S., Hénin S.**, *Minéralogie des argiles*, 1963, pp355, Masson et Cie, Editeurs
- Capra B., Bournazel J.P., Moranville-Regourd M.**, *A mathematical modelling to describe the effects of alkali-aggregate reactions in concrete structures*, 10th International Conference on Alkali-Aggregate Reaction, 1996, Melbourne, Australia, 686-693.
- Capra B., Sellier A.**, *Modélisation multiéchelles des réactions alcalis-granulats*, Actes de la Journée Scientifique AFGC-DRAST sur l'alcali-réaction, 1999, Paris, France.
- Chatterji S.**, *An accelerated method for the detection of alkali-aggregate reactivities of aggregates*, Cement and Concrete Research, 1978, **8**, 647-650.
- Chatterji S.**, *The role of Ca(OH)₂ in the breakdown of portland cement concrete due to alkali-silica reaction*, Cement and Concrete Research, 1979, **9**, 185-188.
- Chatterji S., Kaas-Clausson N.F.**, *Prevention of alkali-silica expansion by using slag-portland cement*, Cement and Concrete Research, 1984, **14**, 816-818.
- Chatterji S., Jensen A.D., Thaulow N., Christensen P.**, *Studies of alkali-silica reaction : Part 3 : Mechanisms by which NaCl and Ca(OH)₂ affect the reaction*, Cement and Concrete Research, 1986, **16**, 246-254.
- Chatterji S., Thaulow N., Jensen A.D.**, *Studies of alkali-silica reaction : Part 4 : Effect of different alkali salt solutions on expansion*, Cement and Concrete Research, 1987, **17**, 777-783.
- Chatterji S., Thaulow N., Jensen A.D.**, *Studies of alkali-silica reaction : Part 6 : Practical implications of a proposed reaction mechanism*, Cement and Concrete Research, 1988, **18**, 363-366.

- Chatterji S., Thaulow N., Jensen A.D.,** *Studies of alkali-silica reaction : Part 5 : Verification of a newly proposed reaction mechanism*, Cement and Concrete Research, 1989a, **19**, 177-183.
- Chatterji S.,** *Mechanisms of alkali-silica reaction and expansion*, 8th International Conference on Alkali-aggregate Reaction in Concrete, Kyoto, Japon, 1989b, 101-105.
- Chatterji S., Thaulow N.,** *Some fundamental aspects of alkali-silica-reaction*, 11th International Conference on Alkali-Aggregate Reaction, Québec, Canada, 2000, 21-30.
- Comby I.,** *Un modèle hétérogène 3D pour simuler le comportement mécanique du composite particulière béton*, Thèse en cours, 2003, Ecole des Mines de Paris.
- Comby I., Bouchard P.O., Bernard F., Bay F., Garcia-Diaz E.,** *Modélisation numérique 3D de la rupture du béton appliquée à la réaction Alcali-Silice*, Congrès Français de Mécanique, Troyes, 29 août - 2 septembre 2005
- Comby I., Bouchard P.O., Bernard F., Bay F., Garcia-Diaz E.,** *3D numerical modelling of concrete cracking applied to Alkali-Silica Reaction*, EUROMECH Colloquium 460 "Numerical modelling of concrete cracking", Innsbruck, Austria, 2005
- Couty R., Fernandez L.,** *Compte rendu de l'Académie des Sciences*, 1996, **323**, série II a, 919-924.
- Couty R.,** *Réflexions sur la réaction alcali-silice et les problèmes en suspens. Quels sont les résultats de la recherche qui peuvent faire l'objet d'un consensus ?* ESPCI, rapport rédigé dans le cadre des travaux du groupe AFGC : conception des bétons en vue d'une durée de vie donnée des ouvrages, 1999.
- Dehaut S.,** *Etude de la dégradation d'un béton soumis à la réaction alcali-granulat*, Thèse de doctorat de l'Ecole des Mines de Douai, 2002.
- Dent Glasser L.S., Kataoka N.,** *The chemistry of alkali-aggregate reaction*, Cement and Concrete Research, 1981a, **11**, 1-9
- Dent Glasser L.S., Kataoka N.,** *A reply to J. Bensted's discussion of the chemistry of alkali aggregate reaction*, Cement and Concrete Research, 1981b, **11**, 809-810.
- Dent Glasser L.S., Kataoka N.,** *On the role of calcium in the alkali-aggregate reaction*, Cement and Concrete Research, 1982, **12**, 321-331.
- Diamond S.,** *ASR : another look of mechanisms*, 8th International Conference on Alkali-Aggregate Reaction in Concrete, Kyoto, Japon, 1989, 83-94.

- Dron R., Brivot F.**, *Contribution à l'étude du gonflement ettringitique*, LCPC Paris, 1985, FAER 1-63-36-4/5 et 1-63-36-6/7
- Dron R. ; Brivot F.**, *Le gonflement ettringitique*, Bulletin du LCPC, 1989, **161**, 25-32.
- Dron R.**, *Thermodynamique de la réaction alcali-silice*, Bulletin de liaison des Ponts et Chaussées, 1990, **166**, 55-59.
- Dron R., Brivot F.**, *Thermodynamic and kinetic approach to the alkali-silica reaction : Part 2 : Experiment*, Cement and Concrete Research, 1993a, **23**, 93-103.
- Dron R., Brivot F.**, *A discussion of the paper : Study of some synthetically prepared hydrous alkali calcium silicates by S.J. Way and A. Shayan*, Cement and Concrete Research, 1993b, **23**, 1001-1002.
- Dron R., Brivot F.**, *Solid-liquid equilibria in C-K-S-H/H₂O systems*, 10th International Conference on Alkali-Aggregate Reaction in Concrete, Melbourne, Australia, 1996, 927-933.
- Dron R., Brivot F., Chaussadent T.**, *Mécanisme de la réaction alcali-silice*, Bulletin du LCPC, 1998, **214**, 61-68.
- Duhnam R.J.** : *Classification of carbonate rocks according to depositional texture*. W.E.Ham (Ed), *Classification of carbonate rocks*, Am. Assoc. Petrol. Geol. Mem. 1, 1962, 108-121
- Engelhardt G., Michel D.**, *High resolution solid-state NMR of silicates and zeolites*, 1987, Wiley Chichester UK.
- Feng X., Thomas M.D.A., Bremner T.W., Balcom B.J., Folliard K.J.**, *Studies on lithium salts to mitigate ASR-induced expansion in new concrete : a critical review*, Cement and Concrete Research, **2005**, *in press*
- Fernandez L.**, *Caractérisation de solutions alcalines de silice et de leurs précipités en présence de calcium au moyen de la Résonance Magnétique Nucléaire*, 1992, Thèse d'Université Pierre et Marie Curie.
- Flörke O.W., Kölher-Herbertz B., Langer K., Tönger I.**, *Water in microcrystalline quartz of volcanic origin : agates*, Contrib. Min. Petrol, 1982, **80**, 324-333.
- Folk R.L.**, *Stages of textural maturity in sedimentary rocks*, J. Sedim. Petrol., 1959, **43**, 1-38
- Folk R.L.**, *Spectral subdivision of limestones types*. In W.E. Ham (Ed), *Classification of Carbonate Rocks*, Am. Assoc. Petrol. Geol. Mem. 1, 1962, 62-84.
- Fron del C.**, *Structural hydroxyl in chalcedony (Type B Quartz)*, Am. Min., 1982, **67**, 1248-1257.
- Fron del C.**, *Characters of quartz fibers*, Am. Min., 1978, **63**, 17-27.

- Garcia-Diaz E., Riche J., Bulteel D.**, *a new method to improve the diagnosis of alkali-silica reaction in concrete*, 1er congrès international "Concrete solutions", Saint-Malo (France), 2003.
- Garcia-Diaz E., Riche J., Bulteel D.**, *Damage mechanism for a flint aggregate submitted to alkali-silica reaction*, 12th International Conference on Alkali-Aggregate Reaction in Concrete, Beijing, China, 2004, 99-103
- Garcia-Diaz E., Riche J., Bulteel D., Vernet C.**, *Mechanism of damage for the alkali-silica reaction*, Cement and Concrete Research, 2005, *in press*
- Graetsch H., Flörke O.W., Mieke G.**, *Structural defects in microcrystalline silica*, Phys. Chem. Min., 1987,**14**, 249-257.
- Graetsch H.**, *Structural characteristics of opaline and microcrystalline silica minerals. Silica : physical behaviour, geochemistry and materials applications. (Reviews in mineralogy ; 29) Ed. by P. J. Heaney... Washington: Mineral.Soc.America, 1994 ,733, 209-232.*
- Heaney P.J.**, *A proposed mechanism for the growth of chalcedony*, Contrib. Min. Petrol, 1993, **115**, 66-74.
- Hobbs D.W.**, *Alkali-silica reaction in concrete*, Thomas Taylor ed., London, 1988, 22-27.
- Hornain H.**, *Mécanismes physico-chimiques d'alcalis-réactions*, Annales de l'ITBTP, 1993, **29**, 97-113.
- Hornain H., Bournazel J.P.**, *Réaction alcali-silice ; point sur les mécanismes de gonflement*, Journée scientifique AFGC-DRAST sur l'alcali-réaction, 1999.
- Jones J.B., Sanders J.V., Segnit E.R.**, *Structure of opal*, Nature,1964, **204**, 990-991.
- Jones T.N.**, *A new interpretation of alkali-silica reaction and expansion mechanisms in concrete*, Chemistry and Industry, 1988, 40-44.
- Jones T.N.**, *A new interpretation of alkali-silica reaction and expansion mechanisms in concrete*, Chemistry and Industry, 1998, 40-44.
- Kuroda T., Inoue S., Yoshino A.**, *Effects of particle size, grading and content of reactive aggregate on ASR expansion of mortars subjected to autoclave method*, 12th International Conference on Alkali-Aggregate Reaction in Concrete, Beijing, China, 2004, 736-743
- Langer K, Flörke O.W.**, *Near infrared absorption spectra ($4,000 - 9,000 \text{ cm}^{-1}$) of opals and the role of « water » in the $\text{SiO}_2.n\text{H}_2\text{O}$ minerals*, Fortschr. Min.,1974, **52**, 17-51.

- Larive C.**, *Apports combinés de l'expérimentation et de la modélisation à la compréhension de l'alcali-réaction et de ses effets mécaniques*, Thèse de doctorat, Laboratoire Central des Ponts et Chaussées, 1997.
- Le Roux A.**, *Méthodes pétrographiques d'étude d'alcali-réaction*, Bulletin de géologie de l'ingénieur, 1999, **44**, 47-54.
- LCPC**, *Recommandations pour la prévention des désordres dus à l'alcali-réaction*, Laboratoire Central des Ponts et Chaussées, 1994, pp54.
- Leger P, Tinawi R., Mounzer N.**, *Numerical simulation of concrete expansion in dams affected by alkali-aggregate reaction : State of the art*, Canadian journal of civil engineering, 1995, vol. 22, **4**, 692-713.
- Le Roux A., Thiebaut J., Guédon J.-S., Wackenheim C.**, *Pétrographie appliquée à l'alcali-réaction*, Laboratoire Central des Ponts et Chaussées, 1999.
- Li K. et Coussy O.**, *Comprehensive chemo-mechanical modelling of ASR expansion in concrete structures*, 12th International Conference on Alkali-Aggregate Reaction in Concrete, Beijing, China, 2004, 143-148.
- Longuet P, Burglen L., Zelwer A.**, *La phase liquide du ciment hydraté*, Revue des Matériaux de Construction, 1973, **676**, 35-41.
- Louarn N., Larive C.**, *Alcali-réaction et réaction sulfatique : synthèse des études microscopiques d'expertises de ponts dégradés*, Bulletin de liaison des Ponts et Chaussées, 1993, **184**, 57-69.
- McCoy E.J., Cadwell A.G.**, *New approach to inhibiting alkali-aggregate expansion*, J. Am. Concr. Inst., 1951, **22**, 693.
- Michaud V.**, *Simulation expérimentale de l'alcali-réaction des bétons : Etude de l'influence des ions sulfates*, Thèse de doctorat, Université de Bourgogne, 1995.
- Michelseen H.**, *The structure of dark flint from Stevns, Denmark*, Dansk Geol. Medd. Kobenhavn, 1966, **16**, 285-368.
- Michel B., Gnagne C., Thiebaut J., Wackenheim C., Maurin B.**, *Flint reactivity*, 11th International Conference on Alkali-Aggregate Reaction in Concrete, Québec, Canada, 2000, 71-80
- Mitchell L.D., Beaudoin J.J., Grattan-Bellew P.**, *The effects of lithium hydroxide solution on alkali silica reaction gels*, Cement and Concrete Research, 2004, **34**, 641-649

- Milliman J.D., Bornhold B.D.**, *Peak height versus peak intensity analysis of X-ray diffraction data*, *Sedimentology*, 1973, **20**, 445-448
- Monnin Y., Dégrugilliers P., Bulteel D., Garcia-Diaz E.**, *Alkali-silica reaction : A method to quantify the reaction degrees in a siliceous limestone*, 12th International Conference on Alkali-Aggregate Reaction in Concrete, Beijing, China, 2004, 948-955
- Monnin Y., Dégrugilliers P., Bulteel D., Garcia-Diaz E.**, *Petrography study of two siliceous limestones submitted to alkali-silica reaction*, Proceedings of the 10th Euroseminar on Microscopy Applied to Building Materials, Paisley, Scotland, June 21-25, 2005,
- Moranville-Regourd M.**, *Products of reaction and petrographic examination*, 8th International Conference on Alkali-aggregate Reaction in Concrete, Kyoto, Japon, 1989, 445-456.
- Pelto C.R.**, *A structure of chalcedony*, *Am. J. Sci*, 1956, **254**, 32-50.
- Poole A.B.**, *Alkali-silica reactivity mechanisms of gel formation and expansion*, 9th International Conference on Alkali-Aggregate Reaction in Concrete, London, Angleterre, 1992, 782-789.
- Poyet S., Sellier A, Capra B., Foray G, Torrenti J.-M., Cognon H., Bourdarot E.**, *Modelling of alkali-silica reaction in concrete. Part I : Influence of aggregate size range on chemical modelling ASR*, 12th International Conference on Alkali-aggregate Reaction in Concrete, Beijing, China, 2004a, 173-184.
- Poyet S., Sellier A, Capra B., Foray G, Torrenti J.-M., Cognon H., Bourdarot E.**, *Modelling of alkali-silica reaction in concrete. Part II : Influence of water on ASR*, 12th International Conference on Alkali-aggregate Reaction in Concrete, Beijing, China, 2004b, 185-190.
- Prince W., Perami R.**, *Mise en évidence du rôle essentiel des ions OH dans les réactions alcalis-silices*, *Cement and Concrete Research*, 1993, **23**, 1121-1129.
- Prezzi M., Monteiro J.M., Sposito G.**, *The alkali-silica reaction, Part I: Use of the double-layer theory to explain the behaviour of reaction-products gels*, *ACI Materials Journal*, Technical Paper, jan-febr. 1997, **94**.M2.
- Regourd M., Hornain H.**, 7th International Conference on Alkali-aggregate Reaction in Concrete, Ottawa, Canada, 1986, 375-380.

- Regourd M., Hornain H., Poitevin P.,** *The alkali-aggregate reaction - Concrete microstructural evolution*, 5th International Conference on Alkali-aggregate Reaction in Concrete, Cape Town, Afrique du Sud, 1981, 1-11.
- Riche J., Garcia-Diaz E., Bulteel D., Siwak J.M., Vernet C.,** *Mechanism of damage for the Alkali-Silica Reaction : relationships between swelling and reaction degree*, Challenges of Concrete Construction, Dundee, 2002.
- Riche J.,** *Quantification de la réaction alcali-silice dans des matières durcies : micromortiers et bétons*, Thèse de doctorat de l'Ecole des Mines de Douai, 2003.
- Rivard P., Ollivier J.-P., Ballivy G.,** *Characterization of the ASR rim – Application to the Potsdam sandstone*, Cement and Concrete Research, 2002, 32, 1259-1267.
- Rivard P., Saint-Pierre F., Ballivy G., Rhazi J.,** *l'évaluation non destructive appliquée aux structures de béton atteintes de réactivité alcalis granulats*, Cinquième édition des journées scientifiques du Regroupement Francophone pour la Recherche et la Formation sur le Béton, Liège, 2004.
- Rodrigues F.A., Montero J.M., Sposito G.,** *The alkali-silica reaction. The surface charge density of silica and its effect on expansive pressure*, Cement and Concrete Research, 1999, 29, 527-530.
- Roelfstra P.E., Sadouki H., Wittman F.H.,** *Le béton numérique*, Materials and Structures, 1985, 107, 309-383
- Roisnel T., Rodríguez-Carvajal J.,** *WinPLOT: a Windows tool for powder diffraction patterns analysis* Materials Science Forum, Proceedings of the Seventh European Powder Diffraction Conference (EPDIC 7), 2000, 118-123, Ed. R. Delhez and E.J. Mittenmeijer
- Sellier A., Bournazel J.P., Mebarki A.,** *Modelling the A.A.R. within a probabilistic framework*, 10th International Conference on Alkali-Aggregate Reaction in Concrete, Melbourne, Australia, 1996, 927-933.
- Sellier A., Capra B.,** *Modélisation physico-chimique de la réaction alkali-granulat : apport au calcul des structures dégradées*, Revue Française de Génie civil, 1997, vol.1, 3, 445-481.
- Smith J.V., Blackwell C.S.,** *Nuclear magnetic resonance of silica polymorphs*, Nature, 1983, 303, 223-225.

- Stanton T.E.**, *Expansion of concrete through reaction between cement and aggregate*, American Society of Civil Engineering Trans., 1941, Paper **2129**, 54-126.
- Struble L.J.**, *The influence of cement pore solution on alkali-silica reaction*, Thèse de doctorat , Purdue University, 1987.
- Tagushi M., Chatterji S., Kawamura M.**, *On the specific effect of ions on the rate of alkali-silica reaction*, Cement and Concrete Research, 1992, **22**, 609-611.
- Uhran S.**, *Alkali-silica and pouzzolanic reactions in concrete : Part 1 : interpretation of published results and hypothesis concerning the mechanism*, Cement and Concrete Research, 1992, **17**, 141-152.
- Verbeck G., Landgren R.**, *Influence of physical characteristics of aggregates on frost resistance of concrete*, Proc. of ASTM, 1960, **60**, 1063-1079.
- Wang H., Gillott J.E.**, *Mechanism of alkali-silica reaction and the significance of calcium hydroxyde*, Cement and Concrete Research, 1991, **21**, 647-654.
- Way S.J., Shayan A.**, *Synthesis and characterisation of crystalline analogues of alkali-aggregate reaction products*, Cement and Concrete Research, 1993, **23**, 471-479.
- Zhang C., Wang A., Tang M., Wu M., Zhang N.**, *Influence of aggregate size and aggregate size grading on ASR expansion*, Cement and Concrete Research, 1999, **29**, 1393-1396.

ANNEXE A

A.1. Calcaire siliceux S

A.1.1. Données en fluorescence des rayons X et analyses ATG	160
A.1.2. Recombinaison minéralogique et masse de résidu insoluble à l'état 2	161
A.1.3. Avancements des pôles silicate et basique – Evolutions volumiques des états 2 et 3	162
A.1.4. Evolution des éléments en solution dosés par ICP	163

A.2. Calcaire siliceux C

A.2.1. Données en fluorescence des rayons X et analyses ATG	164
A.2.2. Recombinaison minéralogique et masse de résidu insoluble à l'état 2	165
A.2.3. Avancements des pôles silicate et basique – Evolutions volumiques des états 2 et 3	166
A.2.4. Evolution des éléments en solution dosés par ICP	167

A.3. Tableaux de synthèse des principales données du milieu réactionnel modèle

A.3.1. Calcaire siliceux S	168
A.3.2. Calcaire siliceux C	169

A.1.1. Milieu réactionnel modèle calcaire siliceux S - chaux - soude
Données en fluorescence des rayons X et analyses ATG

Temps (heures)	Al	Ca	Cl	K	Fe	Mg	S	Si	Ti	Données en fluorescence des rayons X (en pourcentage massique)	Analyse ATG (% massique)
0	7,7	0,1	0,1	3,4	2,5	2,0	0,7	30,4	0,4		4,30
4	7,8	0,1	0,2	3,4	2,6	2,0	0,6	29,7	0,3		4,78
8	7,4	0,2	0,2	3,3	2,4	2,1	0,7	29,2	0,3		4,69
13	7,7	0,1	0,1	3,4	2,4	2,0	0,7	29,0	0,3		4,84
16	8,0	0,2	0,2	3,6	2,7	2,2	0,7	30,2	0,4		5,01
20	7,7	0,2	0,1	3,5	2,5	2,2	0,6	29,2	0,3		5,04
24	7,9	0,1	0,1	3,5	2,6	2,0	0,7	29,1	0,4		5,29
37	8,1	0,1	0,1	3,6	2,5	2,2	0,7	28,7	0,4		5,41
48	8,3	0,2	0,2	3,7	2,7	2,3	0,7	28,6	0,4		5,60
72	8,2	0,2	0,2	3,6	2,6	2,3	0,7	28,0	0,4		6,09
120	8,5	0,2	0,1	3,9	2,6	2,4	0,7	27,2	0,4		6,57
168	8,8	0,1	0,2	4,3	3,4	2,2	0,9	28,9	0,5		6,77

A.1.2. Milieu réactionnel modèle calcaire siliceux S - chaux - soude
Recombinaison minéralogique et masse de résidu insoluble à l'état 2

Recombinaison minéralogique (mmol)								
Temps (heures)	Clinochlore	dnQ ₃	dnQ ₄	Illite	Feldspath K	Pyrite	Calcite	Résidu à l'état 2 (g)
0	0,2	0	8,9	1,6	0,5	0,2	0,02	1,538
4	0,2	0,8	7,1	1,6	0,5	0,1	0,02	1,461
8	0,1	0,6	7,2	1,5	0,4	0,1	0,02	1,428
13	0,2	0,9	6,7	1,5	0,5	0,2	0,02	1,446
16	0,2	1,1	6,6	1,6	0,5	0,2	0,02	1,432
20	0,2	1,2	6,3	1,6	0,5	0,1	0,03	1,436
24	0,1	1,5	5,6	1,5	0,5	0,1	0,02	1,376
37	0,2	1,7	5,0	1,5	0,5	0,2	0,02	1,375
48	0,2	2,0	4,3	1,6	0,5	0,2	0,01	1,355
72	0,2	2,7	3,4	1,5	0,5	0,1	0,02	1,339
120	0,2	3,2	1,9	1,5	0,5	0,1	0,02	1,268
168	0,1	3,4	1,8	1,5	0,6	0,2	0,01	1,237

A.1.3. Milieu réactionnel modèle calcaire siliceux S - chaux – soude

Avancements des pôles silicate et basique – Evolutions volumiques des états 2 et 3

Avancements du pôle silicate

Temps (heures)	DFMQ ₄	DFMQ ₃	DFMQ ₀	DFMQ ₀ ^{solution}	DFMQ ₀ ^{précipitée}
4	0,19	0,09	0,10	0,00	0,10
8	0,15	0,07	0,08	0,00	0,08
13	0,22	0,10	0,12	0,00	0,12
16	0,27	0,13	0,14	0,00	0,14
20	0,27	0,13	0,14	0,00	0,14
24	0,36	0,17	0,18	0,00	0,18
37	0,42	0,19	0,23	0,00	0,23
48	0,51	0,22	0,28	0,00	0,28
72	0,61	0,31	0,30	0,03	0,27
120	0,79	0,37	0,42	0,08	0,34
168	0,81	0,37	0,44	0,14	0,30

Avancements du pôle basique

Temps (heures)	[OH ⁻] (mol/L)	Chaux consommée (%)	[H ₂ SiO ₄ ²⁻] (mol/L)	[SO ₄ ²⁻] (mol/L)	C/S
4	0,750	-	2,4E-04	1,1E-02	0,9
8	0,724	6,0	2,8E-04	2,2E-02	0,7
13	0,734	8,9	2,8E-04	1,9E-02	0,8
16	0,694	13,2	9,0E-05	1,9E-02	0,9
20	0,695	16,8	6,3E-05	2,4E-02	1,2
24	0,639	25,6	3,6E-05	1,9E-02	1,4
37	0,691	26,6	3,4E-04	7,0E-03	1,1
48	0,578	29,0	3,1E-03	9,8E-03	1,0
72	0,617	39,2	2,4E-02	5,1E-03	1,4
120	0,445	45,8	8,0E-02	7,3E-03	1,3
168	0,349	42,0	1,4E-01	4,6E-03	1,4

Evolution volumique des résidus insolubles

Temps (heures)	Etat 2 (silice libre)		Etat 3 (granulat)	
	Volume poreux massique (mm ³ /g)	Volume absolu massique (mm ³ /g)	Volume poreux massique (mm ³ /g)	Volume absolu massique (mm ³ /g)
0	38,0	374,3	7,2	368,5
4	34,2	368,8	10,8	365,9
8	39,2	374,5	11,7	368,0
13	45,3	373,0	18,5	364,8
16	46,1	375,1	15,4	369,9
20	47,4	374,5	17,6	368,9
24	47,1	376,3	19,3	368,4
37	48,2	376,4	27,4	366,2
48	49,3	381,0	26,7	368,1
72	59,2	383,0	25,5	369,3
120	59,8	386,1	26,4	371,2
168	67,1	392,7	29,5	369,3

A.1.4. Milieu réactionnel modèle calcaire siliceux S - chaux – soude
 Evolution des éléments en solution dosés par ICP

Concentration des éléments en solution (mol/L)								
Temps	Al	Ca	K	Na	Fe	Mg	S	Si
4	1,2E-03	7,6E-04	1,5E-03	0,772	2,1E-05	9,1E-05	1,1E-02	2,4E-04
8	8,7E-04	6,9E-04	1,5E-03	0,769	2,8E-05	9,7E-05	2,2E-02	2,8E-04
13	5,2E-04	7,7E-04	1,7E-03	0,773	2,7E-05	8,1E-05	1,9E-02	2,8E-04
16	3,6E-04	4,9E-04	1,4E-03	0,732	2,2E-05	8,1E-05	1,9E-02	9,0E-05
20	3,4E-04	1,8E-04	2,1E-03	0,743	2,7E-05	9,7E-05	2,4E-02	6,3E-05
24	3,0E-04	1,2E-03	2,3E-03	0,677	2,5E-05	1,0E-04	1,9E-02	3,6E-05
37	6,7E-05	1,6E-03	2,2E-03	0,651	2,8E-05	1,2E-06	7,0E-03	3,4E-04
48	6,6E-05	1,8E-04	2,1E-03	0,604	2,7E-05	8,8E-05	9,8E-03	3,1E-03
72	6,0E-05	3,1E-05	1,9E-03	0,675	3,0E-05	2,9E-06	5,1E-03	2,4E-02
120	1,4E-04	3,3E-05	1,8E-03	0,619	2,3E-05	9,1E-05	7,3E-03	8,0E-02
168	1,0E-04	4,1E-05	1,8E-03	0,631	2,4E-05	8,9E-05	4,6E-03	1,4E-01

A.2.1. Milieu réactionnel modèle calcaire siliceux C - chaux - soude
Données en fluorescence des rayons X et analyses ATG

Temps (heures)	Al	Ca	Cl	K	Fe	Mg	S	Si	Ti	Données en fluorescence des rayons X (en pourcentage massique)	Analyse ATG (% massique)
0	5,2	0,7	0,1	2,6	2,4	1,0	1,6	36,9	0,3		5,71
4	5,1	0,5	0,2	2,3	2,1	1,1	1,5	34,1	0,3		5,78
8	5,0	0,6	0,2	2,3	2,0	1,0	1,6	34,5	0,3		6,14
13	5,2	0,5	0,1	2,4	2,0	1,0	1,5	34,5	0,3		6,08
16	5,0	0,5	0,1	2,4	2,1	1,1	1,6	34,4	0,3		6,12
20	5,4	0,4	0,1	2,5	2,2	1,1	1,6	34,3	0,3		5,88
24	5,5	0,4	0,2	2,4	2,0	1,1	1,4	34,1	0,3		6,22
37	5,5	0,4	0,2	2,6	2,1	1,2	1,6	34,2	0,3		6,16
48	5,5	0,6	0,2	2,7	2,3	1,1	1,6	35,6	0,3		6,83
72	5,7	0,4	0,3	2,6	2,2	1,2	1,6	33,0	0,3		6,50
120	5,8	0,4	0,3	2,8	2,3	1,2	1,7	34,4	0,3		7,99
168	5,9	0,6	0,6	2,7	2,4	1,2	1,7	32,2	0,3		7,70

A.2.2. Milieu réactionnel modèle calcaire siliceux C - chaux - soude
Recombinaison minéralogique et masse de résidu insoluble à l'état 2

Recombinaison minéralogique (mmol)							
Temps (heures)	dnQ ₃	dnQ ₄	Illite	Feldspath K	Pyrite	Calcite	Résidu à l'état 2 (g)
0	0	15,1	1,4	0,4	0,4	0,3	1,597
4	0,7	12,7	1,3	0,3	0,4	0,1	1,547
8	1,1	12,6	1,3	0,3	0,4	0,2	1,549
13	1,1	12,4	1,3	0,3	0,4	0,2	1,549
16	1,2	12,3	1,3	0,3	0,4	0,2	1,544
20	0,9	12,1	1,4	0,3	0,4	0,1	1,538
24	1,5	11,2	1,4	0,3	0,3	0,1	1,502
37	1,3	11,1	1,4	0,3	0,4	0,1	1,486
48	2,1	10,7	1,3	0,3	0,4	0,2	1,450
72	1,9	9,3	1,4	0,3	0,4	0,1	1,440
120	3,8	7,1	1,3	0,3	0,3	0,1	1,327
168	3,4	6,0	1,2	0,2	0,3	0,1	1,259

A.2.3. Milieu réactionnel modèle calcaire siliceux C - chaux – soude

Avancements des pôles silicate et basique – Evolutions volumiques des états 2 et 3

Avancements du pôle silicate

Temps (heures)	DFMQ ₄	DFMQ ₃	DFMQ ₀	DFMQ ₀ ^{solution}	DFMQ ₀ ^{précipitée}
4	0,09	0,05	0,05	0,00	0,05
8	0,11	0,07	0,03	0,00	0,03
13	0,13	0,07	0,05	0,00	0,05
16	0,13	0,08	0,05	0,00	0,05
20	0,15	0,06	0,08	0,00	0,08
24	0,21	0,11	0,10	0,00	0,10
37	0,22	0,09	0,13	0,00	0,13
48	0,28	0,14	0,14	0,00	0,14
72	0,34	0,14	0,20	0,00	0,20
120	0,52	0,25	0,27	0,02	0,25
168	0,58	0,24	0,33	0,09	0,25

Avancements du pôle basique

Temps (heures)	[OH ⁻] (mol/L)	Chaux consommée (%)	[H ₂ SiO ₄ ²⁻] (mol/L)	[SO ₄ ²⁻] (mol/L)	C/S
4	0,714	1,2	3,2E-04	3,6E-02	0,2
8	0,689	1,2	2,9E-04	4,6E-02	0,3
13	0,635	12,4	3,6E-04	4,6E-02	0,5
16	0,590	14,0	4,1E-04	4,6E-02	0,7
20	0,548	13,7	3,6E-04	5,2E-02	1,1
24	0,538	19,4	6,8E-05	4,2E-02	1,2
37	0,632	35,3	7,3E-05	4,6E-02	1,8
48	0,602	36,0	1,5E-04	4,8E-02	1,7
72	0,546	36,1	6,5E-04	3,9E-02	1,2
120	0,447	46,8	2,4E-02	2,3E-02	1,2
168	0,378	47,4	1,3E-01	1,9E-02	1,3

Evolution volumique des résidus insolubles

Temps (heures)	Etat 2 (silice libre)		Etat 3 (granulat)	
	Volume poreux massique (mm ³ /g)	Volume absolu massique (mm ³ /g)	Volume poreux massique (mm ³ /g)	Volume absolu massique (mm ³ /g)
0	24,6	380,3	9,5	368,8
4	29,0	379,4	9,6	367,5
8	28,5	382,1	11,1	365,5
13	28,9	384,7	9,9	367,8
16	32,0	382,6	13,7	364,4
20	33,2	382,7	13,7	364,0
24	34,2	381,3	11,3	367,5
37	36,0	387,6	10,9	368,5
48	35,1	386,5	12,8	369,3
72	38,9	389,8	12,6	370,3
120	44,3	386,9	12,4	371,6
168	48,5	398,8	13,0	371,0

A.2.4. Milieu réactionnel modèle calcaire siliceux C - chaux – soude
 Evolution des éléments en solution dosés par ICP

Concentration des éléments en solution (mol/L)								
Temps	Al	Ca	K	Na	Fe	Mg	S	Si
4	1,8E-04	7,7E-04	1,1E-03	0,787	2,2E-05	9,7E-05	3,6E-02	3,2E-04
8	7,8E-05	4,9E-04	1,3E-03	0,782	2,0E-05	1,0E-04	4,6E-02	2,9E-04
13	3,8E-04	9,6E-04	1,4E-03	0,727	2,7E-05	9,7E-05	4,6E-02	3,6E-04
16	5,9E-05	6,8E-04	1,4E-03	0,682	2,2E-05	8,5E-05	4,6E-02	4,1E-04
20	4,1E-05	7,1E-04	1,5E-03	0,653	2,5E-05	8,3E-05	5,2E-02	3,6E-04
24	3,4E-05	5,1E-04	1,5E-03	0,623	2,0E-05	8,5E-05	4,2E-02	6,8E-05
37	1,9E-05	5,9E-04	2,0E-03	0,725	1,8E-05	8,7E-05	4,6E-02	7,3E-05
48	2,1E-05	6,0E-04	2,3E-03	0,699	2,2E-05	9,5E-05	4,8E-02	1,5E-04
72	1,9E-05	1,1E-04	2,1E-03	0,626	2,4E-05	8,1E-05	3,9E-02	6,5E-04
120	3,8E-05	1,8E-04	1,8E-03	0,541	2,9E-05	5,8E-06	2,3E-02	2,4E-02
168	5,4E-05	3,2E-05	2,3E-03	0,678	3,2E-05	1,2E-05	1,9E-02	1,3E-01

A.3.1. Milieu réactionnel modèle calcaire siliceux S – chaux – soude

Synthèse des principales données

Temps (heures)	DFMQ ₄	DFMQ ₃	DFMQ ₀	[H ₂ SiO ₄ ²⁻] (mol/L)	[SO ₄ ²⁻] (mol/L)	[Na ⁺] (mol/L)	[Ca ²⁺] (mol/L)	Chaux consommée (%)	C/S	[DV/V] silice (%)	[DV/V] granulat (%)
0	0	0	0	0	0	0,790	0	0	0	0	0
4	0,19	0,09	0,10	2,4E-04	1,1E-02	0,772	7,6 E-04	-	0,9	0,3	0,3
8	0,15	0,07	0,08	2,8E-04	2,2E-02	0,769	6,9 E-04	6,0	0,7	1,5	1,1
13	0,22	0,10	0,12	2,8E-04	1,9E-02	0,773	8,0 E-04	8,9	0,8	2,2	2,0
16	0,27	0,13	0,14	9,0E-05	1,9E-02	0,732	4,9 E-04	13,2	0,9	2,3	2,6
20	0,27	0,13	0,14	6,3E-05	2,4E-02	0,743	1,8 E-04	16,8	1,2	2,7	2,9
24	0,36	0,17	0,18	3,6E-05	1,9E-02	0,677	1,2 E-03	25,6	1,4	3,0	3,2
38	0,42	0,19	0,23	3,4E-04	7,0E-03	0,651	1,6 E-03	26,6	1,1	4,4	4,8
48	0,51	0,22	0,28	3,1E-03	9,8E-03	0,604	1,8 E-04	29,0	1,0	7,2	5,1
72	0,61	0,31	0,30	2,4E-02	5,1E-03	0,675	5,0 E-05	39,2	1,4	8,2	5,1
120	0,79	0,37	0,42	8,0E-02	7,3E-03	0,619	3,8 E-05	45,8	1,3	11,5	5,8
168	0,81	0,37	0,44	1,4E-01	4,6E-03	0,631	9,7 E-06	42,0	1,4	13,5	6,2

A.3.2. Milieu réactionnel modèle calcaire siliceux C – chaux – soude

Synthèse des principales données

Temps (heures)	DFMQ ₄	DFMQ ₃	DFMQ ₀	[H ₂ SiO ₄ ²⁻] (mol/L)	[SO ₄ ²⁻] (mol/L)	[Na ⁺] (mol/L)	[Ca ²⁺] (mol/L)	Chaux consommée (%)	C/S	[DV/V] silice (%)	[DV/V] granulat (%)
0	0	0	0	0	0	0,790	0	0	0	0	0
4	0,08	0,05	0,03	3,2E-04	3,6E-02	0,787	7,6E-04	1,2	0,2	0,9	-0,3
8	0,11	0,08	0,03	2,9E-04	4,6E-02	0,782	6,9E-04	1,2	0,3	1,4	-0,5
13	0,13	0,08	0,05	3,6E-04	4,6E-02	0,727	8,0E-04	4,0	0,5	2,1	-0,2
16	0,13	0,09	0,04	4,1E-04	4,6E-02	0,682	4,9E-04	5,0	0,7	2,4	-0,1
20	0,15	0,07	0,08	3,6E-04	5,2E-02	0,653	1,8E-04	13,7	1,1	2,7	-0,2
24	0,21	0,10	0,12	6,8E-05	4,2E-02	0,623	1,2E-03	19,4	1,2	2,6	0,1
37	0,22	0,09	0,13	7,3E-05	4,6E-02	0,725	1,6E-03	35,3	1,8	4,6	0,3
48	0,28	0,15	0,14	1,5E-04	4,8E-02	0,699	1,8E-04	36,0	1,7	4,1	1,0
72	0,34	0,14	0,20	6,5E-04	3,9E-02	0,626	5,0E-05	36,1	1,2	5,9	1,2
120	0,42	0,20	0,22	2,4E-02	2,3E-02	0,541	3,8E-05	46,8	1,2	6,5	1,5
168	0,58	0,25	0,33	1,3E-01	1,9E-02	0,678	9,7E-06	47,4	1,3	10,5	1,5

ANNEXE B

B.1. Evolution du gonflement des 13 formulations durant les 35 semaines	171
B.2. Gonflement de la silice libre réactive	172
B.2.1. Mesure des volumes absolu et poreux massiques initiaux des résidus insolubles	172
B.2.2. Calcul des volumes absolu et poreux massiques initiaux des résidus insolubles de chacune des formulations béton	172
B.2.2.1. Cas des formulations avec sable et gravillons réactifs	172
B.2.2.2. Cas des formulations à gravillons non réactifs	173
B.2.2.3. Volumes absolu et poreux massiques initiaux du résidu insoluble de chacune des formulations	173
B.2.3. Mesure des volumes massiques absolu et poreux du résidu insoluble après 35 semaines pour chaque formulation	173
B.2.4. Gonflement de la silice libre réactive après 35 semaines de réaction	174
B.3. Gonflement du composite particulaire calcaire siliceux	175
B.3.1. Mesure des volumes absolu et poreux massiques initiaux de chacun des granulats	175
B.3.2. Calcul des volumes absolu et poreux massiques initiaux du composite particulaire calcaire siliceux	175
B.3.2.1. Cas des formulations avec sable et gravillons réactifs	175
B.3.2.2. Cas des formulations à gravillons non réactifs	176
B.3.2.3. Volumes absolu et poreux massiques initiaux du composite particulaire calcaire siliceux pour chacune des formulations	176
B.3.3. Mesure des volumes massiques absolu et poreux du composite particulaire calcaire siliceux après 35 semaines pour chaque formulation	177
B.3.4. Gonflement du composite particulaire calcaire siliceux après 35 semaines de réaction	177

B.1. Evolution des 13 formulations durant les 35 semaines

Temps (semaines)	nN	mS	sS	cS	cM	sM	mM	cC	cN	mC	sC	mN	sN
0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
4	1	77	59	-4	73	-	113	-7	72	-	152	83	93
8	5	289	331	43	256	403	569	215	173	400	809	387	567
13	12	488	552	133	639	709	919	692	555	951	1459	1051	1409
17	0	568	677	187	841	956	1100	1000	809	1340	1804	1429	1839
21	13	635	749	581	999	1125	1187	1251	1192	1459	2016	1900	2303
26	23	693	795	695	1105	1136	1284	1481	1375	1820	2177	2059	2495
30	44	732	845	800	1169	1248	1381	1620	1543	2052	2285	2241	2603
35	0	736	844	861	1175	1277	1420	1673	1755	2063	2344	2360	2736
min	-40	696	804	816	1028	1188	1220	1552	1608	2028	2308	2128	2664
max	24	764	864	936	1260	1356	1536	1800	1888	2100	2404	2524	2780
Ecart absolu	64	68	60	120	232	168	316	248	280	72	96	396	116
Ecart relatif	-	9%	7%	14%	20%	13%	22%	15%	16%	3%	4%	17%	4%

Allongement en $\mu\text{m}/\text{m}$

B.2. Gonflement de la silice libre réactive

Dans cette annexe nous allons détailler le calcul du gonflement de la silice libre réactive après 35 semaines. Les mesures sont toujours réalisées sur l'état 2 après le traitement chimique présenté au paragraphe V.3.1.2. Nous décrivons ci-après :

- la mesure des volumes absolu et poreux massiques initiaux de chacun des résidus insolubles de chaque granulat ;
- le calcul des volumes absolu et poreux massiques initiaux des résidus insolubles de chacune des formulations ;
- la mesure des volumes absolu et poreux massiques des résidus insolubles après 35 semaines ;
- le calcul du gonflement de la silice libre réactive après 35 semaines.

B.2.1. Mesure des volumes absolu et poreux massiques initiaux des résidus insolubles

Sur le résidu insoluble sont mesurées les volumes absolu et poreux massiques des calcaires siliceux n'ayant pas été soumis à la RAS. Le tableau B.2.1 résume les différents volumes massiques mesurés initialement.

Résidu insoluble des granulats	s	S	c	C
Volume absolu massique initial (mm ³ /g)	376,7	374,3	382,1	380,3
Volume poreux massique initial (mm ³ /g)	44,9	38,0	31,4	24,6

Tableau B.2.1 : Volumes massiques initiaux des granulats

B.2.2. Calcul des volumes absolu et poreux massiques initiaux des résidus insolubles de chacune des formulations béton

B.2.2.1. Cas des formulations avec sable et gravillons réactifs

Les différents volumes massiques initiaux des résidus insolubles sont calculés à partir de la formulation béton. Pour ce calcul, les coefficients 0,34 et 0,66 sont appliqués respectivement pour le sable et les gravillons afin de tenir compte de leur proportion.

Pour chaque formulation, les volumes massiques initiaux des résidus insolubles sont calculés suivant les équations B2-1 et B2-2 :

$$V_{\text{abs.état 2}}^{\text{formulation}}(0) = 0,34[aV_{\text{abs.état 2}}^{\text{ms}}(0) + (1-a)V_{\text{abs.état 2}}^{\text{mc}}(0)] + 0,66[AV_{\text{abs.état 2}}^{\text{mS}}(0) + (1-A)V_{\text{abs.état 2}}^{\text{mC}}(0)] \quad [\text{B2-1}]$$

$$V_{\text{por.état 2}}^{\text{formulation}}(0) = 0,34[aV_{\text{por.état 2}}^{\text{ms}}(0) + (1-a)V_{\text{por.état 2}}^{\text{mc}}(0)] + 0,66[AV_{\text{por.état 2}}^{\text{mS}}(0) + (1-A)V_{\text{por.état 2}}^{\text{mC}}(0)] \quad [\text{B2-2}]$$

avec a , $A = [0 ; 0,5 ; 1]$, le terme a correspond à la proportion de sable s et A à la proportion de gravillons S .

B.2.2.2. Cas des formulations à gravillons non réactifs

Pour les formulations sN , mN et cN , le calcul est plus simple car les gravillons non réactifs sont totalement dissous. Les équations B2-3 et B2-4 donnent le calcul des volumes massiques initiaux du résidu insoluble des formulations sN , mN et cN avec $a = [0 ; 0,5 ; 1]$:

$$V_{\text{abs.état 2}}^{\text{formulation}}(0) = aV_{\text{abs.état 2}}^{\text{m s}}(0) + (1 - a)V_{\text{abs.état 2}}^{\text{m c}}(0) \quad [\text{B2-3}]$$

$$V_{\text{por.état 2}}^{\text{formulation}}(0) = aV_{\text{por.état 2}}^{\text{m s}}(0) + (1 - a)V_{\text{por.état 2}}^{\text{m c}}(0) \quad [\text{B2-4}]$$

B.2.2.3. Volumes absolu et poreux massiques initiaux du résidu insoluble de chacune des formulations

Les tableaux B.2.2 et B.2.3 résument les valeurs calculées pour le volume absolu massique initial et le volume poreux massique initial du résidu insoluble.

Volume absolu massique initial (mm ³ /g)	Gravillons			
	N	C	M	S
c	382,1	380,9	378,9	377,0
Sable m	379,4	380,0	378,0	376,0
s	376,7	379,1	377,1	375,1

Tableau B.2.2 : Volume absolu massique initial du résidu insoluble

Volume poreux massique initial (mm ³ /g)	Gravillons			
	N	C	M	S
c	31,4	26,9	31,3	35,7
Sable m	38,1	29,2	33,6	38,0
s	44,9	31,5	35,9	40,3

Tableau B.2.3 : Volume poreux massique initial du résidu insoluble

B.2.3. Mesure des volumes massiques absolu et poreux du résidu insoluble après 35 semaines pour chaque formulation

Les mesures sont résumées sur les tableaux B.2.4 et B.2.5, respectivement pour le volume absolu massique et le volume poreux massique après 35 semaines de réaction.

Volume absolu massique à 35 semaines (mm ³ /g)		Gravillons			
		N	C	M	S
Sable	c	399,1	381,4	380,0	377,6
	m	379,2	384,0	378,9	387,1
	s	387,1	388,2	373,7	373,0

Tableau B.2.4 : Volume absolu massique du résidu insoluble à 35 semaines

Volume poreux massique à 35 semaines (mm ³ /g)		Gravillons			
		N	C	M	S
Sable	c	113,1	49,3	54,7	87,3
	m	93,1	51,8	72,5	54,0
	s	100,0	67,1	63,9	72,1

Tableau B.2.5 : Volume poreux massique du résidu insoluble à 35 semaines

B.2.4. Gonflement de la silice libre réactive après 35 semaines de réaction

Le gonflement de la silice libre réactive est défini comme la variation volumique relative par unité de masse :

$$\left[\frac{dV}{V} \right]_{\text{silice réactive}}^{\text{formulation}} = \frac{V_{\text{abs.état2}}^{\text{formulation}}(35\text{sem}) - V_{\text{abs.état2}}^{\text{formulation}}(0) + V_{\text{por.état2}}^{\text{formulation}}(35\text{sem}) - V_{\text{por.état2}}^{\text{formulation}}(0)}{V_{\text{abs.état2}}^{\text{formulation}}(0) + V_{\text{por.état2}}^{\text{formulation}}(0)} \quad [\text{B2-5}]$$

Les résultats du gonflement de la silice libre réactive font l'objet du tableau B.2.6 pour chacune des formulations béton.

Variation volumique des granulats à 35 sem. (%)		Gravillons			
		N	C	M	S
Sable	c	23,9	5,6	6,0	12,6
	m	13,1	6,5	9,6	6,5
	s	15,5	10,9	6,0	7,1

Tableau B.2.6 : Gonflement de la silice libre réactive à 35 semaines

B.3. Gonflement du composite particulaire calcaire siliceux

Cette annexe a pour but d'expliquer le calcul du gonflement du composite particulaire calcaire siliceux en milieu confiné. Nous décrivons ci-après :

- la mesure des volumes absolu et poreux massiques initiaux de chacun des granulats ;
- le calcul des volumes absolu et poreux massiques initiaux du composite calcaire siliceux de chacune des formulations ;
- la mesure des volumes absolu et poreux massiques après 35 semaines ;
- le calcul du gonflement du composite particulaire calcaire siliceux

B.3.1. Mesure des volumes absolu et poreux massiques initiaux de chacun des granulats

Chacun des granulats bruts est soumis au même traitement que les éprouvettes béton à savoir un concassage mécanique au cyclo-broyeur à fléaux et une attaque à l'acide salicylique. Sur le résidu insoluble sont mesurées les volumes absolu et poreux massiques. Le tableau V.11 résume les différents volumes massiques mesurés initialement pour chacun des granulats.

Granulats	s	S	c	C	N
Volume absolu massique initial (mm³/g)	367,2	363,7	363,9	360,1	361,1
Volume poreux massique initial (mm³/g)	24,0	20,2	15,6	13,5	7,1

Tableau B.3.1 : Volumes massiques initiaux des granulats

B.3.2. Calcul des volumes absolu et poreux massiques initiaux du composite particulaire calcaire siliceux

B.3.2.1. Cas des formulations avec sable et gravillons réactifs

Les différents volumes massiques initiaux du composite particulaire calcaire siliceux sont calculés à partir de la formulation béton. Pour ce calcul, les coefficients 0,34 et 0,66 sont appliqués respectivement pour le sable et les gravillons afin de tenir compte de leur proportion.

Pour chaque formulation, les volumes massiques initiaux du composite particulaire calcaire siliceux sont calculés suivant les équations B3-1 et B3-2 :

$$V_{\text{abs.CS}}^{\text{formulation}}(0) = 0,34[aV_{\text{abs.CS}}^{\text{ms}}(0) + (1 - a)V_{\text{abs.CS}}^{\text{mc}}(0)] + 0,66[AV_{\text{abs.CS}}^{\text{mS}}(0) + (1 - A)V_{\text{abs.CS}}^{\text{mC}}(0)] \quad [\text{B3-1}]$$

$$V_{\text{por.CS}}^{\text{formulation}}(0) = 0,34[aV_{\text{por.CS}}^{\text{ms}}(0) + (1 - a)V_{\text{por.CS}}^{\text{mc}}(0)] + 0,66[AV_{\text{por.CS}}^{\text{mS}}(0) + (1 - A)V_{\text{por.CS}}^{\text{mC}}(0)] \quad [\text{B3-2}]$$

avec a , $A = [0 ; 0,5 ; 1]$, le terme a correspond à la proportion de sable s et A à la proportion de gravillons S .

B.3.2.2. Cas des formulations à gravillons non réactifs

Pour les formulations sN , mN et cN , nous devons prendre en compte le gravillon non réactif dans le calcul l'attaque à l'acide salicylique n'élimine pas la matrice carbonatée. Ainsi, par abus de langage nous appellerons le composite particulaire calcaire siliceux, l'ensemble formé par le(s) calcaire(s) siliceux et le calcaire non réactif. Par la suite comme nous travaillerons en relatif, nous mesurerons bien le gonflement des calcaires siliceux.

Les équations B3-3 et B3-4 permettent de calculer les volumes massiques initiaux des formulations sN , mN et cN avec $a = [0 ; 0,5 ; 1]$:

$$V_{\text{abs.CS}}^{\text{formulation}}(0) = 0,34[aV_{\text{abs.CS}}^{ms}(0) + (1-a)V_{\text{abs.CS}}^{mc}(0)] + 0,66 \times V_{\text{abs}}^{mN}(0) \quad [\text{B3-3}]$$

$$V_{\text{por.CS}}^{\text{formulation}}(0) = 0,34[aV_{\text{por.CS}}^{ms}(0) + (1-a)V_{\text{por.CS}}^{mc}(0)] + 0,66 \times V_{\text{por.CS}}^{mN}(0) \quad [\text{B3-4}]$$

B.3.2.3. Volumes absolu et poreux massiques initiaux du composite particulaire calcaire siliceux pour chacune des formulations

Les tableaux B.3.2 et B.3.3 résument les valeurs calculées pour le volume absolu massique initial et le volume poreux massique initial du composite particulaire calcaire siliceux.

Volume absolu massique initial (mm ³ /g)	Gravillons			
	N	C	M	S
c	362,2	361,4	362,6	363,8
Sable m	362,7	361,9	363,1	364,3
s	363,3	362,5	363,7	364,9

Tableau B.3.2 : Volume absolu massique initial du composite particulaire calcaire siliceux

Volume poreux massique initial (mm ³ /g)	Gravillons			
	N	C	M	S
c	10,0	14,2	16,4	18,6
Sable m	11,4	15,6	17,9	20,1
s	12,9	17,1	19,3	21,5

Tableau B.3.3 : Volume poreux massique initial du composite particulaire calcaire siliceux

B.3.3. Mesure des volumes massiques absolu et poreux du composite particulaire calcaire siliceux après 35 semaines pour chaque formulation

Les mesures sont réalisées après le traitement à l'acide salicylique sur le résidu insoluble. Les résultats sont résumés sur les tableaux B.3.4 et B.3.5, respectivement pour le volume absolu massique et le volume poreux massique après 35 semaines de réaction.

Volume absolu massique à 35 semaines (mm ³ /g)		Gravillons			
		N	C	M	S
Sable	c	369,8	368,7	368,4	369,7
	m	368,6	369,8	370,9	370,2
	s	370,4	370,9	371,4	370,4

Tableau B.3.4 : Volume absolu massique à 35 semaines du composite particulaire calcaire siliceux

Volume poreux massique à 35 semaines (mm ³ /g)		Gravillons			
		N	C	M	S
Sable	c	45,9	18,0	22,2	34,7
	m	23,1	24,0	27,8	24,7
	s	31,7	27,0	28,7	29,0

Tableau B.3.5 : Volume poreux massique à 35 semaines du composite particulaire calcaire siliceux

B.3.4. Gonflement du composite particulaire calcaire siliceux après 35 semaines de réaction

Le gonflement du composite particulaire calcaire siliceux est défini comme la variation volumique relative par unité de masse :

$$\left[\frac{dV}{V} \right]_{CS}^{\text{formulation}} = \frac{V_{\text{abs.CS}}^{\text{formulation}}(35\text{sem}) - V_{\text{abs.CS}}^{\text{formulation}}(0) + V_{\text{por.CS}}^{\text{formulation}}(35\text{sem}) - V_{\text{por.CS}}^{\text{formulation}}(0)}{V_{\text{abs.CS}}^{\text{formulation}}(0) + V_{\text{por.CS}}^{\text{formulation}}(0)} \quad [\text{B3-5}]$$

Les résultats du gonflement du composite particulaire calcaire siliceux sont repris dans le tableau B.3.6 pour chacune des formulations béton.

Variation volumique des granulats à 35 sem. (%)		Gravillons			
		N	C	M	S
Sable	c	11,7	3,0	3,1	5,7
	m	4,7	4,3	4,7	2,7
	s	6,9	4,8	4,5	3,4

Tableau B.3.6 : Gonflement du composite particulaire calcaire siliceux à 35 semaines

Résumé

Ce travail a permis de proposer un modèle de gonflement multi-échelle pour des calcaires siliceux soumis à la réaction alcali-silice. En présence de portlandite et de base alcaline, l'attaque du réseau siliceux par les ions hydroxydes favorise l'accumulation de tétraèdres silicates Q_3 à l'origine du gonflement chimique des inclusions siliceuses. De part leur confinement dans la matrice carbonatée, leur expansion conduit au gonflement des calcaires siliceux, eux-même entraînant le gonflement des éprouvettes béton. L'influence de la texture de la matrice carbonatée apparaît comme un paramètre important dans la transmission des contraintes générées par les inclusions siliceuses à la matrice poreuse ciment.

La présence d'un effet de pessimum dans les calcaires siliceux a été mise en évidence sur des formulations béton à base de sable et de gravillons calcaires siliceux réactifs. Un modèle chimique basé sur le gonflement du sable réactif et la fixation non expansive d'une part des alcalins par les tétraèdres silicates Q_3 initiaux des gravillons décrit bien le phénomène observé.

Mots clés : *Réaction alcali-silice ; Gonflement ; Calcaire siliceux ; Béton ; Durabilité*

Abstract

This work proposes a multi-scale swelling model of two siliceous limestones submitted to alkali-silica reaction. In the presence of portlandite and alkali basis, the attack of the silica network by hydroxyl ions promotes the accumulation of Q_3 tetrahedrons responsible for the chemical swelling of the siliceous inclusions. Due to their confinement in the carbonated matrix, their expansion induces the swelling of the siliceous limestone aggregates, themselves involving a swelling of the concrete. The texture of the carbonated matrix appears as an influent parameter in the transmission of the stress generated by the siliceous inclusions to the cement matrix.

The two siliceous limestones present a pessimum effect observed on concrete formulations made with reactive sand and gravels. A chemical model based on the swelling of the reactive sand and the none expansive fixation of alkalis by the initial Q_3 tetrahedrons of the gravels well describes the observed phenomena.

Key-words: *Alkali-silica reaction ; Swelling ; Siliceous limestone ; Concrete ; Durability*