

Département de Génie Civil Constantine
Master 2 Académique Génie Civil
Option : Matériaux en Génie Civil

Matière : Durabilité des Matériaux VHT 45h

Deuxième Année : S3

Responsable : Dr AMOURI C.

Objectifs de l'enseignement :

Compréhension des facteurs et des milieux agressifs et les moyens à mettre en œuvre pour protéger les constructions contre la dégradation

Connaissances préalables recommandées :

Matériaux de construction, Liants minéraux, Technologie du béton, Les matériaux innovants, Chimie minérale

Contenu de la matière :

Chapitre 1 : Agents agressifs et modes d'action

Classification des milieux agressifs

Modes d'action des agents

Mécanismes élémentaires de l'interaction entre agents agressifs et le béton

Porosité et fissuration : facteurs de durabilité des bétons

Chapitre 2 : Perméabilité et diffusion dans le béton

Modes de transport de la matière

Interactions eau – milieu poreux

Perméabilité et diffusion dans le béton : paramètres influents

Influence de la stabilité des hydrates sur la durabilité du béton

Stabilité des hydrates dans les milieux agressifs

Chapitre 3 : Durabilité du béton vis-à-vis des agents agressifs

Carbonatation du béton

Durabilité du béton dans un environnement acide

Durabilité du béton dans un environnement sulfatique

Attaque des bétons par les chlorures

Bétonnage en climat chaud

Chapitre 4 : Durabilité des aciers

Corrosion des armatures

Rupture des aciers par écoulement

Rupture des aciers par fissuration

Fatigue des aciers

Fluage et relaxation des aciers

Chapitre 5 : Durabilité du bois

Endommagement des insectes

Xylophages marins

Croissance de champignon

Mode d'évaluation :

Examen: 100%.

Références bibliographiques :

COURS n° 1 – RAPPELS - GENERALITES

L'hydratation du ciment :

Les quatre composés principaux du clinker sont : le silicate tricalcique noté C_3S , le silicate bicalcique ou C_2S , l'aluminate tricalcique C_3A et l'aluminoferrite tétracalcique C_4AF . En présence d'eau, ces composés vont réagir et former les principaux hydrates de la pâte de ciment, à savoir : le silicate de calcium hydraté ou C-S-H, la portlandite $Ca(OH)_2$, le trisulfoaluminate de calcium appelé aussi ettringite (noté AFt) et le monosulfoaluminate (noté AF_m). Les réactions chimiques d'hydratation du ciment se font essentiellement à partir des quatre phases minérales du clinker C_3S , C_2S , C_3A , C_4AF . [8]

Les mécanismes élémentaires d'action de l'eau :

Ils sont divers : ce sont l'adsorption, l'hydrolyse, la dissolution, la solvation et la cristallisation [39].

a. L'adsorption :

Phénomène physique ou chimique par fixation de l'eau sur les grains de ciment, il existe deux types d'adsorption :

· L'adsorption physique : elle résulte de l'association des forces de Van der Waals présentant des faibles énergies. Elle ne modifie pas de façon importante l'état électronique de la molécule absorbée. Elle est réversible et peut superposer une ou plusieurs couches de molécules d'eau à la surface du solide.

· L'adsorption chimique : elle implique un transfert ou une mise en commun d'électrons. Les énergies peuvent être importantes et les liaisons ont un caractère plus permanent que dans l'adsorption physique.

b. L'hydrolyse :

On entend par hydrolyse, la réaction de transformation du solide et de décomposition de l'eau.

c. La dissolution :

Ainsi nomme-t-on le processus de changement d'état du solide ionique (ciment) en présence d'un solvant (eau). Dans les réseaux cristallins des solides ioniques, la position des atomes dépend des résultantes des forces d'attraction ou de répulsion des ions avoisinants. Ces ions empilés constituent un édifice cristallin très stable. La dissolution entraîne une rupture des liaisons ioniques et la dispersion des ions dans le solvant.

d. la solvatation :

Elle correspond à un enveloppement par des molécules d'eau des cristaux anhydres dispersés après dissolution. Les solvates peuvent être constitués de particules colloïdales qui forment une suspension ou «sol ». Lorsque la masse des particules du sol est suffisante, il en résulte la formation spontanée d'un «gel».

e. La cristallisation :

L'apparition et la croissance de germes conduisent à la cristallisation de phases solides.

· La germination représente le processus aléatoire qui aboutit à la formation d'amas ordonnés. Les ions en solution forment des assemblages ou germes au hasard de leur rencontre. Ces assemblages deviennent stables et donnent naissance à un embryon à partir d'une taille critique.

Le germe devra grossir, sinon il perdra son individualité et retournera à l'état liquide.

Le germe ne se développera qu'avec un espace et une durée suffisante.

· La croissance du germe à partir d'un embryon s'opère par accumulation d'atomes ou de molécules en couches successives au niveau de l'interface liquide - cristal.

La vitesse de croissance du germe dépend de plusieurs facteurs : température, conductibilité thermique, saturation de la solution, gradient de concentration, etc.....

Mécanisme et réactions d'hydratation:

Lorsque le ciment est au contact de l'eau, les réactions au cours du gâchage forment des CSH en libérant des ions Ca^{2+} et OH^- , ces deux espèces se combinent et forment la portlandite.

Comme on peut le voir, l'hydratation des silicates peut être séparée en cinq périodes distinctes :

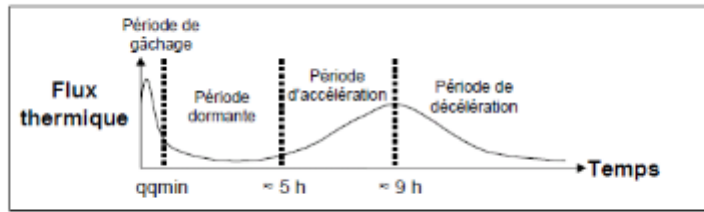


Figure I - 2 : Flux thermique dégagé par une pâte de ciment Portland en cours d'hydratation

Figure I -5: Flux thermique dégagé par une pate de ciment Portland en cours d'hydratation. [8]

Dans sa thèse, Barcelo [40] décrit ces 5 périodes de la manière suivante :

- Période 1 : réactions initiales (réaction quasi-instantanée et fortement exothermique, provoquant un premier pic de dégagement de chaleur. Cette première réaction consomme moins de 1 % de C_3S). Lorsque les silicates entrent en contact avec l'eau, les ions $(SiO_4)^{4-}$ qui sont en surface des grains passent en solution (sous la forme de complexes $(H_2SiO_4)^{2-}$ ou $(H_3SiO_4)^{-}$). La présence de ces ions fait alors augmenter la conductivité du milieu. Une couche protectrice de C-S-H se forme alors autour des grains ne permettant plus la réaction entre les silicates et l'eau.

-Période 2 : (période d'induction) Durant cette période (appelée aussi période dormante) il y a peu d'activité chimique, ce qui se traduit par un faible dégagement de chaleur (Cette étape permet notamment le transport du béton ou du mortier avant qu'il ne fasse prise) Durant cette période, la concentration en calcium croît alors que celle en silice décroît. La conductivité augmente toujours, mais plus faiblement que dans la 1^{ère} période. Ainsi, il apparaît que des C-S-H dits métastables (C-S-H (m)) continuent de se former autour des grains de C_3S alors que la portlandite ne précipite pas. Cette période peut varier considérablement d'un type de mélange à l'autre.

-Période 3 : (période d'accélération) Cette période est marquée par un fort dégagement de chaleur ce qui se traduit par une activité chimique intense. En général, c'est durant cette période que survient la prise. Deux types de réactions mènent à la formation des C-S-H dits stables (C-S-H(s)) et de la portlandite : soit par l'hydroxylation des C-S-H(m), soit par celle des C_3S . La formation de ces hydrates fait diminuer les concentrations ioniques de la solution interstitielle, ce qui se traduit alors par une baisse de la conductivité.

-Période 4 : (période de décélération) La couche d'hydrates formée ne permet plus qu'une réaction d'hydratation par diffusion. L'eau diffuse dans le matériau afin d'atteindre les composants anhydres du système, ralentissant alors considérablement la cinétique d'hydratation. Ceci correspond sur la courbe à une diminution de la chaleur dégagée. De même que pour la 3^{ème} période, plus les hydrates se forment, moins il y a d'ions dans la solution interstitielle, ce qui entraîne une diminution de la conductivité.

Période 5 : (période de consolidation) Le ralentissement, dû au caractère diffusionnel de la réaction d'hydratation, peut s'étaler sur des mois ou des années. Cette période va permettre au béton de mûrir et à ses caractéristiques d'atteindre leurs valeurs maximales en terme de résistance ou de durabilité, la microstructure continue de se densifier. Les C-S-H ainsi que les cristaux de portlandite continuent de se former et de remplir la porosité.

Pour comprendre les changements chimiques et physiques qui se produisent au cours de l'hydratation du ciment portland, il est essentiel d'étudier séparément les réactions des silicates et des aluminates :

A-Hydratation du silicate tricalcique (C3S) (alite) :

Le C₃S est le constituant majeur du clinker (50 à 70% de sa masse). Le C₃S confère rapidement au ciment une résistance élevée, son hydratation n'évolue pratiquement plus après 28 jours. La réaction du C₃S avec l'eau conduit à la formation de deux composés :

- ***Du silicate de calcium hydraté ou CSH** (Calcium Silicate Hydraté), composé non stoechiométrique, dont le rapport CaO/SiO₂ varie autour de 3/2. Les forces de Vander Walls sont en partie responsables de la cohésion du gel CSH. Les CSH assurent les caractéristiques de cohésion des matériaux cimentaires et contribuent essentiellement à la résistance mécanique.*

- ***La portlandite Ca(OH)₂ ou CH** qui est un composé défini bien cristallisé, sous forme de larges feuillets hexagonaux, joue un rôle primordial sur la durabilité du béton mais participe peu au développement de sa résistance mécanique. En présence de matériaux à propriétés pouzzolaniques, la portlandite se combine avec SiO₂ pour former du C-S-H cela entraîne une augmentation de la résistance du mélange. La portlandite (hydroxyde de calcium, Ca(OH)₂) occupe 20-25 % du volume de la pâte hydratée de ciment, c'est un produit soluble qui assure la stabilité du tampon basique des ciments (pH < 12,4). Cela crée un milieu favorable aux armatures métalliques.*

La réaction d'hydratation des silicates tricalciques peut être représentée, sans prendre en considération la complexité de la réaction, par l'équation suivante :

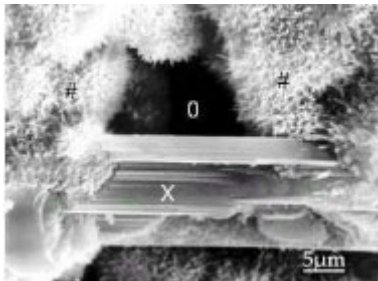
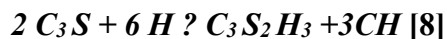


Figure I -6 : CSH fibreux avec Cristal de Portlandite (X) entre des CSH (#),

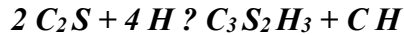
La porosité est repérée par (O) . [3]

B-Hydratation du silicate bicalcique C2S (bélite) :

Il représente 15 à 30% de la masse du clinker. Les mécanismes et les produits d'hydratation du silicate bicalcique sont similaires à ceux dérivés de C₃S. En revanche, son hydratation est

généralement plus lente et la production de portlandite plus faible il permet au contraire d'atteindre des résistances élevées à moyen et à long terme .

Lorsque le ciment est au contact de l'eau, les réactions au cours du gâchage forment des CSH en libérant des ions Ca^{2+} et OH^- , ces deux espèces se combinent et forment la portlandite.



C-Hydratation du C3A:

Le C_3A est le constituant le plus réactif du clinker. Il réagit très rapidement avec l'eau pour donner des hydrates métastables (C_4AH_{13} , C_2AH_8) qui se transforment en un aluminat de calcium hydraté C_3AH_6 .

L'aluminat tricalcique contribue à la prise de la pâte de ciment, mais assez peu à la résistance finale. En l'absence de gypse, l'hydratation du C_3A est extrêmement rapide, exothermique et perturbe l'hydratation des silicates. Il s'en suit un phénomène de prise très rapide, empêchant la mise en oeuvre du matériau. Pour remédier à cela, les cimentiers incorporent systématiquement du gypse dans la composition de leur ciment. Ainsi, la réaction des aluminates avec le sulfate contenu dans le gypse, forme de l'ettringite (AF_t) (tri sulfo-aluminat de calcium hydraté) qui précipite en masse autour du grain de C_3A et inhibe sa dissolution. Celle-ci, une fois le gypse totalement consommé, se décompose pour former du monosulfoaluminat (AF_m). La teneur en gypse des ciments étant limitée, il y a donc en général excès de C_3A par rapport au gypse.

D-L'hydratation du C4AF :

L'hydratation du C_4AF est semblable à celle du C_3A , mais la vitesse de réaction est plus lente et les hydrates formés contiennent du fer. Les produits de réactions sont les mêmes que ceux issus du C_3A en substituant aux aluminates des alumino-ferrites. Le C_4AF a pour rôle de réduire la température de formation du clinker, il dégage peu de chaleur et participe peu au développement de la résistance mécanique.

Produits d'hydratation :

Une pâte de ciment Portland hydraté contient approximativement 15 à 25 % (en masse) de portlandite, 60 à 70 % de C-S-H et 5 à 15 % de phases aluminates.

Lorsque le gypse est totalement consommé, la solution devient sous saturée par rapport à l'ettringite. Celle-ci se dissout et devient la nouvelle source de sulfate pour former avec l'aluminat excédentaire un nouveau composé : le monosulfoaluminat de calcium hydraté.

L'hydratation du C_3S et C_3A provoque un effet thermique important dès les premières échéances. Sur chantier, l'élévation de température dans les pièces massives peut atteindre 10°C (dalles routières) voire 30°C (barrages) ou plus dans certaines pièces massives. [8]

DURABILITE

Action des eaux agressives

Un ouvrage peut être soumis à de multiples agressions engendrées par l'action des sels ou des gaz en solution dans l'eau (eaux souterraines, eaux de mer, pluie, etc.). Les eaux peuvent être chargées en sels minéraux les plus divers en fonction des sols traversés. Les milieux les plus agressifs sont soit acides, soit salins (chlorures, nitrates, et surtout sulfates de sodium, de calcium ou de magnésium).

L'agressivité des milieux dans lesquels peuvent se trouver les ouvrages en béton est liée à la présence d'eau et à l'aptitude de celle-ci à réagir avec certains minéraux de la matrice cimentaire du béton. En effet, les agents agressifs dissous dans l'eau constituent une solution chimiquement agressive pour le béton qui peut provoquer plusieurs types de phénomènes lorsque la formulation du béton n'est pas optimisée.

Attaques acides

Le béton présente un caractère basique élevé induit par les composés hydratés de la pâte de ciment (la phase interstitielle contenue dans le béton a un pH très élevé). Il peut donc présenter une certaine réactivité vis-à-vis des solutions acides telles que les pluies acides, les eaux naturelles chargées en dioxyde de carbone, les eaux résiduaires, les eaux des industries agroalimentaires ou industrielles contenant des acides organiques, les eaux chargées en acides minéraux, mais aussi les eaux pures.

Lixiviation

Dans une structure en béton exposée à l'air ambiant, l'eau ne s'évapore que sur une épaisseur limitée à quelques centimètres. Les pores sont saturés lorsque le béton est en contact de manière prolongée avec l'eau. Des ions en provenance du milieu extérieur peuvent alors transiter, dans la phase liquide interstitielle du béton. En fonction de la nature des éléments chimiques qui pénètrent dans le matériau, il peut en résulter des réactions chimiques de dissolution/précipitation et donc une lixiviation progressive des hydrates. Les eaux pures ou très peu chargées ont un grand pouvoir de dissolution, elles peuvent dissoudre les constituants calciques du béton (la portlandite notamment).

Malgré la complexité des réactions chimiques générées par les eaux agressives, l'application de quelques principes de prévention élémentaires respectés au niveau de la formulation du béton (formulation adaptée, dosage en ciment adéquat, faible E/C, béton compact et peu perméable), de la conception de l'ouvrage et lors de sa réalisation (vibration, cure) permettent d'obtenir des bétons résistants durablement dans les milieux agressifs.

Un béton compact et peu perméable

Les qualités intrinsèques du béton, sa compacité et sa perméabilité conditionnent sa durabilité. Le béton résiste d'autant mieux à l'action des eaux agressives que sa porosité et sa perméabilité sont faibles.

Les principaux facteurs prépondérants au niveau de la formulation d'un béton pour obtenir une compacité élevée (donc une faible porosité) sont :

- un dosage en ciment adéquat ;
- une faible teneur en eau;
- une granulométrie comportant des éléments fins, en quantité suffisante pour remplir les espaces
- entre les plus gros granulats ;
- l'optimisation de la vibration, du traitement thermique éventuel et de la cure. Une formulation adaptée

Un dosage suffisamment élevé en ciment, un rapport E/C faible et le respect des exigences sur la composition chimique permettent de maîtriser les principales agressions.

Une conception de l'ouvrage adaptée

L'ouvrage doit être conçu de manière à éviter, dans la mesure du possible, de créer des zones d'accumulations et de stagnations d'eau et de cheminements préférentiels dus aux ruissellements.

Une mise en oeuvre soignée

La vibration doit être adaptée et homogène. La cure doit être efficace afin d'éviter en particulier tout phénomène de dessiccation excessive du béton au jeune âge. La température et l'humidité relative pendant la mise en œuvre du béton et les jours suivants sont des paramètres importants conditionnant les performances du béton.

La vibration doit être adaptée et homogène. La cure doit être efficace afin d'éviter en particulier tout phénomène de dessiccation excessive du béton au jeune âge. La température et l'humidité relative pendant la mise en œuvre du béton et les jours suivants sont des paramètres importants conditionnant les performances du béton.

COURS n°2 – MECANISMES D'ALTERATION DES MATERIAUX CIMENTAIRES SOUMIS MILIEUX FORTEMENT AGRESSIFS

II- Les attaques chimiques du béton :

La durabilité est tout aussi importante que les caractéristiques mécaniques pour le matériau béton. Cette propriété est définie (dans un cadre très général) par la capacité du matériau à maintenir ses caractéristiques physiques et performances mécaniques dans des conditions de sécurité satisfaisantes pendant la durée de vie prévue pour l'ouvrage compte tenu des conditions de services existantes et de l'environnement dans lequel il évolue. Le paramètre régissant la durabilité est bien entendu la perméabilité. Plus cette dernière est réduite et mieux sa durabilité en sera augmentée.

Pour évaluer la durabilité « potentielle » d'un béton, il est nécessaire de connaître les mécanismes susceptibles de conduire à sa dégradation, et la résistance du matériau vis-à-vis de ces dégradations. [5]

*Les principaux processus chimiques à la base des dégradations du béton, pour la majorité des attaques chimiques, sont généralement regroupés en **trois catégories** :*

A- L'hydrolyse ou la lixiviation (dissolution) des hydrates.

B- Les échanges ioniques entre les hydrates et le milieu agressif.

C- La formation de produits expansifs à l'intérieur du béton. [4]

II -1) Les attaques sulfatiques:

II -1-1) Introduction :

En Algérie, les sulfates sont très répandus dans les sous-sols et les eaux souterraines. La localisation des régions selon le degré d'agressivité de leur milieu souterrain est présentée sur la figure II.1.

Dans certaines régions où les sols contiennent du gypse, on peut rencontrer des concentrations élevées (>5%).

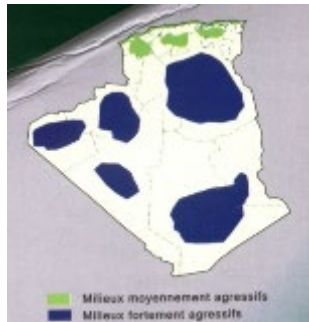


Figure II -1 : Localisation des régions selon le degré d'agressivité de leur milieu souterrain. [1]

Dès les années 1950, les premières réglementations, un peu par tout dans le monde, en matière de protection des ouvrages contre l'attaque sulfatique, recommandaient l'utilisation de ciment à faible rapport E/C, à taux de C_3A limité et à ajouts pouzzolaniques accrus. Ces mesures visaient à limiter la quantité d'aluminates réactifs et à ralentir la diffusion des espèces ioniques agressives depuis le milieu externe vers le milieu interne. [1]

II -1-2) Définition de l'attaque sulfatique :

La résistance du béton aux attaques des sulfates est l'un des facteurs les plus importants pour sa durabilité. Le problème est aussi ancien que le béton et on a commencé à l'étudier il y a déjà près de 100 ans.

L'attaque sulfatique est accompagnée d'une précipitation de produits sulfatés dits «secondaires» dont la formation est postérieure à l'hydratation du ciment, d'une expansion importante et de détériorations chimico-mécaniques (modification des propriétés de transport et de la porosité, fissures, pertes de résistance et de cohésion). Ceci conduit à la ruine du matériau cimentaire, à plus ou moins long terme en fonction de l'attaque (nature, teneur et concentration des sulfates au contact) et du ciment utilisé. [1]



Figure II -2 : Des cas pathologiques d'éléments en béton en contact de sulfate. [2]

II -1-3) Sources des sulfates :

On distingue deux types d'attaques : les attaques par les sulfates externes présents dans l'environnement du béton et les attaques sulfatiques internes pour lesquelles les sulfates proviennent des composants du béton lui-même. [1]

-Lorsqu'il s'agit d'une attaque par les sulfates provenant de l'extérieur, il y a formation de couches de gypse et d'ettringite secondaire ainsi que la thaumasite à partir de la surface exposée aux sulfates. L'attaque par les sulfates externes est souvent combinée avec l'attaque par le cation correspondant, selon la provenance des sulfates, qui peuvent réagir avec certains granulats ou fillers, ou avec les C-S-H ou la portlandite, et contribuer davantage à la dégradation du béton. De plus, l'attaque par les sulfates externes peut être combinée à une attaque par l'acide ce qui accélère également la destruction de la pâte hydratée.

-Lorsqu'il s'agit d'une attaque interne par les sulfates, ces derniers proviennent presque uniquement des sulfates de calcium qui se trouvent dans le béton dès sa confection. Par conséquent, ces sulfates sont uniformément répartis dans la pâte hydratée et le seul produit expansif de la réaction est l'ettringite. L'ettringite secondaire qui est le résultat d'une attaque par les sulfates externes, n'est pas seule à endommager le béton, c'est plutôt la formation du gypse qui contribue à la fissuration, la lixiviation et le délaminage des couches superficielles.[3]

Comme le montre La figure II -3, l'origine des sulfates peut être : externe (environnement) ou interne (composants du béton).

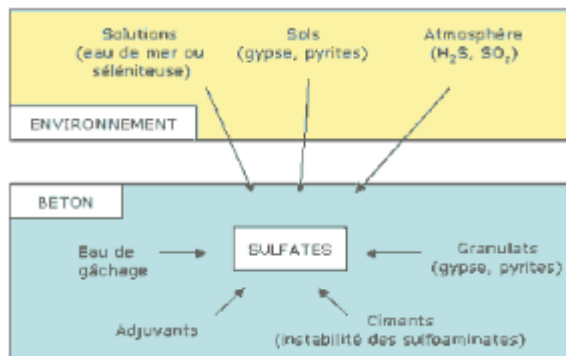


Figure II -3 : L'origine des sulfates (interne ou externe). [25]

Les sulfates peuvent avoir différentes origines:

· Ils peuvent d'abord provenir du régulateur de prise ajouté au ciment (gypse, héli-hydrate, anhydrite) auquel s'ajoutent, en proportions variables, les sulfates contenus dans le clinker lui-même : sulfates alcalins (arcanite K₂SO₄, aphtitalite K₃Na(SO₄)₂, langbeinite Ca₂K₂(SO₄)₃) et solutions solides dans les silicates de calcium.

· Ils peuvent également provenir de l'utilisation de granulats pollués par des sulfates d'origine naturelle ou artificielle (gypse, plâtre, anhydrite ou encore pyrites).

· Ils peuvent venir du milieu extérieur où ils se trouvent sous forme solide (sols gypseux), liquide (eaux naturelles percolant à travers les sols et solutions plus ou moins concentrées d'origine diverses), ou gazeuse (pollution atmosphérique par le SO_2):

- Dans les sols où ils constituent un élément nutritif des plantes, leur concentration moyenne est comprise entre 0,01 % et 0,05 % en masse de sol sec.

Des concentrations beaucoup plus importantes ($> 5\%$) peuvent se rencontrer dans les sols contenant du gypse $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ou de l'anhydrite CaSO_4 . La décomposition biologique aérobie des matières organiques et l'utilisation d'engrais sont également une source possible de sulfates. Le sulfate d'ammonium $\text{SO}_4(\text{NH}_4)_2$, provenant des engrais, est particulièrement agressif. Les sols peuvent parfois contenir des sulfures de fer (pyrites) qui, par oxydation, peuvent donner naissance à l'acide sulfurique H_2SO_4 , puis au gypse s'ils sont en contact de carbonate de calcium ou de chaux.

- Les eaux d'infiltration peuvent se charger en ions SO_4^{2-} au contact des sols ou des remblais contenant des sulfates.

- Dans les environnements industriels et urbains, l'atmosphère peut contenir de l'anhydride sulfureux SO_2 provenant des gaz de combustion (charbon, carburants divers). En présence d'humidité ces gaz sont susceptibles de s'oxyder pour donner de l'acide sulfurique très agressif.

- Les fermentations anaérobies qui se produisent dans les ouvrages d'assainissement conduisent également à la formation d'acide sulfurique à partir de l'hydrogène sulfuré dégagé. [10]

- L'eau de mer contient des sulfates en solution.

II -1-4) Mécanismes d'attaques:

Le schéma suivant résume les différentes étapes de l'attaque sulfatique.

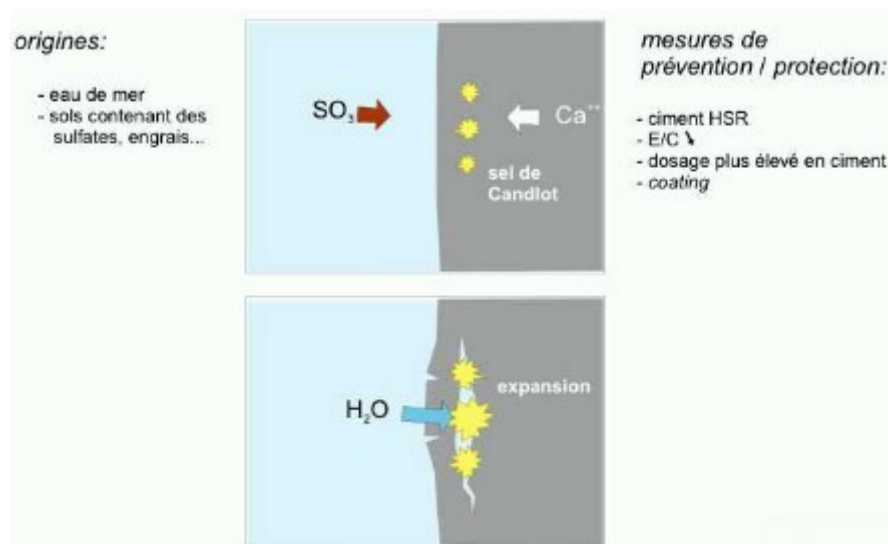


Figure II -4 : L'attaque par les sulfates. [29]

Les sulfates peuvent détériorer le béton selon deux mécanismes physico-chimiques :

- *Expansion ;*
- *Perte des propriétés liantes des C-S-H.*

Les aluminates et la portlandite sont les deux produits les plus sensibles à l'attaque par les sulfates.

II -1-5) Processus d'attaque par les sulfates internes :

La dégradation des bétons par les sulfates est due principalement à des phénomènes d'expansion en relation avec la cristallisation d'ettringite, dite ettringite secondaire. La formation de cette ettringite expansive est à distinguer de l'ettringite primaire, obtenue au premier stade de l'hydratation des ciments portland par réaction du gypse, car cette ettringite primaire n'est jamais expansive. Schématiquement, la formation de l'ettringite est résumée ci-après :

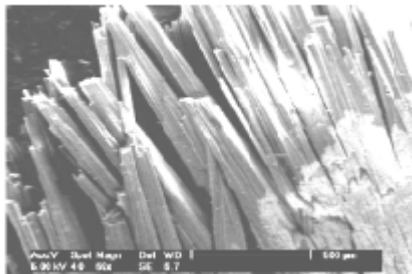
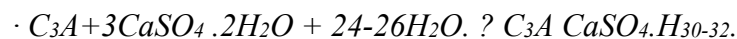


Figure II -5 : La formation de l'ettringite secondaire.

A- *Formation de gypse dit secondaire par opposition au gypse primaire ajouté au ciment comme régulateur de prise, la formation du gypse secondaire résulte d'une réaction de substitution entre la portlandite et le sulfate de sodium.*

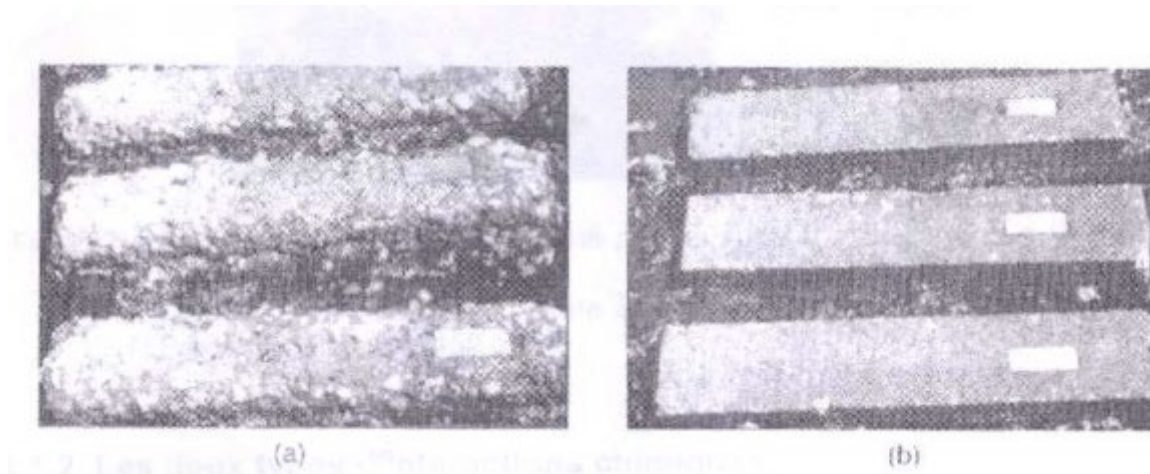
B- *Réaction entre le gypse secondaire et les aluminates de calcium du ciment forment l'ettringite, plusieurs scénarios sont envisageables :*

· *Soit à partir de reliquats de C₃A anhydre :*



· *Soit à partir de l'aluminate tetracalcique hydraté C₃AH₁₃ ou du monosulfoaluminate de calcium C₃ASO₄H₁₂.*

L'action des sulfates peut aussi engendrer une perte de résistance et une perte de masse du béton de surface. Ces effets sont dus à l'altération des propriétés liantes de certains hydrates.



a) E/C=0.5 b) E/C=0.39

Figure II -6 : *Eprouvette de béton dégradée après 5ans de contact avec des sols riches en sulfates.*

II -1-6) Processus d'attaque par les sulfates externes :

Au travers du développement qui suit, ce type de dégradation sera abordée autant par son aspect phénoménologique que par les conséquences et les moyens de s'en prémunir en agissant sur des paramètres de formulation.

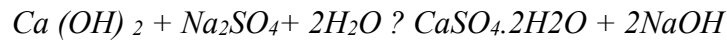
Les études en laboratoire ont conduit à mieux définir les différentes étapes du processus qui entraîne la dégradation du béton :

- *Mise en contact de la surface du béton avec la solution agressive.*
- *Pénétration des anions SO_4 , par diffusion limitée à une zone superficielle.*
- *Pénétration du cation associé et réaction de substitution : cation (Mg^{+2} , Na^{+2} , $NH_4...$), Ca^{+2} et formation de gypse en solution ou cristallisé, suivant les concentrations en SO_4 et en $Ca(OH)_2$.*
- *Réaction ponctuelle des ions sulfates avec les aluminates anhydres (C_3A) ou hydraté (C_4AH_x et $C_3ACASO_4H_{12}$).*
- *Fissuration par effet de coin due aux pressions de cristallisation de l'ettringite.*
- *Accentuation de la pénétration des sulfates à la faveur des fissures.*
- *Progression de l'attaque suivant un front de dégradation, dont l'épaisseur a tendance à s'élargir au cours du temps.*
- *Destruction plus au moins complète du béton. [2]*

Exemples de l'attaque par les sulfates :

Le cas de sulfate de sodium (Na_2SO_4) :

A- Formation de gypse secondaire :

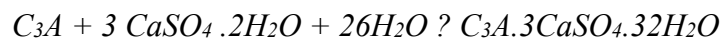


NaOH : alcalinité élevée ? Stabilisation des C-S-H

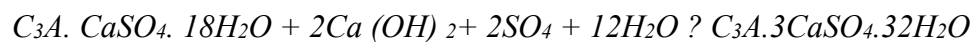
$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$: produit expansif mais qui se forme uniquement dans les espaces internes de la pâte de ciment hydraté (pas ou peu d'expansion).

B-Formation d'ettringite secondaire :

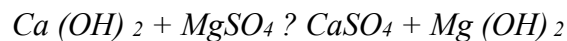
· à partir du C_3A anhydre résiduel



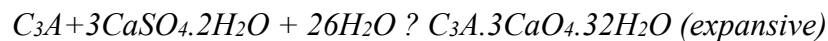
· à partir des aluminates hydratés (monosulfoaluminate)



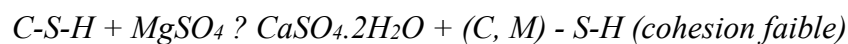
Le cas de sulfate de magnésium MgSO_4 (double action) :



$\text{Mg}(\text{OH})_2$: brucite caractérisée par une faible solubilité et un faible pH.



Substitution des ions Ca^{2+} par les ions Mg^{2+} dans les C-S-H :



Etant donné la très faible solubilité du $\text{Mg}(\text{OH})_2$, cette réaction se poursuit jusqu'à ce qu'elle soit terminée de sorte que, dans certaines conditions, l'attaque par le sulfate de magnésium est plus sévère que celle des autres sulfates.

Une réaction ultérieure entre le $\text{Mg}(\text{OH})_2$ et le gel de silice est possible et peut aussi provoquer une détérioration des C-S-H.

Le gypse formé occupe un volume plus grand que la portlandite, sa formation causant ainsi le gonflement et la fissuration de la pâte. Lorsque la concentration en sulfates est assez élevée, le gypse restera stable et de nouveaux cristaux de gypse continueront à se former.

Cependant, lorsque l'apport des sulfates est faible, le gypse sera dissous en libérant des ions SO_4^{2-} qui, en réagissant avec des aluminates, formeront de l'ettringite. Cette dernière occupe plus de place que les composants solides à partir desquels elle se forme, causant ainsi l'expansion.

Lors d'une attaque du béton par des sulfates externes, sa dégradation se produit par la formation d'ettringite ou de gypse et par la pression et la fissuration conséquentes. [3]

II -1-7) Facteurs contrôlant la résistance aux sulfates du béton :

Suite aux études effectuées, à travers le monde, sur l'influence de l'attaque sulfatique sur les matériaux cimentaires, il a été conclu que :

- La résistance aux sulfates augmente avec la teneur en ciment (voir la figure II. 7).
- Les bétons avec un dosage en ciment plus élevé sont généralement plus compacts et ont une perméabilité plus faible qui ralentit la pénétration des sulfates et de l'ion qui leur est associé.
- Le taux de dégradation est proportionnel à la quantité de C_3A du ciment.
- Un béton poreux (faible dosage en ciment) peut être vulnérable mais si la teneur en C_3A du ciment est faible.

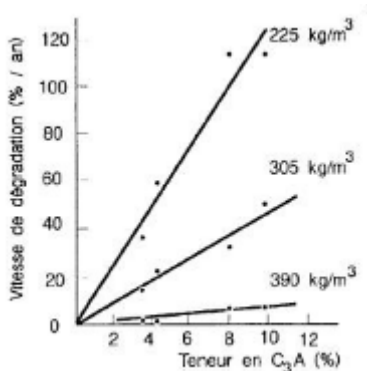


Figure II -7 : Influence du dosage en ciment et de la teneur en C_3A sur la vitesse de dégradation du béton (16 ans dans Na_2SO_4 à 10%). [4]

- Les ajouts minéraux (particulièrement les laitiers) permettent généralement d'augmenter la résistance aux sulfates.

D'après les travaux de Gagné [4] ,il a trouvé que :

- ° Moins de ciment => teneur en C_3A plus faible dans le béton.
- ° Perméabilité plus faible
- ° Fumée de silice et cendres volantes: Moins de $Ca(OH)_2$ dans la pâte de ciment hydraté (réaction pouzzolanique)
- ° Les ciments contenant 40% ou plus de laitier ont généralement une bonne résistance aux sulfates .

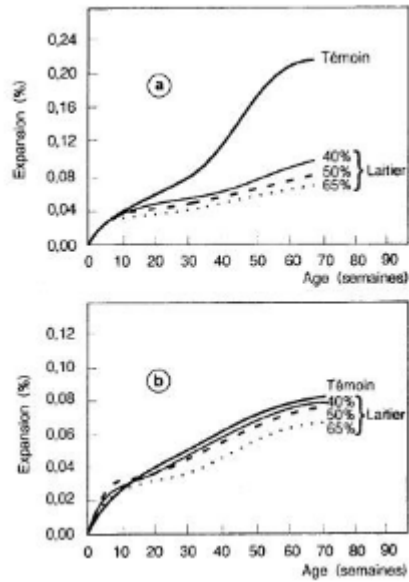


Figure II -8 : Résistance aux sulfates d'échantillons de mortier avec ajouts de laitier.

a: Ciment type II 6,4% de C_3A b: Ciment type V 3,7% de C_3A . [4]

° Les ciments avec plus de 20% à 30% de cendres volantes ont une meilleure résistance aux sulfates. L'effet des cendres est variable en fonction de leur composition chimique. Les cendres ayant un contenu en chaux > 20% ne devraient pas être utilisées.

° La fumée de silice (7%-10%) améliore très significativement la résistance aux sulfates.

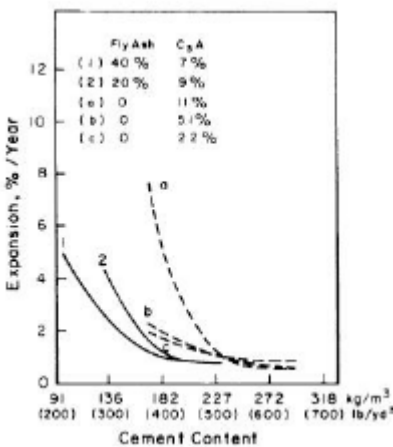


Figure II -9 : Résistance aux sulfates d'échantillons de mortier avec ajouts de laitier. [4]

II -1-8) Revue des essais de résistance des matériaux cimentaires aux attaques sulfatiques :

II -1-8-1) Essais de résistance aux attaques sulfatiques externes :

• Essai Anstett ou Le Chatelier-Anstett-Blondiau:

Cet essai est effectué sur pâte pure de ciment hydratée à 14 jours, broyée puis mélangée à du gypse (rapport 50/50), humectée et comprimée sous forme de plaquettes circulaires de 8 cm de diamètre et 3 cm de hauteur. Les cylindres sont placés dans un récipient fermé sur un papier filtre trempant dans l'eau distillée. Le diamètre des éprouvettes est mesuré à échéances déterminées (28 et/ou 90 jours). Un accroissement de plus de 1,25 % classe le ciment comme non résistant aux sulfates. Cet essai simple, rapide mais très sévère a été souvent très critiqué et ne donne pas toujours un bon classement des ciments. Néanmoins, eu égard à la sévérité du test, les ciments satisfaisants à cet essai offrent une très bonne garantie de résistance aux attaques sulfatiques.

• Essai Mehta :

Les essais sont réalisés à partir de petits cylindres de pâte pure de rapport E/C élevé, préparés en ajoutant une barbotine du ciment pré-hydraté destinée à éviter le ressuage. Les cylindres, de diamètre 11 mm et de longueur 22 mm (élancement 2) sont conservés 1 jour à 20 °C en atmosphère humide puis 13 jours à 40 °C et 100 % d'humidité relative. Ils sont ensuite immergés dans une solution à 4 % de Na_2SO_4 de pH stabilisé à 7 ± 0,5 par addition de H_2SO_4 (0,1 N), à température ambiante. La résistance en compression des cylindres est mesurée après 28 jours et/ou 90 jours d'immersion. Le critère de non résistance aux sulfates est une perte mécanique de 25 % par rapport à la résistance des cylindres à l'issue du traitement à 40 °C. Cet essai est intéressant par sa rapidité, mais peut donner des résultats variables d'un laboratoire à un autre, en raison d'un mode opératoire non optimisé.

• Norme ASTM C1012-04:

L'essai est applicable à tous les ciments. Il est pratiqué sur prismes de mortier 25x25x285 mm³, de composition : ciment/sable = 1/2,75 et E/C = 0,485. Après démoulage à 24 heures, les éprouvettes sont immergées dans de l'eau saturée de chaux à 23 °C jusqu'à atteindre une résistance en compression d'au moins 20 MPa sur des cubes 50x50x50 mm³ de même mortier. À ce stade, les prismes sont immergés dans une solution à 50 g/l de Na_2SO_4 (autres concentrations ou autres sulfates comme MgSO_4 peut être employé pour simuler l'environnement d'exposition), la température de stockage est à 23 ± 2 °C. Les mesures d'allongement sont effectuées à 1, 2, 3, 4, 8, 13 et 15 semaines. Si à 15 semaines un léger allongement continu est observé, les mesures suivantes sont faites à 4, 6, 9 et 12 mois.

II -1-8-2) Essais de résistance aux attaques sulfatiques internes :

• Le test de Duggan:

Cet essai est réalisé sur des éprouvettes de béton cylindriques de 25 mm de diamètre et de 50 mm de hauteur. Il est basé sur une succession de phases d'exposition à une température élevée (82 °C) et d'une phase d'immersion dans l'eau.

Gillot et al. jugent cet essai trop sévère. Ils estiment que les cycles imposés à plusieurs reprises modifient les caractéristiques physiques et chimiques du matériau de manière irréaliste.

· *L'essai de F_u :*

Les essais sont réalisés sur des éprouvettes de mortiers prismatiques (25x25x160 mm³). Les éprouvettes sont tout d'abord conservées 1 heure à 23 °C dans une enceinte humide. Elles subissent ensuite deux traitements thermiques :

- le premier de 12 heures à 95 1,7 °C, suivi d'une immersion dans l'eau pendant 6 heures à 23 °C ;

- le deuxième de 24 heures à 85 1,7 °C.

La mesure initiale des dimensions des éprouvettes est réalisée avant le deuxième étuvage. Le délai d'une heure, accordé pour la maturation des mortiers à température ambiante a pour objectif d'augmenter la quantité d'ions sulfates adsorbés à la surface des C-S-H. Le deuxième traitement thermique doit permettre d'accélérer les processus d'expansion. À la suite de ces cycles, les échantillons sont conservés dans une solution saturée en chaux à 23 °C. L'expansion des mortiers est mesurée tous les 7 jours. Le seuil retenu est de 0,04 % d'expansion après 42 jours d'immersion. [1]

II -1-9) Mesures de préventions contre les ions sulfates :

Pour éviter une attaque due aux sulfates, on fera les choix suivants:

· Utiliser un ciment HSR (High Sulfate Resisting). Un ciment CEM I HSR (ciment Portland à haute résistance aux sulfates) donne un béton avec une teneur en aluminates de calcium fort réduite.

· Réaliser une perméabilité limitée. Selon la teneur en sulfates à laquelle le béton est exposé, il faut respecter des valeurs minimales pour la teneur en ciment et maximales pour le rapport eau/ciment. [4]

II -1-10) Conclusion :

La pathologie de l'attaque sulfatique est résumée dans ce tableau suivant

II -2) Attaque par les acides :

II -2-1) Introduction :

Le béton, matériau basique par excellence, est très sensible aux milieux acides avec lesquels il réagit suivant la réaction bien connue : Base + Acide ? Sel + Eau.

La nocivité d'un acide dépend de la solubilité du sel qu'il forme lors de la réaction avec les hydrates du ciment.

II -2-2) Définition :

Les attaques acides se font principalement suivant un mécanisme de dissolution.

Suivant le cas, le phénomène de dissolution peut être accompagné de la précipitation du sel formé lors de la réaction base + acide si le sel est peu soluble. Ce sel peut avoir un effet colmatant et ralentir les réactions de dissolution.

Le produit final de dégradation par un acide peut-être un gel de silice résultant de la décalcification totale des C-S-H qui, selon Grube et al [35], peut avoir un rôle protecteur à la surface du béton et ralentir les réactions. Ces auteurs insistent également sur le fait que les conditions de transport de l'agent agressif sont plus importantes que sa concentration.



Figure II -10 : *La détérioration des silos-tours en béton due à l'attaque des acides d'ensilage.*

(Photo offerte par : Thomas P. Rylett Ltd., ingénieur-conseil en structures).

II -2-3) Les différents types des acides :

· les pluies acides (cas extrême des eaux douces) :

Les pluies dites « propres » ont généralement un pH compris entre 5,6 et 7. Elles n'ont pas d'effets nocifs sur le béton réalisé suivant les règles de l'art. Par contre, les pluies dites « acides », dont le pH peut descendre jusqu'à 4 et parfois moins, sont agressives. L'occurrence de ce type de pluies est en relation principalement avec la pollution par les oxydes de soufre SO_x d'origine industrielle ou domestique (combustion des charbons, fiouls, carburants) qui représentent environ un tiers de tous les oxydes de soufre de l'atmosphère. Le résultat est la formation d'acide sulfurique très hygroscopique qui se condense rapidement en gouttelettes susceptibles de contenir des métaux lourds (mercure, plomb, argent, cadmium) et des sulfates (d'ammonium, de

sodium). Les oxydes d'azote NO_x également présents se transforment en acide nitrique. La composition et le pH des pluies peuvent varier en fonction de la saison et des conditions locales.

Les pluies acides peuvent provoquer des dégradations superficielles suivant des processus plus ou moins complexes faisant entrer en jeu des phénomènes de dissolution dus aux acides (sulfurique, nitrique, carbonique) et d'expansion dus à la cristallisation de sels, tels que le gypse (salissures des façades) ou l'ettringite.

• les acides minéraux :

Les acides chlorhydrique et nitrique, acides minéraux forts qui par réaction avec la chaux du ciment donnent naissance respectivement, au chlorure de calcium CaCl_2 et au nitrate de calcium $(\text{NO}_3)_2\text{Ca}$, sels très solubles, sont très agressifs vis-à-vis des ciments Portland.

L'acide sulfurique H_2SO_4 , formé, par exemple, lors de l'oxydation de l'hydrogène sulfuré produit dans les réseaux d'assainissement ou par condensation à partir du SO_2 atmosphérique, est doublement agressif par son acidité et par l'anion SO_4^{2-} qui peut conduire à la formation de sels expansifs tels que le gypse et l'ettringite.

L'acide phosphorique H_3PO_4 , qui entraîne la précipitation de phosphates de calcium très peu solubles, est modérément agressif, mais provoque une désintégration lente du béton.

• les acides organiques

On les rencontre fréquemment dans les effluents rejetés par les industries chimiques (fabriques d'engrais, papeteries, teintureries, tanneries...) et agroalimentaires (vinaigreries, laiteries, fromageries, distilleries, conserveries, élevages...).

Ils sont généralement moins agressifs que les acides minéraux. Ils peuvent dans certains cas avoir un effet colmatant sur le béton : c'est le cas par exemple, de l'acide tartrique (cuves à vin) ou de l'acide oxalique. Les acides organiques tels que les acides acétique, lactique, butyrique, formique, contenus dans certaines eaux usées, attaquent les constituants calciques du ciment.

Ces acides faibles, peu dissociés, sont généralement modérément agressifs et provoquent des dégradations lentes. Toutefois leur neutralisation par les ions alcalins (Na^+ , K^+) et alcalino-terreux (Ca^{2+}) entraîne la permanence de la dissociation de l'acide et corrélativement une augmentation de son agressivité par production cumulée d'ions H^+ . Des dégradations importantes du béton ont pu être observées en milieu agricole dans des silos ou cuves destinés à contenir les fourrages, fumiers, purins et sur des dallages d'étables (érosion, déchaussement des granulats, pertes de masses, mise à nu des aciers...). [10]

De façon générale, l'attaque chimique du béton prend la forme d'une décomposition des produits de l'hydratation et de la formation de nouveaux composés qui, s'ils sont solubles peuvent être lessivés et qui, s'ils sont insolubles, peuvent être préjudiciables in situ.

Le $\text{Ca}(\text{OH})_2$ est l'hydrate le plus vulnérable, mais les C-S-H peuvent aussi être attaqués. Les granulats calcaires sont également vulnérables.

Le béton est aussi attaqué par l'eau contenant de CO₂ libre, telles les eaux minérales, qui peuvent aussi contenir du sulfure d'hydrogène. Tout le CO₂ n'est pas agressif par ce qu'une partie de ce CO₂ est nécessaire pour former et stabiliser le bicarbonate de calcium dans la solution.

Quoique les eaux usées domestiques elles-mêmes soient alcalines et n'attaquent pas le béton, on a observé dans plusieurs cas, d'importants désordres dans des égouts, en particulier à des températures assez élevées, lorsque des composés contenant du soufre sont transformés en H₂S par des bactéries anaérobies. Ce composé n'est pas en lui-même un agent destructeur, mais il est dissout par le mince film d'humidité recouvrant la surface du béton et subit une oxydation par les bactéries anaérobies, ce qui produit finalement de l'acide sulfurique. L'attaque apparaît donc au dessus de l'eau à l'intérieur de la canalisation. La pâte de ciment durci est dissoute graduellement provoquant une détérioration progressive du béton. Une forme d'attaque assez similaire peut survenir sur les réservoirs de stockage pétroliers en haute mer. [26]

II -2-4) Mécanisme d'attaque des acides :

Le béton est très alcalin en nature, il est extrêmement susceptible à l'attaque de l'acide. Le mécanisme pour ce processus est très simple. De façon générale, les réactions chimiques et/ou l'élimination physique n'endommage qu'un ou deux composants de la pâte de ciment. Le tableau I.1 mentionne les composants du béton menacés par la corrosion.

Composants du béton	Désignation	Formule chimique
<i>Pâte de ciment</i>	<i>Hydroxyde de calcium (CH)</i>	<i>Ca(OH)₂</i>
	<i>Silicate de calcium hydraté (CSH)</i>	<i>3CaO·2SiO₂·3H₂O</i>
	<i>Aluminate de calcium hydraté</i>	<i>3CaO·Al₂O₃·6H₂O</i>
	<i>Aluminate de calcium ferrique hydraté</i>	<i>6CaO·Al₂O₃·Fe₂O₃·12H₂O</i>
<i>Granulats</i>	<i>Calcaire (Carbonate de calcium)</i>	<i>CaCO₃</i>
	<i>Dolomite</i>	<i>CaMg(CO₃)₂</i>
	<i>Grès amorphe</i>	<i>SiO₂·xH₂O</i>

Tableau I.1 : Composants du béton menacés par la corrosion.

On distingue deux types de détérioration:

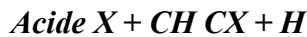
i- L'agression résolvante ;

ii- Le gonflement.

i- Agression résolvante :

Lorsqu'il y a suffisamment d'eau en qualité de fluide de transport, les composants de la pâte de ciment sont détachés de la surface par l'eau douce ou les substances chimiques nuisibles qu'elle contient. Les granulats non-solubles et des parties de la pâte de ciment durcie sont alors mis à nu, ils se forment une surface en forme de "béton lavé" et la porosité augmente.

L'attaque par l'acide est provoquée par la réaction d'un acide et la partie d'hydroxyde de calcium ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) de la pâte de ciment qui produit un sous-produit de sel de calcium fortement soluble. Ces sels de calcium solubles sont facilement enlevés de la pâte de ciment affaiblissant de ce fait la structure de la pâte dans l'ensemble. Cette réaction de base est montrée ci-dessous :

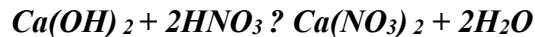


acide hydroxyde de calcium sel de calcium eau

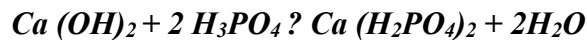
Par exemple :



Hydroxyde de calcium + acide chlorhydrique → chlorure de calcium + eau



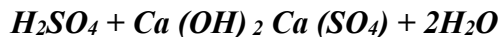
Hydroxyde de calcium + acide nitrique → nitrate de calcium + eau



Hydroxyde de calcium + acide orthophosphorique → hydrogéno phosphate de calcium

Des acides plus agressifs tels que les acides chlorhydriques, acétiques, nitriques, et sulfuriques produisent les sels de calcium qui sont très solubles. Les acides moins agressifs tels que les acides phosphoriques et humiques produisent des sels de calcium avec une faible solubilité. Ces sels de basse solubilité peuvent agir en tant qu'inhibiteur partiel au processus global en bloquant les pores dans la pâte de ciment par lesquels l'eau passe. Ceci réduit la quantité de sels de calcium qui entrent dans la solution et retardent le processus global.

Un cas plus agressif et plus destructif d'attaque par l'acide se produit lorsque le béton est exposé à l'acide sulfurique. Le sel de calcium produit par la réaction de l'acide sulfurique et de l'hydroxyde de calcium est un sulfate de calcium qui cause alternativement une dégradation accrue due à l'attaque de sulfate. Ce processus est illustré ci-dessous :



Acide sulfurique + hydroxyde de calcium sulfate de calcium + eau.

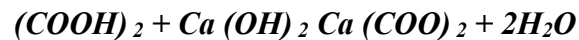
(Le produit de sulfate de calcium contribue à l'attaque de sulfate).

La dissolution de l'hydroxyde de calcium provoquée par l'attaque acide procède en deux phases. La première phase étant la réaction acide-hydroxyde de calcium dans la pâte de ciment. La deuxième phase étant la réaction acide-silicate de calcium hydraté, cette phase ne commencera

pas jusqu'à ce que tout l'hydroxyde de calcium soit consommé. La dissolution de silicate de calcium hydraté, dans les cas les plus avancés de l'attaque par l'acide, peut endommager considérablement le béton.

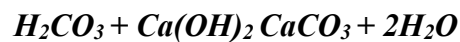
Les attaques acides sont, dans leur principe, similaires au phénomène de lixiviation. En effet, l'acide réagit avec la portlandite qui est dissoute, puis avec les autres hydrates qui sont décalcifiés. On mettra de côté ici l'action des acides forts comme l'acide chlorhydrique ou l'acide nitrique, qui dissolvent entièrement le béton, conduisent à un recul de l'interface matériau-acide, et pour lesquels une protection de surface du béton est absolument nécessaire.

La nocivité de l'attaque acide dépend essentiellement de la solubilité du sel formé par réaction avec la portlandite. Par exemple, pour l'acide oxalique on a:



Le sel formé (oxalate de calcium) est insoluble dans l'eau et donc le béton n'est pas endommagé. C'est aussi le cas avec les acides phosphorique et tartrique.

Le cas de l'acide carbonique (solution aqueuse de CO₂) est un peu particulier. En effet, comme dans le cas du CO₂ sous forme gazeuse, l'acide carbonique réagit avec la portlandite pour former de la calcite. Mais, s'il y a du CO₂ en excès et si l'eau est douce, la calcite va réagir avec l'acide carbonique pour donner du bicarbonate de calcium très soluble dans l'eau (165g/l). Il y a alors lixiviation. L'agressivité d'une eau contenant du gaz carbonique dépend donc de la quantité de gaz dissous et de la dureté de l'eau. [3]



Dioxyde de carbone Calcite



Bicarbonate de calcium

Le tableau I.2 résume quelques solubilités des sels de calcium formés à partir différentes attaques acides :

Composés	Solubilité en g/100ml H ₂ O			
	à basse température	à haute température		
Oxalate de calcium (sel cacique)	0.00067	13 °C	0.0014	95 °C
Carbonate de calcium (calcite)	0.0014	25 °C	0.0018	75 °C
Carbonate de calcium (aragonite)	0.00153	25 °C	0.0019	75 °C
Fluorure de calcium	0.0016	18 °C	0.0017	26 °C

Sulfite de calcium	0.0043	18 °C	0.0011	100 °C
Sulfure de calcium	0.021	15 °C	0.048	60 °C
Tartrate de calcium (de l'acide tartrique)	0.0266	0 °C	0.0689	37 °C
Phosphate de calcium	= 0.03	38 °C	= 0.08	100 °C
Oléate de calcium (de l'acide oléique)	0.04	25 °C	0.03	50 °C
Hydroxyde de calcium	0.185	0 °C	0.077	100 °C
Sulfate de calcium hymihydraté (gypse)	0.241	20 °C	0.22	100 °C
Citrate de calcium (de l'acide citrique)	0.85	18 °C	0.96	23 °C
Lactate de calcium (de l'acide lactique)	3.1	0 °C	7.9	30 °C
Formate de calcium (de l'acide ormique)	16.2	0 °C	18.4	100 °C
Chromate de calcium	16.3	20 °C	18.2	45 °C
Acétate de calcium (de l'acide acétique)	37.4	0 °C	29.7	100 °C
Chlorure de calcium dihydrate	74.5	20 °C	159	100 °C
Thiosulfate de calcium	100	3 °C	---	---
Nitrate de calcium	121.2	18 °C	376	100 °C
Bromure de calcium	142	20 °C	312	106 °C
Chlorure de calcium	177.7	8 °C	Très sohuble	--
	177.7		rès soluble	---
Perchlorate de calcium	188.6	25 °C	Très soluble	--

Tableau I.2 : Solubilité dans l'eau des sels calciques sélectionnés. [3]

Les graisses et huiles d'origine végétale et animale réagissent avec l'hydroxyde de calcium pour former des sels d'acides gras. L'effet de dégradation sur le béton dépend principalement de la solubilité dans l'eau des produits de réaction formés.

La pâte de ciment fortement alcaline (valeur pH env. 12.5) offre une excellente résistance aux bases. Seules des bases très fortes (hydroxyde de sodium ou potasse caustique, > 20 %) attaquent l'alumine de la pâte de ciment et les granulats amorphes.

ii- Effet d'éclatement lié au gonflement :

Les attaques sous la forme de gonflement sont provoquées par les réactions des matières transportées dans la structure susceptibles de donner naissance à des formations nouvelles très volumineuses. A l'état plastique, les pressions de cristallisation et d'hydratation sont neutres étant donné qu'il y a des possibilités de déformation. Ce n'est qu'après un état de durcissement minimal que les réactions de gonflement peuvent causer des dommages. (C'est pourquoi une eau contenant des sulfates peut tout à fait être appropriée en qualité d'eau de gâchage, bien qu'elle causerait des dommages ultérieurement au béton durci.)

La figure II -11 peut résumer l'attaque par les acides.

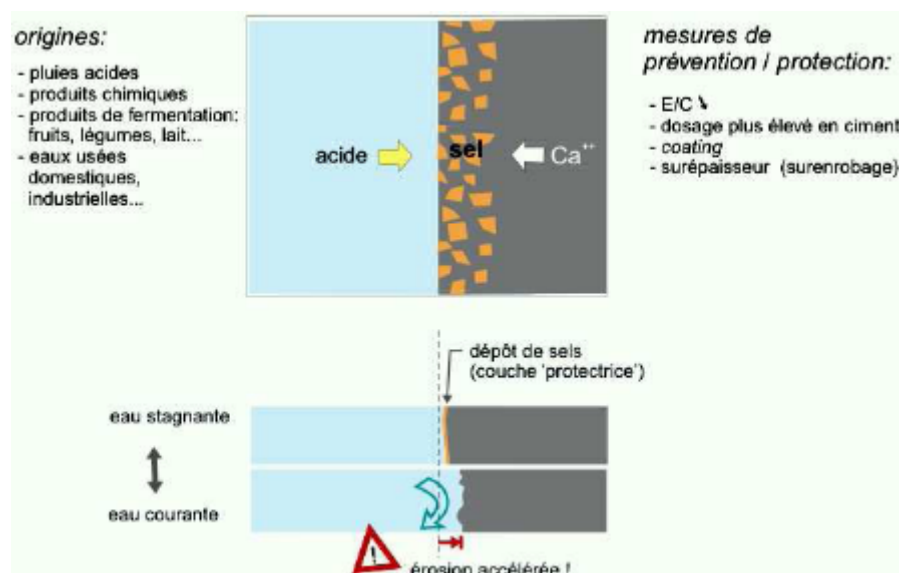


Figure II -11: L'attaque par les acides. [29]

II -2-5) Revue des essais :

- Attaque des mortiers par les acides ASTM C 267-96 :

Pour la caractérisation de la résistance chimique, des éprouvettes cubiques de mortier 50 x 50 x 50 mm³ sont confectionnées selon la Norme ENV 197-1. Démoulées à 24 heures, les éprouvettes sont conservées dans l'eau à 20° ± 2°C jusqu'au 28^{ème} jour. Après 28 jours de cure sous l'eau, les éprouvettes sont pesées pour déterminer leurs masses avant l'attaque chimique puis elles sont immergées dans les différentes solutions acides :

La résistance due aux agressions chimiques des éprouvettes immergées dans ces solutions acides est évaluée selon la Norme ASTM C 267-96.



Figure II -12 : *Eprouvettes cubiques 50x50x50mm immergées dans la solution acide.*

Les éprouvettes sont nettoyées 3 fois avec l'eau douce pour éliminer le mortier altéré puis laissées sécher pendant 30mn. Ensuite on procède à la pesée des éprouvettes avec une balance de précision de 0.01g. Cette opération est effectuée à 1-7- 14 -21- 28- 35- 42- 49 et 56 jours après l'immersion dans la solution

Les solutions d'attaque sont renouvelées chaque semaine, de telle façon à maintenir un pH constant et égale à un.

- Le degré de l'attaque est évalué par la formule de perte de masse suivante :

$$\text{Perte de masse (\%)} = [(M_1 - M_2)/M_1] \times 100$$

Avec M_1 : masse des éprouvettes avant immersion.

M_2 : masse des éprouvettes après immersion. [3]

-Essais de lixiviation aux acides organiques :

Des essais spécifiques ont été développés pour étudier le comportement des matériaux cimentaires au contact d'acides organiques présents dans les milieux agricoles (jus d'ensilage, lisiers) ou agroalimentaires (laiterie, fromagerie...).

Ils consistent généralement à plonger des échantillons de pâte ou de mortier dans des acides organiques en maintenant le pH à 4 (ou 6) et à suivre l'évolution de la profondeur dégradée (microanalyse par sonde électronique). Les acides utilisés sont généralement l'acide acétique et l'acide lactique, la valeur initiale du pH étant obtenue par addition de soude.. [10]

II -2-6) Moyens de protection contre les acides :

Indépendamment des moyens supplémentaires de protection qu'il peut être nécessaire de mettre en oeuvre (résines, bitumes et autres revêtements), les mesures à prendre pour réduire les risques d'attaque par les acides, sont les suivantes :

- bien identifier les risques : nature de(s) (l') acide(s), concentrations, mode d'action (mobilité, renouvellement, température...), actions extérieures (piétinement, abrasion...);

- utiliser des ciments à faible teneur en chaux, en particulier des ciments avec ajouts minéraux consommateurs de chaux (laitiers, cendres volantes silico-alumineuses, pouzzolanes réactives, fumées de silice).

Les travaux de Mehta [30] effectués sur des bétons de faible rapport E/C contenant soit des fumées de silice soit un ajout de latex styrène-butadiène et soumis à des solutions d'acides chlorhydrique (1 %), sulfurique (1 %), lactique (1 %) et acétique (5 %), concluent à la meilleure tenue générale des bétons avec fumées de silice. L'effet du latex se traduirait par un enrobage des hydrates qui les protégerait des agressions chimiques.

Les expériences de Bertron et al. [31] sur des pâtes de ciments (deux CEM I dont l'un à faible teneur en C₃A, et un ciment au laitier de haut-fourneau) soumises à un mélange d'acides organiques à pH 4 simulant l'agression accélérée d'un lisier, montrent l'effet bénéfique du laitier sur les pertes de masse des échantillons et confirment la nécessité de réduire la quantité de chaux et d'augmenter celle de la silice. D'autres tests ont été effectués par les mêmes auteurs sur un ciment au laitier de haut-fourneau et trois ciments Portland ordinaires, le premier sans ajout, le deuxième avec ajout de fumée de silice, le troisième avec ajout de cendres volantes : l'analyse du comportement des éléments chimiques Ca, Si, Al, Fe et Mg

dans chacune des pâtes de ciments, montre l'influence favorable des éléments Si, Al et Fe sur la résistance chimique des liants vis-à-vis des acides organiques acétique, propionique, butyrique, iso-butyrique et lactique, ce dernier étant le plus agressif.

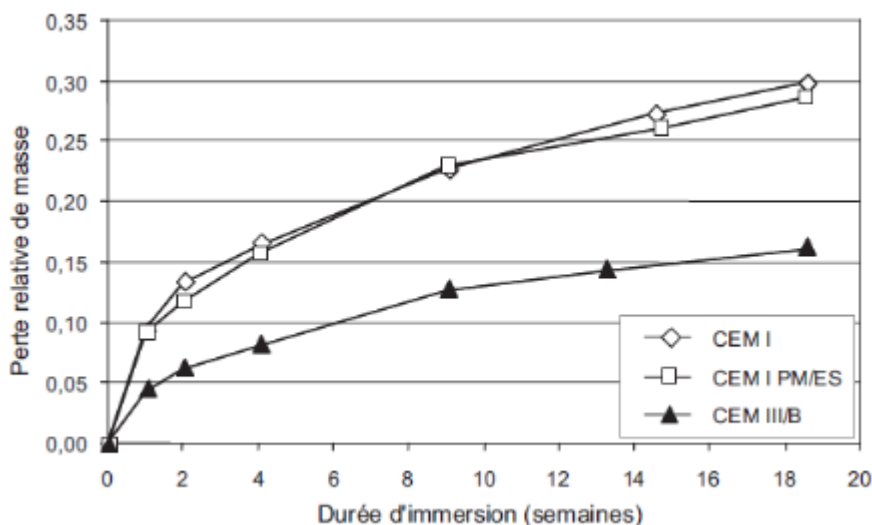


Figure II -13: perte relative de masse de pâtes de ciment ($E/C = 0,27$) en fonction de la durée d'immersion dans une solution d'acides organiques (maintenue à pH 4) simulant un lisier de porc [10].

Les éprouvettes cylindriques (hauteur 75 mm, diamètre 25 mm) de pâtes de ciment ont été plongées après 28 jours de cure humide dans une solution d'acides organiques composée

d'acides acétique (12,8 g/L), propionique (2,8 g/L), butyrique (1,6 g/L), iso-butyrique (0,6 g/L) et valérique (0,3 g/L) ramenée à pH 4 par une solution de soude à 2g/L et maintenue à ce pH par renouvellement de la solution. Le rapport volumique solide / liquide était de 0,059. Les courbes montrent que le ciment au laitier de type CEM III/B est celui qui présente la plus faible perte relative de masse alors que les deux ciments sans ajouts de type CEM I conduisent à des plus fortes pertes de masse, indépendamment de leur teneur en C_3A (faible teneur pour le CEM I PM/ES (3,4 %), teneur élevée pour le CEM I (10,5 %)).

Des conclusions semblables ont été avancées par De Bélie et al. [32], [33] qui classent la résistance des ciments aux attaques par les acides lactique et acétique dans l'ordre suivant, du plus résistant au moins résistant : ciment au laitier de haut-fourneau, ciment aux cendres volantes, ciment Portland ordinaire et ciment Portland sans C_3A .

Cependant, il convient de faire attention au choix des critères de durabilité utilisés pour qualifier un matériau ou un liant (profondeur dégradée, perte relative de masse, taux de dissolution des éléments chimiques...) car cela peut conduire à des classements différents en terme de performances.

Par ailleurs, les études réalisées par Monteny et al. [34] ont montré l'effet bénéfique de l'addition d'un polymère de type ester styrène-acrylique sur la tenue des bétons soumis à l'acide sulfurique d'origine biogénique.

La mise en oeuvre de béton de haute compacité, susceptible de ralentir de manière importante le transport des acides au sein du béton, constitue également une bonne mesure de protection.

Toutefois, en cas de risque d'attaque très sévère, il peut être nécessaire d'appliquer une protection supplémentaire, les phénomènes de dissolution et d'érosion superficielle ne pouvant être évités. [10]

II -3) Les dégradations dues à l'eau de mer :

La présentation des dégradations des bétons dues aux attaques des sulfates et des acides dans les paragraphes (II-1 et II -2), nous aide à comprendre les attaques marines car l'eau de mer contient une grande proportion d'acide et du sulfate, ainsi que d'autres composants tels que les chlorures.

II -3-1) Introduction :

L'eau de mer est intrinsèquement un milieu modérément agressif chimiquement. Toutefois, dans les zones de marnage et d'aspersion, soumises aux cycles d'humidification/ séchage ainsi qu'aux effets mécaniques des vagues, le milieu doit être considéré comme fortement agressif. [10]

L'eau de mer est constituée de sels chargés en ions chlorures de composés sulfatiques contenant les ions sulfates (SO_4^{2-}), etc. Ces ions sont nocifs au béton lorsqu'ils pénètrent en son sein.

La grande particularité de l'eau de mer est que les proportions relatives de ses constituants sont sensiblement constantes (c'est-à-dire indépendante de la salinité (teneur en sels dissous)).

La salinité moyenne de l'eau de mer est 35g/l. Le pH de l'eau de mer est proche de 8,2. Les gaz dissous comprennent principalement : 64% d'azote, 34% d'oxygène ; 1,8% de dioxyde de carbone (soit 60 fois la proportion de ce gaz dans l'atmosphère terrestre). [12]



Figure II -14: Quelques photos d'ouvrage en BA dégradés par l'eau de mer. [12]

II -3-2) Définition de l'attaque marine :

Les environnements maritimes sont parmi les milieux naturels les plus agressifs vis-à-vis des matériaux à matrice cimentaire. En terme de composition chimique, par exemple, la présence d'ions étrangers à la solution interstitielle, tels que les ions chlore ou magnésium peut conduire à la formation de précipités, la dissolution ou la modification de la structure de certaines phases, au sein de la matrice cimentaire. A l'échelle de structures en béton armé, des risques de corrosion des armatures sont à considérer, à la suite de la pénétration d'ions chlore ou d'un abaissement du pH de la solution interstitielle.

A ces agressions d'origines chimiques, l'eau de mer est source, pour un matériau cimentaire, d'agressions physiques et mécaniques. La houle et les vagues sont des sollicitations mécaniques

qui peuvent abraser la surface de la structure en béton. L'alternance des marées provoque, dans la zone de marnage, des cycles de mouillage/séchage. Des organismes tels que les algues peuvent se fixer et altérer la surface du matériau.

Dans la zone immergée, le matériau béton est constamment saturé. L'agression chimique due à l'eau de mer y est prépondérante. Cette zone se caractérise par une évolution importante de la microstructure de la pâte de ciment. En particulier, il se forme à la surface du matériau des couches de carbonates de calcium (calcite et aragonite) et d'hydroxyde de magnésium, qui ont tendance à imperméabiliser la paroi. Plus en profondeur, sur une épaisseur plus ou moins importante le matériau subit une attaque sulfatique.

Dans la zone de marnage, puisque le matériau est partiellement soumis à l'eau de mer, les couches protectrices de carbonate de calcium et d'hydroxyde de magnésium ont une épaisseur plus faible. Le matériau est soumis à une agression mécanique provoquée par les vagues, et par des cycles de mouillage/séchage, ce qui se traduit par l'apparition de fissures et par une abrasion de la surface.

Lorsque les ions chlore atteignent les armatures de béton armé, il y a un risque de corrosion de ces armatures et par conséquent de fissuration du béton.

En partie totalement émergée, le matériau est soumis aux embruns et par conséquent à une alternance de cycles de séchage/humidification, initiant la corrosion des armatures en béton armé qui induisent une fissuration du matériau. [5]

Les différentes zones et les processus d'attaque du béton par l'eau de mer, sont illustrées dans la figure II -15.

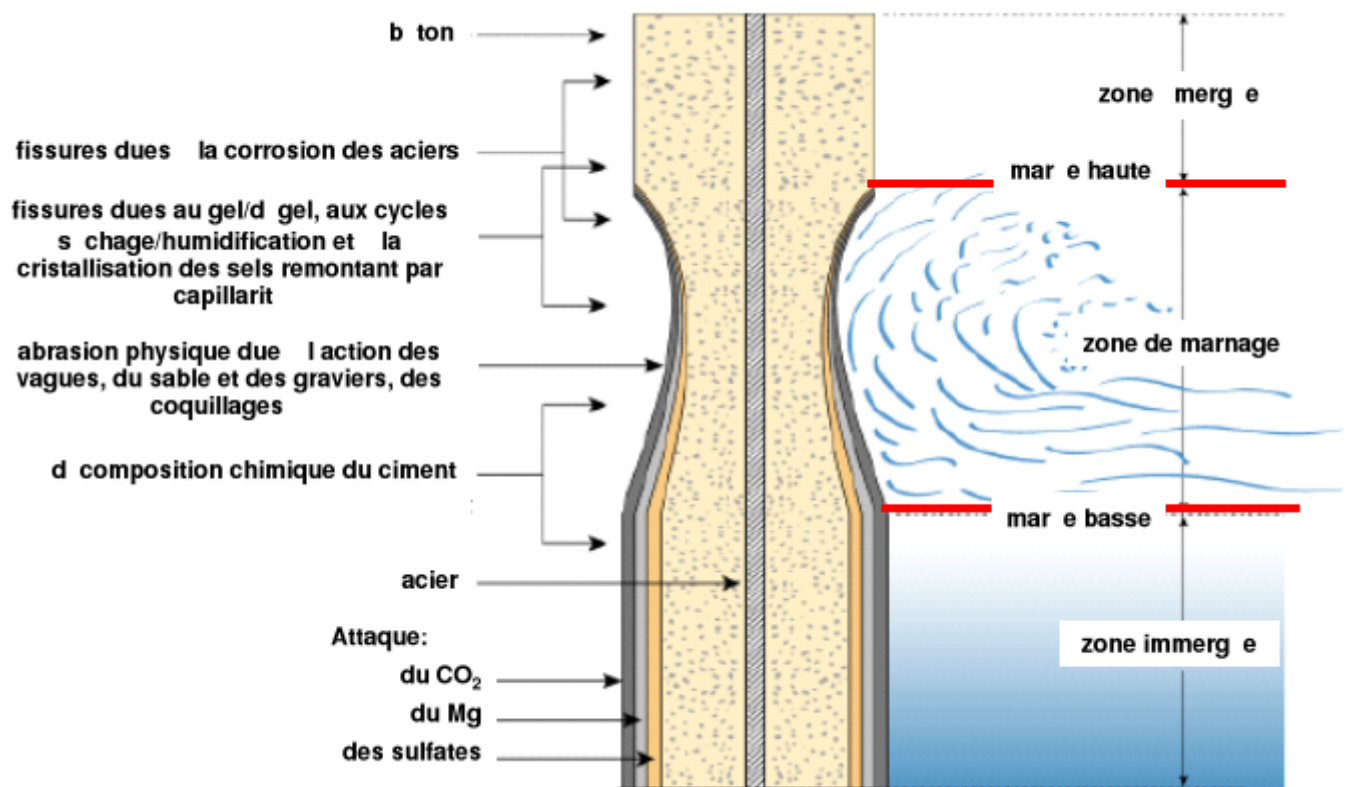


Figure II -15 : représentation schématique des différents processus d'attaque du béton par l'eau de mer, d'après Mehta.

Les ions chlorures constituent un facteur important de risque pour le béton armé : ils pénètrent, en effet, dans le béton et peuvent provoquer la corrosion des armatures. Ces chlorures, d'origine externe, sont présents dans les ouvrages en environnement marin ou lorsque des sels de déverglaçage sont utilisés. Les conditions d'exposition de la structure sont des éléments prépondérants dans le mécanisme de dégradation. Suivant le type d'exposition, différents mécanismes de transports des ions chlorures sont considérés. En environnement marin par exemple (figure II -15), on distingue les zones submergées, pour lesquelles le béton est saturé ce qui conduit à un transport des chlorures uniquement par diffusion, de celles où le transport se fait par diffusion et convection lorsque le béton n'est que partiellement saturé (zone de marnage par exemple). [20]

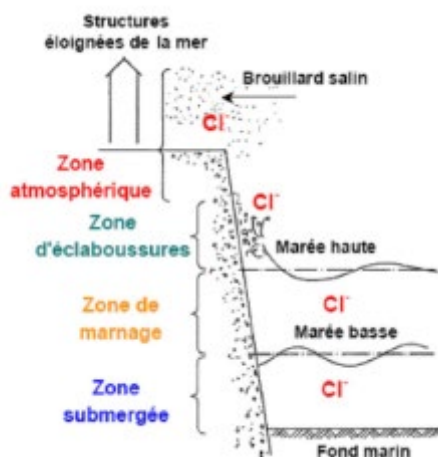


Figure II -16: Conditions d'exposition en environnement marin. [20]

II -3-3) L'eau de mer, du point de vue chimique :

Suivant les régions du monde, l'eau de mer peut avoir des compositions chimiques différentes. Elle se caractérise généralement par une grande concentration de sels dissous. La salinité peut varier de 10g.l⁻¹ dans la mer Baltique, à 40g.l⁻¹ dans la mer Rouge, voire pratiquement 400g.l⁻¹ dans les mers Caspienne et Morte. Plus proche de nous, l'océan Atlantique a une salinité proche de 35g.l⁻¹ et la mer Méditerranée 40g.l⁻¹.

Les sels dissous qui composent l'eau de mer sont généralement :

- le chlorure de sodium (NaCl), qui est prépondérant,
- le chlorure de magnésium (MgCl₂),
- le sulfate de magnésium (MgSO₄),
- le sulfate de calcium (CaSO₄),
- le chlorure de calcium (CaCl₂),
- le carbonate de potassium (KHCO₃).

Espèce ionique	Atlantique (g/L)	Méditerranée (g/L)	Eau de mer standard (g/L)
Cl ⁻	17,8	21,4	20,06
Br ⁻	0,2	0,07	
SO ₄ ²⁻	2,5	3,06	2,81
CO ₃ ²⁻			0,14
Na ⁺	10	11,6	11,16
K ⁺	0,3	0,4	0,41
Ca ²⁺	0,4	0,47	0,42
Mg ²⁺	1,5	1,8	1,34

Tableau I.3 : composition des eaux de l'Atlantique, de la Méditerranée

et d'une eau de mer standard [10].

Le tableau I.3 montre que la composition d'une eau de mer est très différente de la solution interstitielle d'une pâte de ciment Portland. Comme pour la lixiviation à l'eau pure, à cause de ces différences de composition, des échanges ioniques vont se mettre en place. L'arrivée dans la matrice cimentaire d'ions étrangers tels que les ions magnésium ou carbonates conduit à la formation de nouvelles espèces, tandis que l'augmentation de la concentration d'ions déjà présents tend à sursaturer la solution interstitielle et par conséquent à précipiter des espèces solides dans un milieu rigide.

II -3-4) Les mécanismes d'attaques par les eaux de mer :

L'attaque des ciments par l'eau de mer résulte de plusieurs mécanismes physicochimiques plus ou moins simultanés et interdépendants résumés par la figure II -17 :

L'effet global n'est ni la somme des effets individuels, ni proportionnel à une action isolée donnée. Par exemple l'eau de mer est moins agressive qu'une solution de même concentration en sulfate de magnésium en raison de la plus grande solubilité de l'ettringite et du gypse dans les solutions chlorurées ainsi qu'en raison de la formation de chloroaluminates de calcium qui consomme une partie de l'alumine (du C₃A et des aluminates hydratés) et de la chaux nécessaires à la formation d'ettringite.

Les principaux mécanismes mis en jeu, fortement imbriqués, sont les suivants :

- dissolution de la portlandite et lixiviation de la chaux des C-S-H ;

échanges Ca^{2+} / Mg^{2+} avec précipitation de brucite $\text{Mg}(\text{OH})_2$, insoluble, et transformation progressive des C-S-H en C-M-S-H, sans propriétés liantes ;

- formation de monochloroaluminates de calcium $\text{C}_3\text{A} \cdot \text{CaCl}_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$. Précipitation de gypse secondaire $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$;

- formation d'ettringite $\text{C}_3\text{A} \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$ expansive par réaction des sulfates avec les aluminates du ciment et par transformation des chloroaluminates ; cristallisation de calcite ou d'aragonite CaCO_3 ;

- formation de thaumasite $\text{CaCO}_3 \cdot \text{CaSO}_4 \cdot \text{CaSiO}_3 \cdot 15\text{H}_2\text{O}$.

L'ensemble de ces réactions se traduit par un accroissement de la porosité du béton, par des gonflements et des fissurations, fortement aggravés par les cycles climatiques, les effets mécaniques des vagues et éventuellement par la corrosion des armatures.

La formation de brucite et de calcite à la surface du béton peut avoir un effet atténuateur.[10]

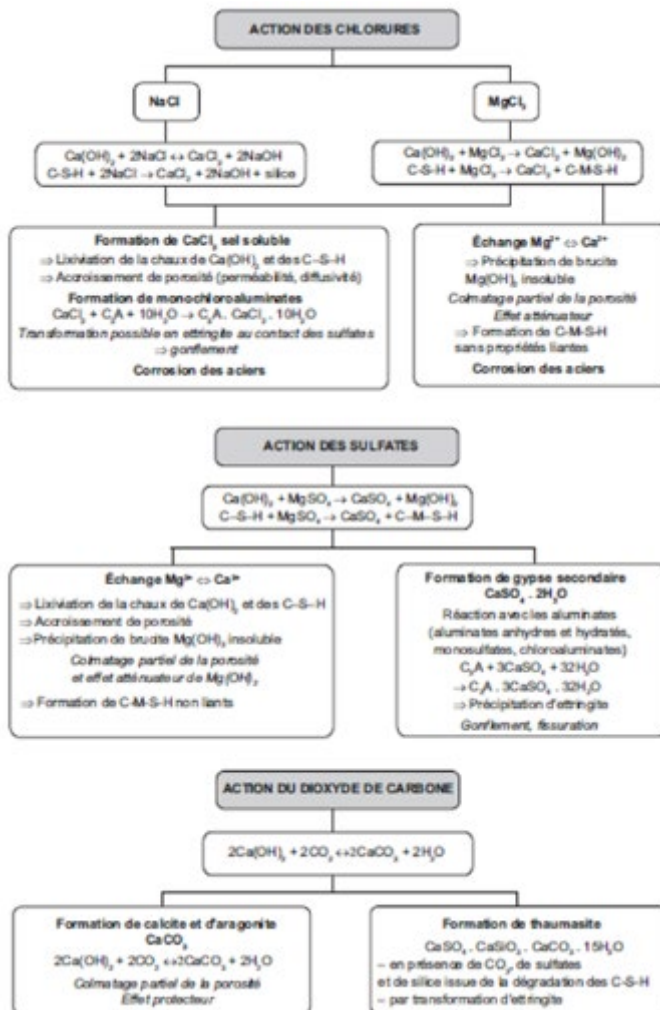


Figure II -17 : Les différentes actions de l'eau de mer sur le béton. [10]

II -3-5) Les paramètres qui conditionnent la durabilité des bétons en milieu marin :

La durabilité du béton en milieu marin est fonction d'un nombre relativement important de paramètres :

- ° Paramètres chimiques (ions agressifs)
- ° Paramètres géométriques (marées et fluctuation du niveau de la mer)
- ° Paramètres physiques (cycles de gel-dégel, activation par les hautes températures)
- ° Paramètres mécaniques (abrasion)

Une faible porosité et une faible perméabilité sont essentielles pour obtenir un bon comportement face à l'eau de mer.

Un béton bien formulé et bien mûris possède généralement une très bonne durabilité face à l'eau de mer.

Des ouvrages maritimes en Belgique sont encore en très bonne condition après plus de 100 ans d'exposition à l'eau de mer.

Des dégradations peuvent apparaître très rapidement (5 à 10 ans) dans le cas d'ouvrages mal conçus (mauvais recouvrement des armatures) ou fabriqués avec un béton de mauvaise qualité (choix du type de ciment, dosage en ciment trop faible, E/C trop élevé, etc.). [4]

L'attaque par l'eau de mer est fortement conditionnée par la température de l'eau.

Activation des réactions chimiques - accélère la cinétique des réactions de dégradation.

II -3-6) Essai de tenue à l'eau de mer :

La norme NF P 18-837 propose un essai de tenue à l'eau de mer pour les produits de calage et/ou de scellement à base de liants hydrauliques. Cet essai, qui a souvent été transposé aux mortiers normaux, permet un classement des ciments.

Bien que de nombreux essais sur bétons aient été effectués soit en laboratoire, soit en milieu naturel dans des stations expérimentales (Boulogne-sur-Mer, La Rochelle, Treat Island aux USA), il n'existe pas de mode opératoire recommandé ou normalisé. [10]

II -3-7) Paramètres contrôlant la durabilité du béton en milieu marin :

· **Perméabilité** : Une faible perméabilité retarde la pénétration des ions agressifs.

· **Rapport E/C** : Un rapport E/C faible diminue la porosité, la perméabilité et retarde la pénétration des ions agressifs.

· **Recouvrement** : Il faut prévoir un bon recouvrement (60 mm) des aciers d'armature pour éviter la corrosion métallique.

· **Type du liant** :

° Un ciment à faible teneur en C_3A et en C_3S peut être nécessaire.

° Utiliser un ciment ayant un rapport C_3A / SO_3 inférieur à 3.

° Le choix du type de liant est un paramètre important de la durabilité des bétons en milieu marin

° *L'expérience européenne montre que les liants contenant une forte teneur en laitiers (>60%) ont un bon comportement en eau de mer.*

· *Attention à la cure.*

· *Mise en place soignée. [4]*

II -4) Attaque par les ions chlorures :

II -4-1) Introduction :

Dans les bétons les chlorures proviennent pour l'essentiel du milieu extérieur, mais il est important de limiter les sources internes chlorures. Pour l'acier, le processus de corrosion généralement admis et débute par la dissolution du métal et la formation des ions ferreux.

L'hydrolyse de ces derniers entraîne l'acidification de la matière et la formation d'hydroxyde ferreux insoluble dont l'évolution donne la rouille.



Figure II -18 : Agression du béton par activité des chlorures. [2]

La diffusion d'ions de chlorure dans le béton est le résultat de complexes mécanismes où l'échange d'ions entre la solution agressive et la solution poreuse (interstitiel) dans le béton joue un rôle important.

· *La capacité de fixation des ions Cl^- par le ciment dépend de la nature du ciment, utilisé principalement de la quantité d'aluminate C_3A présente dans le clinker.*

· *D'autres espèces ioniques peuvent provenir sur la fixation chimique des chlorures.*

· *La vitesse de pénétration des chlorures dépend de la porosité de la pâte du ciment, elle décroît avec le rapport E/C, de façon exponentielle et dépend de la concentration de la solution environnante en sels. [2]*

II -4-2) Définition de l'attaque par les ions chlorures :

La corrosion des armatures générée par les ions chlorures est la principale cause de dégradation des structures en béton armé. Les chlorures agissent dans les mécanismes de corrosion en diminuant la résistivité de l'électrolyte et en permettant un amorçage plus rapide de la corrosion en dépassivant la couche superficielle. La corrosion qui en résulte sous forme de piqûres à la surface de l'acier est une corrosion localisée. Les chlorures agissent aux zones anodiques, de surface bien plus petite que celles des zones cathodiques, et la vitesse de corrosion sur les zones anodiques s'en trouve fortement augmentée. Une fois la corrosion amorcée, il est bien plus difficile d'y remédier que dans le cas de la carbonatation car le processus est autocatalytique. [12]

II -4-3) Source de l'attaque des ions chlorures :

Les chlorures présents dans le béton peuvent provenir de deux sources différentes. Soit ils sont présents au moment du gâchage : utilisation d'eau contenant des chlorures ou agrégats contaminés. Soit ils proviennent de l'environnement (atmosphère marine, sels de déverglaçage, produits chimiques) et ont diffusés dans le béton.

Les chlorures existent sous deux formes dans le béton :

- Les chlorures libres qui sont dissous dans la solution interstitielle ;*
- Les chlorures piégés ou liés qui sont combinés à des hydrates du ciment et à des agrégats, ou absorbés physiquement sur les parois des pores. [12]*

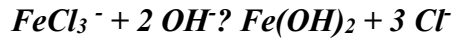
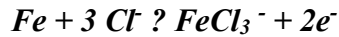
On considère que seuls les chlorures libres peuvent diffuser et jouer un rôle actif dans le processus de dépassivation et de corrosion des armatures.

II -4-4) Mécanisme d'attaque des ions chlorures :

Les ions chlorures qui pénètrent dans le béton peuvent réagir chimiquement avec l'aluminate tricalcique (C_3A en nomenclature des cimentiers) et former des monochloroaluminates hydratés ($C_3A \cdot CaCl_2 \cdot 10H_2O$), relativement stables dans le béton.

Par rapport au mécanisme induit par la carbonatation, le mécanisme de corrosion électrochimique en présence de chlorures est différent dans le sens où la corrosion n'est plus une corrosion généralisée mais une corrosion locale sous forme de piqûres [12]. Si l'on observe que la vitesse de corrosion est, en général, plus élevée en présence d'ions chlorure, les mécanismes physico-chimiques sous-jacents ne sont pas encore parfaitement expliqués. Toutefois, il apparaît qu'une conséquence de la présence des ions chlorure est la dissolution locale de la couche passive et une migration à travers celle-ci. De très faibles concentrations en chlorures ($> 0,01\%$) modifieraient la morphologie de la couche passive en formant le composé $FeOOH$, puis des

ions complexes instables $FeCl_3^-$ qui consomment les ions hydroxyles présents selon les réactions :



Les électrons libérés par la réaction d'oxydation se déplacent à travers le métal jusqu'aux sites cathodiques. Selon les réactions ci-dessus, le processus conduit à une diminution du pH et à un recyclage des ions chlorure (Figure II -19).

La création de piles électrochimiques sur l'armature conduit progressivement à la dissolution du métal dans les zones anodiques.

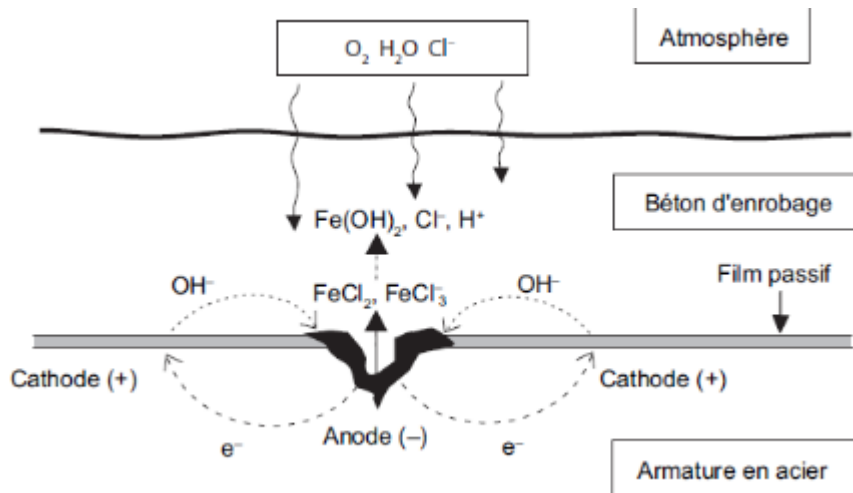


Figure II -19 : mécanisme de la corrosion électrochimique

en présence de chlorures.

L'attaque du métal est localisée en des points particuliers se matérialisant par des trous étroits : les piqûres. A la surface du métal, on observe une distribution de micropiles, les piqûres sont les sites anodiques et le film passif environnant constitue de larges surfaces cathodiques.

Les piqûres constituant les sites anodiques et le film passif les surfaces cathodiques, on observe des micropiles dont le rapport des surfaces cathode/anode est élevé. Cela conduit à des densités de courant de corrosion localement très grandes.

Au niveau des aires cathodiques, la production des ions OH^- relève le pH, ce qui réduit les possibilités d'attaques ultérieures sur ces surfaces. Pour que les réactions se poursuivent, il faut que les ions Cl^- soient toujours disponibles au détriment des ions OH^- afin de maintenir le rapport Cl^-/OH^- au-dessus de la valeur critique de dépassement. Or, la formation des produits de corrosion intermédiaires contenant du chlore diminue temporairement la concentration en chlorures. En outre l'apport d'ions OH^- à partir de la réserve alcaline du liquide interstitiel tend à repassiver les zones attaquées et limite la propagation de la corrosion. Si l'apport en chlorures se maintient, la concentration de ces derniers augmente dans les aires anodiques, puis se redistribue grâce aux courants de corrosion sur toute l'armature.

Les variations d'humidité et les gradients de concentration en chlorures créent de nouvelles anodes qui finissent par se rassembler en larges zones corrodées.

La corrosion est d'autant plus élevée que la quantité de chlorures disponible au niveau de l'armature est importante.

Il est difficile de connaître exactement la concentration en chlorures libres « critique » (appelée encore « seuil ») susceptible de permettre l'amorçage de la corrosion des armatures. En effet, cette concentration dépend de nombreux paramètres tels que, notamment, la microstructure au contact des armatures. De plus, Béton d'enrobage la concentration en chlorures de la solution interstitielle n'est pas identique (même au voisinage des armatures) à la concentration au niveau des sites de corrosion (piqûres). En outre, l'amorçage de la corrosion dépend du potentiel électrochimique de l'acier. Un critère d'amorçage de la corrosion souvent retenu est celui proposé par Hausman [25]. Il prend en compte le rapport entre la concentration en chlorures libres et en hydroxydes au droit des armatures :

$[Cl^-] / [OH^-] = 0,6$. Plus ce rapport est élevé, plus la vitesse de corrosion est grande. Ce critère est compatible avec une analyse thermodynamique de la stabilité de la couche de passivation en fonction du pH, et sa fiabilité a été démontrée expérimentalement. On peut alors déduire de ce critère la valeur de la concentration « critique » en chlorures, si l'on connaît le pH de la solution interstitielle.

Précisons de plus que cette relation permet d'intégrer les interactions entre carbonatation (diminution de la concentration en OH^-) et pénétration des chlorures (augmentation de la concentration en chlorures libres). Rappelons ici que l'état hydrique du béton est un paramètre déterminant vis-à-vis de la corrosion des armatures, d'une part, pour le transport des espèces chimiques (nécessité d'une phase gazeuse pour le transport du CO_2 gazeux et d'une phase liquide pour les ions chlorure), et, d'autre part, pour les réactions chimiques entre ces espèces et le béton. [10]

II -4-5) L'attaque des structures par les chlorures via les fissures ou la porosité :

L'évaluation de la durée de vie des structures de béton fissurées est influencée par leurs caractéristiques, et par les propriétés du béton et les conditions d'exposition environnementales comme il est indiqué à la figure II -20. [19]

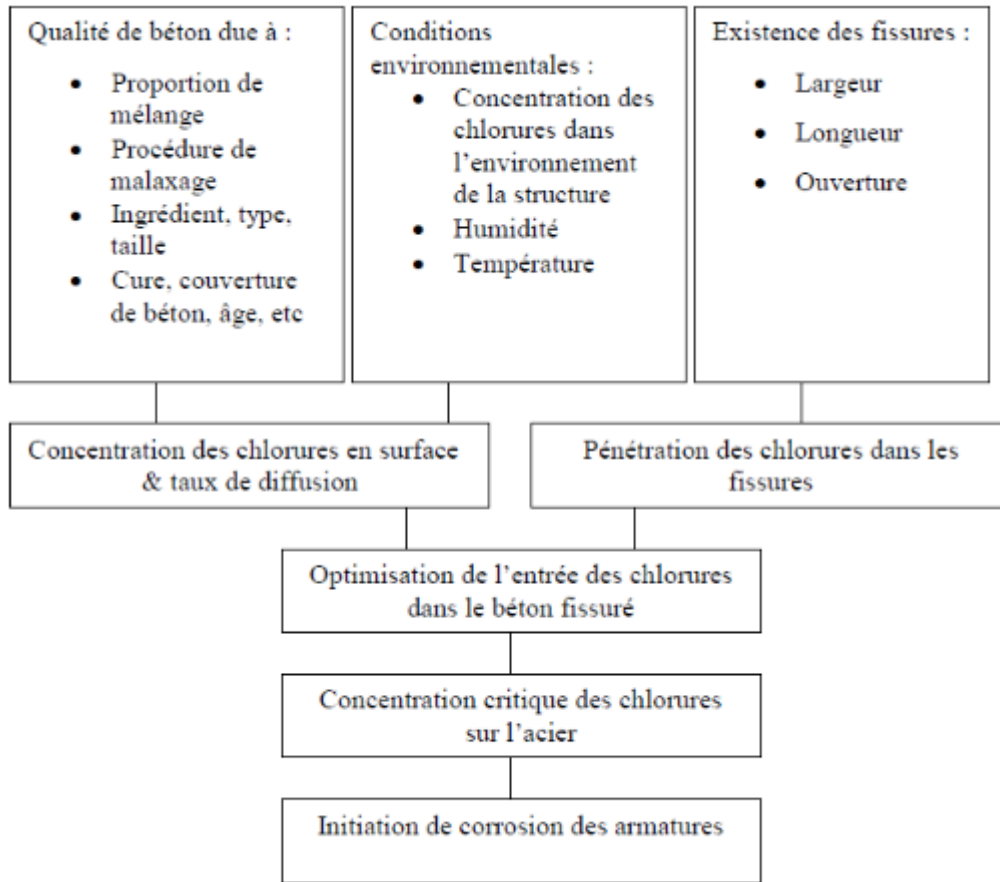


Figure II -

20: Schéma de l'attaque des structures par les chlorures via les fissures ou la porosité. [19]

II -4-6) Les essais de pénétration des ions de chlorures :

-Essai de migration des ions chlorure :

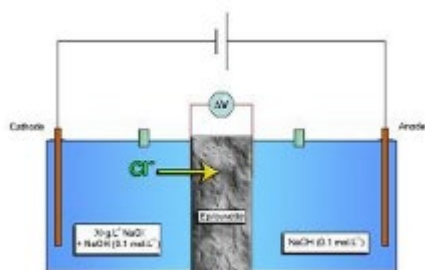


Figure II -21: Essai de migration.

Cet essai permet la détermination du coefficient de diffusion des chlorures en régime non stationnaire à partir d'un essai de migration sous champ électrique. Un échantillon cylindrique de béton est placé au centre d'une cellule constituée de deux compartiments qui contiennent, du côté aval, une solution exempte de chlorures (solution basique), et du côté amont, une solution de

NaCl. A l'extrémité de chaque compartiment, se trouve une électrode (métallique) reliée à un générateur de tension stabilisée. Une différence de potentiel est appliquée entre ces électrodes de sorte que les ions chlorure migrent en direction du compartiment aval. L'essai consiste à mesurer la profondeur de pénétration des chlorures x_d induite par une différence de potentiel électrique DE entre les faces de l'échantillon appliquée pendant un temps Dt . Cette profondeur de pénétration est mesurée après fendage de l'échantillon à l'aide d'une méthode colorimétrique (pulvérisation de nitrate d'argent). Le coefficient de diffusion apparent des ions chlorure est calculé à partir de DE , Dt et x_d . [18]

-Autres essais de migration :

Pour accélérer le transport des chlorures, l'essai de migration a été développé. Le principe consiste à appliquer une différence de potentiel dans la cellule de diffusion des chlorures, afin d'accélérer leur transport à travers le matériau. Il existe deux types d'essais :

A- Essai de migration en régime permanent

La figure (II -22), montre le principe de cet essai. Une éprouvette de béton saturée est placée entre deux conteneurs avec deux solutions différentes. Le conteneur attaché à la cathode contient une solution de chlorure de sodium, hydroxyde de sodium et hydroxyde de

potassium. Le conteneur attaché à l'anode contient la même solution sauf les chlorures de sodium. La mesure de taux de chlorures est effectuée quand la concentration de chlorures dans le béton est stable.

Le champ électrique utilisé est situé entre 3 et 10V/cm. Pour la majorité des essais, le champ électrique est fixé à 4 V/cm. En effet cette valeur est suffisante pour le mouvement des chlorures et permet de limiter l'augmentation de la température, par conséquent, le risque de modification de la porosité du béton est négligeable. Sous l'effet du champ électrique, les ions chlorures se déplacent de la cathode vers l'anode quand le régime de l'écoulement est stable, et le coefficient de migration peut être déterminé.

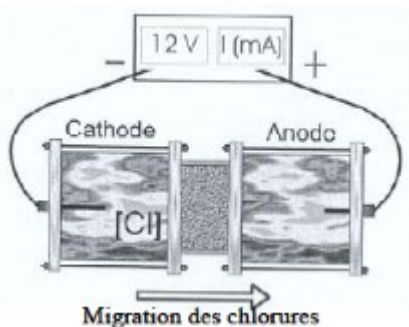


Figure II -22: Cellule de migration en régime permanent.

B- Essai de migration en régime transitoire :

Cet essai a pour but la détermination de la profondeur de pénétration des chlorures pendant l'état de transition. Le premier essai de migration à l'état non stable est appelé « Rapid chloride permeability test ». Cette méthode est utilisée principalement aux USA. Comme dans l'essai de migration en régime permanent, une tranche de béton est mise entre deux électrodes et un champ électrique est appliqué à travers l'échantillon.

Les paramètres qui sont mesurés pendant l'essai sont :

- La charge électrique totale qui passe à travers la tranche de béton durant l'essai.
- La résistivité du béton au début et à la fin de l'essai.

D'autres essais de migration en régime transitoire ont été développés par Tang Luping et par des chercheurs du LMDC (Laboratoire Matériaux et Durabilité des Constructions), à Toulouse qui permettent de déterminer un coefficient de diffusion. Un champ électrique a été appliqué à travers l'éprouvette comme dans l'essai de migration en régime permanent, mais l'équipement utilisé et la façon d'obtenir le coefficient de migration sont fondamentalement différents. Les détails de la cellule de migration utilisée au LMDC sont présentés sur la figure (II -23). [19]

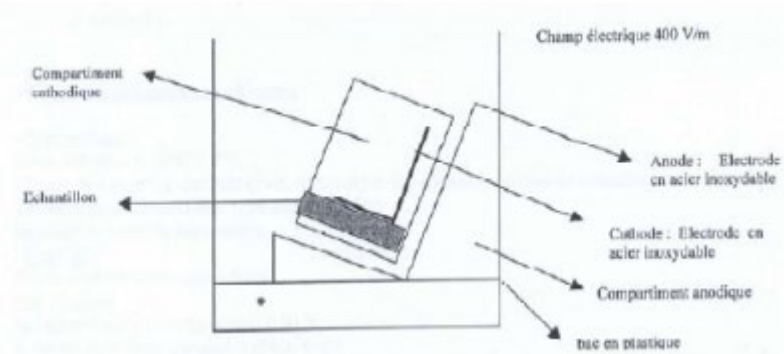


Figure II -23: Cellule de

migration en régime transitoire (LMDC standard). [19]

II -4-7) Influence de la microstructure et des additions minérales sur l'attaque des chlorures :

L'ajout de produits minéraux modifie la valeur critique du seuil de dépassement, mais surtout réduit la vitesse de pénétration des chlorures, ce qui est déterminant dans le développement de la corrosion. On peut cependant affirmer qu'en ce qui concerne la période d'amorçage, la qualité du béton (faible rapport E/C et classe de résistance du ciment élevée) a une plus grande influence que le choix du type de ciment utilisé et que les conditions d'exposition des ouvrages jouent un rôle majeur sur la corrosion des armatures. [10]

II -4-8) Précaution contre la pénétration des ions chlores :

La fabrication d'un béton dense et compact est la précaution « de base » à prendre, quelles que soient les espèces chimiques qui composent le milieu agressif auquel le béton est exposé. Toutefois, le choix d'un ciment « le mieux approprié » reste la mesure additionnelle indispensable pour garantir une durabilité à long terme vis-à-vis d'une substance « nocive » spécifique tel que la pénétration des ions Cl^- .

Le béton à base de laitier moulu a été largement utilisé en Europe pour les constructions situées en bord de mer : c'est notamment le cas en Hollande.

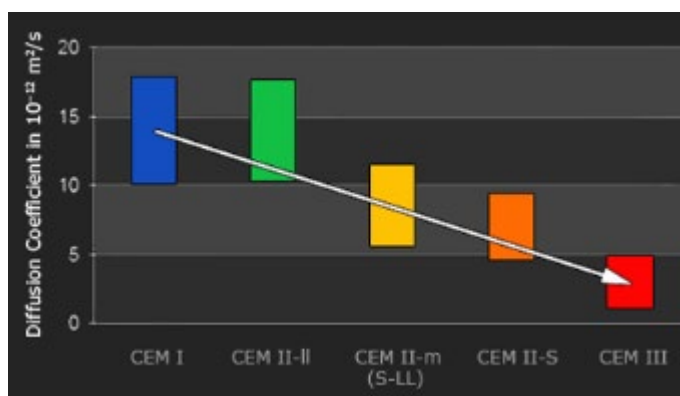


Figure II -24 : Coefficient de diffusion en fonction du Type de Ciment. [28]

Un coefficient de diffusion plus élevé témoigne d'un taux de pénétration plus élevé des chlorures dans le béton. [28]

La désignation des types de ciment est montrée dans le chapitre I paragraphe (I -7).

II -4-9) Conclusion : L'attaque par les ions chlorures est illustrée dans le tableau suivant :

L'attaque par les ions chlorures					
Causes(Sources et origines)	Substances concernées	Mécanismes	Conséquences	Préventions et solutions	Normes et essais
-Eau contenant des chlorures ou agrégats contaminés ; -Environnement (atmosphère	Le $\text{Ca}(\text{OH})_2$ et les CSH	A cause de la pénétration des ions chlorures, la couche protectrice du béton est dépassivée et la	La corrosion des armatures .	-Limitation de la teneur en chlorure du béton . -Evitement de la	Essais de migration des ions chlorure .

marine, sels de déverglaçage, produits chimiques) ; - Eau de mer.		corrosion des armatures peut commencer.		pénétration des ions chlorures .	
--	--	---	--	----------------------------------	--

II -5) La carbonatation :

II -5-1) Introduction :

Un climat doux et tempéré, un environnement urbain, peuvent être considérés comme confortables et propices aux activités humaines. Cependant, du point de vue du béton armé cela constitue un environnement agressif, qui pourra affecter la durabilité d'une structure. C'est bien la durabilité du béton armé qui est concernée, et non directement celle du béton. En effet, si la carbonatation entraîne des modifications notables dans la structure du matériau, elle n'altère pas systématiquement ses propriétés mécaniques et de transfert. Il semble même qu'elle conduise à une augmentation de la résistance en compression et du module, cependant le matériau deviendrait plus fragile. En revanche, la carbonatation peut entraîner la corrosion des armatures. Le dioxyde de carbone CO_2 qui pénètre dans le béton se dissout dans la solution interstitielle et réagit avec la portlandite $Ca(OH)_2$ et les silicates de calcium hydratés. La réaction provoque la diminution du pH de la solution interstitielle, et les armatures en acier ne sont alors plus passivées. En présence de dioxygène, leur corrosion peut alors débiter. Le gonflement des produits d'oxydation des armatures qui en résulte pourra à terme entraîner l'éclatement du béton d'enrobage. [11]

II -5-2) Définition de la carbonatation :

La carbonatation est un phénomène de vieillissement naturel qui concerne tous les bétons et qui conduit à la formation de carbonates de calcium par réaction entre les composés des ciments (principalement la portlandite) et le dioxyde de carbone atmosphérique (CO_2), présent dans l'air à un taux moyen de 0,03 % en volume. Ce taux est plus important en milieu urbain qu'en milieu rural.

Elle est un phénomène chimique présent dans l'épiderme du béton tout au long de sa vie. La combinaison de l'hydrate de chaux (contenu dans le ciment) et de l'acide carbonique de l'air forme du calcaire en libérant de l'eau, le pH du béton baisse et la corrosion des aciers commence. [2] [13]

A partir d'une distance de 25 à 30 mm à l'intérieur du béton, il n'y a plus d'échange gazeux grâce aux dépôts de calcaire de la pâte du ciment. Le pH reste stable à une valeur d'environ 11. La corrosion ne se manifeste pas.

Compte tenu de l'absence d'échanges gazeux, les bétons immergés ne carbonatent pas. Il est à remarquer que des manifestations de carbonatation peuvent survenir sur des faces intérieures de béton lors de climatisation et d'humidification de l'air ambiant. [14]

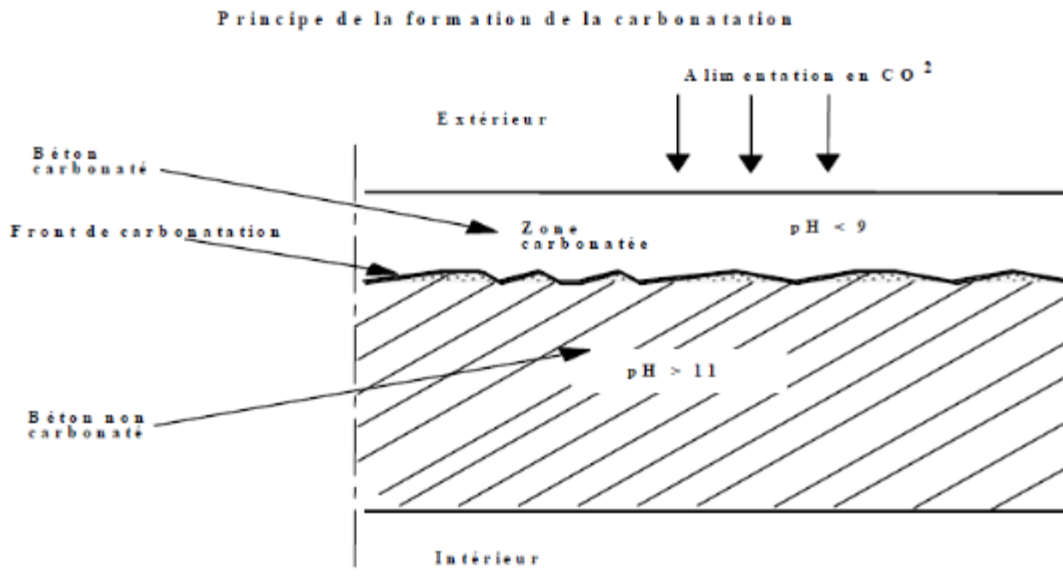


Figure II -25: Coupe théorique d'un mur en béton. [14]

II -5-3) Mécanisme de la carbonatation :

Les armatures du béton armé sont passivées, c'est-à-dire recouvertes d'une couche protectrice d'oxydes, dans un milieu basique de pH environ égal à 13 comme dans la solution interstitielle du béton. La portlandite constitue une réserve importante d'ions OH^- :



Le dioxyde de carbone, présent dans l'atmosphère en faible proportion, 0,035 % en volume, se dissout dans l'eau et forme l'acide H_2CO_3 . Ce dernier réagit avec la portlandite pour former des carbonates de calcium qui précipitent selon la formule suivante [17] :



Les réactions chimiques de la carbonatation sont illustrées par la figure II -26.

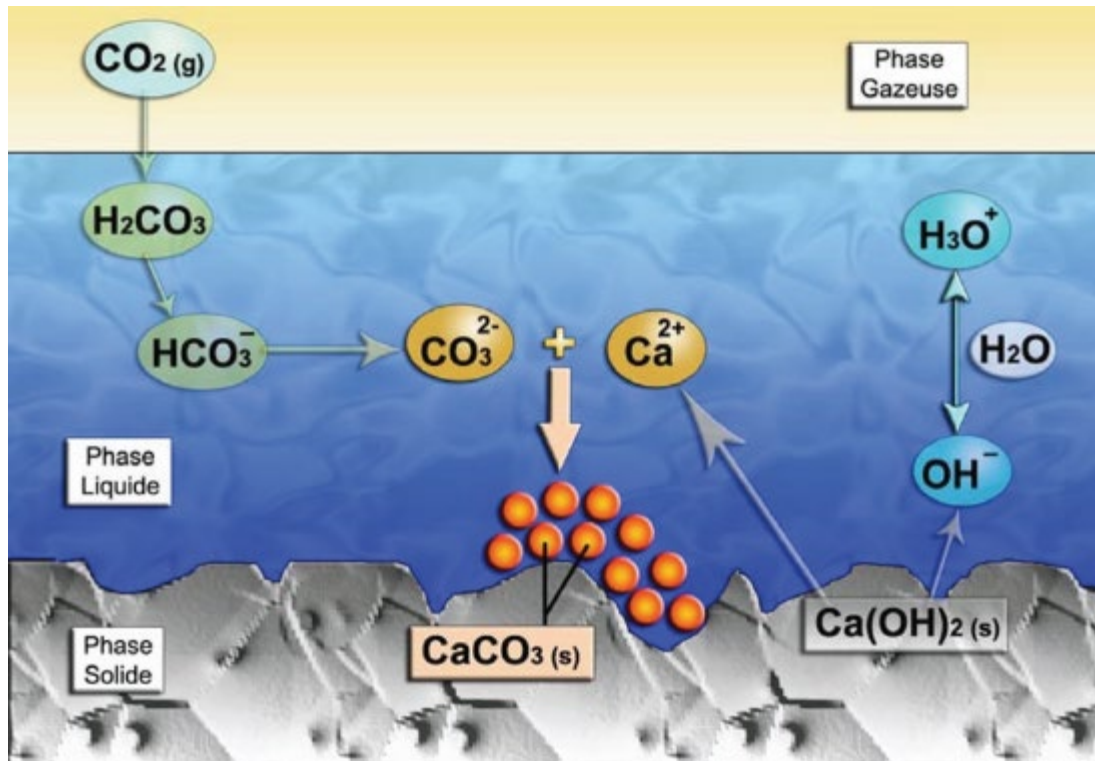


Figure II -26: mécanisme de carbonatation de Ca(OH)_2 . [10]

Tant que de la portlandite peut se dissocier et apporter des ions OH^- un fort pH est maintenu. Mais quand la majeure partie de la portlandite est consommée, le pH de la solution interstitielle diminue fortement, les armatures sont alors dépassivées. Le front (ou la profondeur) de carbonatation est théoriquement défini comme étant la limite entre la zone carbonatée où le pH n'est plus assez élevé pour protéger les armatures et la zone non carbonatée (ou très faiblement) où le pH est encore égal à 13.

Pour suivre l'évolution du phénomène, il est essentiel de pouvoir déterminer la profondeur de carbonatation. La méthode consiste à rompre un échantillon de béton et à répandre sur la face de rupture une solution alcoolique de phénophtaléine qui sert d'indicateur coloré. Pour un PH de l'ordre de 9, on observe le virage de l'indicateur: la partie superficielle carbonatée reste incolore, alors que la partie interne non transformée prend une coloration rose (voir figure II-30).

Cependant, la méthode à la phénophtaléine ne donne qu'une vue incomplète de la zone carbonatée qui s'étend au-delà du front de neutralisation décelé par le virage.

Pour un échantillon de béton avec $E/C=0.7$, le PH évolue progressivement sur une épaisseur de 20 mm comme l'indique la figure II -27 suivante.

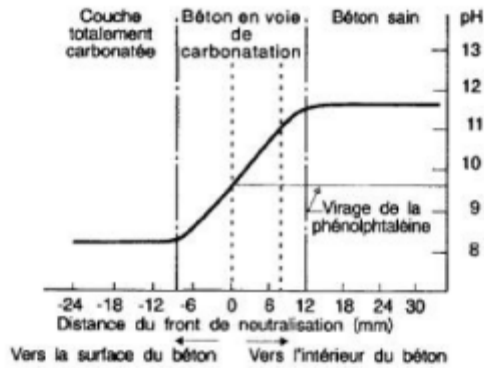


Figure II -27: Gradient de pH en fonction de la profondeur carbonatée. [17]

Par ailleurs, la profondeur du front de neutralisation n'est pas régulière, les valeurs les plus grandes sont à considérer en priorité car elles témoignent d'un béton perméable avec risques précoces de corrosion des armatures.

La vitesse de carbonatation est fonction de nombreux paramètres dont les plus importants sont la porosité et le taux d'humidité relative du milieu ambiant. Elle est maximale pour une humidité comprise entre 40% et 80% (60% semble la valeur la plus critique).

- Dans les environnements secs, la quantité d'eau est insuffisante pour dissoudre de CO_2 .
- Dans les environnements très humides, le béton est saturé, ce qui ralentit considérablement la diffusion du CO_2 . [17]

II -5-4) Les conséquences de la carbonatation :

La principale conséquence de la carbonatation est l'amorce d'un phénomène de corrosion des armatures du béton armé ou précontraint lorsque le front de carbonatation est au moins égal à leur profondeur d'enrobage. Les désordres associés correspondent alors pour l'essentiel à des fissures et à des épaufrures (expulsion du béton d'enrobage) consécutives aux gonflements provoqués par la formation d'oxydes et hydroxydes de fer sur les armatures. Ces dernières peuvent alors montrer des diminutions de section importantes ou, au stade ultime, des ruptures ayant des conséquences graves sur la capacité portante des

éléments de structure.

Une conséquence secondaire du phénomène de carbonatation correspond à une densification de la zone carbonatée par rapport au béton sain. Cette densification, qui ne revêt aucun caractère pathologique, peut, dans certaines conditions, conduire à une diminution relative de **10 à 15 %** de la porosité de la zone carbonatée, formant ainsi une barrière diffusionnelle limitant les phénomènes de transfert. [13]

II -5-6) Possibilité de ralentir la progression de la carbonatation : En :

- *Augmentant le dosage en ciment ;*
- *Diminuant le rapport E/C ;*
- *Augmentant le temps de cure ;*
- *Augmentant la résistance à la compression.*

L'incorporation de fortes teneurs en cendres volantes (> 30%) et en laitiers (>50%) peuvent accélérer significativement la vitesse de carbonatation du béton. Dans ce cas, une cure humide prolongée est de rigueur. [17]



Figure II -28: *Corrosion des armatures suite à la carbonatation du béton d'un pilotis.*

II -5-7) Les essais sur la carbonatation :

-Essai de carbonatation accélérée :
Une station de carbonatation, à teneur en dioxyde de carbone et humidité contrôlées, permet la carbonatation accélérée de matériaux à base de ciment. La chute du pH entraînée par la carbonatation peut être détectée par un indicateur pH-métrique (phénolphtaléine). La quantité de dioxyde de carbone fixée par la matrice cimentaire au cours de la carbonatation peut être suivie par gammadensimétrie via le gain de masse volumique induit. Ce dernier essai non destructif permet un suivi de la carbonatation des bétons en temps (cinétique) et en espace (profil). [18]

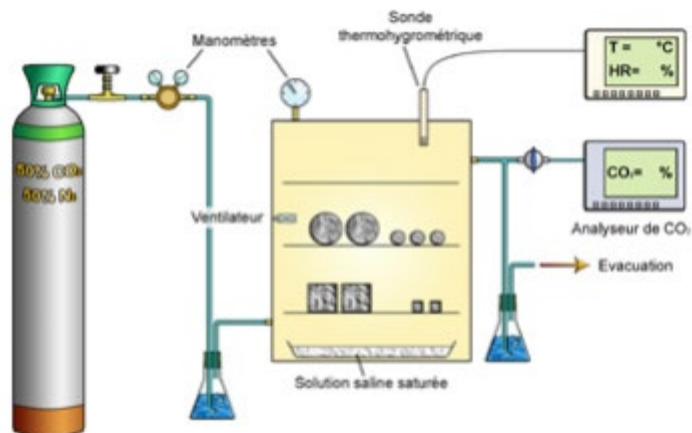


Figure II -29: Essai de carbonatation accélérée. [18]

-La mesure de la carbonatation :

La technique la plus simple à mettre en oeuvre pour mesurer la profondeur de carbonatation des bétons correspond au test à la phénolphthaléine réalisé sur des fractures fraîches de béton. La phénolphthaléine est un indicateur de pH coloré dont le virage se situe aux alentours de 9. Cela permet de différencier la zone carbonatée ($\text{pH} < 9$) qui reste incolore, de la zone non carbonatée ($\text{pH} > 9$ et allant jusqu'à 13) colorée. Cet essai doit être effectué à l'échelle d'un ouvrage, sur un nombre de points de mesure représentatifs en tenant compte des conditions locales d'exposition et de l'hétérogénéité possible du matériau. Ce test permet une mesure fiable et rapide de la profondeur de carbonatation dans le cadre de diagnostic d'ouvrages. [13]

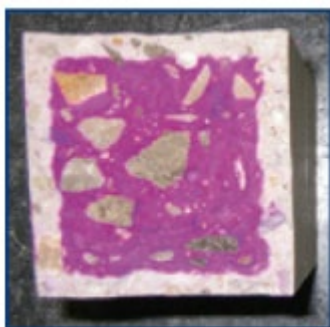


Figure II -30 : Section d'éprouvette partiellement carbonatée, avec mise en évidence de la zone carbonatée (incolore) par la phénolphthaléine. [11]

II -5-8) Techniques d'investigation :

Les différentes techniques d'investigation sont:

- l'observation visuelle directe ;

- le prélèvement d'échantillons (carottes ou éclats) ;
- la détermination de l'âge du béton ;
- mesure du pH par contact avec des réactifs,
- la mesure électrique afin de localiser les armatures et d'en déterminer leur diamètre et la distance du front de carbonatation.

II -5-9) Méthodes d'assainissement et actions préventives :

A- Carbonatation avec éclats et armatures apparentes :

Les diverses étapes de restauration sont énumérées ci-après:

- *Lavage, bouchardage, hydrodémolition du béton afin de détacher toutes les parties non solidaires de l'ensemble.*
- *Décapage par sablage des armatures, couper celles très corrodées.*
- *Protection des fers par un revêtement alcalin.*
- *Réalisation de l'adhérence à la structure par l'emploi de mortiers de résine.*
- *Application d'un enduit de finition micro-perméable et éventuellement d'une peinture micro-poreuse.*

B- Carbonatation sans ou avec très peu de dégâts :

Il est possible de ré-alcaliser le béton et donc de recréer un environnement fortement basique autour des armatures, par infiltration de substances alcalines. Cette solution respecte les caractéristiques esthétiques et géométriques initiales de l'ouvrage. Cette technique consiste en l'application contre la surface à traiter d'un "manteau" composé d'une pâte cellulosique, imbibée d'une solution alcaline, installée contre un treillis métallique.

Une circulation électrique est mise en place entre l'armature du béton et le "manteau". En deux à trois semaines, la solution alcaline est passée dans le béton. Le milieu est à nouveau non corrosif. Il convient ensuite de laver la surface et d'y appliquer une peinture micro-poreuse.

Cette méthode n'est toutefois utilisée que lorsque les effets de la carbonatation sont minimes, elle est plutôt considérée comme prophylactique (préventif ou protecteur).

C-Actions préventives :

Assurer une distance de 30 mm entre les armatures et les faces du béton. Les dernières normes en la matière le stipule très clairement.

Pour des ouvrages particuliers en milieux très exposés, il est possible d'utiliser des armatures zinguées, revêtues de composés époxydiques ou en acier inoxydable. [14]

II -5-10) Conclusion :

La pathologie de la carbonatation est résumée dans ce tableau suivant :

La carbonatation					
Causes(Sources et origines)	Substances concernées	Mécanismes	Conséquences	Préventions et solutions	Normes et essais
<i>L'atmosphère(CO₂)</i>	<i>-La portlandite Ca(OH)₂ ; - Les silicates de calcium hydratés CSH.</i>	<i>Le CO₂ se dissout dans la solution interstitielle et réagit avec la portlandite Ca(OH)₂ et les silicates de calcium hydratés.</i>	<i>- Diminution du pH de la solution interstitielle; -La corrosion ; L'éclatement du béton d'enrobage.</i>	<i>Augmentation du dosage en ciment et du temps de cure ; - Diminution du rapport E/C .</i>	<i>-Essai de carbonatation accélérée</i>

II -6) Corrosion des armatures :

La corrosion des armatures est induite par la carbonatation et par la pénétration des ions chlorures, c'est pour cette raison, qu'il faut mieux connaître ces deux altérations chimiques avant d'étudier la corrosion des bétons armés.

II -6-1) Définition de la corrosion:

Le béton, du fait de sa forte alcalinité, apporte aux armatures une excellente protection face à la corrosion. Dans ces conditions de pH, l'acier est protégé grâce à la formation d'un film extrêmement mince et adhérent appelé film passif pouvant être constitué de divers oxydes.

En présence d'eau et d'oxygène, ce film est détruit par différents agents tels que les chlorures, les sulfates et le gaz carbonique. Le métal est alors dépassivé et la corrosion devient possible avec formation de nouveaux oxydes, dont le volume au moins deux fois supérieur (jusqu'à six fois supérieur pour certains oxydes) à celui du fer initial entraînera des fissurations du béton qui

accéléreront le processus de corrosion en facilitant la diffusion de l'oxygène et des espèces corrosives.

La corrosion des armatures est issue d'un processus électrochimique qui ne peut se produire que si certaines conditions sont réunies. En effet pour qu'un acier se corrode, il doit y avoir simultanément :

- un électrolyte ayant une conductivité ionique non négligeable ;*
- une quantité suffisante d'oxygène accédant à la zone cathodique ;*
- la présence d'un agent agressif (comme les ions chlorures). [22]*



a) Fissuration b) Éclatement localisé





c) Corrosion d'armature.

Figure II -31: Exemples de détériorations dues à la corrosion des poteaux en béton armé dans une bâtisse à Mascara (Photo A.Bensafir)

II -6-2) Processus de la corrosion :

Il est d'abord important de souligner que la durabilité de n'importe quelles structures est conditionnée par le béton qui protège physiquement et chimiquement l'acier de la corrosion. En effet, la forte alcalinité ($\text{pH} = 13$) de la solution interstitielle contenue dans les pores du béton permet la formation d'une couche passivante d'oxydes et d'hydroxydes de fer qui protège les aciers de la corrosion. Cependant, certaines espèces chimiques délétères, provenant du milieu environnant, peuvent traverser la barrière physique que constitue le béton d'enrobage, perturber la stabilité chimique de la couche passivante et corroder les armatures. La carbonatation du béton par le dioxyde de carbone (CO_2) de l'atmosphère et la pénétration des ions chlorures (provenant de l'eau de mer, des embruns marins ou des sels de déverglaçage) sont les deux principales causes de ce phénomène. [21]

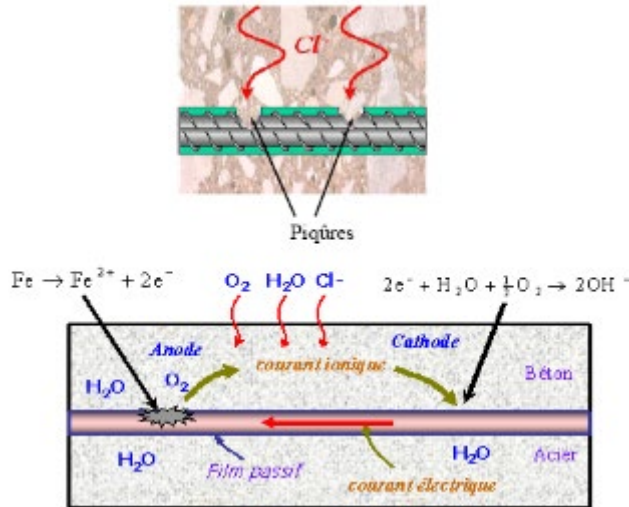


Figure II -32 : Processus de corrosion dans le béton armé. [21]

Les processus fondamentaux de la corrosion des aciers dans le béton sont illustrés sur la figure II -33 suivante :

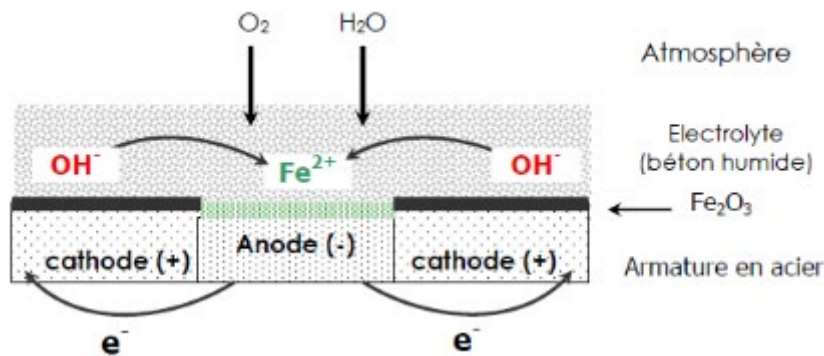
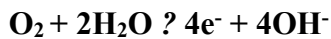
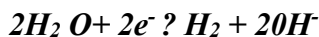


Figure II -33: Représentation schématique de processus de base de la corrosion des aciers dans le béton.

L'oxygène qui peut diffuser dans le béton via le réseau poreux, se dissout dans la solution interstitielle et finit par atteindre la surface de l'acier. Sur cette surface, dans la zone cathodique, l'oxygène est réduit en ion hydroxyde (OH^-) selon la réaction électronique :



C'est, dans la plupart des cas, la réaction cathodique associée à la corrosion des aciers dans le béton. Cependant, dans le cas d'un béton carbonaté ayant un pH moins élevé (8-9), l'eau peut être réduite en dihydrogène selon la réaction:



Quelque soit la réaction cathodique mise en jeu, la production d'ions hydroxyde fait augmenter le PH de la solution interstitielle au niveau de la zone cathodique.

La réaction anodique correspondante est la dissolution de l'acier conformément à la réaction : $\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + 2e^-$. Celle-ci entraîne une diminution de la section de l'acier qui peut finir par rompre.

Les ions Fe^{2+} , produits intermédiaires de la corrosion, pouvant s'oxyder ensuite en Fe^{3+} sous certaines conditions, s'accumulent à la surface de l'acier ou sont dissous dans la solution interstitielle ou bien encore diffusent loin de l'armature en fonction des caractéristiques du milieu.

Dans la solution interstitielle du béton, normalement riche en oxygène et possédant un pH élevé, les ions Fe^{2+} peuvent rester sous la forme $\text{Fe}(\text{OH})_2$ ou être oxydés en ions Fe^{3+} , qui hydrolysés se trouvent alors sous la forme $\text{Fe}(\text{OH})_3$, formant ainsi un mince film passif à la surface de l'acier, ce qui va retarder la dissolution du fer. Dans ce cas, l'acier est bien protégé et il n'y aura pas de dommages détectables dus à la corrosion.

Sous certaines conditions, le cas lorsque le béton a été carbonaté et que le pH de la solution interstitielle est descendu en dessous de 9 ou lorsqu'une quantité suffisante d'ions chlorure (Cl^-) a pénétré dans le béton, saturé en eau, et atteint l'armature de ce fait, la section de l'acier peut continuer de se réduire et la rupture de l'armature se produire. Ce processus, préjudiciable à la durée de vie d'un ouvrage, est favorisé lorsque le béton est saturé en eau car l'évacuation des ions Fe^{2+} de la surface de l'acier est facilitée. Ces ions peuvent alors migrer à la surface du béton et y former des rouilles mais ce type de dommage dû à la corrosion n'a pas d'impact significatif sur l'enrobage du béton ; il améliore même l'adhérence du béton sur l'acier.

La corrosion devient préjudiciable lorsque la vitesse de corrosion de l'acier est très élevée et que les produits de corrosion, ne pouvant être évacués de la zone de corrosion, s'accumulent à la surface de l'acier. C'est le cas si la solution interstitielle est riche en oxygène et en espèces agressives, et si l'enrobage de béton n'est pas assez humide. Une partie des ions Fe^{2+} dissous peuvent alors s'oxyder et être transformés en oxydes ferriques hydratés ($\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) qui se déposent ensuite, avec des oxydes et hydroxydes ferreux, à l'interface acier béton. Le volume des produits de corrosion étant 2 à 6 fois supérieur à celui du métal, une contrainte d'expansion se crée à cette interface plus l'acier est corrodé, plus cette contrainte est importante, et lorsque celle-ci devient plus importante que la résistance à la traction de l'enrobage, des fissures apparaissent. Ces fissures vont accélérer la pénétration des espèces agressives et de ce fait les processus de corrosion. Un processus corrosion ? fissures ? pénétration d'espèces agressives ? plus de corrosion ? plus de fissures ? plus d'espèces agressives ... s'instaure. [22]

II -6-3) Les deux étapes de la corrosion :

Dans la durée de vie d'une structure en béton armé, on peut distinguer deux périodes :

Une période d'initiation et une période de propagation (Figure II -34) .La durée de la première période est déterminée par la vitesse de neutralisation du béton d'enrobage ou la vitesse de pénétration de substances agressives telles que les ions chlorures. Lorsque la concentration en

chlorures au niveau de la barre d'acier est suffisamment importante, la période de propagation commence, puis l'acier se corrode jusqu'à ce que la section des aciers soit inférieure à une valeur acceptable. On atteint alors la durée de vie de la structure ou la durée d'utilisation avant réparation.

La façon la plus simple et la plus efficace de prédire la durée de vie des ouvrages consiste à évaluer la phase d'initiation (ou d'incubation) de la corrosion. [21]

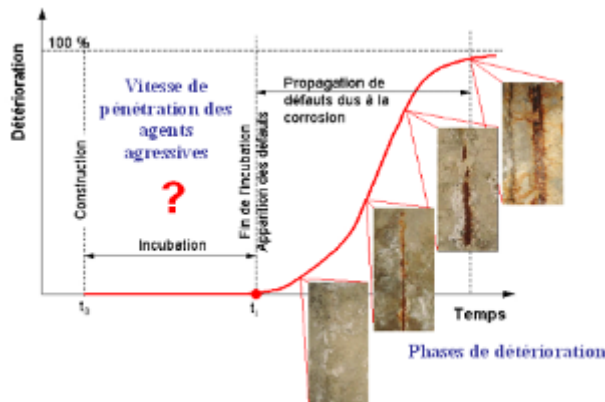


Figure II -34: Evolution du niveau de corrosion des armatures

en fonction du temps. [21]

Selon TUUTI [41], l'évolution de la corrosion des armatures du béton s'effectue généralement en deux étapes (Figure II -35)

- Au départ, l'acier est stabilisé par la couche de passivation qui empêche la formation de rouille supplémentaire. Puis, durant la phase d'amorçage (incubation), les espèces néfastes vis-à-vis de la corrosion pénètrent dans le béton et l'acier se dépasse alors progressivement. Cette dépasse peut être engendrée par de nombreux facteurs dont la carbonatation et la pénétration des ions chlores.

- Les oxydes et hydroxydes produits par des réactions d'oxydation à la surface du métal s'accumulent. La formation de ces produits d'oxydation va alors entraîner un gonflement qui finira par provoquer la fissuration de l'enrobage de béton (point D).

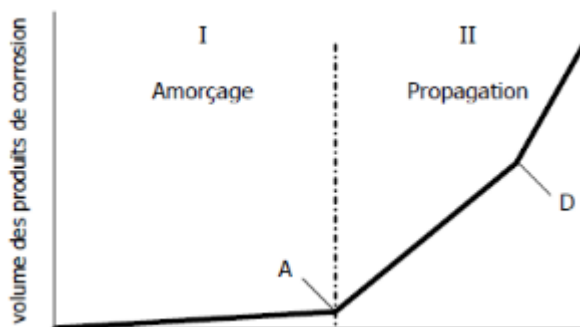


Figure II -35: Schéma de la cinétique de corrosion des armatures dans le béton. [22]

En pratique, il doit être fait en sorte que la période d'amorçage (incubation) soit la plus longue possible. Pour cela, il faut prévoir des épaisseurs d'enrobage suffisantes et choisir une formulation de béton permettant de diminuer sa perméabilité à l'eau et aux gaz.[22]

II -6-4) Facteurs influents de la corrosion :

Les facteurs environnementaux (humidité, température, dioxyde de carbone, ions chlorure) ne peuvent affecter directement le processus de corrosion mais ils peuvent causer des dégradations du béton et accélérer l'entrée d'espèces agressives rendant la solution interstitielle en contact avec l'acier plus corrosive.

La température et l'humidité, tout comme les autres facteurs pouvant détériorer le béton, jouent aussi un rôle important dans la corrosion des armatures. La corrosion de l'acier n'est donc pas dépendante d'un unique paramètre mais de plusieurs dont les interactions concourent ou non à la corrosion.

-Influence de l'enrobage :

L'épaisseur de l'enrobage en béton détermine le temps que vont mettre les espèces agressives pour arriver à l'armature.

-Influence de la composition du béton :

Tout ce qui conditionne la solution interstitielle et la porosité du béton est un facteur pouvant affecter ou non la corrosion. Le type et la teneur en liant, les additions minérales et le rapport E/C (Eau/ciment) déterminent la performance d'un béton.

-Influence de l'humidité :

L'effet du taux d'humidité, ou degré de saturation en eau, dans le béton est important car la vitesse de corrosion dépend fortement de ce taux, celui-ci influençant directement la conductivité, la résistivité électrique et la diffusion de l'oxygène.

-Influence de la résistivité du béton :

La résistivité électrique affecte de manière significative la corrosion des armatures puisqu'il existe une relation entre la corrosivité et la résistivité du béton. La résistivité du béton est fonction de la composition de la solution interstitielle, de la microstructure du béton (taille et distribution des pores), de l'humidité et de la teneur en sels ainsi que de la température.

-Effet de l'oxygène :

Dissous dans la solution interstitielle, l'oxygène est primordial dans la réaction cathodique du processus de corrosion des armatures dans le béton.

-Autres agents agressifs :

Des sels, contenus dans l'eau pénétrant le béton, peuvent contribuer à la formation de produits de corrosion sur l'acier. Ainsi, les ions sulfate agissent qualitativement comme les ions chlorures

et certains sels solubles tels les perchlorates, les acétates, les halogénures autres que les chlorures peuvent aussi être corrosifs pour les armatures. [12]

II -6-5) Conséquences des désordres provoqués par la corrosion des armatures :

-L'aspect du parement de l'ouvrage :

Les efflorescences et les tâches de rouille qui sont la conséquence de la pénétration d'agents agressifs dans l'enrobage du béton, altèrent l'aspect de l'ouvrage. Parfois, ce point est considéré comme étant de peu d'importance par le gestionnaire des ouvrages mais par contre ce sont les fissurations et les fracturations du béton qui commencent à inquiéter le gestionnaire car des éclats de béton peuvent se produire.

-La sécurité vis-à-vis des usagers :

Les éclats de béton présentent un risque pour les personnes qui circulent près de l'ouvrage ou l'exploitent. Leur prévention et leur élimination doivent par conséquent être traitées avec grand soin.

-La stabilité de l'ouvrage :

Des essais effectués sur des éprouvettes ont permis d'estimer les valeurs des forces d'adhérence pour des éléments en béton dont les armatures sont corrodées. Il est apparu que ni la qualité du béton ni le rapport enrobage/diamètre d'armature n'influent sur la force résiduelle d'adhérence, même si l'enrobage est fissuré par la corrosion de l'armature sans qu'il ne soit détruit par éclatement. [12]

II -6-6) Investigation de la corrosion in situ :

Une investigation type se compose d'une série de tests différents suivie d'une phase d'analyse permettant le choix de la stratégie optimale de réparation. La réalisation du même genre de tests est également un moyen de contrôle de qualité pour les ouvrages récents. Le programme des investigations est établi en tenant compte des contraintes et impératifs suivants :

- l'importance de la structure ;*
- la nature, la gravité et l'intensité des phénomènes, la sécurité des personnes ;*
- les délais et les coûts ;*
- l'accessibilité ;*
- l'environnement, etc. [12]*

II-6-7) Prévention et réhabilitation :

II-6-7.1) Prévention. Mesures constructives :

Pour se prémunir des problèmes liés à la corrosion, il est possible d'utiliser des armatures en acier inoxydable. Le coût d'investissement initial est plus élevé que celui des armatures classiques, mais il faut considérer le coût global de la structure en incluant les actions de maintenance sur toute la durée de vie. Dès lors, les différences sont moindres et le choix de l'inox peut s'avérer économique. Le développement d'armatures en matériaux composites (fibres de verre) est également en cours mais pas encore en phase opérationnelle à grande échelle.

La conception générale d'un ouvrage n'est pas non plus sans influence sur la durabilité générale du béton. Un certain nombre de règles de l'art simples doivent être respectées afin de réduire au maximum les effets de la corrosion.

· *En premier lieu, l'ouvrage doit être dimensionné de telle sorte que les charges ne donnent lieu au cours du temps qu'à des déformations acceptables de façon à éviter l'apparition de fissures macroscopiques préjudiciables à sa durabilité. Il apparaît ainsi que la carbonatation et la pénétration des chlorures sont plus importantes dans les zones tendues des éléments de structure que dans les zones comprimées. C'est pourquoi la répartition des armatures doit être étudiée de façon à minimiser la formation éventuelle de fissures : tout ce qui contribue à réduire la concentration des contraintes a un impact favorable sur la pénétration des agents agressifs.*

· *Au niveau des aspects géométriques des ouvrages, les éléments aux formes simples assorties de dimensions suffisantes permettent un positionnement et un enrobage correct des armatures. On évitera les structures trop minces où la pénétration des agents agressifs s'effectue suivant deux directions opposées. Une attention particulière est à porter aux angles dans la mesure où l'attaque suivant deux directions perpendiculaires peut décoller prématurément le béton d'enrobage (figure II -36).*

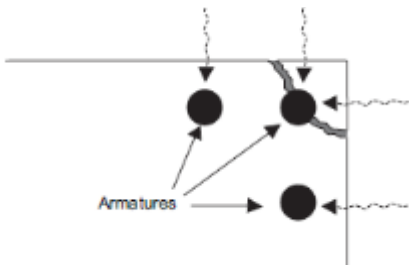


Figure II -36 : effets de la corrosion au niveau des angles des constructions.

Pour éviter ce décollement du béton d'enrobage, on dispose des armatures transversales.

· *Au niveau des détails des dispositions de construction, un grand soin doit être apporté aux parties de l'ouvrage les plus exposées aux intempéries. Un principe simple doit pouvoir s'appliquer : éviter la présence d'eau stagnante et le cheminement préférentiel des eaux de ruissellement. Les surfaces horizontales en béton sont particulièrement concernées et une simple pente suffit généralement à résoudre les problèmes (Figure II -37).*

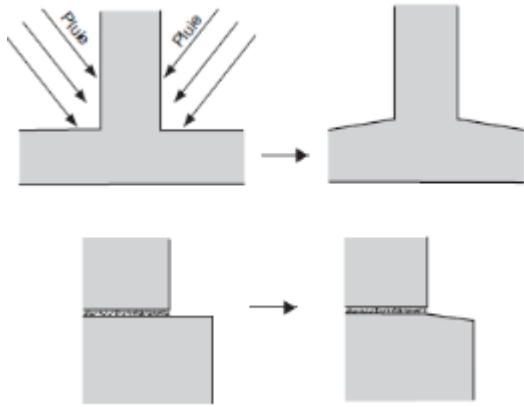


Figure II -37 : dispositions constructives permettant d'éviter la stagnation d'eau.

Ainsi les ponts, les aires de stationnement, les routes, les balcons et terrasses doivent être conçus de façon à d'éviter la stagnation d'eau. Cependant les zones les plus exposées des surfaces horizontales soumises à une humidité fréquente, à des éclaboussements répétés avec des sels en ambiance hivernale sont à traiter de façon spécifique et nécessitent souvent un revêtement imperméable.

II-6-7.2) Requalification des ouvrages en béton armé :

Si, comme nous l'avons vu, les ruines d'ouvrages directement liées à la corrosion sont rares, il faut garder à l'esprit que, selon le degré d'avancement des réactions, la structure atteinte perd une partie de sa capacité portante. Il est donc essentiel de garder à l'esprit le respect de la sécurité de l'ouvrage en service.

Si la perte de section des armatures est manifeste, il est nécessaire de réévaluer la capacité portante de l'ouvrage par un calcul mécanique. L'estimation de la section n'est toutefois pas toujours aisée car elle ne peut se faire que de manière discrète par l'intermédiaire de sondages, et il est parfois difficile de remonter à des moyennes statistiques.

Si la perte de section est supérieure à 10 %, il convient de renforcer les armatures. L'apport de nouvelles armatures peut se faire dans la masse, après démolition des zones atteintes et reconstitution du béton, soit par un apport externe enrobé dans un béton projeté connecté à la structure, soit par des armatures additionnelles collées sous forme de plaque de tôles ou de tissus de fibres de carbone.

La corrosion entraîne également une perte d'adhérence qui nécessite la dépose du béton dégradé puis la reconstitution de l'enrobage. Il est à noter que cette opération libère totalement les ancrages des barres. Il faut généralement étayer l'ouvrage pour ce type d'opération car le risque de modification du comportement et de mauvais fonctionnement des matériaux en tant que béton armé, peut alors être important.

Si les aciers sont la partie dégradée la plus naturelle quand on parle de corrosion, il ne faut pas négliger la diminution de la section efficace de béton qui joue un rôle dans le fonctionnement du béton armé notamment en compression. Comme pour les problèmes d'adhérence, il faut s'assurer

du bon fonctionnement des matériaux acier et béton ce qui peut nécessiter un étayement. Les produits de réparation doivent être compatibles avec les matériaux en place et assurer une adhérence suffisante à défaut de quoi le comportement mécanique initial ne sera pas restauré.

II-6-7.3) Méthodes de réhabilitation

L'objectif de ce paragraphe n'est pas de recenser de manière exhaustive toutes les techniques existantes mais plutôt de passer en revue les grandes familles de méthodes.

Les différentes méthodes de réhabilitation des ouvrages en béton armé concernent:

*· **la reconstitution de l'enrobage** : Elle permet de réparer et d'arrêter la progression des dégradations d'un parement. Après élimination des zones dégradées, remplacement des armatures trop corrodées et protection directe des armatures si l'enrobage reconstitué est trop faible par rapport aux normes actuelles, un béton de réfection est appliqué. Celui-ci devra montrer une bonne adhérence avec les matériaux en place ;*

*· **l'imprégnation** : Les produits appliqués par imprégnation sont des consolidants (consolidation locale et peu profonde d'une zone faiblement altérée) ou des hydrofuges (constitution d'une barrière interne vis-à-vis de l'eau liquide mais pas de la vapeur d'eau, ce n'est donc pas un imperméabilisant). Ces produits n'ont pas d'action directe sur la corrosion mais sont des traitements complémentaires ;*

*· **les inhibiteurs de corrosion** : composés chimiques ajoutés en faible concentration au milieu cimentaire ralentissant, ou stoppant, le processus de corrosion. Ces produits ont pour fonction de pénétrer l'enrobage du béton, d'abaisser la vitesse de corrosion de l'acier sans altérer ce dernier. Ils doivent être stables et compatibles avec le milieu cimentaire et ne pas être toxiques. On distingue les inhibiteurs anodiques (diminution du courant sur la partie anodique du métal), les inhibiteurs cathodiques (augmentation de la surtension cathodique) et les inhibiteurs mixtes. Actuellement, l'efficacité de ces produits est de l'ordre d'une dizaine d'années ;*

*· **les revêtements de surface** : La mise en peinture des ouvrages a pour objectif d'améliorer l'esthétique, de contribuer à la protection du béton (l'amélioration de l'imperméabilité du support ralentit la pénétration de l'humidité, de la vapeur d'eau et des agents agresseurs) et à la correction des défauts de surface (porosité, fissures). Les ouvrages concernés sont les bâtiments, les tunnels, les murs de soutènement, les écrans acoustiques et certains ponts. Un critère important de tenue dans le temps est la bonne adhérence au support ;*

*· **le béton projeté** : mélange de granulats, de ciment et d'eau, contenant parfois des ajouts, projeté sous pression d'air comprimé sur une paroi ;*

*· **les traitements électrochimiques** : Il en existe deux types :*

- la ré-alkalinisation et l'extraction des chlorures. Ces traitements consistent à polariser l'armature à l'aide d'une anode enrobée d'une pâte saturée d'un électrolyte approprié et recouvrant le parement. Le courant de polarisation circule de l'anode vers l'armature (cathode). Les armatures plus profondes doivent être reliées électriquement à celle qui est directement polarisée. Ces traitements durent environ de une à six semaines et sont temporaires. On distingue la technique suivant laquelle un générateur électrique (technique du courant imposé) est placé entre l'anode et l'armature et la technique suivant laquelle l'anode, en alliage judicieusement choisi, est directement reliée à l'armature (courant galvanique). L'objectif de ces méthodes est de redonner au béton d'enrobage sa capacité à protéger les armatures. La réalcalinisation permet d'augmenter le pH d'un béton qui a été carbonaté ; la déchloruration permet d'extraire les ions chlorure qui ont pénétré l'enrobage,

- la protection cathodique : La protection cathodique des armatures permet de ralentir, voire d'arrêter la corrosion. Elle consiste à abaisser le potentiel électrochimique de l'armature jusqu'à une valeur seuil, dite potentiel de protection, qui est telle que la vitesse de corrosion de l'acier devient négligeable.

Le principe de la protection cathodique consiste à polariser l'armature dans le béton à l'aide d'une anode placée de façon permanente sur le parement, ou parfois dans l'enrobage. Le courant de polarisation, qui circule de l'anode vers l'armature, se situe entre 2 et 50 mA/m² de surface d'armature. Il existe deux techniques de protection cathodique :

- par courant imposé : un générateur électrique est placé entre l'anode et l'armature,

- par anode sacrificielle (courant galvanique) : l'anode, en alliage correctement sélectionné, est directement reliée à l'armature.

Une installation de protection cathodique est efficace tant que les éléments les moins durables que sont les électrodes de références et l'anode, sont fonctionnels. Ces éléments sont facilement remplaçables et, dans le cas d'une électrode de titane, la durée de vie peut atteindre 20 ans. Ce survol rapide des différentes méthodes de réparation et de protection montre qu'il existe aujourd'hui un large éventail de techniques permettant de prolonger la durée de vie des ouvrages dégradés. Le choix de la technique repose sur des aspects technico-économiques liés à la structure et nécessite une étude au cas par cas de manière à optimiser les coûts. [10]

II-6-8) Quelques solutions pratiques pour protéger les fondations contre la corrosion :

-Principe du drain :

Principe du drain

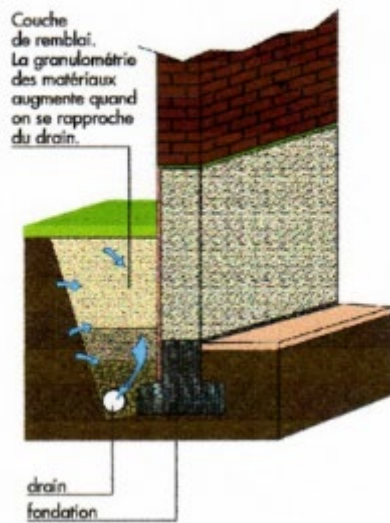


Figure II -38 : Principe du drain.

- Dégagement de la coupure de capillarité :

Pour combattre les remontées capillaires, les murs des constructions anciennes comportaient à leur base un appareillage de pierre très peu poreux (granit, silex) destinées à empêcher le phénomène. Les murs étaient ensuite élevés avec des pierres plus poreuses (calcaire par exemple) sans risque de remontée d'humidité.

Avec le temps, par apports progressifs de terre autour du bâtiment (jardinage, cultures....), le niveau de sol a pu être remonté jusqu'à venir recouvrir les premiers rangs de pierres calcaires. Par infiltration, cette partie du mur s'est trouvée en contact avec l'eau et l'humidité ascensionnelle a pu se développer.

Le remède à la situation consiste dans ce cas à simplement dégager la terre pour retrouver le niveau initial et redonner son efficacité à la coupure capillaire.



Figure II -39 : Dégagement de la coupure de capillarité. [12]

II-6-9) Conclusion :

Le tableau suivant conclue la dégradation due à la corrosion.

La corrosion				
<i>Causes(Sources et origines)</i>	<i>Substances concernées</i>	<i>Mécanisme</i>	<i>Conséquences</i>	<i>Préventions et solutions</i>
<i>Carbonatation(CO₂); - Les ions chlorures ;</i>	<i>L'acier (les armatures).</i>	<i>En présence d'eau et d'O₂, le film passif est détruit par différents agents (Cl..). La corrosion commence avec formation de nouveaux oxydes, dont le volume est supérieur à celui du fer initial entraînera des fissurations du béton.</i>	<i>-La diminution de la section utile ; - La fissuration du béton d'enrobage ; -La perte d'adhérence.</i>	<i>Un bon dimensionnement ; la reconstitution de l'enrobage ; Utilisation des inhibiteurs de corrosion ; la protection cathodique...ect</i>

II -7) L'alcali-réaction :

II -7-1) Introduction :

Vers 1940, STANTON a découvert une pathologie, la réaction alcali-granulats (ou alcali-réaction), qui affecte les bétons et que les chercheurs ont surnommée «le cancer des bétons». Sous ce terme se regroupent toutes les réactions chimiques qui peuvent se produire entre les granulats du béton et les alcalins de la pate de ciment. [27]

II -7-2) Définition :

L'alcali-réaction, que l'on appelle aussi communément réaction alcali-granulat, désigne la réaction chimique entre la silice amorphe ou mal cristallisée contenue dans les granulats réactifs et certains ions de la solution interstitielle. Les conséquences macroscopiques de la réaction sont le gonflement des ouvrages atteints qui entraînent de la fissuration et la chute des caractéristiques mécaniques du béton. Ces phénomènes sont préoccupants pour les gestionnaires des structures atteintes car ils mettent en péril la sécurité des personnes et l'exploitation des

ouvrages. De plus, il n'existe aucun moyen d'arrêter la réaction. Ainsi, la prédiction de l'évolution du gonflement et des dégradations des ouvrages atteints et l'évaluation de l'efficacité et de la périodicité des opérations d'entretien sont des points cruciaux. [6] [5]

II -7-3) Les différents types d'alcali-réaction :

Il est admis que les alcali-réactions se présentent sous trois types : réaction alcali-silice (les plus fréquentes), réaction alcali-silicate, réaction alcali-carbonate.

- Réaction alcali-silice (RAS) :

Certains granulats siliceux, lorsqu'ils sont constitués de silice amorphe, mal cristallisée ou microcristalline (par exemple des verres, de l'opale, de la calcédoine...) sont attaqués par la solution interstitielle qui occupe les pores du béton. La silice libérée réagit ensuite avec les alcalins Na^+ , K^+ de cette solution interstitielle et l'on observe finalement, l'apparition de gels silico-alcalins s'ils renferment Si, Na (et ou K) ou calco-silico-alcalins s'ils contiennent, en plus, du calcium.

- Réaction alcali-silicate :

La différence essentielle avec la réaction alcali-silice réside dans le fait que les granulats réactifs ne sont pas formés de silice libre mais sont des silicates variés (phyllo-silicates, tecto-silicates, sains ou altérés). En ce qui concerne les produits de la réaction, on admet qu'ils sont voisins de ceux apparus dans la réaction alcalisilice ; des études plus anciennes signalaient que l'on n'observe pas la production de gels siliceux.

- Réaction alcali-carbonate :

On désigne par cette expression la réaction manifestée par des calcaires dolomitiques qui renferment des impuretés phylliteuses. Sur le plan pratique, on retiendra que les expansions causées par cette réaction sont moins importantes que celles dues aux réactions alcali-silice et alcali-silicate sauf si le béton est soumis à des ambiances hivernales rigoureuses. [10]

II -7-4) Conditions d'apparition de l'alcali-granulat :

Trois conditions doivent être simultanément remplies pour que ces réactions puissent avoir lieu. Il faut que :

- Le granulat soit potentiellement réactif,*
- L'humidité relative excède 80 à 85%*
- La concentration en alcalins dépasse un seuil critique. [9]*

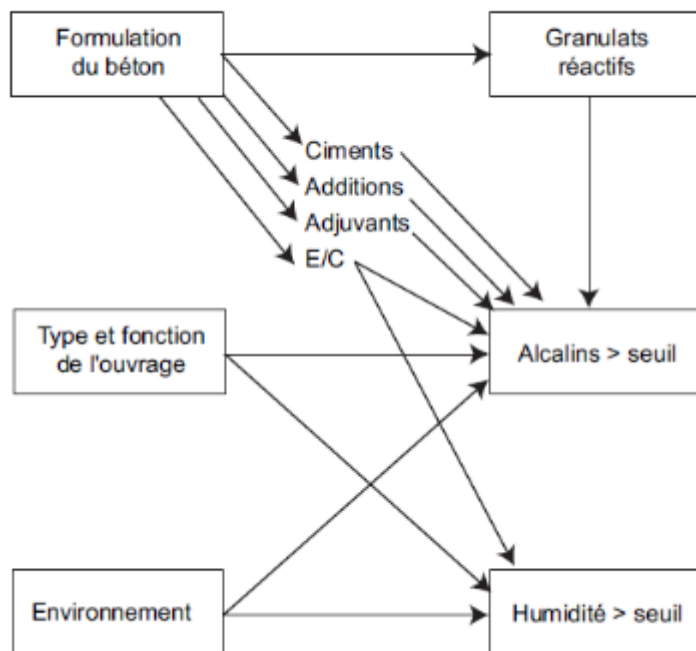


Figure II -40 : facteurs intervenant sur l'apparition des 3 conditions nécessaires au déclenchement de l'alcali-réaction. [10]

II -7-5) Source de cette attaque :

Ces alcalins proviennent d'une part du ciment, et d'autre part, des autres constituants du béton (granulats, eau de gâchage, adjuvants,...). Initialement, ils sont présents à l'état diffus dans les phases anhydres, et ils se dissolvent à l'état basique (K^+OH^- , Na^+OH^-) lors de l'hydratation. [7]

BIBLIOGRAPHIE

Stéphane POYET : Etude de la dégradation des ouvrages en béton atteints par la réaction alcali-silice : Approche expérimentale et modélisation numérique multi-échelles des dégradations dans un environnement hydro-chemo-mécanique variable

RECOMMANDATION N°T1-96 aux maîtres d'ouvrage publics relative aux études pour la construction ou la réparation des ouvrages de stockage et de transport de l'eau-NOTE N°3

J. P Olivier : livre de " Durabilité des bétons ". (A.NONAT :chapitre2 ; V. BAROGHEL-BOUNY, B. CAPRA, S. LAURENS : chapitre9 ; A. CARLES-GIBERGUES, H.HORNAIN :chapitre11 ; G. ESCADEILLAS, H. HORNAIN: chapitre 12) .(Edition :Presse de l'école nationales des ponts et chaussées -2008).

Emmanuel Rozière : Concept de Performance Equivalente appliqué aux bétons exposés à la lixiviation et aux attaques sulfatiques externes (Thèse de doctorat -Ecole Centrale de Nantes - 2007)

Le LERM : Dossier technique (laboratoire et société d'études et de conseil en matériaux de construction (BTP/génie Civil, Patrimoine Bâti, Environnement).

C. Girard Division ST - Technical Facilities Management (ST/TFM) CERN, Genève, Suisse.

FT026-Carbonatation du béton.doc (Bureau d'Ingénieurs).

www.concretecorrosion.net: article d'internet.

Laboratoire Central des Ponts et Chaussées (LCPC).

Mahmoud ISMAIL : Etude des transferts et de leurs interactions avec la cicatrization dans les fissures pour prolonger la durée de service des infrastructures (ponts, centrales nucléaires)(Thèse de doctorat -France -2006).

M. Fabrice DEBY : Approche probabiliste de la durabilité des bétons en environnement marin (Thèse de doctorat -l'Université Toulouse III - Paul Sabatier-2008).

Thai Quang NGUYEN : Modélisations physico-chimiques de la pénétration des ions chlorures dans les matériaux cimentaires (Thèse de doctorat- L'école nationale des ponts et chaussées-2007).

Véronique NBEL PUJOL -LESUEUR : Etude du mécanisme d'action du monofluorophosphate de sodium comme inhibiteur de la corrosion des armatures métalliques dans le béton (Thèse de doctorat-Université Paris 6-2004).

Fiches techniques : Les constituants des bétons et des mortiers (TOME 1) , Ciments et bétons (Centre d'information sur le ciment et ses applications).

Nicolas HYVERT : Application de l'approche probabiliste à la durabilité des produits préfabriqués en béton (Thèse de doctorat -l'Université Toulouse III - Paul Sabatier-2009).

HAUSMANN D.A. - «Steel corrosion in concrete: how does it occur?» Materials protection, vol. 4, 11, 1967, p. 19-23.

Adam M. Neville : Livre de " Propriétés des bétons (" Edition : Eyrolles -2000).

Rachida IDIR : Mécanismes d'action des fines et des granulats de verre sur la réaction alcali-silice et la réaction pouzzolanique (Thèse de doctorat -l'Université de Toulouse -2009).

<http://www.ecocem.fr/index.php?p=technical&q=durability>.

MEHTA P.K. - «Studies on chemical resistance of low water/cement ratio concretes».

Cem. Concr. Res., vol. 15, n° 6, 1985, p. 969-978.

BERTRON A. - Durabilité des matériaux cimentaires soumis aux acides organiques : cas particulier des effluents d'élevage. Thèse de doctorat, INSA de Toulouse, 2004, 256 p.

DE BELIE N., H.J. VERSELDER, B. DE BLAERE, D. VAN NIEUWENBURG, R. VERSCHOORE - «Influence of the cement type on the resistance of concrete to feed acids». *Cem. Concr. Res.*, vol. 26, n° 11, 1996, p. 1717-1725.

DE BELIE N., DEBRUYCKERE M., VAN NIEUWENBURG D., DE BLAERE B. - *Journal of Agricultural Engineering Research*, vol. 68, n° 2, 1997, p 101-108.

MONTENY J., DE BELIE N., VINCKE E., VERSTRAETE W., TAERWE L. - «Chemical and microbiological tests to simulate sulfuric acid corrosion of polymer-modified concrete». *Cem. Concr. Res.*, vol. 31, n° 9, 2001, p. 1359-1365.

GRUBE H., RECHENBERG W. - «Durability of concrete structures in acidic water». *Cem. Concr. Res.*, vol. 19, n° 5, p 183-

NORME ALGERIENNE : « Liants hydrauliques - ciments courants : composition, spécifications et critères de conformité », NA 442 : 2000, Deuxième Edditions, IANOR.

M. Vénuat, « Ciments et Bétons », dans la coll. *Que sais je ?*, Presses universitaires de France, 1978.

M. Regourd, « L'hydratation de ciment Portland », Dans *Le béton hydraulique : connaissance et pratique*, chap. 11, Presses de l'Ecole Nationale des Ponts et Chaussées, 1982.

M. Regourd, « L'hydratation du ciment portland, le béton hydraulique », Paris presse de l'ENPC, sous direction de Jacques BARON et Raymond SAUTEREY, chapitre 11, pp191-211, 1995

L. Longuet, G. Bellina, *Processus physico-chimiques liés à l'hydraulicité. Résultats d'une étude en milieu glycol*, RMC ciment, béton, plâtres, chaux. No 686, pp 45-51, 1971.

TUUTI K., *corrosion of steel in concrete ,rapport FO4 , sweedish cement and concrete research institud stockholm (1982) ,468p.*

THOMAS M., STOKES D. - «Lithium impregnation of ASR-affected concrete: preliminary studies», in [13], p. 659-667