I.1. Introduction:

Les bétons auto plaçant (en anglais Self-compacting concrète) sont découverts depuis les années 1980 au Japon, ces bétons se caractérisent par, une grande fluidité, une homogénéité et sa mise en place correcte par gravitation et sans vibration [01].

Ces bétons se développent maintenant dans le monde et semblent être amenés à remplacer, à terme, les bétons vibrés classiques dans de nombreuses applications. Ils présentent en effet des intérêts à la fois techniques et économiques :

Ces bétons présentent plusieurs propriétés qui justifient l'intérêt nouveau que leurs portent les industriels [02] :

- Absence de vibration qui réduit les nuisances sonores,
- Bétonnage de zones fortement ferraillées et à géométrie complexe,
- Pénibilité du travail moindre,
- Réduction du coût de la main d'œuvre, durée de construction plus courte.

Cependant, ces avantages s'accompagnent fatalement de certains inconvénients :

- Augmentation du coût des matières premières (additions, adjuvants),
- Modifications des outils de fabrication (outils de mise en place).

I.2. Modes de formulation des BAP:

Par définition, un béton auto plaçant (BAP) est un béton très fluide, homogène et stable, qui se met en place par gravitation et sans vibration. Il ne doit pas subir de ségrégation et doit présenter des qualités comparables à celles d'un béton vibré classique. Le terme de béton auto nivelant (BAN) peut aussi être utilisé mais il concerne plutôt des applications horizontales (dallage par exemple).

Le grand problème de ce type de béton est de trouver une méthode de formulation, il existe plusieurs approches de formulation qui ont été élaborées à travers le monde (approche Japonaise, approche suédoise, approche du LCPC, etc.) pour répondre aux exigences d'ouvrabilité de ce type de béton [03]

Deux grandes familles prévalent actuellement [03] :

- la première concerne des formulations fortement dosées en ciment et contenant une proportion d'eau réduite. La quantité de ciment très importante (450 à 600 kg/m³) est nécessaire pour augmenter le volume de pâte afin d'améliorer la déformabilité du mortier. Ce volume important de pâte limite par conséquent les interactions inter-granulats (dont la quantité est parallèlement diminuée) et l'utilisation d'adjuvants tels que les super plastifiants et les agents de viscosité permettent d'en contrôler la fluidité et la viscosité. Cette approche de formulation conduit toutefois à des bétons de hautes performances mécaniques, onéreuses et mal adaptés à des ouvrages courants. [04] [05]
- une deuxième famille de formulations repose sur le remplacement d'une partie du ciment par des fines minérales [06]. Ces additions, comme les fillers calcaires par exemple, permettent d'obtenir un squelette granulaire plus compact et plus homogène. La quantité d'adjuvant nécessaire à l'obtention d'une fluidité et d'une viscosité données est alors diminuée. Leur utilisation conduit également à conserver des résistances mécaniques et des chaleurs d'hydratation raisonnables.

I.2.1. Cahier des charges minimum à l'état frais :

Plusieurs spécificités de composition des BAP découlent de ces diverses approches.

- Un BAP doit s'écouler naturellement sous son poids propre (avec un débit suffisant), c'est à dire avoir un étalement et une vitesse d'étalement importants.
- Un BAP doit aussi pouvoir remplir, sans vibration, des zones confinées et une grande fluidité du béton peut ne pas être suffisante pour cela. En effet, lors de son écoulement au droit d'un obstacle, les gravillons cisaillent le mortier et ont tendance à entrer en contact les uns avec les autres si ce dernier ne résiste pas suffisamment au cisaillement (Figure I.1). Ainsi, des arches peuvent se former et interrompre l'écoulement par colmatage. Pour éviter ceci, il est nécessaire qu'un BAP ait une bonne résistance à la ségrégation en phase d'écoulement en zone confinée.

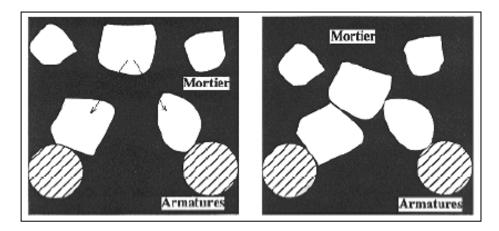


Figure I.1 : Phénomène de blocage des granulats aux droits d'un obstacle [03].

- Un BAP doit présenter une bonne résistance à la ségrégation statique jusqu'à la prise du béton, pour des raisons évidentes d'homogénéité de ses propriétés mécaniques.
- De plus, le ressuage d'un BAP ne doit pas être trop fort car ceci peut générer une chute d'adhérence des armatures en partie supérieure des levées, par rapport à celles situées en zone inférieure lors du coulage, ainsi que l'apparition de fissures [07].

En résumé, le principal problème dans la formulation d'un BAP est de concilier des propriétés a priori contradictoires comme la fluidité et la résistance à la ségrégation et au ressuage du béton.

Pour parvenir à ce cahier des charges, les BAP sont formulés différemment des BO. Dans leur cas, la pâte, définie comme le mélange du ciment, de l'eau et d'une addition, est privilégiée au détriment des gravillons (Figure I.2). En général, les BAP possèdent un même dosage en ciment et en eau que les BO, ainsi qu'un volume de sable assez proche. C'est donc principalement l'ajout d'une addition qui sert de substitut aux gravillons. Les proportions exactes de chaque constituant dépendent bien sûr de la méthode de formulation choisie. [08]

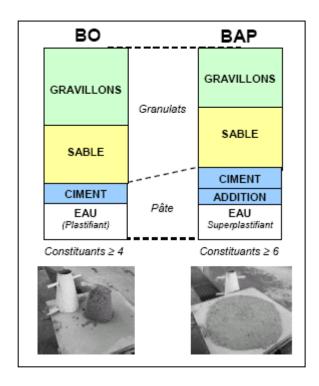


Figure (I.2.): Composition d'un béton ordinaire (BO) et d'un BAP. Aspect à l'état frais d'un BO plastique et d'un BAP [08].

I.2.2. Particularités de la composition des BAP

Malgré les différentes méthodes de formulation existantes, certaines caractéristiques demeurent intrinsèques aux BAP mais peuvent légèrement être différentes d'une approche à l'autre.

I.2.2.1. Un volume de pâte élevé

Les frottements entre granulats sont source de limitations vis-à-vis de l'étalement et de la capacité au remplissage des bétons. Le rôle de la pâte (ciment + addition + eau efficace + air) est de séparer les gravillons pour limiter les contacts, en particulier dans les milieux ferraillés, et ainsi prévenir la formation de voûtes susceptibles de bloquer l'écoulement, son volume est donc élevé (330 à 400 l/m³) [08] [03].

I.2.2.2. Une quantité de fines (\emptyset <80 μ m) importante

Les compositions de BAP comportent une grande quantité de fines (environ 500 Kg/m³) pour limiter les risques de ressuage (Figure I.3), et de ségrégation. Toutefois, le liant est fréquemment un mélange de deux pour éviter des chaleurs d'hydratation trop grandes [03].

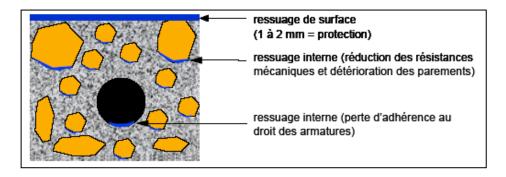


Figure (I.3): Phénomène de ressuage.

Ce sont les exigences de résistance à la compression, les critères de durabilité (normes XP P 18-305 ou EN 206, etc.) et les paramètres d'ouvrabilité qui déterminent le choix de ces additions (cendre volante, laitier de haut fourneau, filler calcaire, etc. le filler étant l'une des additions fréquemment rencontrées dans les formulations de BAP) et leur proportion respective.

L'introduction d'additions minérales entraîne une modification de la porosité de la matrice cimentaire et influence sur les caractéristiques mécaniques et autoplaçantes du béton.

I.2.2.3. L'emploi d'un super plastifiant :

La fluidité des BAP est obtenue en ajoutant des superplastifiants. Ces fluidifiants sont identiques à ceux employés pour les autres types de béton, à savoir des polymères de type polycarboxylate, polyacrylate/ polyacrylate ester acrylique. Cette quantité d'adjuvant ne doit pas être trop élevée (proche de dosage de saturation) de peine d'augmenter la sensibilité du béton à des variations de teneur en eau vis-à-vis du problème de la ségrégation et ressuage.

Les super plastifiants interagissent avec les particules du ciment et des fines en s'absorbant à leur surface pour diminuer le phénomène de floculation au contact de l'eau.

I.2.2.4. L'utilisation éventuelle d'un agent de viscosité (rétenteur d'eau)

L'ajout d'un super plastifiant ayant pour effet d'augmenter l'ouvrabilité du béton mais également de réduire sa viscosité, afin de minimiser ce dernier point, les BAP contiennent souvent un agent de viscosité. Ce sont généralement des dérivés cellulosiques, des polyscharides, des colloïdes naturels ou des suspensions de particules siliceuses, qui interagissent avec l'eau et augmentent la viscosité de celle-ci. Ils sont pour but d'empêcher le ressuage et les risques de ségrégation en rendant la pâte plus épaisse et en conservant une répartition homogène des différents constituants.

Ces produits semblent utiles pour des bétons ayant des rapports eau/liant (E/L) élevés, les fines n'étant alors pas suffisantes pour fixer l'eau dans le béton. En revanche, leur utilisation ne se

justifie pas pour des BAP ayant des rapports E/L faibles (rapport eau/fines <0.3). Pour les bétons intermédiaires, leur utilisation doit être étudiée au cas par cas.

Les agents de viscosité ont aussi la réputation de rendre les BAP moins sensibles à des variations de la teneur en eau à l'égard des problèmes de ressuage et de ségrégation, mais ils peuvent conduire à des entraînements d'air et à une diminution de la fluidité [09]

I.2.2.5. Un faible volume de gravillon

Les BAP peuvent être formulés avec des granulats roulés ou concassés. Cependant, comme nous l'avons vu précédemment, il faut en limiter le volume car les granulats sont à l'origine du blocage du béton en zone confinée (Figure I.4). Toutefois, comme ils conduisent par ailleurs à une augmentation de la compacité du squelette granulaire du béton, ils permettent de réduire la quantité de liant nécessaire à une bonne ouvrabilité et une résistance souhaitée.

Ces deux facteurs conduisent à prendre pour les BAP un rapport gravillon/sable (G/S) de l'ordre de 1, qui peut être corrigé suivant le confinement de la structure étudiée.

Le diamètre maximal des gravillons (D_{max}) dans un BAP est compris classiquement entre 10 et 20, mais comme les risques de blocage pour un confinement donné augmentent avec D_{max} , cela conduit à diminuer le volume de gravillon.

En résumé, les composants de base d'une formulation de BAP sont identiques à ceux d'une formulation de béton vibré mais leurs proportions sont différentes (Figure I.4). Afin d'obtenir les propriétés requises à l'état frais d'un BAP, une importante quantité de fines et l'incorporation d'adjuvants (notamment les superplastifiants) sont nécessaires.

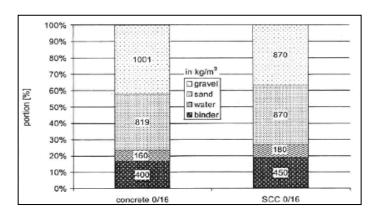


Figure I.4. : Comparaison entre une composition de BAP et celle d'un béton vibré (d'après [10])

I.3. Caractérisation du béton à l'état frais :

I.3.1. caractéristiques rhéologiques des BAP :

La caractérisation du béton à l'état frais peut se faire grâce à l'étude des propriétés rhéologiques fondamentales telles que le seuil de cisaillement ou la viscosité plastique.

Le comportement rhéologique d'un matériau (Figure I.5) est dit viscoplastique si son écoulement ne se produit qu'au-delà d'une certaine valeur des contraintes appliquées, appelée seuil de cisaillement, τ_0 .

Le fluide est considéré comme *Binghamien* si la courbe d'écoulement est une droite, qui a pour équation :

$$\tau = \tau_0 + \eta_p \gamma^b$$

Avec τ la contrainte de cisaillement (Pa), τ_0 le seuil de cisaillement (Pa), η_p la viscosité plastique (Pa.s⁻¹) et γ la vitesse de déformation (s⁻¹).

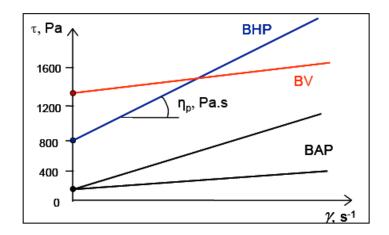


Figure I.5: Exemples de comportements rhéologiques pour différents types de béton [03]

En ce qui concerne les bétons autoplaçant, certains auteurs ont montrés que leur équation de comportement suit le modèle de *Herschel-Bulkley* dont l'équation de comportement est la suivante :

$$\tau = \tau_0 + a \gamma^b$$

Où a et b sont des constantes de comportement.

Toutefois, ce modèle est plus exigeant que celui de Bingham car il nécessite la détermination d'un paramètre supplémentaire.

I.3.2. Essais de caractérisations d'un BAP :

Les bétons autoplaçant sont caractérisent à l'état frais par trois essais essentielles (selon les recommandations de AFGC [07]) :

- Essai d'étalement
- Essai de boite en L
- Essai de stabilité au tamis.

I.3.2.1. L'essai d'étalement (Slump flow):

L'essai le plus courant permettant de caractériser la mobilité en milieu confiné est l'essai d'étalement (Slump flow) à l'aide du cône d'Abrahams (Figure I.6). En effet, la valeur de l'étalement, donnée par la mesure du diamètre de la galette de béton, s'avère être plus représentative que celle de l'affaissement.

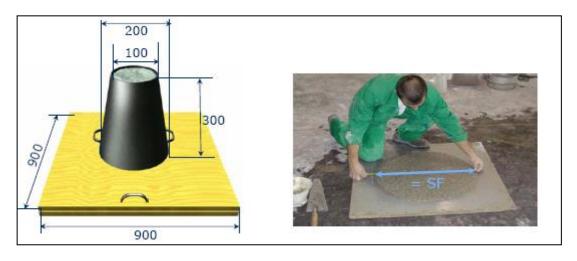


Figure I.6: essai d'étalement au cône (Slump flow) [08]

Les valeurs d'étalement sont habituellement fixées entre 60 et 75 cm, sans auréole de laitance ou d'amoncellement de gros granulats au centre en fin d'essai [07]. La vitesse d'étalement du béton est également une indication souvent prise en compte (t₅₀ par exemple : temps pour atteindre une galette de diamètre 50 cm).

D'autres essais permettent d'évaluer la mobilité du béton en milieu non confiné comme celui de l'entonnoir en forme de V (V funnel) (Figure I.7) [01].

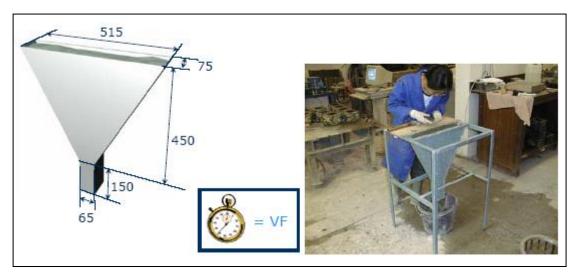


Figure I.7: Entonnoir en forme V (V funnel) [08]

I.3.2.2. L'essai boite en L (L-box test) :

Cet essai à pour but de caractériser la mobilité du béton en milieu confiné, c'est-à-dire la ségrégation dynamique. Cette caractérisation est traduite par la capacité de ce béton à s'écouler dans une zone confinée. Ils peuvent permettre de déceler des problèmes de blocage (par formation de voûtes des granulats) lors de l'écoulement.

L'essai de la boîte en L (Figure I.8) fait partie de ces essais. La partie verticale du L est remplie de béton en une seule fois. Après ouverture de la trappe, le béton s'écoule à travers un ferraillage standard (39 mm entre 3 barres ϕ 14) qui correspond à des ouvrages très ferraillés mais qui peut être éventuellement allégé (58 mm d'espace libre entre 2 barres) [07].

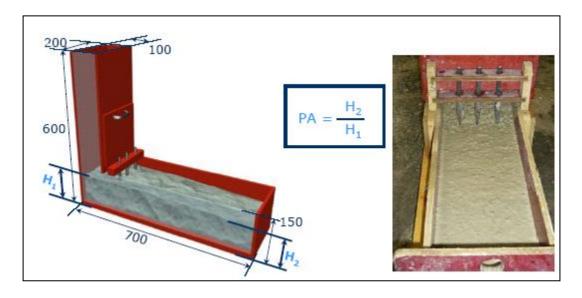


Figure I.8: Essai de la boite en L (L-box test) [08]

Pour que le BAP soit accepté, le taux de remplissage de la boîte en L (rapport des hauteurs H2/H1, voir Figure I.8) doit être supérieur à 0,8 [07]. Des temps d'écoulement peuvent aussi être mesurés pour apprécier la viscosité du béton.

Il existe d'autres essais qui permettent de caractériser la ségrégation dynamique et donnent un autre aspect de la capacité de remplissage des BAP. Les essais sont (Figure I.9) :

- L'essai de tube en U.
- L'essai de caisson.
- Essai de la passoire.

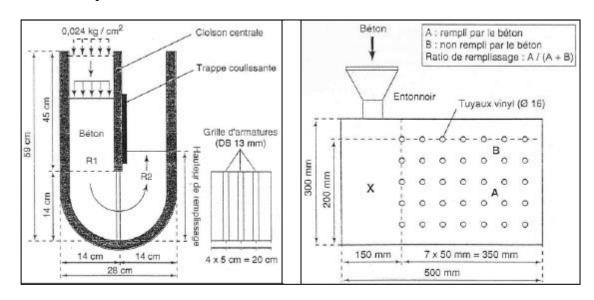


Figure I.9: essai en U (à gauche), essai de caisson (à droite)

I.3.2.3 l'essai de stabilité

L'aptitude d'un BAP à rester homogène une fois coulé ; est aussi importante que celle durant la mise en place. L'homogénéité du matériau conditionne en effet ses propriétés à l'état durci (résistance mécanique, retrait, durabilité, etc.). Le béton doit donc être stable sous l'effet de la gravité (pas de ségrégation) et présenter une capacité de ressuage limitée.

a. Résistance à la ségrégation

L'essai de stabilité de référence n'existe pas encore mais la résistance à la ségrégation statique d'un BAP doit impérativement être caractérisée. Différents tests peuvent être utilisés pour caractériser cette capacité d'un BAP à rester homogène après sa mise en place jusqu'au début de prise.

Un de ces essais est celui dit de « stabilité au tamis », développé par GTM (Figure I.10) [07], qui consiste à évaluer le pourcentage en masse de laitance (noté $P_{LAITANCE}$ par la suite) d'un échantillon de béton (4,8 \pm 0,2 kg) passant à travers un tamis de 5 mm. Les critères d'acceptabilité d'une formulation de BAP sont divisés en trois classes :

- $0\% < P_{LAITANCE} < 15\%$: stabilité satisfaisante,
- $\blacksquare \quad 15\% < P_{LAITANCE} \! < \! 30\%$: stabilité critique (essai de ségrégation à réaliser sur site),
- P_{LAITANCE} > 30%: stabilité très mauvaise (ségrégation systématique, béton inutilisable).

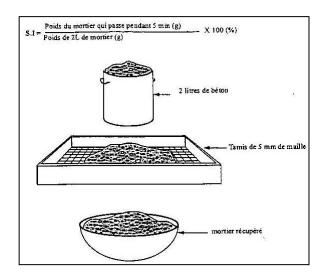


Figure I.10 : Essai de stabilité au tamis

b. Ressuage

La capacité de ressuage peut être mesurée par l'essai à l'aéromètre modifié (développé par le LCPC, Figure I.11) : le volume d'eau libéré par l'échantillon de béton remonte au-dessus du perchloroéthylène (dont la densité est supérieure à celle de l'eau : 1,59) dans une colonne graduée où il est facile de l'estimer [07]. Ce test semble cependant peu pratique à être utilisé étant donné la nocivité du produit employé.

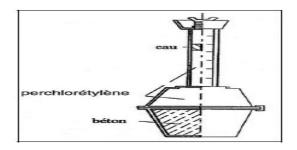


Figure I.11 : Essai de ressuage à l'aéromètre [07]

I.4. Propriétés du béton durci :

I.4.1. Résistance mécanique :

Les bétons auto plaçant présentent une même résistance mécanique que celui d'un béton ordinaire (béton vibré) Figure I.12.

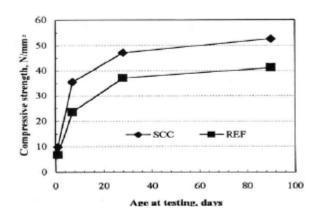


Figure I.12 : évolution de la résistance mécanique d'un BAP (SCC) et d'un BV (REF) correspondant [11].

Les travaux de [12] [13] montrent que la résistance mécanique s'accélère aux jeunes âges en utilisant les fillers. Les particules fines du filler, lorsqu'elles sont bien dé floculées par les super plastifiants, favorisent l'hydratation du ciment, principalement par un effet physique, et conduisent à une matrice cimentaire dont la structure est plus dense. Ces effets ont une influence sensible sur la résistance mécanique jusqu'à 28 jours puis deviennent moins significatifs par la suite.

De plus, certains auteurs [14] affirment que cette augmentation de résistance est d'autant plus marquée pour les BAP que la finesse du filler (exprimée en valeur Blaine) est grande (Figure I.13). Cet effet tend lui aussi à s'annuler au-delà de 28 jours.

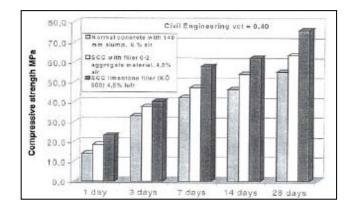


Figure I.13 : résistance mécanique d'un béton vibré et deux BAP (deux formulations différentes) [14]

Le dosage en adjuvant, dans la formulation des BAP, peut aussi influer sur l'évolution de la résistance mécanique du béton.

Ainsi, l'introduction d'un agent de viscosité peut diminuer sensiblement la résistance mécanique d'un BAP aux jeunes âges [15].

I.5. Attaques chimiques par différents milieux agressifs

I.5.1. Généralités :

Le fort développement du béton a conduit à l'essor d'ouvrages en béton dès la première moitié du vingtième siècle dans le monde. Ces structures ont été conçues prioritairement pour satisfaire à des impératifs dimensionnels et mécaniques. Conventionnellement et par méconnaissance du comportement à long terme du matériau béton dans son environnement, la durée de vie d'un ouvrage d'art courant était fixée à 50 ans, par exemple pour un pont. Certains ouvrages ont atteint cet âge limite sans pour autant donner signe de défaillance. D'autres par contre, comme des barrages hydroélectriques, ont été victimes de gonflements du béton, une dizaine d'années seulement après leur mise en service.

Aujourd'hui, l'un des principaux enjeux du Génie Civil consiste à pouvoir garantir une stabilité, ou du moins une maîtrise, dans le temps des propriétés mécaniques d'un ouvrage dans son environnement. Cet enjeu, le développement durable, concerne les structures futures ou en cours de conception, mais aussi les réalisations actuelles. Il implique à la fois une prise en compte du comportement durable des matériaux constituant la structure et un suivi de l'ouvrage au cours de son exploitation. Le but est de pouvoir prédire et garantir une durée de vie d'un ouvrage autrement que par des critères conventionnels [16].

Il est essentiel que chaque structure en béton puisse conserver sa résistance et continuer de remplir sa fonction tout au long de sa durée de vie utile. Il en résulte que le béton doit être en mesure de résister aux mécanismes de détérioration auxquels il peut être exposé. On dit d'un tel béton qu'il a une bonne durabilité.

Il est utile d'ajouter que le concept de durabilité ne signifie pas une durée de vie infinie, pas plus qu'il ne signifie que le béton doit résister à n'importe quelle agression. De plus, on constate maintenant, ce qui n'était pas toujours le cas auparavant, que, dans des cas, un entretien régulier du béton est nécessaire [17].

La durabilité des ouvrages en béton, qui peut être définie comme étant leur capacité d'assurer la tenue en service prévue [18], est une caractéristique très importante, surtout pour les ouvrages

importants de génie civil (ponts, silos, réservoirs, barrages, enceintes nucléaires...), car en cas de dégradations de tels ouvrages, les conséquences seront multiples et graves, surcoûts de réparation, limitation de la durée de vie de l'ouvrage, et dans des cas extrêmes la ruine partielle ou totale de l'ouvrage. Donc, la prise en compte préventive des facteurs qui peuvent affecter la durabilité des ouvrages, donc leur économie et leur sécurité, est impérative lors de la conception et de l'élaboration de ces ouvrages.

I.5.2 Attaque chimique par différents milieux agressifs

Les ouvrages en béton peuvent se trouver dans des milieux, industriels ou naturels, agressifs pour le béton et/ou l'acier des armatures. En raison des interactions du béton avec des influences externes, la durabilité du béton peut être menacée et perdue. Parmi les facteurs menaçants on site, le cycle gel/dégel, l'abrasion, corrosion d'acier, l'attaque chimique qui peuvent détériorer le béton. ACI Committee 201 a classé les attaques chimiques comme suit : i) attaque acide; ii) attaque alcaline; iii) carbonatation; iv) attaque par les chlorures; v) lixiviation et vi) attaque par les sulfates [19]. L'étude de la durabilité est l'un sujet pour les documents de Comite of Euro-Intrenational du béton [20,21].

Le béton doit présenter une résistance chimique, lorsqu'il est exposé à des attaques chimiques 30]. La norme EN 206 31] définit trois classes correspondant aux degrés d'attaques chimiques - faible (XA1), modérée (XA2) et forte (XA3). Le tableau I.1 regroupe les sept caractéristiques chimiques, lorsque l'attaque chimique s'effectue par des sols naturels, les eaux de surface ou l'eau de mer. Lors d'une attaque par les produits chimiques ou en cas de vitesse d'écoulement élevée des solutions agressives, une expertise spécifique peut s'avérer nécessaire, pour déterminer les exigences que le béton doit satisfaire.

Tableau I.1-Valeurs limites pour les classes d'exposition en cas d'attaque chimique [23] (XA1: attaque faible, XA2: attaque modérée, XA3: attaque forte)

Elément en béton	XA1	XA2	XA3
SO ₄ ² - mg/l dans l'eau	\geq 200 et \leq 600	$> 600 \text{ et} \le 3000$	$> 3000 \text{ et} \le 6000$
SO ₄ ² - mg/kg dans le	\geq 2000 et \leq 3000	$> 3000 \text{ et} \le 12000$	$\geq 12000 \text{ et} \leq 24000$
sol en général			
pH de l'eau	\leq 6.5 et \geq 5.5	$< 5.5 \text{ et } \ge 4.5$	$< 4.5 \text{ et} \ge 4.0$
Degré d'acidité du	>20 °C Baumann-		
sol	Gully		
CO ₂ mg/l dissolution	$\geq 15 \text{ et } \leq 40$	$> 40 \text{ et} \le 100$	> 100
de calcaire dans l'eau			
NH ₄ ⁺ mg/l dans l'eau	$\geq 15 \text{ et } \leq 30$	$> 30 \text{ et } \le 60$	$> 60 \text{ et} \le 100$
Mg2 ⁺ mg/l dans l'eau	\ge 300 et \le 1000	$> 1000 \text{ et} \le 3000$	> 3000

I.5 .3. Attaque chimique des matériaux polyphasés par les solutions acides

Les effluents des fours utilisant des combustibles riches en soufre et effluents des industries chimiques peuvent contenir de l'acide sulfurique. La décomposition des matières organiques dans les égouts, les silos ou dans les réservoirs d'entreposage peut conduire à la formation de H₂S (gaz) qui peut être transformé en acide sulfurique par l'activité bactérienne [24].

Généralement, le béton résiste bien aux attaques chimiques, à condition que sa composition soit appropriée et que le béton soit correctement consolidé. Il y a cependant quelques exceptions. Tout d'abord, les bétons contenant du ciment Portland, hautement alcalin, ne résistent pas aux attaques acides forts ou des composés qui peuvent se transformer en acide. Par conséquent, à moins qu'il ne soit protégé, le béton ne devrait pas être utilisé lorsque ce type d'attaque peut se produire.

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. Les substances agressives doivent être en solution. Le Ca(OH)₂ est l'hydrate le plus vulnérable, mais les CSH peuvent aussi être attaqués. Les granulats calcaires sont généralement vulnérables.

Le tableau I.2 donne une liste limitée de certaines substances agressives. En outre, les indications spécifiques de quelques autres substances agressives sont données ci-dessous :

Acides Inorganiques Organiques Carbonique Acétique Chlorhydrique Citrique Fluorhydrique Formique Nitrique Humique Phosphorique Lactique Sulfurique **Tannique Autres substances** Chlorure d'aluminium Graisses végétales et animales Sels d'ammonium Huiles végétales Hydrogène sulfuré Sulfates

Tableau I.2-Liste de quelques substances pouvant provoquer de graves attaques chimiques au béton [25].

Le béton peut être attaqué par des liquides dont le pH est inférieur à 6.5 [26], mais cette attaque ne devient grave que pour des pH inférieures à 5.5; en dessous de 4.5, l'attaque devient très sévère. Une concentration de CO₂ comprise entre 30 et 60 ppm entraîne une attaque sévère et si elle est supérieure à 60 ppm l'attaque sera très sévère.

L'attaque progresse à une vitesse approximativement proportionnelle à la racine carré du temps du fait que la substance agressive doit traverser la couche résiduelle des produits de réaction de faible solubilité, qui subsistent après que le Ca(OH)₂ a été dissous. Ainsi ce n'est pas seulement la valeur du pH, mais aussi la capacité des ions agressifs à se mouvoir qui influence la progression de l'attaque [26]. De plus, la vitesse de l'attaque diminue lorsque le granulat est atteint, car la surface vulnérable est plus faible et le milieu agressif doit contourner les granulats [26].

Le béton et aussi attaqué par l'eau contenant du 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.

Les pluies acides, qui contiennent principalement de l'acide sulfurique et de l'acide nitrique, ayant un pH entre 4.0 et 4.5, peuvent provoquer de la dégradation de la surface exposée de béton [27]. 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 [28], lorsque des composés contenants 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 aérobiques, 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 [29]. Une forme d'attaque assez similaire peut survenir sur les réservoirs de stockage pétrolier en haute mer [30].

L'acide sulfurique est un acide très agressif qui réagit avec la chaux libre Ca(OH)₂ dans le béton et forme du gypse (Ca SO₄.2H₂O). Cette réaction est associée à une augmentation du volume du béton par un facteur de 2.2 [31-32]. Une action bien plus destructive est la réaction entre l'aluminate de calcium et les cristaux formés de gypse. Ces deux produits forment l'ettringite (3CaO.Al₂O₃.3CaSO₄.32H₂O) moins soluble de produit de réaction. Ces composés très expansifs causent la pression interne dans le béton, qui mène à la formation aux fissures [33]. La surface corrodée devient molle et blanche. Quand la corrosion continue, la structure en béton corrodé perd sa propriété mécanique. La diminution du dosage du ciment dans le béton peut être bénéfique [34], à condition, bien sûr, que la masse volumique du béton reste intacte.

Différents essais physiques et chimiques ont été mis au point [35] pour évaluer la résistance du béton aux acides, mais il n'existe aucune méthode normalisée. Il est essentiel que ces essais soient effectués dans des conditions réalistes, car, lorsque de l'acide concentré est utilisé, tous les ciments se dissolvent et l'évaluation de leur qualité relative devient impossible. Pour cette raison, la prudence est de mise lors de l'interprétation de résultats d'essais accélérés.

L'utilisation de ciments composés qui comportent du laitier de haut fourneau, des pouzzolanes et, en particulier, de la fumé de silice, est bénéfique dans la mesure où ces ciments rendent plus difficile la pénétration des substances agressives. L'action pouzzolanique contribue aussi à fixer le Ca(OH)₂ qui, de tous les produits de l'hydratation, est celui qui est le plus sensible aux attaques à l'acide. Malgré tout, la performance du béton dépend plus de sa qualité que du type de ciment utilisé. La résistance du béton aux attaques chimiques est améliorée lorsque, après une période de mûrissement appropriée, il peut sécher avant d'être exposé. Une fine couche de carbonate de calcium (due à la réaction du CO₂ avec la chaux) se forme, bouchant les pores et réduisant la perméabilité de la zone superficielle. Il s'ensuit que le béton préfabriqué est habituellement moins vulnérable aux acides que le béton coulé sur place. On peut obtenir une bonne protection du béton à l'égard des attaques acides en plaçant le béton préfabriqué sous vide en présence de tétrafluoride de silicium gazeux [36].

Ce gaz réagit avec la chaux :

$$2 \text{ Ca(OH)}_2 + \text{SiF}_4 \rightarrow 2\text{CaF}_2 + \text{Si(OH)}_4$$

Le Ca(OH)₂ peut aussi être fixer par un traitement avec du silicate de sodium dilué. Des silicates de calcium sont alors formés et remplissent les pores. Un traitement au fluorosilicate de magnésium est aussi possible. Les pores se remplissent et la résistance du béton aux acides est également légèrement augmentée, probablement à cause de la formation d'un gel silicofluorique colloïdal. Il existe plusieurs méthodes de traitement de surface [37].

I.5 .4Mécanisme d'attaque par les acides

Le béton et 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.6 mentionne les composants du béton menacés par la corrosion.

Composants du béton Désignation Formule chimique Hydroxyde de calcium $Ca(OH)_2$ (CH) Silicate de calcium $3CaO \cdot 2SiO_2 \cdot 3H_2O$ hydraté (CSH) Aluminate de calcium Pâte de ciment $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 6H_2O$ hydraté Aluminate de calcium $6CaO \cdot Al_2O_3 \cdot Fe_2O_3 \cdot 12H_2O$ ferrique hydraté Calcaire (Carbonate de CaCO₃ Granulats calcium) Dolomite $CaMg(CO_3)_2$

 $SiO_2 \cdot xH_2O$

Grès amorphe

Tableau I.3-Composants du béton menacés par la corrosion [38]

On distingue deux types de détérioration:

- i- L'agression résolvante
- ii- Le gonflement

I.5.4.1- 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 [38].

L'attaque par l'acide est provoquée par la réaction d'un acide et la partie d'hydroxyde de calcium (Ca (OH) 2) de la pâte de ciment qui produite 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
$$X + CH \rightarrow CX + H$$

Acide + Hydroxyde de calcium \rightarrow Sel de calcium + eau.

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.

$$Ca(OH) B2_B + 2HCI \rightarrow CaClB_{2B} + 2HB_{2B}O$$

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

$$H_2SO_4 + Ca (OH)_2 \rightarrow Ca (SO_4) + 2H_2O$$

Acide sulfurique + hydroxyde de calcium \rightarrow 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:

$$(COOH)_2 + Ca(OH)_2 \longrightarrow Ca(COO)_2 + 2H_2O$$

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.

$$H_2CO_3 + Ca(OH)_2 \rightarrow CaCO_3 + 2H_2O$$

Dioxide de carbon Calcite

$$H_2CO_3 + CaCO_3 \rightarrow CaH_2 (CO_3)_2$$

Bicarbonate de calcium

Le tableau I.4 résume quelques solubilités des sels de calcium formés à partir différentes attaques acides :

Tableau I.4 : Solubilité dans l'eau des sels calciques sélectionnés [39].

a .	Solubilité en g/100ml H ₂ O			
Composés	à	basse à haute		
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	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	0.04	25 °C	0.03	50 °C
Hydroxyde de calcium	0.185	0 °C	0.077	100 °C
Sulfate de calcium hymihydraté	0.241	20 °C	0.22	100 °C
Citrate de calcium (de l'acide	0.85	18 °C	0.96	23 °C
Lactate de calcium (de l'acide	3.1	0 °C	7.9	30 °C
Formate de calcium (de l'acide	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	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 soluble	
Perchlorate de calcium	188.6	25 °C	Très soluble	

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.

Les milieux acides les plus fréquents sont :

- les eaux naturelles dans les tourbières et les marécages, où le pH peut s'abaisser jusqu'à 4.
- Les milieux industriels : dans les industries chimiques ainsi que les industries agroalimentaires.
- Les réseaux d'égouts : l'activité bactérienne conduit au dégagement d'hydrogène sulfuré par la transformation des produits soufrés qui, combiné à l'humidité atmosphérique se condensent sous forme d'acide sulfurique qui va attaquer le béton.

I.5.4.2 - 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.)

• Gonflement dû aux sulfates [40]

Les sulfates dissous dans l'eau ont une capacité de mouillage élevée et pénètrent rapidement et en profondeur dans le béton.

$$3 \hspace{0.1cm} CaSO_4 \hspace{0.2cm} + \hspace{0.2cm} 3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 6H_2O \hspace{0.2cm} + \hspace{0.2cm} 26H_2O \hspace{0.2cm} \rightarrow \hspace{0.2cm} Al_2O_3 \cdot 3CaSO_4 \cdot 32H_2O$$

Sulfate de calcium Aluminate tétracalcique hydraté Ettringite

Ils réagissent ici avec l'aluminate de calcium hydraté et l'eau pour former le très volumineux sulfate tricalcique d'aluminate, appelé également trisulfate ou Ettringite. Les sulfates solubles dans l'eau peuvent également endommager la structure du béton sous forme de cristaux de gypse [CaSO₄·2H₂O] qui occasionnent le gonflement. Il peut y avoir d'autres gonflements dus aux calcaires, magnésium et alcali.

I.6. Quelques recherches bibliographiques sur la durabilité

D'après l'examen visuel [41]

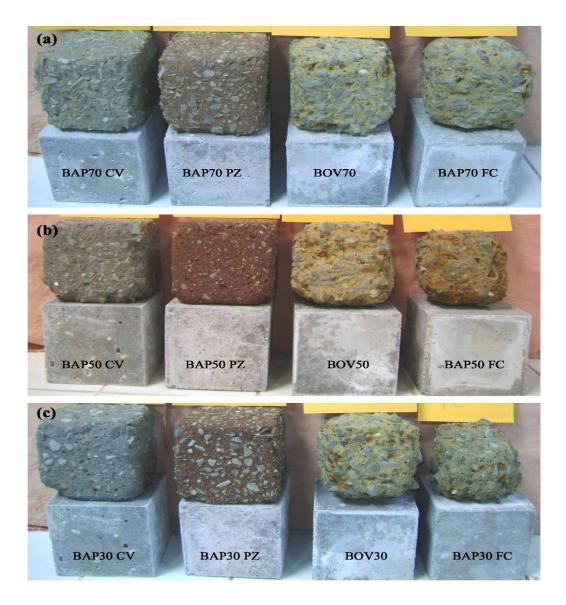


Figure I.14: Dégradation des échantillons du béton après 12 semaines d'exposition aux solutions d'acide chlorhydrique.

(a) classe 70MPa, (b) classe 50 MPa et (c) classe 30MPa. [41]

Visuellement, nous distinguons clairement l'état des différents échantillons après 12 semaines d'immersion dans la solution d'acide HCl, le BAP30 FC et le BAP50 FC ont perdu totalement leur forme cubique (absence de plus de la moitié d'échantillon pour le BAP30 FC). Le BOV30 et le BOV50 ont aussi perdu remarquablement leurs formes, tandis que les autres bétons,

ils ont subit une plus faible dégradation, principalement sur les côtés et sur la surface extérieure, où l'acide a décapé la pâte de ciment. [41]



Figure 1.15: Dégradation des échantillons du béton après 12 semaines d'immersion dans la solution d'acide sulfurique.

(a) classe 70MPa, (b) classe 50 MPa et (c) classe 30MPa. .[41]

A partir de cette figure, nous pouvons constater la dégradation des échantillons de tous les bétons d'essai, surtout pour les bétons de classe de résistance 70 MPa avec un dosage de ciment élevé (450 kg/m³). Ces bétons ont subi une variation dimensionnelle considérable (le BAP70 FC a perdu plus de 1 cm de chaque côté).[41]

- D'après Omrane .M et al [42] ; ils ont trouvé:

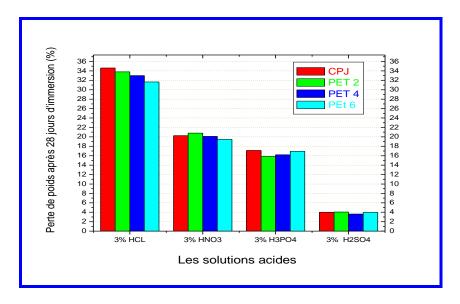


Figure 1.16- Variation de la perte en masse après 28 jours d'immersion

Dans les différentes solutions d'acides des mortiers et/ou composites mortier-polymère.

Les solutions sulfatiques conduisent à une formation de gypse en surface et d'ettringite au contact de la matrice cimentaire tandis qu'avec l'acide phosphatique, la formation de calcium hydrogeno phosphate hydrate est très superficielle.

Avec l'acide chlorhydrique la surface du mortier est recouverte de chlorure de calcium dihydraté et d'hydroxyde de fer. Enfin, avec l'acide nitrique, on a la formation de nitrate de calcium dihydraté et d'hydroxyde de fer. Les résistances mécaniques sont plus ou moins affectées par la concentration mais aussi et surtout par la nature des acides avec dans l'ordre le plus agressif.

L'examen visuel:

La figure *I.17*montre l'état des échantillons de mortier et/ ou composites mortier-polymère avant leur immersion dans la solution agressive. La figure *I.18*montre la comparaison de l'effet de l'attaque acide et basique et l'état des éprouvettes après immersion de 28 jours dans L'eau (milieu neutre), 3 % HCl, 3% H₂SO₄,3% HNO₃ et 3% H₃PO₄ (de gauche à droite)

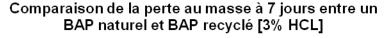


Figure I.17-Etat des éprouvettes avant immersion dans les différentes solutions.



Figure I.18: Etat des éprouvettes après immersion de 28 jours dans l'eau milieu neutre, 3 % HCl,3% H₃PO₄,3% HNO₃ et 3% H₂SO₄ (de gauche à droite)

- D'aprés B.Yacine et al [43] qui ont travaillé sur la durabilité d'un béton auto plaçant à base des agrégats naturels et des agrégats recyclés, ils ont trouvé:



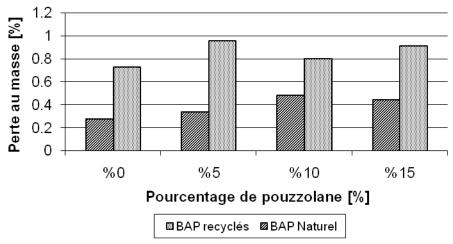


Figure 1.19: Comparaison de la perte de masse à 7 jours entre un BAP naturel et BAP recyclé [3% HCL]

D'après la figure I.30 ils ont noté que l'effet de l'acide chlorhydrique au 7ème jour est faible sur le BAPN est forte sur le BAPR car nous remarquons une faible perte de masse pour le BAPN est une forte perte de masse pour le BAPR

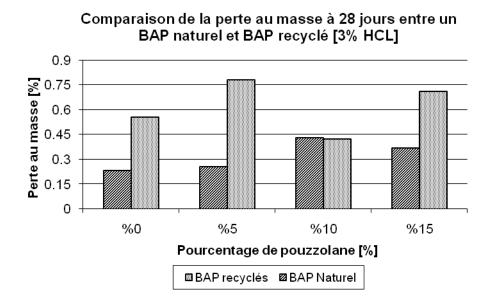


Figure 1.20: Comparaison de la perte de masse à 28 jours entre un BAP naturel et BAP recyclé [3% HCL]

D'après la figure I.31. Ils ont noté la même remarque au 28ème jour avec celle de 7ème jour sauf pour 10% d'où une égalité de la perte de masse entre le BAPN et BAPR

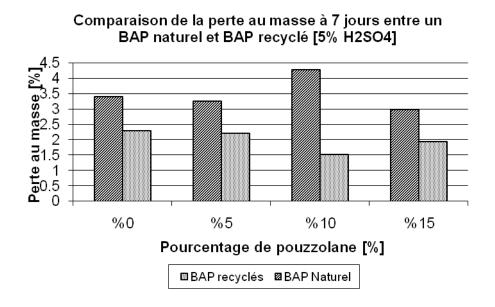


Figure 1.21: Comparaison de la perte au masse à 7 jours entre un BAP naturel et BAP recyclé $[5\% H_2SO_4]$

Dans ce cas ils ont observé que la perte de masse du BAPR est inférieure à celle du BAPN pour les différents % de pouzzolane.

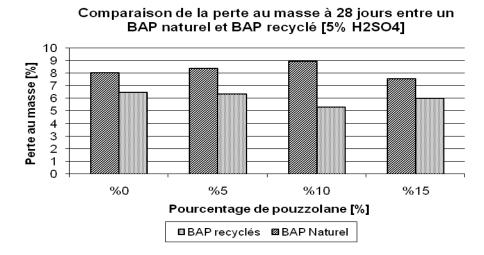


Figure 1.22: Comparaison de la perte au masse à 28jours entre un BAP naturel et BAP recyclé [5% H₂SO₄]

Au 28ème jour ils ont observé la même chose remarquée au 7ème jour.

I.7: Conclusion

- -le BAP est un nouveau matériau qui a un grand enjeu dans le domaine de fabrication des bétons, il a permis de fabriquer des bétons de très grande performance
- D'âpres les recherches bibliographiques le BAP et MAP sont des thèmes intéressants pour étudier leur durabilité
- Plusieurs ajouts sont incorporés aux différents types des bétons, tel que le pouzzolane naturel, les fines calcaire, laitier, fumée de cilice...... Etc.
- -Notre travail consiste à étudier l'effet d'ajout de pouzzolane naturelle sur la Durabilité d'un mortier auto plaçant vis-à-vis a l'attaque chimique par des acides H₂SO₄ et HCL.