

Bibliographie sur la RAG

Sommaire

1.1	Introduction	22
1.2	Généralités sur la réaction alcali-silice	22
1.3	Mécanismes réactionnels et de gonflement	23
1.3.1	Le modèle de Powers et Steinour	23
1.3.2	Mécanisme topo-chimique de Dent-Glasser et Kataoka	23
1.3.3	Mécanisme trans-solution de Dron et Brivot	25
1.3.4	Modèle des Mines de Douai	25
1.3.5	Effets de taille	26
1.4	Notre vision des mécanismes réactionnels en jeu	27
1.5	Caractéristiques mécaniques de la RAG	28
1.5.1	Propriétés des gels	28
1.5.2	Effet de l'alcali-réaction sur les propriétés mécaniques des bétons	30
1.5.3	Anisotropie de l'alcali-réaction	30
1.6	Conclusion	30

1.1 Introduction

La réaction alcali-silice a été découverte dans les années 40 aux États-Unis par Stanton [78]. Elle est également présente dans de nombreux pays, dont la France depuis la fin des années 70. Les recommandations françaises pour limiter l'occurrence de la réaction alcali-silice dans les nouveaux ouvrages ont été établies par le LCPC entre 1991 et 1994 [49]. Cette réaction endogène du béton touche une part modeste des ouvrages en béton, mais peut avoir des conséquences importantes pour des ouvrages dont les propriétés mécaniques et les dimensions doivent impérativement être stables dans le temps (barrages, ponts). Les premiers modèles ont été proposés dans les années 50, et la compréhension des mécanismes réactionnels et d'endommagement a progressé avec la qualité des moyens expérimentaux d'observation des bétons affectés. La réaction alcali-silice est aussi appelée alcali réaction. C'est la principale réaction d'un groupe de réactions appelées réactions alcali-granulats ou RAG, qui contient également la réaction alcali-carbonate et la réaction alcali-silicates [35, 90]. On n'étudie ici que l'alcali-réaction, que l'on appellera parfois RAG par extension, et qui est en général appelée alkali-silica reaction (ASR) en anglais.

Ce chapitre de bibliographie est avant tout inspiré d'introductions et bibliographies de thèses [57, 48, 60, 53, 70], d'ouvrages généraux sur les bétons qui sans être détaillés sur la réaction alcali-silice, donnent de nombreuses références [87, 83] et du cours de Alain Sellier et Geneviève Thévenin Foray du DEA Géomatériaux [76].

Les recherches sur la réaction alcali-silice ont permis d'accumuler une quantité considérable d'observations expérimentales, qui sont interprétées pour comprendre les mécanismes réactionnels en jeu et proposer des modèles. Cependant, certains points ne font pas consensus. De nombreux aspects de ce phénomène compliquent sa compréhension et sa modélisation, tels que la nature hétérogène du béton, l'immense variété de granulats utilisés et de leur minéralogie, et la multiplicité des réactions chimiques possibles dans un environnement complexe. Dans la première partie, nous présentons ce qui semble être admis par la plupart des chercheurs travaillant sur l'alcali-réaction. Nous ferons ensuite un tour d'horizon des mécanismes proposés historiquement pour l'alcali-réaction, et expliquerons le mécanisme que nous retenons comme fondement de notre réflexion. Nous exposerons ensuite les caractéristiques importantes de cette réaction du point de vue de la modélisation mécanique, comme les propriétés des gels d'alcali-réaction, l'effet de la réaction sur les propriétés mécaniques des bétons attaqués, et enfin les caractéristiques anisotropes des dégradations dues à cette réaction.

1.2 Généralités sur la réaction alcali-silice

Trois conditions sont nécessaires pour que la réaction alcali-silice se produise :

- le béton contient des granulats réactifs ;
- le taux d'humidité relative du béton est important, à partir 80-85 %, dû à la présence d'eau de gâchage ou à un apport d'eau externe pendant la durée de vie de l'ouvrage ;
- le béton contient une quantité importante d'ions alcalins, dont l'origine est le ciment utilisé en général, parfois les granulats ou l'eau.

La réaction alcali-silice est visible extérieurement à cause d'un schéma de fissuration assez caractéristique en surface des éléments attaqués, pouvant s'accompagner de produits de réactions coulant hors des fissures. On observe également des gonflements macroscopiques sur les structures attaquées. Pour ce qui est des propriétés mécaniques, la résistance à la traction est diminuée, tandis que la résistance à la compression est peu affectée. Les modules d'élasticité diminuent.

À l'échelle microscopique, un réseau de microfissures apparaît autour et dans les granulats réactifs. Des gels amorphes, fabriqués dans les granulats réactifs et dans leur voisinage, gonflent et sont responsables de l'apparition des fissures à l'échelle microscopique. On observe parfois

une accumulation de certains produits à la surface des granulats réactifs couramment appelée « reaction rim » et la décohésion des granulats de la pâte de ciment qui les entoure.

1.3 Mécanismes réactionnels et de gonflement

On commence par un tour d’horizon des modèles qui ont posé les fondements de la compréhension des mécanismes réactionnels. Ensuite, on détaillera un modèle qui se situe dans la lignée des précédents et semble bien décrire les observations expérimentales, et on expliquera brièvement le phénomène d’effet de taille de granulats.

1.3.1 Le modèle de Powers et Steinour

Dès 1955, Powers et Steinour proposent un mécanisme réactionnel assez élaboré, prenant en compte le rôle supposé des ions calcium, et résumant l’état de la recherche sur la réaction alcali-silice [67, 68]. Ils font la remarque que : « The various papers pertaining to the cement-aggregate, or alkali-aggregate, reaction that have now been published represent an impressive body of research. In spite of this, the chemistry and physics of the phenomena have by no means been fully worked out ». On peut dire qu’après presque soixante années de recherches sur le sujet, la situation semble assez similaire en ce qui concerne certains points de compréhension de la réaction qui ne sont pas tranchés.

Leur explication de la RAG est que les granulats réactifs sont attaqués par les ions hydroxydes alcalins (sodium et potassium) qui, tirant parti des défauts dans la structure du réseau de silice et d’oxygène qui forme les roches siliceuses, arrivent à pénétrer cette structure, ce qui conduit à son affaiblissement et à la dissolution d’une partie de la silice. Le précipité qui devrait se former, à l’équilibre, en présence de silice, d’ions alcalins et d’ions calcium, devrait être un précipité calco-silico-alcalin non gonflant. Cependant, les temps de transport des ions silice et la faible solubilité des ions calcium à pH élevé, entraînent la formation de complexes composés de silice et alcalins seulement, ce qui provoque un gonflement.

Le gonflement du gel est selon eux dû à l’absorption d’eau après la fabrication du gel, non au fait que le produit est de volume dépassant celui des réactifs consommés.

Wang et Gillott, qui ont proposé un mécanisme réactionnel prenant en compte le rôle du calcium [89], se situent dans la continuité des idées de Powers et Steinour [67, 68].

1.3.2 Mécanisme topo-chimique de Dent-Glasser et Kataoka

1.3.2.1 Attaque chimique des granulats

Le mécanisme réactionnel de Dent-Glasser et Kataoka [16] est très souvent cité dans la littérature mais n’apporte pas d’avancées considérables par rapport à celui de Powers et Steinour.

Il introduit tout de même l’idée que les ions hydroxydes attaquent les granulats avant les ions alcalins. Les ions hydroxydes brisent les ponts siloxanes, qui sont formés d’un atome d’oxygène faisant le lien entre deux atomes de silice, et sont très importants pour la structure de la roche. Les atomes d’hydrogène forment également des liaisons avec les atomes d’oxygène du réseau ne reliant pas deux atomes de silice, et sont donc en quelque sorte des faiblesses du réseau. La présence des atomes d’hydrogène dans le réseau crée une accumulation de charges négatives qui attire les ions alcalins, chargés positivement. Ce modèle a cependant le défaut de ne pas mentionner les ions calcium, dont l’influence sur l’expansion est attestée expérimentalement.

Dent-Glasser et Kataoka ont ensuite proposé un mécanisme réactionnel plus complet [17] où les ions calcium provenant de la portlandite de la pâte de ciment sont considérés. Ils remarquent

que des gels de silice plongés dans diverses solutions contenant des alcalins et de la portlandite sont parfois recouverts d'une couche d'un précipité ressemblant à des C-S-H. En l'absence d'agitation, il se forme parfois des excroissances de gel à travers la couche de C-S-H.

Ce modèle a ensuite été repris par Poole [66], qui y ajoute des explications sur le rôle du calcium. Les ions calcium sont supposés pénétrer dans le granulat attaqué après les ions alcalins et les remplacer dans la place qu'ils ont prise dans le réseau attaqué, où ils équilibrent localement la charge. La portlandite de la pâte de ciment est la source d'ions calcium, mais également d'ions hydroxydes.

1.3.2.2 Mécanisme de gonflement

Dans les modèles que l'on vient de présenter, le gonflement du gel est dû à l'absorption d'eau provenant de la solution interstitielle du béton par le gel. Les différences de concentration de certains ions entre l'intérieur du gel et la solution interstitielle engendrent une pression d'imbibition responsable de la migration d'eau vers l'intérieur du gel. Le fait que l'eau se déplace pour équilibrer la présence d'ions dans le gel qui se situe dans les granulats plutôt que l'inverse est expliqué par la formation d'une membrane semi-perméable à la surface du granulat qui freinerait la diffusion des ions, et par les propriétés rhéologiques du gel et son insolubilité dans l'eau, qui l'empêchent de sortir du granulat.

La membrane-semi perméable est détruite en cas de fissuration du granulat sous pression du gel qui gonfle à l'intérieur, et permet alors l'écoulement du gel vers l'extérieur du granulat où se trouvent des zones de porosité plus importantes (auréole de transition, ou Interface Transition Zone décrite par exemple par Ollivier [63]) et de l'espace créé par l'avancée de fissures.

1.3.2.3 Point de vue de Chatterji sur le rôle du calcium

Chatterji a développé une argumentation qui lui permet de ne pas supposer que les complexes silico-alcalins sont expansifs tandis que les complexes calco-silico-alcalins ne le sont pas. Dans deux articles [11, 12] il expose un mécanisme réactionnel prenant en compte le rôle de la portlandite dans le gonflement. D'après lui, la silice est dissoute et migre dans la solution interstitielle (comme sera proposé plus tard par Dron dans son mécanisme trans-solution). Lorsque la silice dissoute et le calcium entrent en contact au voisinage de la surface du grain, un précipité est produit (du type des C-S-H), qui a également la propriété de ralentir la diffusion des ions contenant la silice. La dissolution de silice au niveau des granulats n'est par contre pas arrêtée car la diffusion des ions responsables de la dissolution n'est pas autant gênée par la barrière de précipité ressemblant à des C-S-H. Le gonflement serait pour lui dû à l'accumulation de silice dans le granulat.

Chatterji met l'accent sur deux rôles opposés des ions hydroxydes. D'un côté, ils favorisent la dissolution de la silice des granulats. De l'autre, leur présence en quantité diminue notablement la solubilité de la portlandite puisqu'ils sont un des produits de cette dissolution. Ainsi, augmenter la quantité d'ions hydroxydes en solution diminue celle des ions calcium. Si la quantité des ions calcium est trop faible, il n'y a pas formation de barrière de C-S-H, donc les ions silice peuvent sortir des granulats beaucoup plus librement et le granulat ne gonfle pas par leur accumulation.

1.3.2.4 Complexité de la question du gonflement

Struble, sous la direction de Diamond, a mené des expériences sur des gels de silice, pour tenter de comprendre leur comportement sous pression [80], dans l'idée que le gonflement de l'alcali-réaction est dû au gonflement de gels silico-alcalins.

Les gels de silice sont plongés dans des solutions semblables à la solution interstitielle du béton, et soumis à des efforts qui restreignent leur gonflement. Les déformations sont mesurées. Le comportement des gels est difficile à interpréter, puisque les pressions nécessaires pour maintenir une expansion nulle ne varient pas de manière monotone avec les gonflements observés à pression nulle. Il semble que sous pression, la structure moléculaire du gel évolue, par des réarrangements des chaînes polymères qui constituent le gel.

1.3.3 Mécanisme trans-solution de Dron et Brivot

Ce modèle, développé dans les articles de Dron et Brivot [21, 22], se base sur le même mécanisme chimique que celui de Dent-Glasser et Kataoka pour ce qui est du passage en solution de la silice. En revanche, il suppose que la silice diffuse en s'éloignant des granulats réactifs, dans la solution interstitielle. L'équilibre électrique est assuré par les ions alcalins qui se trouvent en solution.

Les différents ions (silice, alcalins, calcium), se combinent donc dans la solution interstitielle de manière relativement homogène spatialement, et forment un précipité de type C-S-H qui contient des alcalins.

Ces précipités, que l'on peut alors noter (C-K-S-H, C-N-S-H), sont d'après les auteurs d'une densité inférieure à l'ensemble des réactifs consommés. Cette explication du gonflement est donc fondamentalement différente de celles présentées précédemment puisque les autres modèles expliquaient le gonflement par l'absorption d'eau, non par un changement de volume lors de la réaction chimique elle-même.

1.3.4 Modèle des Mines de Douai

Il nous semble que la plupart des auteurs sont d'accord sur la présentation du mécanisme réactionnel que nous faisons dans cette section.

1.3.4.1 Réaction chimique

Nous présentons ici le mécanisme réactionnel décrit par Bulteel et ses collègues [7, 8, 33]. Il nous semble qu'il synthétise les modèles antérieurs et que la plupart des chercheurs proposent actuellement des modèles dans cet esprit. Pour décrire l'environnement d'un atome de silice, ces auteurs utilisent la notation Q_n où n représente le nombre d'atomes d'oxygène liés à l'atome de silice considéré qui forment un pont siloxane, c'est-à-dire sont reliés à deux atomes de silice.

- Étape 1 : Formation de tétraèdres Q_3 à partir des Q_4 présents au départ dans la structure du réseau de silice et d'oxygène, par l'attaque de ponts siloxanes. Le granulat est initialement composé en majorité de Q_4 . La présence de Q_3 avant le début de l'attaque est un signe de faiblesse du réseau de silice, puisque ces défauts facilitent la pénétration des ions provenant de la solution interstitielle dans le granulat. Cette étape de la réaction augmente leur proportion.
- Étape 2 : Les sites Q_3 , également appelés silanol, sont attaqués par les ions hydroxydes. Pour qu'un atome de silice soit complètement libéré du réseau, il faut briser les trois ponts siloxanes restants. Néanmoins, les configurations Q_2 et Q_1 sont assez peu observées, ce qui laisse penser qu'une fois qu'il ne reste plus que deux liens avec le reste du réseau, on descend vite à zéro. On peut résumer en disant que l'étape 2 produit des Q_0 à partir de Q_3 . La forme sous laquelle on retrouve les Q_0 en solution dépend du pH de cette solution, plusieurs formes plus ou moins ionisées existant.

Lors de ce processus de dissolution, les charges négatives portées par les atomes de silice sont en général équilibrées par des ions alcalins ou calcium. Une fois les deux étapes de dissolution

effectuées, les ions silicates précipitent par combinaisons avec les cations présents dans la solution interstitielle pour former des complexes du type C-S-H, C-K-S-H et C-N-S-H.

1.3.4.2 Mécanisme de gonflement

Les explications sur leurs mécanismes de gonflement se trouvent dans l'article de Garcia-Diaz [33]. Dans cet article les auteurs présentent une méthode expérimentale de mesure des variations de volume d'un mortier, de la porosité du mortier et des granulats de silice, et de l'avancement de la réaction.

Leur protocole expérimental leur permet de mesurer les quantités de tétraèdres Q_4 et Q_3 restants dans le granulat, et les tétraèdres Q_0 formés. Ils ont aussi la possibilité de mesurer indépendamment le changement du volume poreux des granulats et trouvent une relation linéaire entre ce volume poreux et la variation de volume macroscopique du mortier.

Les courbes d'expansion, en cohérence avec le mécanisme réactionnel proposé, peuvent être divisées en quatre étapes :

- I. Dissolution-précipitation. Les tétraèdres Q_0 sont produits à partir de Q_4 et Q_3 , puis forment des complexes C-S-H et C-(K,N)-S-H. C'est une phase chimique durant laquelle on n'observe pas de gonflement, puisque ces dissolutions et précipitations se produisent à volume constant. La fraction de tétraèdres Q_3 est à peu près constante.
- II. La précipitation des tétraèdres Q_0 ralentit tandis que le passage $Q_4 \rightarrow Q_3$ continue de se faire. Cette transformation est expansive et provoque un gonflement du granulat. Le granulat et la pâte de ciment environnante sont alors susceptibles de se fissurer à cause de ces gonflements. Une relation linéaire est observée entre le gonflement des grains et celui des éléments de mortier.
- III. La précipitation de Q_0 redémarre, entraînant un remplissage des fissures créées à l'étape précédente.
- IV. Le gonflement cesse, et le volume poreux diminue par remplissage des fissures par des produits de précipitation.

Dans ce mécanisme réactionnel, la transition de la phase I à la phase II, c'est-à-dire le ralentissement de la précipitation de Q_0 est dû au fait que les produits contenant les Q_0 (C-(K,N)-S-H) jouent un rôle de barrière de diffusion. Les auteurs supposent que cette barrière de diffusion correspond à l'anneau de réaction (reaction rim) parfois observé autour des granulats réactifs en cours d'attaque. Cette barrière limite la diffusion des ions silicates, tandis que les anions parviennent à passer dans l'autre sens. L'existence d'un anneau de réaction est mentionnée dès l'article de Powers et Steinour [67] et fait l'objet d'études spécifiques [73, 43]. Il semble que son rôle dans le gonflement soit important [33], et qu'il est composé de complexes C-(K,N)-S-H ou C-S-H, partiellement ordonnés, contrairement aux gels silico-alcalins qui ne contiennent pas de calcium et sont complètement amorphes.

1.3.5 Effets de taille

Il a été observé que les gonflements diffèrent lorsque l'on change la taille des granulats du béton. Cette dépendance n'est pas forcément monotone, il y a des situations où une taille de grain particulière entraîne un gonflement plus important que les autres tailles. C'est ce qui est appelé l'effet pessimum en taille de granulat. Cet effet était déjà mentionné par Stanton dans son article de 1940 [78]. Diamond a étudié cet effet sur des granulats d'opale qui réagissent très rapidement en 1974 [18]. Dans le cas de l'opale, même les fractions les plus petites entraînent un gonflement important. Avec des granulats calcaires siliceux, Multon montre que l'effet de taille est lié à la concentration en alcalins [58] et qu'il dépend aussi de la durée de l'expérience.

Cet effet, si l'on écarte la possibilité que les granulats de tailles différentes soient en fait de minéralogies différentes, peut être attribué à plusieurs raisons. Tout d'abord, les petits granulats ont une surface spécifique, c'est-à-dire rapporté à leur volume, plus grande. Cela rend accessible une proportion plus importante du granulat aux espèces chimiques de la solution interstitielle qui diffusent dans le granulat, en un temps donné, et donc potentiellement accélère la dissolution des granulats. Un effet de surface spécifique contradictoire avec le précédent est dû à la présence de l'auréole de transition autour de chaque granulat (interface transition zone ou *ITZ* en anglais), qui est d'épaisseur à peu près constante, et de porosité supérieure au reste de la pâte de ciment. Cette zone sert de vase d'expansion aux gels produits près de la surface des grains, et est de volume supérieur, relativement à celui du granulat, si le granulat est petit. Enfin, il existe un troisième effet plus subtil lié à la fissuration de la pâte de ciment qui favorise la rupture autour des grands grains en raison de la nature volumique du stockage d'énergie élastique, en comparaison de la nature surfacique des énergies dissipées lors de la fissuration.

1.4 Notre vision des mécanismes réactionnels en jeu

Dans l'optique de notre travail, il est nécessaire de synthétiser l'ensemble des informations sur les mécanismes réactionnels afin de pouvoir alimenter nos modèles mécaniques futurs. De l'ensemble des observations et des mécanismes mentionnés, on retient qu'il peut y avoir deux sources principales de gonflement, qui entraînent des gonflements plus ou moins rapides, comme expliqué dès 1992 par Grattan-Bellew [35] et par exemple par Ponce [65].

Dans son article, Ponce étudie un certain nombre de granulats dans lesquelles la silice se trouve sous des formes différentes, et dont la stabilité varie. Il distingue un premier groupe d'espèces très amorphes, comme le verre et l'opale, qui réagissent donc vite, de telle sorte que les effets de la réaction peuvent être visibles au bout d'un an si les conditions s'y prêtent. Le second groupe regroupe des roches plus cristallines, comme les quartz. L'attaque de ce type de roches est beaucoup plus lente, on n'en voit pas les effets avant une dizaine d'années.

Les conclusions de son étude sont que les granulats rapides subissent une dissolution graduelle depuis la surface, qui fragilise l'interface avec la pâte de ciment en augmentant sa porosité. Une microfissuration est visible dans les grains et s'étend progressivement à l'interface ou à la pâte de ciment. Les granulats lents eux, subissent une dissolution plus localisée. Le gel a tendance à rester coincé dans les poches réactives des granulats, entraînant la fissuration des grains, qui semble prendre une importance plus grande.

Giaccio a également étudié des granulats des deux types [34]. Ses granulats rapides, ortho-quartzite siliceux réactif et sable contenant du verre volcanique, semblent être principalement attaqués à la surface. Il observe des décohésions à l'interface et des fissures dans la pâte de ciment. Pour ce qui est de ses granulats à réactivité lente, granite contenant du quartz, l'endommagement est plus difficile à observer et l'endommagement semble plutôt confiné aux granulats. Les échelles de temps plus longues, durant lesquelles la pâte de ciment peut fluer, peuvent expliquer l'absence de larges fissures. Le module d'Young de ces bétons diminue significativement mais il n'est pas simple de le relier au gonflement.

Jensen propose d'ailleurs une nouvelle classification de l'ensemble des RAG en fonction de la vitesse d'endommagement en trois catégories : alcali-réaction très rapide, alcali-réaction rapide, alcali-réaction lente [88]. La première catégorie, RAG très rapide, correspond à un endommagement en quelques jours en laboratoire, et englobe des roches contenant des inclusions microscopiques d'opale, quartz, calcédoine ou encore verre de silice volcanique. Le second groupe, RAG rapide, regroupe des minéraux comme l'opale, calcédoine, dans divers types de roches. Le mécanisme de gonflement principal est alors l'absorption d'eau par des gels. Les troisième groupe, RAG lente (endommagement observé à partir d'au moins 10 ans), qui contient des minéraux

tels que des quartz micro-cristallins, quartz recristallisés dans diverses roches. Le mécanisme de gonflement n'est pas le même, il semble que le gonflement provienne de l'intérieur des granulats où se produisent des cristallisations, et non du gonflement d'un gel. Il rappelle que ces granulats à réactivité lente ne produisent pas les effets de taille observés et étudiés sur les granulats rapides.

En cohérence avec ces schémas d'endommagement, les modèles pour granulats à réactivité lente se concentrent plutôt sur la fissuration des grains [72, 71, 24], tandis que les modèles pour granulats à réactivité rapide étudient plutôt la fissuration de l'interface et la pâte de ciment [3, 58, 10], comme nous le verrons dans la partie dédiée à la description des modèles mécaniques pour la réaction alcali-silice (§ 2.3). Nous allons maintenant nous intéresser plus spécifiquement à quelques points importants pour la modélisation mécanique de l'alcali-réaction

1.5 Caractéristiques mécaniques de la réaction alcali-silice

La réaction alcali-silice peut être tout à fait inoffensive pour les ouvrages attaqués si elle n'est pas accompagnée de conséquences mécaniques. Nous allons dans cette partie décrire les propriétés des gels d'alcali-réaction, puis rappeler les modifications des propriétés mécaniques des bétons qui peuvent se produire, en nous intéressant à leur aspect anisotrope.

1.5.1 Propriétés des gels

Les gels sont assez mal connus, mais il est nécessaire d'avoir une idée de leurs propriétés pour savoir s'ils sont susceptibles de monter en pression ou s'ils sont libres de migrer dans le béton. Nous décrivons d'abord leur structure, puis leurs propriétés mécaniques.

1.5.1.1 Structure des gels

Un certain nombre d'articles tirent parti de méthodes expérimentales avancées pour caractériser les gels d'alcali-réaction [47, 86, 41, 40]. Kurtis [47] montre qu'en présence de calcium et d'alcalins, les produits formés sont structurés et ne gonflent pas. En absence de calcium, en revanche, les polymères formés sont moins denses et moins structurés.

Hou [41] effectue une comparaison entre différents granulats. Il nomme A-S-H les complexes silico-alcalins ne contenant pas de calcium, qui semblent avoir une structure par couches. Il observe un anneau de C-S-H à la surface du granulat, et des C-S-H dans les fissures du granulat. La production initiale de C-S-H est selon lui ralentie par la diminution de la concentration de calcium dans la solution interstitielle, mais les C-S-H continuent d'incorporer des atomes de silice, augmentant leur degré de polymérisation. Lorsque la quantité de silice dans le complexe a atteint un niveau donné qui correspond à un rapport $\frac{Q_1}{Q_2}$ maximal, la production de A-S-H démarre. La barrière ionique autour du granulat est nécessaire pour avoir une concentration suffisante pour entraîner la précipitation de A-S-H, et cette barrière est considérée comme étant formée des C-S-H. Cette explication est d'une certaine façon contradictoire avec l'idée, tirée des articles des Mines de Douai, que le passage des tétraèdres Q_3 à Q_0 se fait rapidement, de sorte que l'on observe peu de tétraèdres Q_2 et Q_1 , comme nous l'avons dit au § 1.3.4.1 [7, 8, 33]. Néanmoins, la variété des granulats et des gels peut expliquer cette différence.

Hou compare dans un autre article [40] des gels d'alcali-réaction synthétiques et naturels grâce à de la diffraction aux rayons X et de l'IRM. Il remarque une composition et une structure proches. Dans ses mesures, en revanche, des quantités de tétraèdres Q_1 et Q_2 significatives sont détectées. Le degré de polymérisation des gels de RAG varie de manière systématique avec le rapport ions alcalins/silicates. Les tétraèdres Q_3 sont majoritaires dans ces gels, qui sont placés dans des conditions proches de celles observées sur les bétons des ouvrages atteints.

Verstraete [86] souligne que si la solution ne contient que des alcalins, les granulats réactifs sont rapidement dissouts, mais qu'aucun produit n'est formé à l'intérieur des grains, tandis qu'en présence de calcium, la quantité de produits amorphes dans le grain augmente. Dans d'autres régions, la matière a une structure plus organisée.

1.5.1.2 Propriétés mécaniques

Il est assez difficile de trouver dans la littérature des informations concernant les propriétés mécaniques des gels. Cette difficulté provient de la grande diversité de produits qui peuvent se former dans des solutions contenant de la silice, du calcium et des alcalins en proportions variées. Une étude assez systématique des produits de réaction dans ce type de mélange a été effectuée par Michaud dans sa thèse de doctorat [56]. La complexité des produits est décrite, mais malgré quelques expériences mécaniques très astucieuses pour produire de la fissuration par réaction chimique entre du gel de silice, du calcium et des alcalins, il n'est pas possible de trancher sur l'origine exacte des pressions qui provoquent les fissures. La thèse de Gaboriaud [29, 30] se place dans la continuité de celle de Michaud, étudiant des solutions silico-alcalines et des solutions calco-silico-alcalines. Il remarque que la concentration en calcium a un impact considérable sur les propriétés du gel obtenu, ce qui est vérifié par des essais rhéologiques qui renseignent principalement sur les constantes de temps de gélification mais donnent peu d'informations sur les propriétés élastiques d'un gel mature. Il est de plus connu depuis Wang et Gillot [89] que les gels ont tendance à incorporer du calcium au fur et à mesure qu'ils vieillissent, ce qui diminue leur mobilité.

Ben Haha considère que la viscosité des gels évolue de la manière suivante : à leur création, ils contiennent peu d'eau, et sont alors très visqueux. Au fur et à mesure qu'ils absorbent de l'eau, ils gonflent et deviennent plus fluides, jusqu'à ce que l'augmentation de la teneur en calcium fasse à nouveau augmenter leur viscosité [4].

En 2005, Phair publie des résultats originaux de modules d'incompressibilité de gels d'alcali-réaction [64], de l'ordre de 10 GPa. Néanmoins, son dispositif expérimental, dans lequel la mesure de module se fonde sur la vitesse d'ondes, semble mesurer le module non drainé du gel (si on le considère comme un matériau poreux), alors que les échelles de temps relativement lentes dans l'alcali-réaction autorisent probablement des échanges continus d'eau entre le gel et la solution interstitielle. D'après Durand, la teneur en eau des gels peut varier de 200 % à 400 % de la masse des gels [26]. Cette information est tout de même intéressante car si les phases de fissuration sont rapides devant le temps de migration de l'eau dans le gel, le module mobilisé est le module non drainé.

Katayama décrit la composition de gels observés dans les trois types de RAG [45], explique que les gels formés aux alentours de 90 % d'humidité relative ont un potentiel d'expansion par absorption d'eau maximal et peuvent développer des pressions allant jusqu'à 10 MPa. Il donne des ordres de grandeurs des viscosités nécessaires au développement de pression, mais pas d'informations sur la rigidité.

Leeman a mesuré, pour divers mélanges scellés de micro-silice, de portlandite et d'alcalins, les pressions développées par la formation des gels (alors que l'apport d'eau externe est bloqué par les conditions scellées de l'expérience), à volume constant [50]. Les pressions atteintes sont inférieures au MPa, ce qui renforce l'idée que les fortes pressions sont atteintes par absorption d'eau, et dépendent fortement des proportions des différents produits, qui jouent non seulement sur l'amplitude des pressions mais aussi sur leur signe.

Globalement les propriétés des gels sont donc très mal connues. Il semble donc que dans le cadre d'un modèle qui utilise certaines de leurs propriétés comme paramètres d'entrée, il faut les déterminer par optimisation. Les gels se situent au départ d'un processus de dégradation qui

passer par la microfissuration des grains, des interfaces et de la pâte de ciment. Nous étudions maintenant les conséquences macroscopiques de cette microfissuration.

1.5.2 Effet de l'alcali-réaction sur les propriétés mécaniques des bétons

Les propriétés mécaniques des mortiers ou des bétons soumis à l'alcali-réaction sont affectées en raison de la dégradation de granulats et de la microfissuration des granulats et de la pâte de ciment. La résistance à la compression n'est pas diminuée de manière systématique et significative, ce qui en fait un mauvais indicateur de l'état d'endommagement d'un élément de béton attaqué, comme remarqué par Swami [82]. La résistance à la traction diminue en revanche systématiquement : la résistance en flexion peut être réduite de 75 %. De même les modules d'Young en traction diminuent, parfois avant qu'une expansion significative soit observée [82], ce que fait également remarquer Hobbs [39]. Le type de granulat joue sur le mécanisme d'endommagement, donc les pertes de propriétés mécaniques ne peuvent pas être reliées au gonflement avec une règle qui convienne pour tous les granulats. Lorsque la réaction intervient sur un béton chargé, ces manifestations diffèrent selon les directions observées, ce que l'on appelle l'anisotropie de l'alcali-réaction.

1.5.3 Anisotropie de l'alcali-réaction

La question de l'anisotropie a été soulevée par l'orientation visible de la fissuration sur des structures soumises à des chargements mécaniques (tels que leur poids propre ou l'effet des armatures), par exemple dans l'ouvrage de Hobbs [39] et les thèses de Larive et Multon [48, 60]. Ces fissures sont en général alignées avec les directions de compressions principales du béton. Elles renseignent de manière indirecte sur l'orientation de la fissuration microscopique. Il semble que le mécanisme soit le suivant : le chargement oriente la microfissuration, ce qui entraîne un gonflement anisotrope au cœur du béton qui est humide et subit l'alcali-réaction. En surface où le béton est sec, la réaction se produit moins et les gonflements sont moins importants, ce qui est à l'origine d'une fissuration macroscopique à la surface des ouvrages, alignées selon les directions principales de compression de la structure.

Cette anisotropie a été largement étudiée en laboratoire par Larive [48]. Les directions de coulage du béton semblent importer beaucoup puisqu'en influençant l'orientation des granulats ainsi que la distribution de l'eau autour de ces granulats, elles influencent également la fissuration susceptible d'apparaître en cas d'alcali-réaction, même en l'absence de chargement extérieur.

Comme souligné par Hobbs [39], l'application de contraintes influe sur l'expansion, de même que le fait d'empêcher les déformations, comme on peut le voir dans les travaux de Kawamura, Berra et Binal [46, 5, 6], dans lesquels ils utilisent un dispositif expérimental développé par Ferraris [27]. L'effet d'un chargement extérieur était à l'origine compris comme une redistribution des gonflements dans les directions les moins comprimées, ce que l'on retrouve dans les modèles de Larive et Multon [48, 60]. On remarque cependant également une diminution des gonflements volumiques aux très fortes compressions qui contredit cette explication [25].

On considère en tout cas que ce comportement anisotrope est une caractéristique essentielle de la dégradation lors de l'alcali-réaction. La bonne reproduction de ce point par les modèles mécaniques est donc indispensable.

1.6 Conclusion

On a présenté dans ce chapitre une étude bibliographique de la réaction alcali-silice. Nous avons tenté de balayer rapidement les mécanismes proposés historiquement pour décrire cette

réaction chimique, pour aboutir à celui que nous avons retenu, qui est le mécanisme des Mines de Douai. Nous avons souligné la différence entre les mécanismes de dégradation pour les granulats à réactivité lente ou rapide, ce qui est important puisque notre modélisation mécanique, dans la suite de ce mémoire, comporte des choix importants qui orientent clairement l'utilisation de notre modèle vers les granulats à réactivité rapide. Nous avons enfin donné quelques éléments sur les propriétés mécaniques des gels, l'évolution des propriétés mécaniques des bétons attaqués, ainsi que l'anisotropie de l'alcali-réaction.

