

الجمهورية الشعبية الجزائرية الديمقراطية

**REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE**

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

**Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique**

جامعة أبي بكر بلقايد - تلمسان -

Université Aboubakr Belkaïd- Tlemcen -

Faculté de TECHNOLOGIE

Laboratoire Eau et Ouvrage dans Leurs Environnement



**THESE**

Présentée pour l'obtention du **grade** de **DOCTORAT LMD**

**En** : Génie Civil

**Spécialité** : Durabilité des Matériaux et Durée de Vie des Ouvrages

**Par** : AZIEZ Mohammed Nadjib

**Sujet**

**Attaques sulfatiques externes des matériaux cimentaires :  
influence de la température**

Soutenue publiquement, le 21 / 12 / 2017, devant le jury composé de :

F. GHOMARI	Professeur	Univ. Tlemcen	Président
A. BEZZAR	Professeur	Univ. Tlemcen	Directeur de thèse
M. MOULI	Professeur	ENP Oran	Examineur
M. BEDERINA	Professeur	Univ. Laghouat	Examineur

# REMERCIEMENTS

J'exprime ma profonde gratitude et ma reconnaissance à Monsieur Pr A. BEZZAR, Professeur à l'Université de Tlemcen, de m'avoir confié cette thèse et de l'avoir encadrée. Ses orientations précieuses, ses conseils scientifiques, son suivi et sa grande disponibilité m'ont permis de mener à bien ce travail. Qu'il trouve ici l'expression de mes remerciements les plus sincères pour la confiance qu'il m'a témoignée, sa patience, son humanisme et la précieuse formation qu'il a su me transmettre. Je lui suis gré de m'avoir pris sous sa direction.

Mes sincères remerciements vont également à Monsieur Pr F. GHOMARI, Professeur à l'Université de Tlemcen et directeur de laboratoire EOLE de ses conseils objectifs qui m'ont été grandement profitables et qui m'a fait l'honneur de présider ce jury.

Je tiens à remercier également Messieurs Pr M. MOULI, Professeur à l'Université d'Oran avec Pr M. BEDERINA, Professeur à l'Université de Laghouat, ont accepté de juger et d'être les examinateurs de cette thèse. Je leur exprime ma profonde reconnaissance pour leur lecture critique et éclairante sur ce travail de recherche.

Je voudrais remercier également toutes les personnes, qui ont apporté une contribution directe au bon déroulement de cette étude, et en particulier Dr C. BELEBCHOUCHE, Enseignant à l'Université de Constantine pour son aide dans la partie de diffraction aux Rayon X à l'université de Béjaia.

Ce travail a été réalisé au sein du Laboratoire EOLE, Eau et Ouvrages dans Leur Environnement de l'Université de Tlemcen. Que toute l'équipe du laboratoire trouve l'expression de ma profonde gratitude.

Je profite aussi de cette occasion solennelle pour adresser mes remerciements à toute ma famille qui m'a toujours encouragé et soutenu tout au long des mois de cette étude.

# DÉDICACES

**A mon père et ma mère.**

**A toute ma famille.**

**A mes amis.**

**Aux vrais savants, modestes au Dieu.**

# Résumé :

L'attaque sulfatique externe est l'une des causes de détériorations les plus agressives qui affecte la durabilité des structures en béton. Cette problématique est très courante dans les régions du Sud-Est Algérien, où les concentrations des sulfates sont très élevées dans les eaux souterraines, et dans les sols.

L'objectif de ce travail, est d'effectuer une étude expérimentale décrivant le couplage entre la température et les attaques sulfatiques externes (ESA) sur des matériaux cimentaires. Les mortiers de forme cubique de 40 mm de côté ont été préparés et immergés dans une solution de 5%  $MgSO_4$  à différentes températures 5, 20, 50 °C pendant 24 mois. Trois types de ciments : (i) ciment portland résistant aux sulfates (SRPC), (ii) ciment Portland au laitier (PSC) et (iii) ciment Portland à base de pouzzolane (PPC) ainsi que deux types de sable (siliceux et calcaire) ont été utilisés dans ce travail.

La détérioration des échantillons a été évaluée à partir de six (06) paramètres : changement de la masse, résistance à la compression, porosité accessible à l'eau, vitesse d'impulsion aux ultrasons, absorption capillaire, diffraction des rayons X et le pH de la solution.

Aucun dégât n'a été observé dans les échantillons exposés à la solution de sulfate à 50 °C. En revanche, des dommages ont été observés dans les mortiers avec sable siliceux exposés à 5 et 20 °C. Les résultats montrent que la température élevée n'accélère pas nécessairement la dégradation due à l'attaque de sulfate de magnésium. L'analyse DRX indique que la thaumasite et le gypse sont les principaux produits provoquant la détérioration des matériaux cimentaires à 5 °C.

Les ciments Portland résistants au sulfate (SRPC) sont sensibles à l'attaque de sulfate à basse température. Le type de sable a un effet remarquable sur la performance des mortiers. Les échantillons avec du sable calcaire ont montré une meilleure résistance contre les attaques de sulfate de magnésium.

**Mots clé :** température, attaque sulfatique, durabilité, sable, thaumasite, ettringite, mortier.

## ملخص

هجوم الكبريتات الخارجية من بين أسباب الاتلافات الأكثر عدوانية التي تؤثر على ديمومة المنشآت الخرسانية. هذه الإشكالية شائعة جدا في أجزاء من جنوب الشرق الجزائري، أين تركيز الكبريتات جد مرتفع في المياه الجوفية و التربة. الهدف من هذا العمل هو إجراء دراسة تجريبية بين درجة الحرارة وهجومات الكبريتات الخارجية (ESA) على المواد الأسمنتية. تم إعداد ملاطات مكعبة الشكل 40 ملم، غمرت في محلول 5%  $MgSO_4$  عند درجات حرارة مختلفة من 5، 20، 50 درجة مئوية لمدة 24 شهر. ثلاثة أنواع من الأسمنت: (i) اسمنت بورتلاند مقاومة للكبريتات (SRPC)، (ii) اسمنت بورتلاند الخبث (PSC)(iii) اسمنت بورتلاند البوزلان (PPC) ونوعين من الرمل (السيليس والجير) استخدمت في هذا العمل.

إتلاف العينات قدر بستة (06) عوامل : التغيير في الكتلة وقوة الضغط، المسامية المحصل عليها عن طريق الماء، سرعة النبض بالموجات فوق الصوتية، الامتصاص الشعري، التحليل بواسطة أشعة X ودرجة الحموضة المحلول. لوحظ عدم وجود ضرر في العينات المعرضة لمحلول كبريتات في 50 درجة مئوية. ومع ذلك، لوحظ الضرر في العينات المكونة من الرمل السيليس المعرضة في 5 و 20 درجة مئوية. وأظهرت النتائج أن درجة الحرارة العالية لا تسرع بالضرورة في تدهور العينات بسبب هجوم كبريتات المغنيزيوم. يشير التحليل بواسطة أشعة X أن الجبس والتومازيت هي المنتجات الرئيسية التي تسببت في تدهور المواد الأسمنتية في درجة حرارة 5 مئوية. الأسمنت البورتلاندي المقاوم للكبريتات (SRPC) هي عرضة لهجوم الكبريتات في درجة حرارة منخفضة. نوع الرمل له تأثير ملحوظ على مقاومة الملاطات. وأظهرت العينات مع رمل الحجر الجيري أفضل مقاومة ضد هجمات كبريتات المغنيزيوم.

**كلمات المفتاحية :** حرارة، هجوم الكبريتات، ديمومة، الرمل ، تومازيت، اترنجيت . ملاط

# Abstract:

External sulphate attacks (ESA) are among the causes of deterioration that affect the durability of concrete structures. This problem is very common in the southeaster Algerian regions, where sulphate concentrations are very high in groundwater and in soils.

In this research, an experimental study describing the coupling between temperature and external sulphate attacks (ESA) on cementitious materials is performed. Cubic mortar specimens (40 mm side), were prepared and immersed in a 5%  $MgSO_4$  solution at different temperatures 5, 20, 50 °C for 24 months. Three types of cement: (i) sulphate resistant Portland cement (SRPC), (ii) Portland slag cement (PSC) and (iii) pozzolan-based Portland cement (PPC), and two types of sand, i.e. silica sand and limestone sand, were used in this work.

The deterioration of the samples was evaluated from six (06) parameters: mass change, compressive strength, Porosity accessible to water, ultrasonic pulse velocity, capillary absorption, diffraction of X-rays and pH the solution.

No damage was observed on the samples exposed to the sulphate solution at 50 °C. However, some damage was noted on mortars made with silica sand exposed to the previous solution at 5, 20 °C.

The results show that the high temperature does not necessarily accelerate the degradation due to the attack of magnesium sulphate. The XRD analysis indicates that thaumasite and gypsum are the main products causing the deterioration of cementitious materials at 5 °C.

Sulphate-resisting Portland cements were found to be susceptible to low temperature. The type of sand has a remarkable effect on the performance of mortars at low temperature compared to high temperature. The samples with limestone sand showed better resistance against magnesium sulphate attacks.

**Keywords:** temperature, sulphate attack, durability, sand, thaumasite, ettringite, mortar.

# TABLE DES MATIERES

Remerciements .....	i
Dédicaces .....	ii
Résumé .....	iii
ملخص.....	iv
Abstract .....	v
Table des matières .....	vi
Liste des figures .....	x
Liste des tableaux .....	xiv
<b>INTRODUCTION GENERALE .....</b>	<b>1</b>
<b>CHAPITRE I : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE : .....</b>	<b>6</b>
I.1 INTRODUCTION : .....	6
I.2. Hydratation : .....	6
I.2.1. Hydrates des silicates de calcium C3S et C2S : .....	6
I.2.2. Hydratation du C3A : .....	7
I.2.3. Hydratation du C4AF: : .....	8
I.2.4. Réactivité des autres constituants du ciment .....	8
I.2.4.1. Ajouts pouzzolanique : .....	8
I.2.4.2. Laitier : .....	9
I.2.5. Propriétés des principales phases hydratées : .....	9
I.3. Sources de sulfates : .....	11
I.3.1. Les sols : .....	11
I.3.2. Les eaux souterraines : .....	11
I.3.3. L'eau de mer : .....	12
I.3.4. Atmosphère : .....	12
I.4. Mécanisme des Attaques Sulfatiques Externes (ESA) : .....	12

I.5. Mécanisme d'Attaque de la thaumasite (TSA) :.....	14
I.6. Caractéristiques des produits formés lors de l'attaque sulfatique externe (ESA):.....	14
I.6.1. Gypse: .....	14
I.6.2. Brucite :.....	15
I.6.3. Ettringite secondaire : .....	16
I.6.4. Thaumasite :.....	18
I.7. Parametres influençant les attaques sulfatiques Externes :.....	19
I.7.1. Effet de la taille et forme des échantillons :.....	19
I.7.2. Effet de la concentration : .....	20
I.7.3. pH de la solution de sulfates : .....	22
I.7.4. Effet de la température :.....	23
I.7.5. Conditions de maturation (effet de la cure) : .....	24
I.7.6. Rapport eau / ciment (E/C) : .....	25
I.7.7. Effet du type de ciment :.....	26
I.7.8. Effet des additions minérales :.....	26
I.7.8.1. Laitier :.....	26
I.7.8.1. Pouzzolane naturelle :.....	28
I.7.9. Effet du sable : .....	30
I.8. Conclusion : .....	31
<b>CHAPITRE II : MATERIAUX ET PROCEDURES EXPERIMENTALES .....</b>	<b>32</b>
II.1. Introduction : .....	32
II.2. Matériaux :.....	32
II.2.1. Ciments :.....	32
II.2.2. Sables :.....	34
II.2.2.1. Sable alluvionnaire .....	34
II.2.2.2. Sable de carrière : .....	36
II.2.2.3. Caractéristiques physiques des deux sables utilisés :.....	37

II.2.3. Eau de gâchage :	37
II.2.4. Sulfate de magnésium :	38
II.3. Préparation des échantillons et des solutions :	38
II.4. Paramètres étudiés :	41
II.4.1. Inspection visuelle :	41
II.4.2. Variation de masse :	41
II.4.3. Résistance à la compression :	42
II.4.4. Porosité accessible à l'eau :	43
II.4.5. Vitesse d'impulsion aux ultrasons :	43
II.4.6. Evolution pH du sulfate de magnésium $MgSO_4$ :	44
II.4.7. Absorption capillaire :	45
II.4.8. Analyse par diffraction aux rayons X	46
II.4.9. Planning des essais effectués dans le programme expérimental	46
II.5. Conclusion :	46
<b>CHAPITRE III : RESULTATS EXPERIMENTAUX ET INTERPETATIONS</b>	<b>49</b>
III.1. Introduction :	49
III.2. Inspection visuelle :	49
III.3. Variation de la masse :	53
III.3. Resistance à la compression :	55
III.4. Porosité accessible à l'eau :	58
III.5. Vitesse d'impulsion aux ultrasons :	60
III.6. Evolution du pH de la solution du $MgSO_4$ :	63
III.7. Absorption capillaire :	65
III.8. Analyse par diffraction aux rayons X :	67
III.8.1. Mortiers exposés à 5°C :	67
III.8.2 Mortiers exposés à 20 °C :	69
III.9. Discussion :	72

III.10. Conclusion :.....	75
<b>CONCLUSION GENERALE :</b> .....	<b>77</b>
<b>BIBLIOGRAPHIE</b> .....	<b>79</b>
ANNEXE A : .....	93
ANNEXE B.....	97

# LISTE DES FIGURES

## INTRODUCTION GENERALE

Figure 1. Niveau de la nappe lors de la pose d'un réseau d'assainissement .....	2
Figure 2. Niveau de la nappe sous la fondation d'une construction .....	2
Figure 3. Elévation du niveau d'eau dans les canaux d'évacuation .....	2
Figure 4. Chotte à Hai Ennaser Ouargla .....	2
Figure 5. École primaire endommagée dans le Nord-Est de l'Algérie .....	3
Figure 6. Dommages observés: a) fissures et grande expansion du revêtement b) écaillage de béton et perte de matériaux (revêtement et briques d'argile) .....	3

## ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

Figure I.1. Localisation des régions selon le degré d'agressivité de leur milieu souterrain ....	11
Figure I.2. Mécanisme proposé d'attaque du sulfate de magnésium .....	12
Figure I.3. Cristallisation du gypse pendant l'attaque des sulfates .....	15
Figure I.4. Brucite remplit l'air vide .....	16
Figure I.5. Cristallisation de la brucite sur la surface du béton .....	16
Figure I.6. Aperçu d'aiguilles d'ettringite secondaire .....	18
Figure I.7. Formation d'aiguilles d'ettringite secondaire au sein d'un pore .....	18
Figure I.8. Image MEB micrographe associé par EDX montre la cristallisation mixte d'ettringite–thaumasite .....	19
Figure I.9. Cristallisation de la thaumasite et sa composition .....	19
Figure I.10. Expansion des mortiers immergés dans $[SO_4^{2-}] = 3 \text{ g/l}$ .....	20
Figure I.11. Instant de déclenchement de l'expansion et à la fin de la durée de l'essai .....	20
Figure I.12. Effet de la concentration sur expansion des mortiers .....	21
Figure I.13. Expansion des mortiers à différents concentration .....	21
Figure I.14. Lixiviation de la portlandite à différents concentrations .....	22
Figure I.15. Variation de pH de sulfate de magnésium pendant 180 jours .....	23

Figure I.16. Expansion des mortiers PC immergé dans des solutions de sulfate de magnésium à différentes températures 40, 70, 85, 100 °F (5, 21, 30, 38 °C).....	24
Figure I.17. Effet d'E/C sur l'expansion due l'attaque par MgSO <sub>4</sub> .....	25
Figure I.18. Expansion des mortiers immergés 5% MgSO <sub>4</sub> .....	27
Figure I.19. Pâte décalcifiée .....	28
Figure I.20. Couches carbonatés et brucite .....	28
Figure I.21. Thaumasite remplit les vides d'air .....	28
Figure I.22. Ettringite dans les vides d'air .....	28
Figure I.23. Expansion du mortier exposé à 5% MgSO <sub>4</sub> .....	29
Figure I.24. Vitesse ultrasonique pour des bétons avec différents minéraux.....	29

## **MATERIAUX ET PROCEDURES EXPERIMENTALES**

Figure II.1. Sac de ciment résistant aux sulfates CEM I / A 42,5 .....	32
Figure II.2. Ciment de laitier Portland CEM II / A 42,5 (Annaba).....	33
Figure II.3. Ciment Portland à base de pouzzolane (Béni Saf) .....	33
Figure II.4. Analyse par Rayon X du sable alluvionnaire d'Oued M'zi (Laghout) .....	35
Figure II.5. Aspect général du sable alluvionnaire d'Oued M'zi de Laghouat.....	35
Figure II.6. Courbe granulométrique du sable alluvionnaire d'Oued M'zi .....	36
Figure II.7. Aspect général du sable calcaire ENG de Tlemcen .....	36
Figure II.8. Courbe granulométrique du sable calcaire .....	37
Figure II.9. Moules utilisés pour confectionner les échantillons cubiques de mortier de dimensions 40×40×40 mm <sup>3</sup> .....	38
Figure II.10. Mortiers exposés à 50 °C dans 5% MgSO <sub>4</sub> .....	40
Figure II.11. Mortiers exposées à basse température 5°C à 5% MgSO <sub>4</sub> .....	41
Figure II.12. Balance utilisée .....	42
Figure II.13. Presse utilisé pour les essais de compression.....	43
Figure II.14. Dispositif de mesure de la porosité accessible à l'eau .....	44
Figure II.15 Appareil aux ultrasons de fréquence 55 KHz .....	44
Figure II.16. La méthode de mesure de la vitesse d'impulsion aux ultrasons .....	45
Figure II.17. Dispositif utilisé pour la mesure du pH.....	45
Figure II.18. Schéma du dispositif de l'absorption capillaire .....	46

## RESULTATS EXPERIMENTAUX ET INTERPRETATIONS

Figure III.1. Inspection visuelle des mortiers immergés dans 5% MgSO <sub>4</sub> à 5 °C pendant 24 mois .....	50
Figure III.2. Inspection visuelle des mortiers immergés dans 5% MgSO <sub>4</sub> à 20 °C pendant 24 mois .....	51
Figure III.3. Inspection visuelle des mortiers immergés dans 5% MgSO <sub>4</sub> à 50 °C pendant 24 mois .....	51
Figure III.4. Etat des mortiers après 24 mois d'immersion dans 5% MgSO <sub>4</sub> à différents température 5, 20 et 50 °C .....	52
Figure III.5. Variation de la masse d'échantillons de mortiers pendant 24 mois d'immersion dans 5% de MgSO <sub>4</sub> à 5 °C .....	53
Figure III.6. Variation de la masse d'échantillons de mortiers pendant 24 mois d'immersion dans 5% de MgSO <sub>4</sub> à 20 °C .....	54
Figure III.7. Variation de la masse d'échantillons de mortiers pendant 24 mois d'immersion dans 5% de MgSO <sub>4</sub> à 50 °C .....	54
Figure III.8. Résistance à la compression d'échantillons de mortiers pendant 24 mois d'immersion dans 5% de MgSO <sub>4</sub> à 5 °C .....	56
Figure III.9. Résistance à la compression d'échantillons de mortiers pendant 24 mois d'immersion dans 5% de MgSO <sub>4</sub> à 20 °C .....	57
Figure III.10. Résistance à la compression d'échantillons de mortiers pendant 24 mois d'immersion dans 5% de MgSO <sub>4</sub> à 50 °C .....	58
Figure III.11. Porosité du mortier étudié à différente température .....	60
Figure III.12. Vitesse d'impulsion aux ultrasons d'échantillons de mortiers pendant 24 mois d'immersion dans 5% de MgSO <sub>4</sub> à 5 °C .....	61
Figure III.13. Vitesse d'impulsion aux ultrasons d'échantillons de mortiers pendant 24 mois d'immersion dans 5% de MgSO <sub>4</sub> à 20 °C .....	61
Figure III.14. Vitesse d'impulsion aux ultrasons d'échantillons de mortiers pendant 24 mois d'immersion dans 5% de MgSO <sub>4</sub> à 50 °C .....	62
Figure III.15. Variation de pH de sulfate de magnésium pendant 24 mois 5 °C .....	63
Figure III.16. Variation de pH de sulfate de magnésium pendant 24 mois 20 °C .....	64
Figure III.17. Variation de pH de sulfate de magnésium pendant 24 mois 50 °C .....	64
Figure III.18. Coefficient d'absorption capillaire pour mortiers après 24 mois d'immersion dans 5% MgSO <sub>4</sub> à 5 °C .....	66

Figure III.19. Coefficient d'absorption capillaire pour mortiers après 24 mois d'immersion dans 5% MgSO <sub>4</sub> à 20 °C.....	66
Figure III.20. Coefficient d'absorption capillaire pour mortiers après 24 mois d'immersion dans 5% MgSO <sub>4</sub> à 50 °C.....	67
Figure III.21. Diffraction des rayons X des échantillons PSC-s après 16 mois d'exposition dans 5% MgSO <sub>4</sub> à 5 °C.....	68
Figure III.22. Diffraction des rayons X des échantillons PPC-s après 20 mois d'exposition dans 5% MgSO <sub>4</sub> à 5 °C.....	69
Figure III.23. Diffraction des rayons X des échantillons PSC-c après 22 mois d'exposition dans 5% MgSO <sub>4</sub> à 5 °C.....	69
Figure III.24. Diffraction des rayons X des échantillons PSC-s après 24 mois d'exposition à 20 °C .....	71
Figure III.25. Diffraction des rayons X des échantillons PPC-s après 24 mois d'exposition à 20 °C .....	72

## **LISTE DES TABLEAUX**

### **ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE**

Tableau I.1. Trois types des CSH dans les ciments hydratés .....	7
Tableau I.2. Principales phases hydratées .....	10

### **MATERIAUX ET PROCEDURES EXPERIMENTALES**

Tableau II.1. Analyse chimique du ciment utilisé.....	34
Tableau II.2. Propriétés physiques des deux types de sables usés .....	37
Tableau II.3. Analyse chimique de l'eau utilisée .....	38
Tableau II.4. Abréviations des différents mélanges .....	40
Tableau II.5. Planning des essais effectués dans le programme expérimental .....	48

# INTRODUCTION GENERALE

## 1. PREAMBULE :

Généralement le béton utilisé lors de la conception d'un ouvrage est caractérisé par une résistance mécanique et l'interaction entre l'ouvrage et son environnement est souvent négligé. Ces environnements peuvent altérer le béton soit par des attaques physiques comprenant l'usure de la surface, le gel/dégel ou le feu ou bien par des effets chimiques tels les acides, les sulfates, les réactions alcali-agrégat et la corrosion de l'acier. Alors ces phénomènes vont influencer négativement sur la durabilité de l'ouvrage.

L'attaque des sulfates externes (ESA) est la cause de l'une des détériorations les plus agressives de l'environnement qui affect la durabilité des structures en béton. Le phénomène de (ESA) des bétons a été connu depuis la fin du 19<sup>ème</sup> siècle où Michaelis avait observé des dépôts blancs dans le béton exposé à l'eau de mer, qu'il a désigné sous le nom de « bacille de ciment ». Cette phase a été reconnue plus tard comme l'ettringite [1].

Les signes de détériorations par l'attaque des sulfates sur le béton sont caractérisées par un gonflement dû à la formation de produits expansifs qui créent des contraintes de tractions internes, ce qui conduit à long terme, à une expansion suivie par une fissuration de surface, ensuite une augmentation de la perméabilité et à la fin à une décohésion des constituants du béton qui sont responsables d'une diminution des propriétés mécaniques [2, 3].

## 2. CONTEXTE :

Les sols gypseux sont très répandus en Algérie avec 8000 km<sup>2</sup> ce qui représentent 12% des sols gypseux du monde selon le classement (FAO, 1990) [4]. Le taux de sulfate dans les sols dans ces régions est compris entre 0.9 et 5.4 % [5], ce qui peut être classé comme agressif selon la norme ACI 318M-05 (2004) [6] et un milieu fortement agressif XA3 selon la Norme 206-1[7]. Les régions du Sud-Est Algérien et particulièrement la ville de Ouargla, souffrent depuis plusieurs années de fortes concentrations de sulfates dans les sols se trouvant à de faibles profondeurs ; ceci est dû aux remontées de la nappe phréatique, des eaux souterraines qui sont très chargées en sulfates avec des concentrations allant jusqu'à 115000 mg/l [8]. Ces valeurs sont classées comme environnement de forte agressivité chimique selon la norme américaine ACI 318M-05 (2004) [6] et la Norme 206-1[7]. (cf. figures 1 à 4).



Figure 1 : Niveau de la nappe lors de la pose d'un réseau d'assainissement. d'une conduite en béton [9]



Figure 2 : Niveau de la nappe sous la fondation d'une construction [9]



Figure 3 : Elévation du niveau d'eau dans les canaux d'évacuation [9].



Figure 4 : Chotte à Hai Ennaser Ouargla [10].

Touloum et Brara, [11] ont mené une expertise sur une école primaire construite au cours de la période 2005-2007 dans une zone urbaine importante, située dans la partie Nord-Est de l'Algérie, qui a été endommagée par des attaques sulfatiques externes, les signes de détérioration sur le béton sont caractérisés par des fissures et un gonflement dû à la formation de produits expansifs comme indiqué dans les Figures 5 et 6.



**Figure 5 :** École primaire endommagée dans le Nord-Est de l'Algérie, [11]



**Figure 6 :** Dommages observés : a) fissures et grande expansion du revêtement; B) écaillage du béton et perte de matériaux (revêtement et briques d'argile). [11]

Cette pathologie devenue l'un des problèmes majeurs d'une importance particulière lorsque les coûts d'entretien sont anormalement élevés, selon Congressional Budget Office 2002, aux États-Unis. L'investissement annuel nécessaire pour l'infrastructure des eaux usées pouvant aller jusqu'à 21 milliards de dollars, mais les coûts annuels de maintenance sont en excédent de 25 milliards de dollars [12]. En Algérie, la réhabilitation et la rénovation des ouvrages d'assainissement coûtent des montants exorbitants, par exemple : la longueur du réseau rénové depuis 2002 jusqu'à 2008 de la ville d'Ouargla a coûté 294 millions de dinars pour 39 kilomètres, selon la direction de l'hydraulique de la wilaya de Ouargla [13]. Malgré toutes les rénovations que la ville d'Ouargla a connues, le problème de dégradation persiste encore.

### 3. PROBLEMATIQUE :

Actuellement, l'influence de la température sur divers matériaux cimentaires, conservés dans des environnements sulfatiques agressifs est très peu étudiée, elle est surtout effectuée soit pour des températures basse ( $< 15\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) ou ambiante ( $20\text{ à }25\text{ }^{\circ}\text{C}$ ). Or dans les régions du sud la température peut varier entre ( $5\text{ et }50^{\circ}\text{C}$ ). On peut alors de poser les questions suivantes :

La température influe-t-elle sur les (ESA) des matériaux cimentaires ?

Est-elle une source de déclenchement d'autres mécanismes ?

La majorité des ouvrages dans les régions de Ghardaïa, Laghouat et Ouargla sont réalisés avec des sables alluvionnaires (sable siliceux naturel) extraits de la rivière M'zi (rivière traversant la ville de Laghouat). Plusieurs questionnements au sujet de l'effet du sable restent posés :

Les ouvrages réalisés avec le sable de l'Oued M'zi résistent-ils à l'attaque sulfatique externe ?

Les sable de carrières type calcaire sont-ils une bonne alternative à ces matériaux vis-à-vis aux (ESA) ?

Ces sables ont-ils une influence sur la zone de transition interfaciale granulats-pâte de ciment (ITZ) ?

La composition minéralogique est-elle une source supplémentaire de déclenchement de l'attaque sulfatique ?

En Algérie, la majeure partie des ciments existant sont constitués d'ajouts tels que la pouzzolane naturelle et le laitier pour des raisons écologiques et économiques ; mais les mécanismes de dégradation aux attaques sulfatiques de ces ciments restent très peu connus. Cependant dans les régions de sud les ciments résistant aux sulfates sont très utilisés. La question qui se pose : Les ciments aux ajouts minéraux résistent-ils aux (ESA) ?

### 4. OBJECTIFS DE L'ETUDE :

L'objectif de ce travail est d'effectuer une étude expérimentale simulant au laboratoire l'attaque sulfatique externe sur des mortiers fabriqués avec trois types de ciments (un à base de laitier, un autre à base de pouzzolane naturelle et le dernier un ciment résistant aux sulfates) et deux types de sable, (le premier naturel de type siliceux, et le second est un sable calcaire), en faisant varier les températures  $5, 20, 50\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

## 5. STRUCTURE DE LA THESE :

Nous présentons dans le premier chapitre de ce travail, après un bref rappel sur les composants de ciment et leurs hydratations, les différents processus d'altérations des matériaux cimentaires par les attaques sulfatiques externes, ainsi que les différents facteurs influençant ce mécanisme.

Le deuxième chapitre nous décrit les caractéristiques physiques et chimiques des matériaux utilisés. Nous présentons le programme expérimental adopté et l'approche méthodologique relative au choix de la forme des échantillons et enfin nous décrivons les différents paramètres et grandeurs mesurées (variation de la masse, résistance à la compression, porosité, pH, absorption capillaire, vitesse d'impulsion aux ultrasons).

Le troisième chapitre présente les résultats et les interprétations des différents paramètres obtenues pendant 24 mois d'immersion au  $MgSO_4$  pour les différentes températures, différents sables et les différents ciments.

Ce travail sera achevé par une conclusion générale de l'ensemble des résultats tout en suggérant de nouvelles perspectives de recherche.

# CHAPITRE 1 : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

## I.1 INTRODUCTION :

Cette partie est consacrée à la synthèse bibliographique sur les attaques sulfatiques externes. Tout d'abord, après un bref rappel sur les composants du ciment ainsi que leur hydratation, une revue sur les principaux processus d'altération des matériaux cimentaires par les sulfates de magnésium est présentée. Enfin les différents facteurs qui peuvent avoir une influence sur le degré d'altération par les sulfates (température, concentration, pH de la solution, type de ciment, le rapport E/C, dimension d'échantillons, et la nature de sable) sont abordés.

## I.2. HYDRATATION :

L'hydratation du ciment est un processus complexe, constitué d'une série de réactions chimiques qui se produisent simultanément et successivement. Le processus débute spontanément une fois le contact entre le liant et l'eau est effectué, il est accompagné par un dégagement de chaleur. Le ciment Portland comme est le résultat de la mouture du clinker obtenu par cuisson (vers 1450°C), jusqu'à fusion partielle (clinkérisation) dans des fours rotatifs. Le produit de départ est le carbonate de calcium ou le calcaire (80%) et l'argile (20 %). Sous la haute température, les éléments se combinent pour donner des silicates de calcium (principalement le silicate tricalcique  $C_3S$ , qui représente 50 à 70 % du clinker), le silicate bicalcique  $C_2S$  (15 à 30%), l'aluminate tricalcique  $C_3A$  (5% à 15%) et l'alumino-ferrite de calcium  $C_4AF$  (5% à 15%) [14].

- Silicate tricalcique  $C_3S$  .....  $3CaO.SiO_2$  (Alite)
- Silicate bicalcique  $C_2S$  .....  $2CaO.SiO_2$  (Bélite)
- Aluminate tricalcique  $C_3A$  .....  $3CaO.Al_2O_3$  (Celite)
- Alumino-ferrite tetracalcique  $C_4AF$  ...  $4CaO.Al_2O_3.Fe_2O_3$  (Ferrite)

Une petite quantité de sulfate de calcium (environ 5%) est ajoutée lors du broyage, comme régulateur de prise.

### I.2.1. Hydrates des silicates de calcium $C_3S$ et $C_2S$ :

$C_3S$  est le composant prépondérant dans le ciment, son hydratation assure la cohésion et la plus grande partie des propriétés mécaniques de la pâte de ciment. A court terme, les silicates

hydratés formés proviennent donc majoritairement du  $C_3S$ , assurant ainsi l'accroissement de la résistance mécanique. La cinétique d'hydratation du  $C_2S$  est beaucoup plus lente que celle du  $C_3S$  elle conduit à l'amélioration des résistances mécanique après 28 jours. Elle produit des silicates de calcium hydratés (C-S-H) et de la portlandite (CH) selon les réactions bilans I.1 et I.2 [15]:



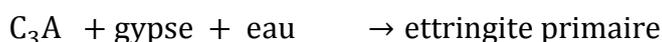
Les C-S-H ont une stœchiométrie très variable suivant leurs conditions de formation, notamment en température et pression. Les CSH sont principalement amorphes, ne comportant que quelques zones cristallines très localisées [16]. Le Tableau I.1 suivant indique les trois types des CSH les plus stables s'apparentant à ceux identifiés dans les ciments hydratés [16, 17].

**Tableau I.1.** Trois types de CSH dans les ciments hydratés [3]

Composés	Tobermorite	Afwillite	Jennite
Rapport C/S	0,85	1,5	1,5 ÷ 2
Formule	$C_5S_6H_5$	$C_3S_2H_3$	$C_9S_6H_{11}$

### I.2.2. Hydratation du $C_3A$ :

Le  $C_3A$  est le constituant le plus réactif du clinker avec  $C_3S$ , il réagit très rapidement avec l'eau pour donner des hydrates métastables ( $C_4AH_{13}$ ,  $C_2AH_8$ ) qui se transforment en aluminat de calcium hydraté  $C_3AH_6$ . Il est le seul hydrate d'aluminat de calcium stable à la température ambiante, qui conduit à un raidissement prématuré de la pâte (prise rapide) [18]. C'est la raison pour laquelle on ajoute du sulfate de calcium (gypse) au clinker [19]. Les sulfates de calcium  $C\bar{S}H_2$  présents dans les ciments réagissent avec le  $C_3A$ , ces derniers donnent l'ettringite primaire  $C_6A\bar{S}_3H_{32}$  qui se présente sous forme d'aiguilles [20] (équation I.3):

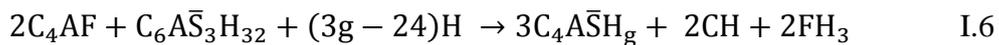
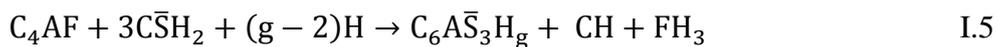


Quand tout le gypse dans la pâte est consommé par l'hydratation de  $C_3A$ , l'ettringite primaire (AFt)  $C_6A\bar{S}_3H_{32}$  commence à se décomposer et réagir avec le  $C_3A$  pour former le monosulfoaluminate (AFm)  $C_4A\bar{S}H_{12}$  (équation I.4) [3].



### I.2.3. Hydratation du $C_4AF$ :

L'hydratation du  $C_4AF$  en présence du sulfate de calcium et de l'hydroxyde de calcium suit le même type d'évolution que celle de l'hydratation du  $C_3A$ . Les produits d'hydratation sont essentiellement semblables à ceux formés avec le  $C_3A$  où A est substitué par F dans des conditions comparables [3, 21]. Par conséquent, sa réaction est écrite comme :



g : est la teneur en eau dans le hydrogarnet et dépend des états d'hydratation (dépend de la température et de l'humidité relative).

Brouwers [22] a montré que la ferrite réagit avec des silicates de calcium sous la forme hydrogarnet comme le montrent les réactions I.7 et I.8 :



### I.2.4. Réactivité des autres constituants du ciment

#### I.2.4.1. Ajouts pouzzolanique :

Les pouzzolanes, sont des roches volcaniques naturelles riches en silice  $SiO_2$  très peu solubles dans l'eau. Elles réagissent chimiquement avec l'hydroxyde de calcium à des températures ordinaires pour former des composés possédant des propriétés cimentaires (C-S-H) selon le bilan de deux équations I.9 et I.10 [19]:



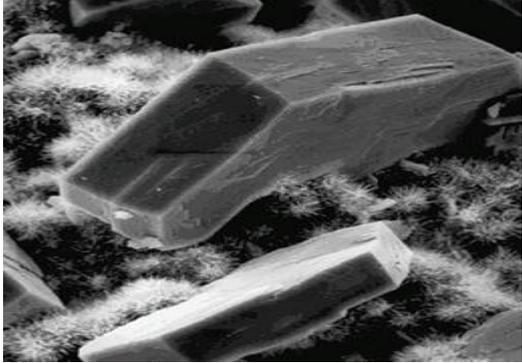
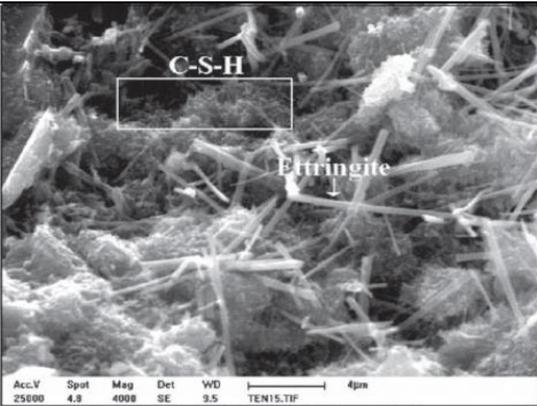
#### I.2.4.2. Laitier :

Les laitiers de haut-fourneau contiennent tous les éléments susceptibles de donner les mêmes hydrates que les ciments, Ils sont constitués de CaO, SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgO. La teneur des différents oxydes varie d'un laitier à l'autre [19]. Cependant, leur solubilité dans l'eau est trop faible. Ils doivent être activés (augmenter leur solubilité). L'hydratation du laitier en présence de la chaux ou du ciment Portland est différente des autres pouzzolanes due à la réaction du laitier avec l'eau en tant que matériau à base de ciment [23]. L'hydratation du laitier commence par une dissolution non congruente et ensuite la précipitation du silicate de calcium hydraté. Les activateurs déclenchant les réactions pouzzolaniques du laitier les plus courants sont le gypse et la portlandite. Cependant, d'autres activateurs alcalins peuvent intervenir tels que l'hydroxyde de sodium, le carbonate de sodium et le silicate de sodium, [24].

#### **I.2.5. Propriétés des principales phases hydratées :**

Le Tableau I.2 résume les principaux produits formés durant l'hydratation du ciment ainsi que leurs propriétés.

**Tableau I.2 : Principales phases hydratées.**

Produit	Caractéristiques
 <p>Portlandite (CH) [19].</p>	<p>Elle se présente sous forme de cristaux hexagonaux plus ou moins développés dans la pâte de ciment, dans les pores et dans l'interface pâte/granulat.</p> <p>La solubilité de la Portlandite dans l'eau est responsable la forte basicité des milieux cimentaires [19].</p>
 <p>Silicate de Calcium hydraté (CSH) [25].</p>	<p>Elles présentent une structure lamellaire. L'inter-feuillet contient des molécules d'eau et plus ou moins d'ions calcium.</p> <p>Il existe trois phases distinctes de C-S-H dépendant de la variation du rapport Ca/Si. Sa solubilité augmente quand la concentration en hydroxyde diminue [3]</p>
 <p>Etringite primaire (AFt) [26].</p>	<p>Ce sont des produits non expansifs sous forme aciculaire. (aiguilles).</p> <p>La solubilité de l'ettringite diminue fortement quand la teneur en hydroxyde de calcium de la solution interstitielle augmente [27].</p> <p>La solubilité de l'ettringite augmente avec l'augmentation de la température et/ou la présence d'ions en solution tels que les ions Na<sup>+</sup> ou K<sup>+</sup>[28].</p>

### I.3. SOURCES DE SULFATES :

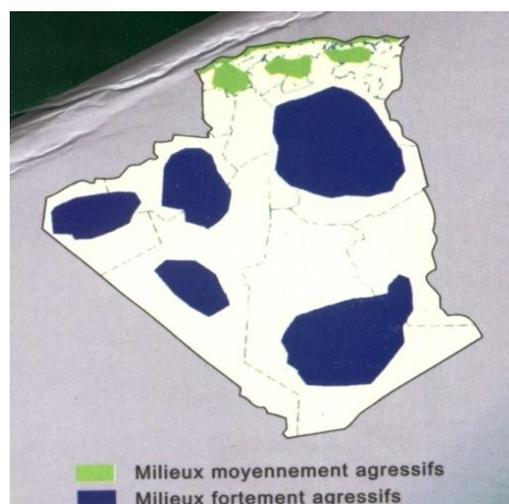
Les ions sulfates peuvent provenir de sources externes telles que les sols riches en gypse, sulfates issus de produits industriels, d'engrais ou de substances organiques, sulfates de l'eau de mer, etc. Ils peuvent aussi être internes lorsqu'ils proviennent de l'ajout du gypse dans le ciment ou les granulats. Notre travail s'intéresse à la source sulfatique externe, nous présentons par la suite ces différentes sources.

#### I.3.1. Les sols :

Leur concentration est généralement faible (0,01 et 0,05 % du sol sec). Toutefois, dans certaines régions où le sous-sol peut contenir du gypse ou de l'anhydrite, les valeurs peuvent être bien plus élevées (> 5%) [26]. Les sols gypseux en Algérie, sont très répandus ; on en compte 8000 km<sup>2</sup> ce qui représente 12% des sols gypseux du monde selon le classement (FAO, 1990) [4]. Aussi, le taux de sulfate dans les sols des régions sahariennes est compris entre 0.9 et 5.4 % [5].

#### I.3.2. Les eaux souterraines :

Les eaux d'infiltration venant en contact avec les sols sulfatiques se chargent en ions  $\text{SO}_4^{2-}$ . La concentration en ions de l'eau va dépendre de la solubilité du sulfate qui dépend de la température et de la présence d'autres sels [26]. Les concentrations de sulfate  $\text{SO}_4^{2-}$  dans les régions sud Est de l'Algérie varient entre 3606 mg/l et 367 mg/l [9], comme le montre la Figure I.1 qui présente aussi le degré d'agressivité selon le milieu souterrain.



**Figure I.1 :** Localisation des régions selon le degré d'agressivité de leur milieu souterrain [29].

### I.3.3. L'eau de mer :

La concentration en sulfates dans l'eau de mer est d'environ 2800 mg/l [13]. L'eau de mer renferme des ions variés ; mais c'est l'action du sulfate de magnésium qui peut entraîner le plus de désordres d'origine chimique dans un béton.

### I.3.4. Atmosphère :

Les environnements industriels et urbains peuvent contenir de l'anhydride sulfureux  $\text{SO}_2$  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.

## I.4. MECANISME DES ATTAQUES SULFATIQUES EXTERNES (ESA) :

Les sulfates sont associés à différents cations nous citons  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ . Souvent la nature de ce cation peut accentuer l'action de l'ion sulfate sur les matériaux cimentaires. Selon la littérature, plusieurs chercheurs montrent que les sulfates de magnésium [30-33] présentent les dommages les plus sévères. A cet effet nous, présenterons par la suite uniquement les mécanismes d'attaque sulfatique associée à l'ion Magnésium. La Figure I.2 synthétise les quatre étapes de ce mécanisme :

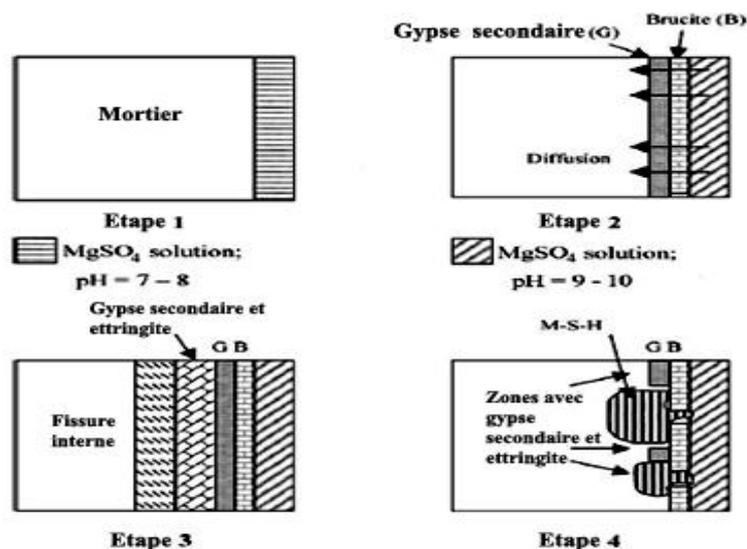


Figure I.2 : Mécanisme proposé d'attaque du sulfate de magnésium [34].

Le mécanisme d'attaque sulfatique externe (ESA) d'un matériau cimentaire associé au  $Mg^{2+}$  suit les quatre étapes suivantes :

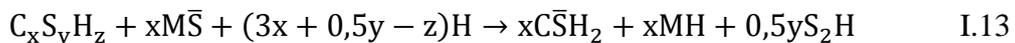
La première étape : se déclenche avec la lixiviation de la portlandite (CH) où les sulfates ( $SO_4^{2-}$ ) et les ions ( $Ca^{2+}$ ) vont précipiter pour former de gypse secondaire  $C\bar{S}H_2$ , les ions ( $Mg^{2+}$ ) réagissent quant à eux avec ( $OH^-$ ) pour former l'hydroxyde de magnésium appelé Brucite (B). La solubilité de la brucite est très faible de l'ordre de 0,01 g/l et sa présence fait chuter le pH de la solution interstitielle à des valeurs proches de 10,5, induisant par la suite la décomposition du CSH [35].



La deuxième étape : Le gypse secondaire  $C\bar{S}H_2$  résultant de (équation I.II) va réagir avec les aluminates tricalciques  $C_3A$  pour former l'ettringite secondaire selon équation I.12, produit très expansif [36].



La troisième étape : Lors de la consommation de la portlandite (CH), le pH de la solution interstitielle chute ce qui déclenche la décalcification des C-S-H. Alors les ions ( $Mg^{2+}$ ) et ( $SO_4^{2-}$ ) vont réagir pour produire ainsi du gypse, la brucite (B) et le gel de silice ( $S_2H$ ) comme illustré dans l'équation I.13 [28, 37, 38].



La quatrième étape : La brucite formée (B) va réagir avec les hydrosilicates ( $S_2H$ ) produisant ainsi le silicate de magnésium hydraté (M-S-H), qui n'ont aucune propriété de liaison et vont conduire à la désintégration de la pâte (équation I.14) [36].



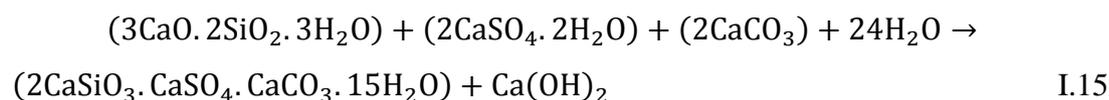
### I.5. MECANISME D'ATTAQUE DE LA THAUMASITE (TSA) :

Lors des attaques sulfatiques externes (ESA) un autre mécanisme appelé attaque par la formation de thaumasite (TSA) se déclenche si les conditions suivantes sont réunies [39] [27]:

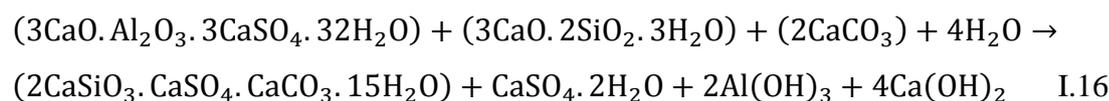
- Une température basse (<15 °C) ;
- Une humidité relative élevée ;
- Une source d'ions calcium (chaux, silicate de calcium hydraté (CSH)... ) ;
- Une source de carbonate(CO<sub>2</sub>) atmosphérique, fines calcaire... ) ;

Le mécanisme de la formation thaumasite pourrait être obtenu par une formation directe ou indirecte :

La formation directe : la thaumasite se forme par une réaction entre le C-S-H, gypse, carbonate de calcium et l'eau (voir équation. I.15) [40, 41].



La formation indirecte: connue sous le nom DE woodfordite, la thaumasite peut se forme par la réaction entre l'ettringite, C-S-H et des ions carbonate en présence d'un excès d'eau, selon (équation.1.16) [42] :



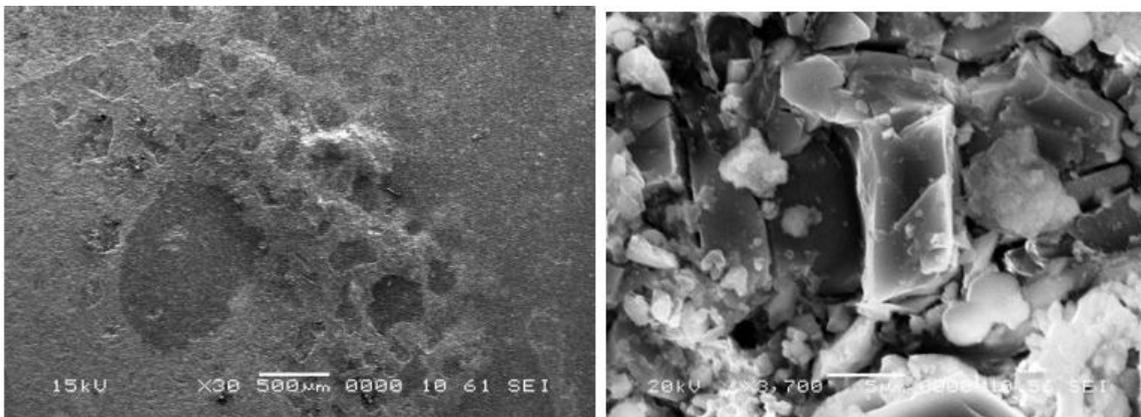
### I.6. CARACTERISTIQUES DES PRODUITS FORMES LORS DE L'ATTAQUE SULFATIQUE EXTERNE (ESA):

Dans cette partie, les propriétés physiques ou chimiques des principaux produits formés pendant l'attaque de sulfate magnésium, vont être présentées.

#### I.6.1. Gypse:

Le gypse secondaire C $\bar{S}$ H<sub>2</sub>se dépose principalement dans les fissures et dans les vides, (voir Figure I.3) parce que ceux-ci fournissent les meilleurs sites de nucléation [34]. Lorsqu'un

matériau cimentaire est immergé dans des solutions contenant des sulfates de concentration élevée, le gypse peut également être formé à proximité de la surface [43]. Plusieurs travaux ont étudié le rôle de la formation du gypse secondaire dans une attaque sulfatique et ont découvert que sa précipitation entraînait également une expansion [44-46]. El-Hachem et al. [47] ont réalisé des essais accélérés d'attaque sulfatique sur des barres de mortiers et pour des concentrations en  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  variables (3, 10 ou 30 g/L). Ils observent essentiellement la formation du gypse secondaire et attribuent donc un caractère expansif et nocif à ce produit. Cependant, les études précitées reposent sur l'utilisation de solutions fortement concentrées. Wang [48] a même déclaré que la formation du gypse est plus agressive que la formation de l'ettringite. La précipitation du gypse dépend de la concentration en sulfate et du pH de la solution ceci est en accord avec les études thermodynamiques, avec prévision du précipité de gypse à des concentrations de sulfate plus élevées [49, 50]. Cependant, Planel et al. [51] ont remarqué la présence du gypse dans les pâtes de ciment exposées à une concentration beaucoup plus faible; c'est-à-dire 0,015 mol / l (2,1 g / l) de sulfate de sodium, ceci a été remarqué par d'autres études [28, 29]. Schmidt et al. [43] ont déclaré que le rôle de la précipitation du gypse dans le ciment exposé à une solution fortement sulfatée, était de participer à l'ouverture des fissures qui étaient déjà présentes.

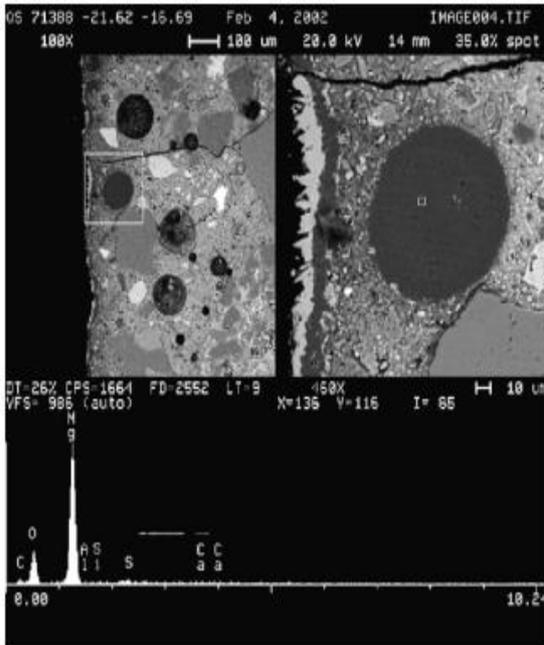


**Figure I.3** : Cristallisation du gypse pendant l'attaque des sulfates [11].

### I.6.2. Brucite :

Dans les bétons exposés au sulfate de magnésium, la brucite cristallise généralement sur les surfaces exposées comme de petits cristaux compacts qui obstruent les pores (Figure I.4). Cela produit un effet de revêtement qui peut protéger partiellement les solides contre de nouvelles

attaques externes (ESA). Une microstructure typique de cristallisation de la brucite est représentée sur la Figure I.5.



**Figure I.4** : Brucite remplir l'air vide [52]



**Figure I.5** : Cristallisations de la brucite sur la surface du béton [53].

La brucite formera d'une couche proche de la surface de l'échantillon, avec une sous-couche de gypse située juste en dessous [54, 55]. La couche de brucite peut cependant offrir un certain niveau de protection, réduisant la perméabilité [34], mais les ions sulfate peuvent encore diffuser à travers la couche de brucite pour former de l'ettringite plus profondément dans l'échantillon où le pH est plus élevé. Une solution saturée en brucite aura un pH de 10,5, trop faible pour stabiliser de silicate calcium hydrate et l'ettringite ; en conséquence, une plus grande décalcification peut se produire [56, 57].

### I.6.3. Ettringite secondaire :

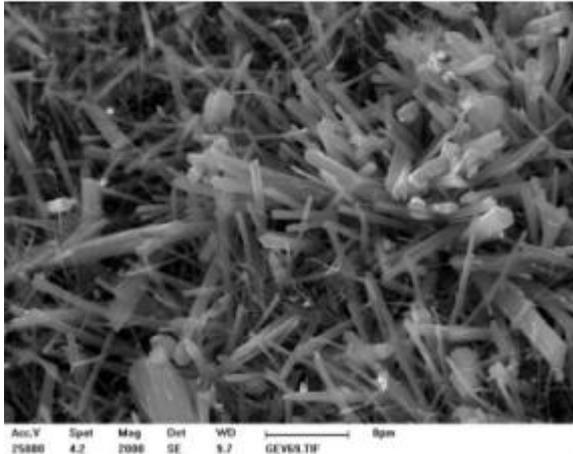
Il s'agit de l'ettringite formée directement par l'action des sulfates externes sur les aluminates et les hydrates calciques du béton et conduit à une déstructuration du matériau pouvant aller jusqu'à la ruine de l'ouvrage [39]. Le trisulfoaluminate de calcium hydraté (appelé aussi ettringite) est une phase AFt. Sa formule chimique est  $(3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 32\text{H}_2\text{O})$ , soit  $\text{C}_6\text{A}\bar{\text{S}}_3\text{H}_{32}$  en notation cimentaire. La structure cristalline de l'ettringite s'organise en colonnes

hexagonales, de composition  $[\text{Ca}_3\text{Al}(\text{OH})_6.12\text{H}_2\text{O}]^{3+}$ , des ions  $\text{SO}_4^{2-}$  ainsi que des molécules d'eau s'insèrent dans les interstices. L'ettringite ainsi formée cristallise dans les espaces vides du matériau (pores, fissures, interfaces pâte-granulats)[58](Figure I.6, I.7).

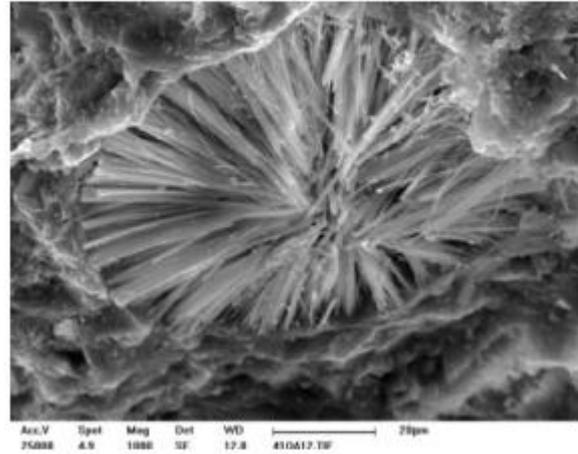
La conversion réelle du monosulfate en ettringite n'est en fait pas expansive [2, 59]. Au lieu de cela, la réaction est associée à une perte globale de volume. Cependant, la précipitation de l'ettringite, au détriment du monosulfate, entraîne un doublement du volume des solides, augmentant de 312,7 ml / mol à 714,9 ml / mol. Cette augmentation, en volume solide, est à l'origine de l'expansion et de la fissuration observée lors de l'attaque des sulfates.

Bien qu'il soit commode d'expliquer l'échec concret comme étant attribuable à une augmentation du volume des solides, il ne suffit pas d'expliquer la dégradation des précipitations de l'ettringite. Il n'y a pas de lien entre la quantité de précipitation d'ettringite et / ou de gypse et l'étendue de l'expansion [60, 61]. Lothenbach et al. [49] ont montré que l'augmentation du volume de solides après l'attaque par les sulfates n'a pas dépassé la porosité capillaire totale, lors de la modélisation des changements dans l'assemblage de phase pour un mortier soigné exposé à 4 g / l ou à 44 g / l de sulfate de sodium. Par conséquent, si les agents expansifs sont formés uniquement dans les pores capillaires, aucune expansion ne devrait se produire. En tant que tel, l'ettringite doit précipiter dans des espaces confinés pour causer des dégâts.

Avec une telle attention attribuée à la formation de l'ettringite, il s'ensuit que la prévention de sa formation peut aider à tenter d'améliorer la résistance aux sulfates. La diminution de la teneur globale en aluminat tricalcique, qui réagit avec l'eau et le sulfate pour former l'ettringite, peut entraîner une résistance améliorée à l'attaque des sulfates. Plusieurs études ont montré qu'une teneur plus faible en aluminat tricalcique peut conduire à une résistance améliorée [62, 63]. L'impact de la réduction du contenu en aluminat tricalcique est largement reconnu et des ciments résistants aux sulfates ont ensuite été conçus (Type V selon la norme ASTM C150 / C150M-12 (ASTM, 2012) et de la série CEM I-SR de BS EN 197-1: 2011 (BSI, 2011)).



**Figure I.6 :** Aperçu d'aiguilles d'ettringite secondaire [58].



**Figure I.7 :** Formation d'aiguilles d'ettringite secondaire au sein d'un pore [58].

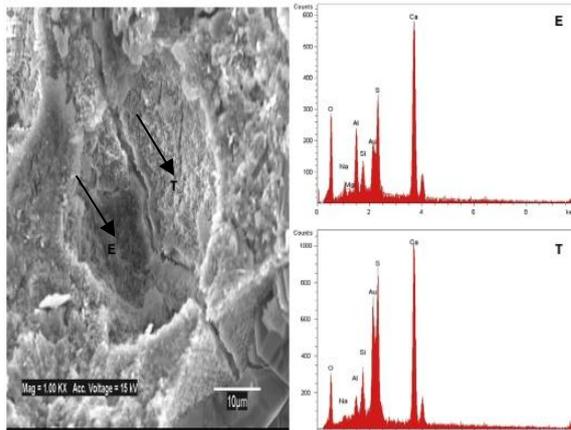
#### I.6.4. Thaumasite :

La thaumasite est un carbo-sulfo-silicate et/ou silico-aluminate de calcium hydraté. Elle apparaît naturellement sous forme d'aiguilles de 0,5 à 1,5 mm de longueur. Elle est de couleur blanche, incolore dans les matériaux naturels ou dans les bétons. Lorsqu'elle préexiste dans le sol, elle n'aura pas d'effets destructeurs sur le matériau [39].

L'ettringite et la thaumasite ont une composition proche et une structure voisine qui se traduit par une morphologie semblable [64], les deux minéraux sont dits iso structuraux, mais la thaumasite pousse souvent dans les aiguilles prismatiques moins allongées et bien sûr à la composition élémentaire différente comme le montrent les Figures I.8, I.9. Cette similitude fait qu'on évoque souvent la filiation ettringite-thaumasite, le passage d'une forme à l'autre se réalisant progressivement à partir de l'ettringite [65].

Nobst et Stark [66] ont montré que plus de la thaumasite se formait dans des ciments riches en oxyde d'aluminium et aluminat tricalcique. Ils ont également souligné que même les ciments à faible taux d'aluminat tricalcique  $C_3A$  étaient sensibles à une attaque de thaumasite. Ceci a été confirmé par Blanco Varela et al. [67] qui ont conclu que la thaumasite a été formée dans des ciments pauvres en aluminat tricalcique  $C_3A$  par rapport aux ciments riches en aluminat tricalcique, bien qu'avec une cinétique plus lente. La formation de la thaumasite se fait alors indépendamment du type de ciment, du rapport (E/C) ou sources de sulfates. Bien que la formation de la thaumasite soit souvent élaborée à basse température, elle a aussi été observée dans des échantillons stockés dans des conditions ambiantes [11]. En général, la profondeur à

laquelle la thaumasite a été observée était inférieure à celle de l'ettringite [68]. La formation de la thaumasite peut être évitée, si une quantité suffisante d'additions pouzzolanique ou hydraulique latent est ajoutée afin d'assurer que la portlandite est consommée pour réduire le rapport calcium/silicium (C/S) dans les phases C-S-H [69].



**Figure I.8 :** Image MEB micrographe associée par EDX montre la cristallisation mixte d'ettringite–thaumasite [70].

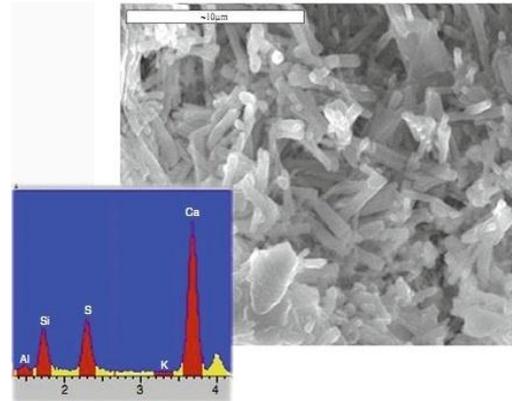


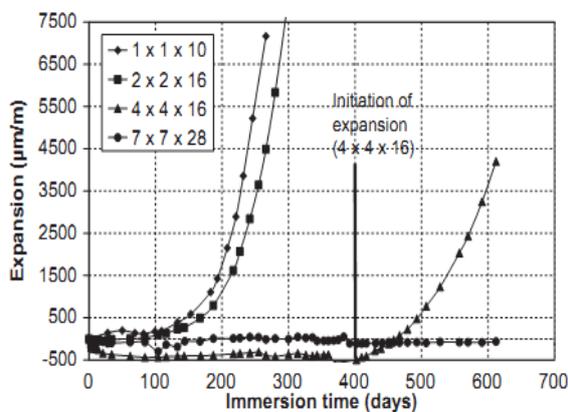
Figure I.9. Cristallisation de la thaumasite et sa composition [53].

## I.7. PARAMETRES INFLUENÇANT LES ATTAQUES SULFATIQUES EXTERNES :

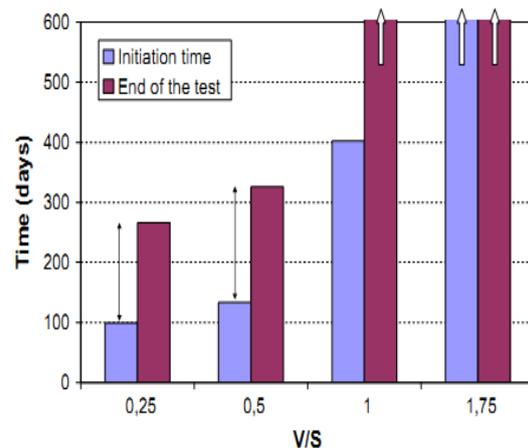
### I.7.1. Effet de la taille et forme des échantillons :

La plupart des méthodes d'essai utilisent des échantillons de petite taille, car ils sont plus faciles à manipuler et surtout parce qu'ils accélèrent le processus de dégradation [51, 71, 72]. (Santhanam) [73] a déclaré que les échantillons de petite taille n'est pas une représentation valable des conditions sur le terrain. (Ferrari et al.) [74] ont utilisé trois différentes dimensions d'éprouvettes cylindriques de diamètres : 25, 50 et 75 mm. Les cylindres ont été scellés aux extrémités, de sorte que la pénétration du sulfate soit transversale à l'axe des cylindres. Ils ont observé que les cylindres de plus grand diamètre se sont moins détériorés que les cylindres de petit diamètre. Ceci est dû à la diffusion des ions sulfate qui régit la détérioration de la matière. Ce qui confirme que la taille est un facteur important dans l'expansion due à l'attaque des sulfates. (Brunetaud et al.) [75] ont étudié la cinétique de l'attaque de sulfate sur des cylindres de béton (11 x 22) cm et de (4 x 8) mm, ils ont conclu que les échantillons de plus petite taille ont été endommagés rapidement. (El-Hachem, et al.) [76] ont étudié la relation entre la taille des échantillons et la résistance aux attaques des sulfates, ils ont observé que la fissuration et

l'expansion a commencé à des moments différents, mais la forme des courbes d'expansion (la pente) sont similaires pour tous les échantillons (Figure I.10). Les petits échantillons ont été les premiers à montrer l'expansion et ont été suivis par les autres dans l'ordre de tailles croissantes (Figure I.10). Ils ont conclu que le temps initial d'expansion augmente avec la taille d'échantillon et ont trouvé que les prismes de  $(2 \times 2 \times 16) \text{ cm}^3$  montrent le meilleur compromis entre la durée de l'essai et sa représentativité. Le temps d'expansion initial global défini sur la courbe d'expansion est représentée en fonction de la proportion de volume / surface ( $V / S$ ) à la Figure I.11.



**Figure I.10 :** Expansion des mortiers immergés dans  $[\text{SO}_4^{2-}] = 3 \text{ g/l}$  [76]

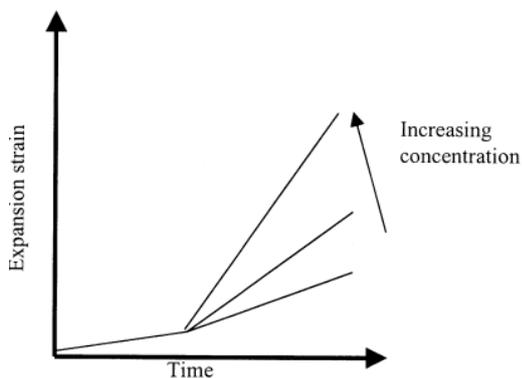


**Figure I.11 :** Instant de déclenchement de l'expansion et à la fin de la durée de l'essai [76].

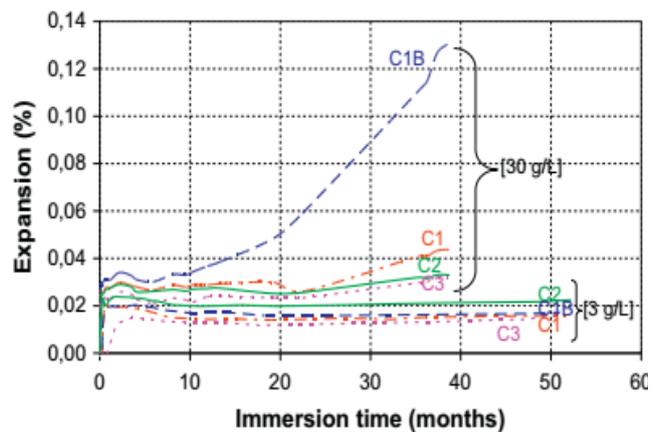
### I.7.2. Effet de la concentration :

Une façon de réduire la durée du procédé d'un essai, est de changer la concentration de la solution des sulfates de manière à obtenir une accélération du processus de dégradation [43, 77] (Figures I.12-I.14). Les concentrations des sulfates proposés représentant un milieu sulfatique agressif, par différentes normes EN 206 (2000) [7], ACI 201.2R-92 (1992) [78], et ASTM C1012 (2004) [79] sont respectivement, de 6000, 10000, et 34000  $\text{mg/l}$  de  $\text{SO}_4^{2-}$ . Les fortes concentrations utilisées dans l'ASTM C1012 (2004) sont beaucoup plus élevées que les valeurs spécifiées par les normes ACI et EN. Cette augmentation de la concentration peut entraîner des effets indésirables, puisque l'évolution de la concentration de sulfates peut modifier le mécanisme d'attaque. Plusieurs travaux ont montré que dans les fortes concentrations que la formation du gypse va dominer le caractère de dégradation [46, 80, 81]. Cependant, Biczok

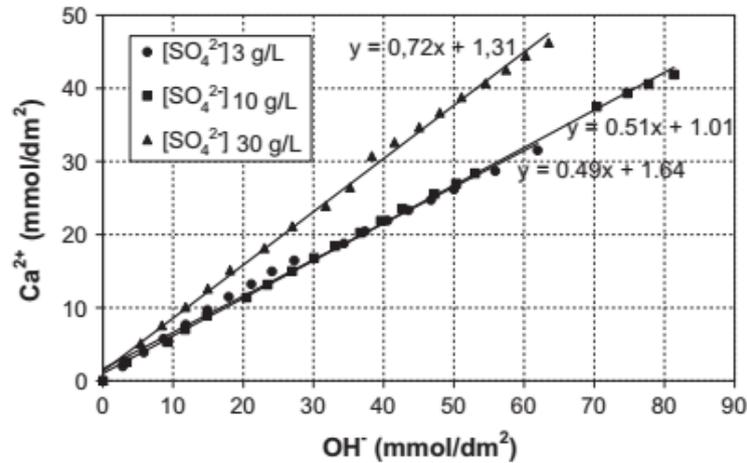
[82] et Cohen et Mather [83] mentionnent que, pour l'attaque avec une solution contenant des sulfates à une faible concentration de sulfates ( $<1000 \text{ mg/l de SO}_4^{2-}$ ), ou pour la gamme intermédiaire ( $1000\text{-}8000 \text{ mg/l de SO}_4^{2-}$ ) les deux produits gypse et ettringite sont observés. Le produit principal est l'ettringite. Tandis que pour des concentrations élevées ( $> 8000 \text{ mg/l de SO}_4^{2-}$ ) le gypse est le produit principal. Dans le cas de l'attaque sulfatique associée au magnésium, la production d'ettringite est observée à des concentrations faibles ( $<4000 \text{ mg/l de SO}_4^{2-}$ ), un mélange d'ettringite et de formes de gypse à des concentrations (entre  $4000$  et  $7500 \text{ mg/L de SO}_4^{2-}$ ) et l'attaque de magnésium domine le mécanisme à des concentrations élevées ( $> 7500 \text{ mg/l de SO}_4^{2-}$ ). Yu et al. [84, 85] ont remarqué que la profondeur de pénétration du sulfate dans les échantillons de mortier est indépendante de la concentration de sulfate ; toutefois, la concentration de sulfate élevée accélère la réaction entre le sulfate, réduit par conséquent, le temps du processus et donne plus de produits expansifs (gypse secondaire) [85].



**Figure I.12 :** Effet de la concentration sur l'expansion des mortiers [86].



**Figure I.13 :** Expansion des mortiers à différentes concentrations [76].



**Figure I.14 :** Lixiviation de la portlandite à différentes concentrations [76].

### I.7.3.pH de la solution de sulfates :

Le contrôle du pH dans (ESA) a été étudié par plusieurs auteurs [76, 87, 88]. Lorsqu'un matériau cimentaire est mis en contact avec une solution de sulfate de magnésium (pH entre 7 et 8) après quelques minutes, le pH atteint des valeurs entre 9 et 10, cette augmentation est due à la lixiviation de la Portlandite (Figure I.15). Le pH de la solution à basse température joue un rôle important dans la formation des produits (ESA). Les travaux de (Liu et al.) [87] montrent que dans les milieux sulfatiques avec des pH avoisinant le 10, le gypse peut devenir une source de dégradation du matériau. Plusieurs chercheurs suggèrent que l'immersion continue des éprouvettes, comme le suggère plusieurs méthodes d'essai, n'est pas une représentation valable des conditions sur le terrain, puisque le pH de la solution d'attaque change rapidement de neutre (~ 7) à basique (~ 12) due à un lessivage des alcalis du béton dans la solution de sulfate environnante [89-91]. (Ferrari et al.) [92] ont montré que l'attaque progresse beaucoup plus rapidement dans un environnement de pH constant, ce qui favorise le raccourcissement du temps nécessaire pour obtenir les résultats des tests.

(Tixier et al) [93] ont montré que le pH dans de la solution durant un essai (ESA) augmente en raison de la migration des ions OH<sup>-</sup> vers l'extérieur à partir de la pâte de ciment. Sur le terrain, le volume de la solution environnante est beaucoup plus grand que l'élément de structure considéré et dans ce cas le pH reste constant. L'étude de (Irassar et al.) [94], ont effectué un essai d'immersion de mortiers dans une solution de sulfate de sodium maintenue à pH = 7+ 1, en déterminant les profils de concentration, la décomposition de l'ettringite et la formation de gypse pendant la progression de l'attaque. Ainsi, il a été souvent observé que le maintien de la solution d'immersion à un pH de l'ordre de 7 accélère la dégradation par les sulfates, par rapport

à une solution non renouvelée. (Brown)[90] a mené le même type de tests, avec trois valeurs du pH (6, 10 et 11,5) de la solution sulfatique. La résistance aux attaques sulfatiques était évaluée par l'allongement des éprouvettes et la résistance en compression. Il est apparu que la résistance aux sulfates des mortiers testés est réduite par la diminution du pH.

(Fernandez-Altare) [95] a comparé l'effet du renouvellement de la solution sur l'expansion, exposant les échantillons à des solutions de sulfate de sodium renouvelées et non renouvelées. L'expansion a été retardée dans le premier cas. Il a attribué cet effet à une réduction du pH empêchant la croissance de l'ettringite.

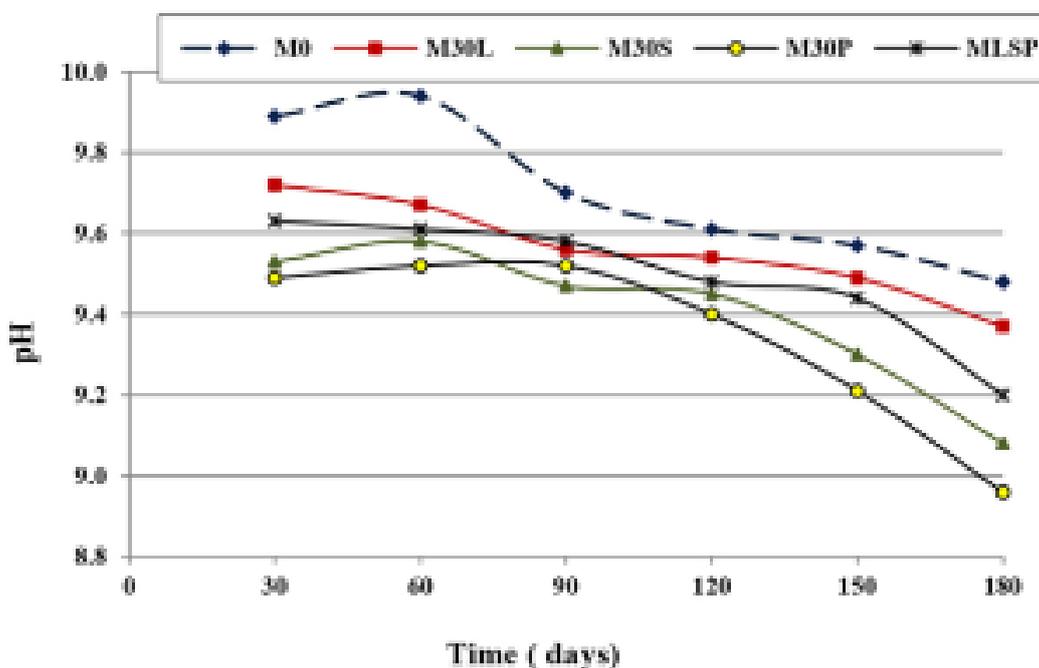
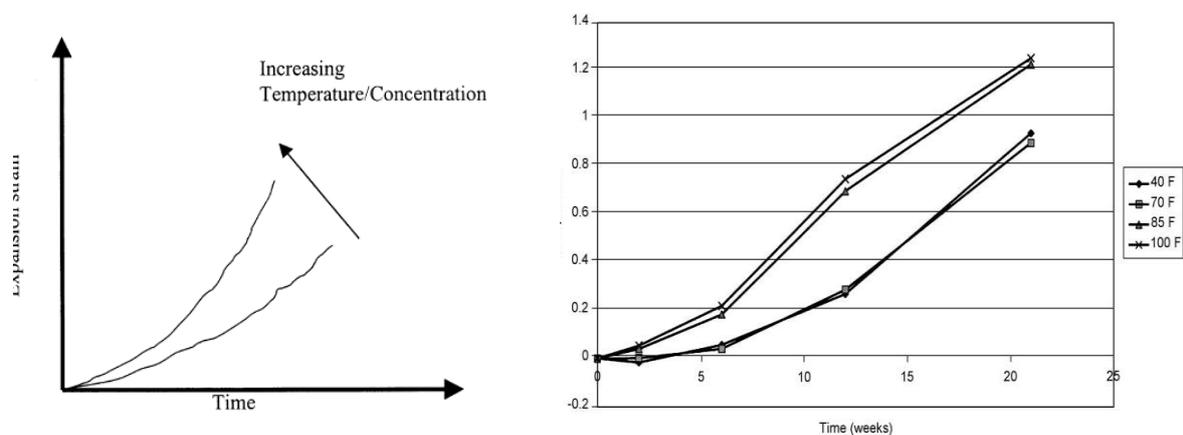


Figure I.15 : Variations du pH des sulfates de magnésium pendant 180 jours [88].

#### I.7.4. Effet de la température :

Plusieurs chercheurs ont étudié la corrélation entre la température et le taux de détérioration due à (ESA), ils ont constaté que la dégradation serait rapide avec la diminution de la température d'exposition [96, 97], une forte association a été observée entre la formation de la thaumasite (TSA) et la faible température. (Hossack and Thomas) [97] ont étudié l'effet de la température sur des barre de mortiers exposées aux sulfates à 5 et 23°C, ils ont conclu que l'attaque sulfatique externe a eu lieu plus rapidement à 5 °C. (Skaropoulou et al) [98] ont étudié la résistance aux sulfates de mortiers à deux températures 5 et 25 °C, ils ont conclu que l'attaque de sulfate à 25 °C, est beaucoup plus lente que celle à 5°C. (Hossack and Thomas,)

[99] ont étudié l'effet de la température de 23, 10, 5, et 1 °C sur la cinétique d'attaque du sulfate de mortier. Ils ont conclu que le taux d'expansion des barres de mortier immergées dans une solution de sulfate était généralement accélérée dans les solutions à basse température (<10 °C). En revanche, (Aköz and al.) [100] ont constaté qu'une température élevée (40°C) améliore la résistance à la compression; réduit à la fois la vitesse de diffusion des ions sulfate et la capillarité. Cependant, d'autres chercheurs ont présenté des résultats contradictoires. (Santhanam et al.) [86] ont constaté que les fortes températures entraînent une détérioration rapide des matériaux, l'augmentation de la température de la solution (5, 21, 30, 38 °C) pour les mortiers stockés dans une solution de sulfate de sodium conduit à une diminution de la période initiale (étape 1). Au cours de l'étape 2, le taux d'expansion était semblable à toutes les températures (voir la Figure I.16). Dans le cas de la solution de sulfate de magnésium, l'augmentation de la température conduit à une augmentation du taux d'expansion des mortiers (voir la Figure I.16). La même observation a été faite par (Adamopoulou et al.) [101] que l'immersion des échantillons avec les sulfates à 50 °C a causé des dommages importants à la surface et une forte expansion. (Felekogolu) [31] a conclu, que l'effet de la température sur la résistance et l'expansion dépend aussi du type de cations présents en solution et des propriétés du ciment.



**Figure I.16 :** Expansion des mortiers PC immergés dans des solutions de sulfates de magnésium à différentes températures (5, 21, 30, 38 °C) [86].

### I.7.5. Conditions de maturation (effet de la cure) :

Comme l'attaque de sulfate repose sur le transport d'ions agressifs dans la matrice de ciment, la résistance dépend de la cure initiale des échantillons préparés. (Lawrence) [102] a étudié la résistance aux sulfates de magnésium des mortiers avec différents types de liants pour deux

températures de cure. Toutefois, les températures de cure dans son étude étaient de 10 et 20 °C. Ses résultats montrent que les performances des mortiers dépendent non seulement de la température de la solution de sulfate, mais en même temps, du type du liant. Mangat et El-Khatib [103] ont étudié deux températures différentes (20 et 45 °C) pour 7% de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  + 3%  $\text{MgSO}_4$  solution. Toutefois, la température de la cure initiale des échantillons pendant 28 jours dans l'eau était la même (20 et 45 °C). Ils ont conclu que les résultats dépendent de la température de la cure initiale dans l'eau mais pas de la température de la solution de sulfates.

### I.7.6. Rapport eau / ciment (E/C) :

Le rapport E/C joue également un rôle essentiel dans la résistance aux sulfates, avec une réduction de la résistance aux sulfates [104-107]. Les échantillons fabriqués avec un rapport élevé de (E/C), entraînent une augmentation de la porosité et de la perméabilité [108], favorisant l'entrée des sulfates et la détérioration de la résistance [62]. (Nehdi et Hayek) [109] ont conclu que l'augmentation du rapport E/C entraîne une augmentation des expansions (cf. Figure I.17).

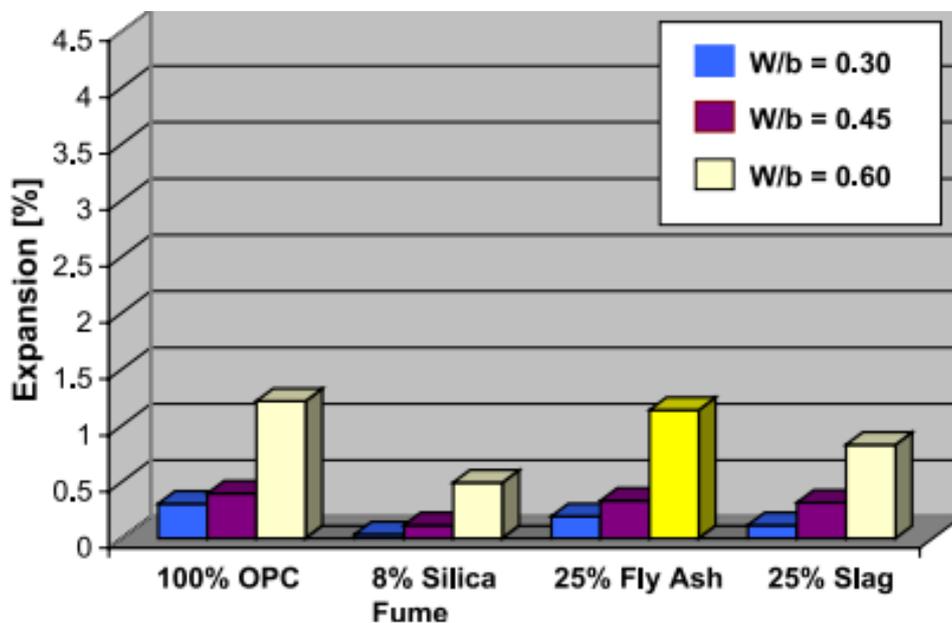


Figure I.17 : Effet de (E/C) sur l'expansion due à l'attaque par  $\text{MgSO}_4$ [109].

### **I.7.7.Effet du type de ciment :**

L'approche conventionnelle de la résistance aux sulfates a été l'utilisation de ciments à faible  $C_3A$ . Bien que cette approche soit bonne du point de vue d'éviter la formation d'ettringite dans les systèmes de béton durci soumis à une attaque de sulfate externe.

Il est bien compris dans la chimie du ciment (Taylor 1997) que l'hydratation du  $C_3S$  produit presque trois fois plus de CH que le  $C_2S$ . Ainsi, le potentiel de formation de gypse est plus élevé dans le béton qui est préparé avec un ciment de  $C_3S$  élevé (tel que OPC) [3]. À l'inverse, lorsque la quantité de CH est faible dans la pâte, les conditions d'attaque directe sur C-S-H peuvent être créées dans une attaque de sulfate de magnésium, c'est pour cette raison que l'utilisation de ciments Portland à faible teneur en  $C_3A$  (types CEM I-SR 0, CEM I-SR 3 et CEM I-SR 5 de la norme EN197-1:2011) n'est pas toujours un moyen efficace pour préserver les matériaux cimentaires contre l'attaque par les sulfates de magnésium, car dans ce genre d'attaque, les hydrates de silicate de calcium deviennent la cible [110, 111].

Les problèmes ci-dessus indiquent que le rôle de la composition du ciment n'est pas très clair et que le choix du type de ciment ne serait pas crucial pour produire un béton résistant aux sulfates. Au contraire, le contrôle de la perméabilité du béton est le facteur le plus important qui affecte sa résistance aux sulfates. La perméabilité du béton dépend de son rapport E/C. Plus le E/C est bas, plus la porosité est interconnectée, plus perméabilité est faible.

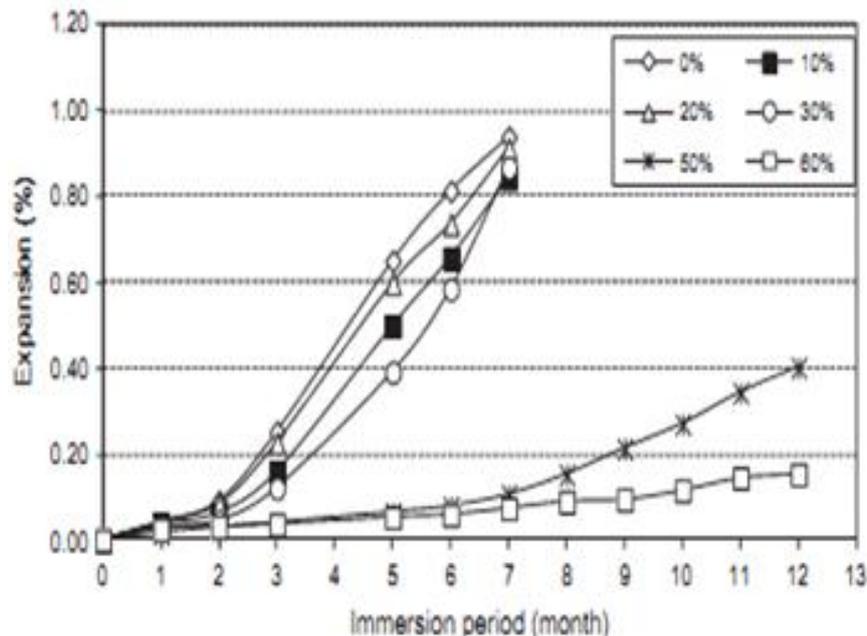
### **I.7.8.Effet des additions minérales :**

#### I.7.8.1. Laitier :

Les systèmes composites contenant des laitiers peuvent également aider à prévenir l'attaque de sulfate [112-117]. Cependant, L'addition de laitier avec des valeurs élevées peut présenter l'inconvénient d'une faible résistance à l'attaque sulfatique [118-124].

(Hadjsadok, et al.) [125] ont effectué une étude sur des mortiers réalisés avec différentes teneur en laitier (0%, 10%, 20%, 30%, 50% et 60%). Ces échantillons ont été immergés dans une solution de sulfates associée au magnésium. Les mortiers contenant 10% et 30% de laitier ont conduit à une réduction d'expansion d'environ 19% et 28%, respectivement. Les mortiers de 50% et 60% laitier présentent une faible expansion, ne dépassant pas 0,06% après six mois et de 0,40% après 12 mois. Dans le cas des ciments au laitier grâce aux réactions pouzzolaniques forte consommatrice de (CH), elles conduisent à la diminution de la formation de gypse, et donc

de l'ettringite. Ceci peut expliquer la diminution observée de l'expansion des ciments de plus de 30% de laitier (cf. Figure I.18). La même remarque a été observée par (Veiga and Gastaldini) [114] où ils expliquent ce comportement par les réactions pouzzolaniques qui rendent la matrice plus dense.



**Figure I.18 :** Expansion des mortiers immergés dans 5% MgSO<sub>4</sub> [125].

(Brown et al. ) [126] ont étudié la résistance aux attaques sulfatiques d'un béton constitué par un ciment type I (Portland ciment) substitué par 45% ou 72% de laitier de haut-fourneau. Les bétons étudiés ont été stockés dans l'eau ou dans des solutions de sulfate de magnésium pendant 23 ans dans des conditions de laboratoire. Pour ceux qui sont stockés dans l'eau, des couches superficielles de la carbonatation et de décalcification ont été observées (cf. figure I.19). Pour les bétons exposés aux solutions de sulfate, ils ont observé la formation de brucite, ettringite et thaumasite dans la zone proche de la surface des bétons mélangés avec le laitier (cf. figures I.20, I.21, I.22). Dans tous les cas, les deux phases : ettringite et thaumasite ont été trouvées coexistant dans les zones endommagées.

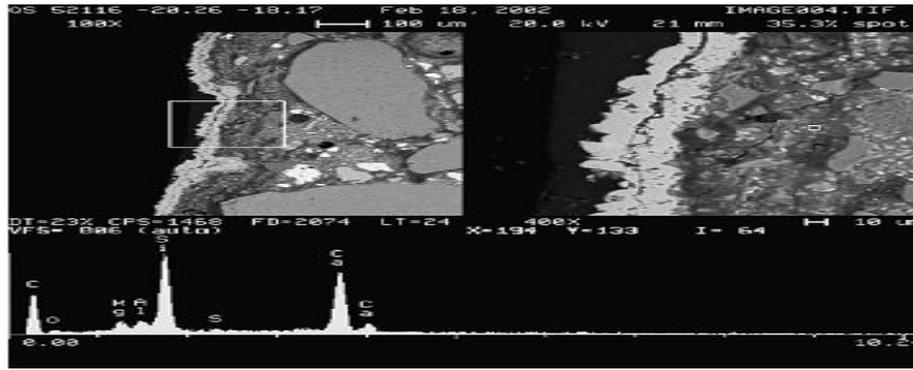


Figure I.19 : Pâte décalcifiée [126].

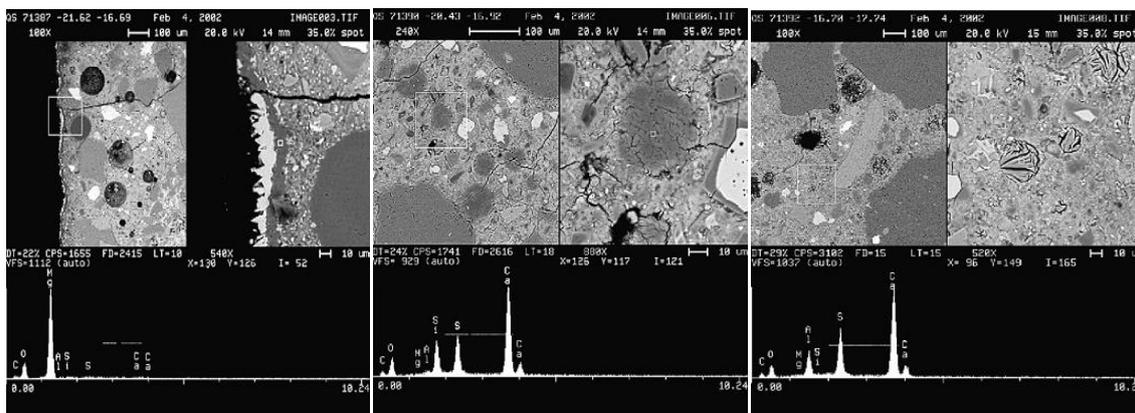


Figure I.20 : Couches carbonatées et brucite [126]

Figure I.21 : Thaumasite remplir les vides d'air [126]

Figure I.22 : Ettringite dans les vides d'air [126].

#### I.7.8.1. Pouzzolane naturelle :

L'utilisation d'ajouts minéraux améliore la résistance du sulfate des ciments calcaires, du fait de leur effet bénéfique sur la perméabilité et la structure des pores. Par ailleurs, certains auteurs suggèrent que le silicium qui est formé en présence de matériaux pouzzolaniques, montre une plus grande résistance aux attaques des sulfates [127-130].

(Ghrici, et al.) [131] ont étudié l'expansion sur des mortiers contenant des substitutions de 15% de filler calcaire, 30% de pouzzolane, et 10% filler calcaire + 20 % pouzzolane par rapport à un CEM I. Les échantillons de mortiers ont été immergés dans le sulfate de magnésium (5%  $MgSO_4$ ) à la température du laboratoire ( $23 \pm 2$  ° C) (cf. Figure I.23). Les résultats, montrent que l'ajout de 30% de pouzzolane naturelle produit une réduction importante de l'expansion de 54% par rapport au mortier CEM I. Cette réduction est due aux réactions pouzzolaniques qui produisent plus de CSH entraînant ainsi une densification de la pâte de ciment.

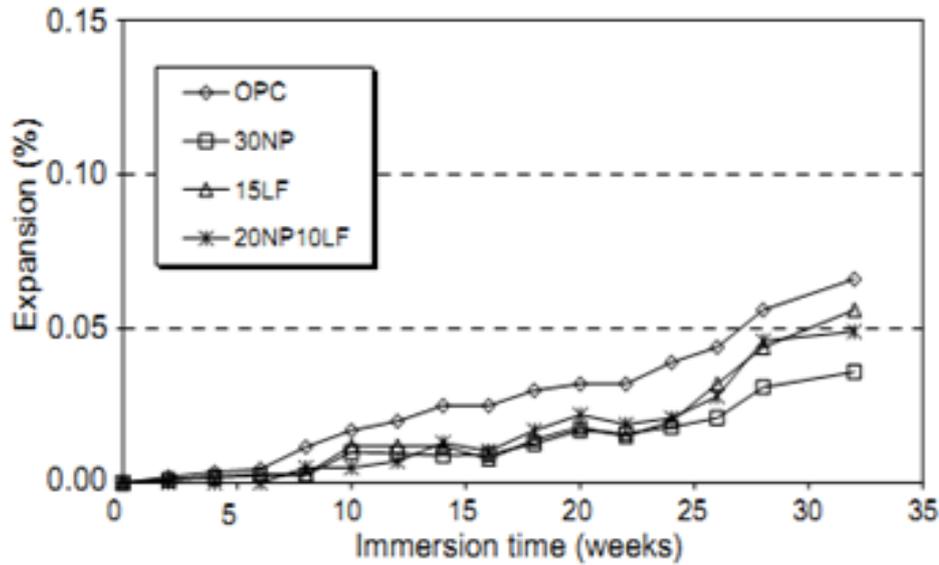


Figure I.23 : Expansion du mortier exposé à 5%  $MgSO_4$ [131].

(Skaropoulou et al.) [96] ont réalisé des essais d'attaque sulfatique à faible température 5°C sur un béton ayant différentes additions minérales (filler calcaire, Pouzzolane, Métakolin). Les résultats montrent que la pouzzolane naturelle (LPC-c) présente une amélioration de la résistance du béton aux sulfates à long terme par rapport aux échantillons témoins (LC1-c) (Figure I.24)

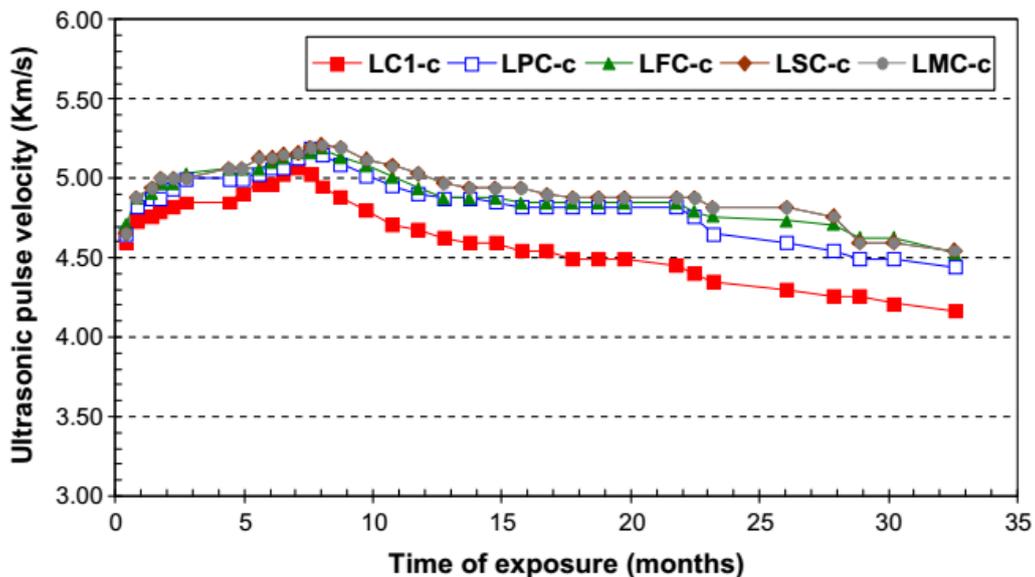


Figure I.24 : Vitesse ultrasonique pour des bétons avec différents minéraux [96].

### I.7.9. Effet du sable :

Dans les bétons ordinaires, l'interface pâte granulats, appelée « **l'auréole de transition** », est plus poreuse que la pâte de ciment. La microstructure de cette zone interfaciale est la suivante : la surface des granulats est recouverte par une couche de cristaux de Portlandite. Au-delà duquel se trouve une deuxième couche composée de feuillets de CSH, les deux couches ayant à peu près la même épaisseur  $0,5\mu\text{m}$ . L'ensemble de ces deux couches est connu sous le nom de film duplex. En s'éloignant du granulat, il y a la zone interfaciale principale. De quelque  $50\mu\text{m}$  d'épaisseur, contenant les produits d'hydratation du ciment avec les plus gros cristaux de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , mais sans grain de ciment non hydraté [132-134].

La qualité de la zone de transition dépend fortement de la nature des granulats. Il existe des granulats réactifs et neutres en contact avec la pâte de ciment. Dans le cas d'un granulat calcaire, il y a une réaction chimique entre les particules de calcaires (plus petits) et la pâte de ciment, pour densifier la zone interfaciale [135].

La présence de la zone de transition interfaciale (ITZ) peut également affecter la résistance aux sulfates. Cette zone est caractérisée par une porosité plus élevée [136] que la pâte, aussi riche en portlandite [137]. Concernant l'attaque de sulfate la zone de transition interfaciale (ITZ) joue un rôle déterminant dans les performances du béton parce que la liaison pâte-granulats fournit le meilleur site de nucléation des produits expansifs tels que l'ettringite, donc la fissuration se produit préférentiellement à ce niveau [11, 34, 131]. Des résultats expérimentaux ont montré que des fissures développées à partir de la zone de transition interfaciale et conduit à la désintégration du mortier de ciment et la résistance du mortier à l'attaque du sulfate a été réduite avec l'augmentation de la teneur de la zone interfaciale [138], mais a été augmentée par l'amélioration de la structure de la zone interfaciale. (Liu Zanqun) [139] sur des échantillons de béton complètement immergés dans des différentes solutions, après une année d'immersion dans solution de sulfate de magnésium, une couche de gypse et de brucite en cristaux, formé dans l'ITZ, a entraîné l'effondrement des échantillons de béton. (El-Hachem et al.) [140] ont constaté que l' (ITZ) était riche en calcium et en sulfate mais pauvre en aluminium après avoir exposé des échantillons à une solution de sulfate, indiquant la présence de gypse.

Certaines expériences montrent que l'utilisation de granulats siliceux, principalement le quartz, entraîne un gonflement plus important que celui obtenu avec des granulats calcaires [141]. Ce résultat est sûrement dû à la nature minéralogique des granulats qui modifient l'interface entre la pâte de ciment et les granulats. Un certain nombre de recherches ont également montré à l'aide d'une analyse MEB que la détérioration se produit en premier dans le ITZ [55, 81]. (Liu

et al.) [142] lorsque des échantillons de béton sont partiellement exposés à une solution de sulfate de magnésium, l'ettringite est formée dans l'ITZ.

## **I.8. CONCLUSION :**

L'attaque par sulfates est un des principaux phénomènes de dégradation des bétons lorsqu'il est exposé dans un environnement chargé par les ions  $\text{SO}_4^{2-}$ . Ces derniers pénètrent dans la matrice et réagissent avec les aluminates pour former des produits expansifs provoquant une fissuration du béton. Selon la plupart des chercheurs, la formation du trisulfo-aluminate de calcium hydraté AFt (ettringite) est la cause principale d'expansion. Cependant, après la revue de la littérature effectuée, les facteurs influençant le mécanisme d'attaque sulfatique sont nombreux et reste encore un sujet divergent. L'analyse nous permet de noter les principaux sujets de controverse dans ce domaine :

- L'effet couplé de la température à une attaque sulfatique externe est inconnu.
- L'impact de la concentration des sulfates dans la solution interstitielle sur les conséquences que cela induit dans les matériaux cimentaires est cependant assez peu étudié. Il est pourtant intéressant de bien connaître l'effet de ce paramètre.
- La dégradation due à l'attaque sulfatique externe est un processus très lent ; une des façons de réduire la durée d'un procédé est l'utilisation des petits échantillons.
- Le type de sable intervient aussi au niveau de la résistance à l'attaque sulfatique externe, avec leurs compositions minéralogiques ils peuvent être une source de déclenchement d'un autre type d'attaque.
- La valeur du pH a un rôle important dans le processus de dégradation et la stabilité de différents hydrates formés.

Par conséquent, un travail de recherche au laboratoire est nécessaire pour couvrir tous ces aspects en prenant en considération, l'effet de la température, l'effet de sable et du type de ciment.

# CHAPITRE 2 : MATERIAUX ET PROCEDURES EXPERIMENTALES

## II.1. INTRODUCTION :

Dans ce chapitre, nous présentons les caractéristiques physiques et chimiques des matériaux utilisés dans notre programme expérimental, nous citons les différents ciments, le sable alluvionnaire provenant de la région de Laghouat et le sable calcaire concassé de la région de Tlemcen, ainsi que les étapes nécessaires dans la préparation des échantillons de mortier et enfin une présentation des principales techniques expérimentales utilisées dans ce programme.

## II.2. MATERIAUX :

### II.2.1. Ciments :

Pour les besoins de cette thèse, trois types de ciment ont été utilisés pour la préparation des mortiers, Les propriétés chimiques et minéralogiques des ciments sont présentées dans le Tableau II.1.

- Le ciment 1 : CEM I 42,5 est un ciment résistant aux sulfates (SRPC) ; de la cimenterie d'Oum Elkelil (Tunisie) (cf Figure II.1). Il a un faible taux d'aluminate de calcium répondant aux exigences techniques les plus sévères comme les milieux agressifs, eau de mer et eaux séléniteuses.



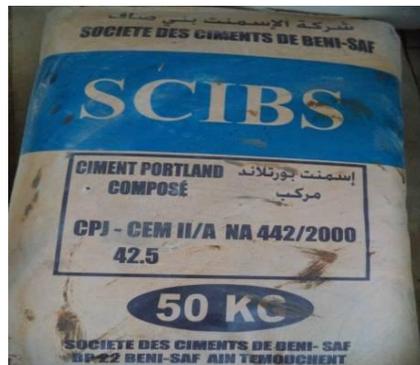
Figure II.1 : Sac de ciment résistant aux sulfates CEM I / A 42,5.

- Le ciment 2 : CEM II / A 42,5 est un ciment composé au laitier (**PSC**) de la cimenterie de Hajar Elsoud Skikda (Algérie) (cf. Figure II.2), le laitier de haut fourneau est approvisionné du complexe sidérurgique ARCELOR MITTAL –ANNABA.



**Figure II.2 :** Ciment de laitier Portland CEM II / A 42,5 (Annaba).

- Le ciment 3 : CEM II / A 42,5 est un ciment composé à la pouzzolane (**PPC**) provenant de la cimenterie de Beni-Saf, dans la Wilaya d'Ain Temouchent (figure II.3). La pouzzolane est naturelle, d'origine volcanique provenant du gisement de Bouhamidi (Beni-Saf, Algérie).



**Figure II.3 :** Ciment Portland à base de pouzzolane (Béni Saf).

**Tableau II.1. :** Composition chimique des ciments utilisés.

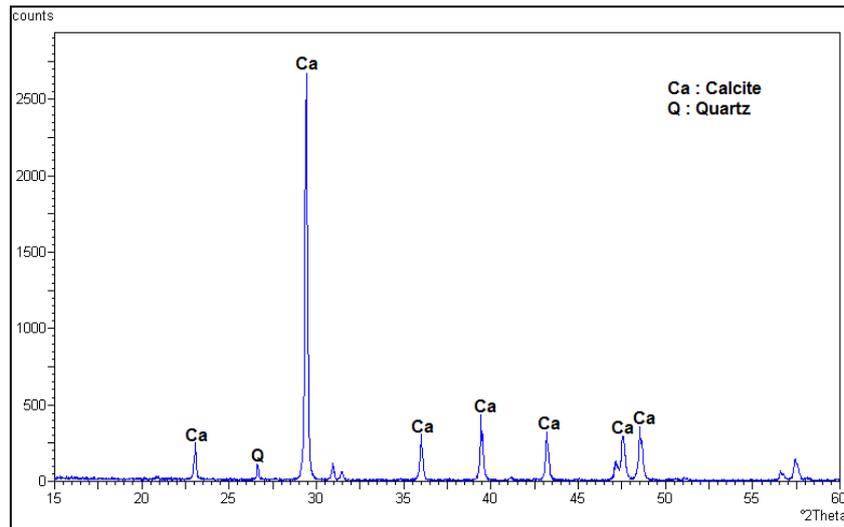
Composition chimique (%)	PPC	PSC	SRPC
SiO <sub>2</sub>	27,17	23,25	19,28
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5,47	5,69	3,93
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,17	3,36	4,75
CaO	57,2	60,24	63,5
MgO	1,01	0,74	0,96
K <sub>2</sub> O	0,43	0,45	0,42
Na <sub>2</sub> O	0,3	0,27	0,13
SO <sub>3</sub>	2,27	1,94	1,57
Free CaO	0,9	0,98	1,07
Perte au feu	1,91	1,67	2,5
Cl	0,006	0,006	0,02
Clinker (%) *	C <sub>3</sub> S=52,63 C <sub>2</sub> S=23,68 C <sub>3</sub> A=8,66 C <sub>4</sub> AF=10,71	C <sub>3</sub> S=59,66 C <sub>2</sub> S=16,45 C <sub>3</sub> A=9,14 C <sub>4</sub> AF=11,02	C <sub>3</sub> S=64,71 C <sub>2</sub> S=15 C <sub>3</sub> A=2,38 C <sub>4</sub> AF=14,45
*(cf. Annexe A)			

### II.2.2. Sables :

Les sables utilisés dans cette étude sont de deux sortes un sable alluvionnaire et l'autre de carrière.

#### II.2.2.1. Sable alluvionnaire

La majorité des ouvrages de la région Sud (Ghardaïa, Laghouat et Ouargla) utilisent du sable alluvionnaire (sable siliceux naturel) qui est extrait de la rivière M'zi (rivière traversant la ville de Laghouat). Ce sable contient une grande quantité de silice SiO<sub>2</sub> (Quartz), et une petite quantité de calcite (Figure II.4). Les grains utilisés ont une forme roulée et une surface lisse [143] (Figure II.5).

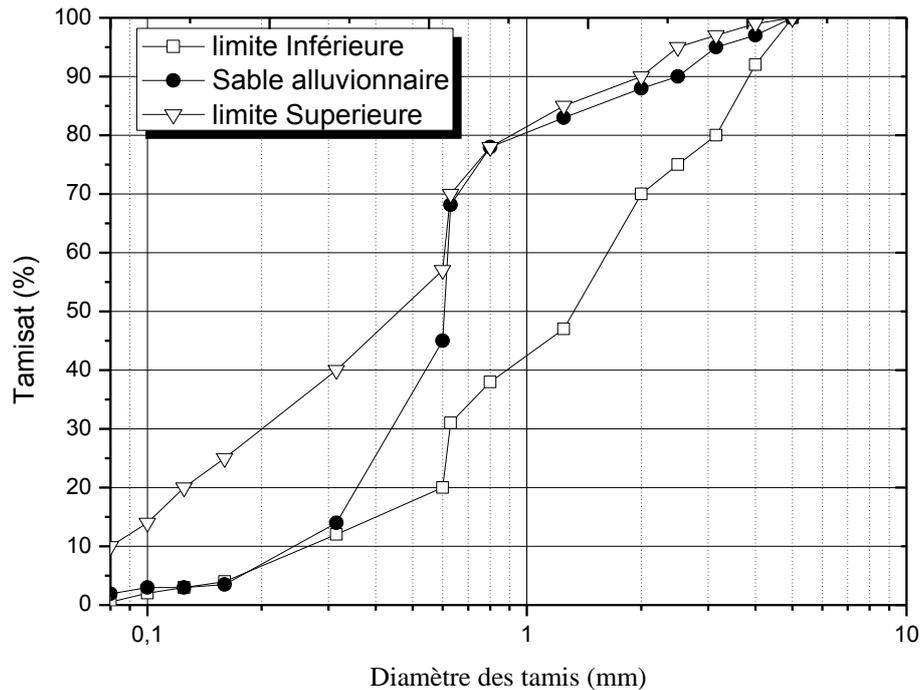


**Figure II.4 :** Analyse par Rayons X du sable alluvionnaire d'Oued M'zi (Laghouat)[144].



**Figure II.5 :** Aspect général du sable alluvionnaire d'Oued M'zi de Laghouat [145].

L'analyse granulométrique du sable alluvionnaire a été effectuée selon la norme NF P18-560 [146] (cf. Figure II.6). D'après cette analyse, on constate que la granulométrie est étalée. La quantité des fines ( $< 0,080$  mm) dans ce sable est de 1,5%. L'analyse granulométrique de ce sable est présentée dans la (Figures II.6), il se situe dans le fuseau recommandé pour les sables de construction.



**Figure II.6 :** Courbe granulométrique du sable alluvionnaire d'Oued M'zi.

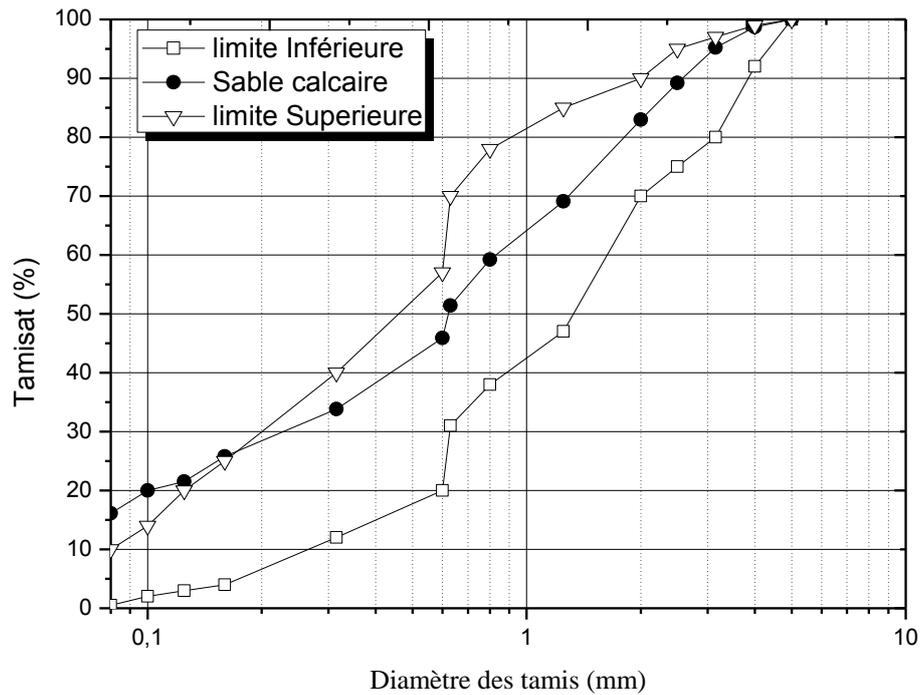
#### II.2.2.2. Sable de carrière :

Le sable est un produit de la carrière de Djebel Abiod de la compagnie nationale des agrégats, Sidi Abdelli à Tlemcen (Algérie). C'est un sable calcaire, de forme anguleuse et d'une surface rugueuse (Figure II.7).

Il convient de noter qu'une bonne partie de la courbe granulométrique de ce sable se situe dans le fuseau recommandé pour les sables de construction. Il a une granulométrie étalée et une quantité des fines (< 0,080 mm) de l'ordre 16,1%.



**Figure II.7 :** Aspect général du sable calcaire ENG de Tlemcen.



**Figure II.8 :** Courbe granulométrique du sable calcaire.

### II.2.2.3. Caractéristiques physiques des deux sables utilisés :

Le tableau II.2 résume les différentes propriétés physiques des deux sables utilisés.

**Tableau II.2 :** Propriétés physiques des deux types de sables utilisés.

Propriétés physiques	Normes utilisés	Sable Siliceux	Sable calcaire
Masse volumique absolue en ( $\text{Kg}/\text{m}^3$ )	NF P 18-555 [147]	2,64	2,68
Masse volumique apparente en ( $\text{Kg}/\text{m}^3$ )	NF P 18-555 [147]	1,53	1,47
Module de finesse	NF P 18-540 [148]	2,41	2,3
Equivalent de sable visuel (%)	NF P 18-598 [149]	85	67,5
Equivalent de sable (au piston) (%)	NF P 18-598 [149]	88	70
Coefficient d'absorption (%)	NF P 18-555 [147]	0,56	1,65

### II.2.3. Eau de gâchage :

C'est la quantité d'eau totale ajoutée au mélange sec de mortier. Elle est nécessaire pour l'hydratation du liant, le mouillage des granulats et la facilité de mise en place du mortier. Cette eau doit être conforme à la norme NF P 18-303 [150] et ne doit pas contenir d'impuretés nocives

comme les chlorures, les sulfates, les matières organiques, les nitrates, les sels de sodium (Na) et de potassium (K)...etc.

Nous avons utilisé pour la confection de nos échantillons de mortier de l'eau potable distribuée par le réseau du service public de la Daira de Chetouane appartenant à la ville de Tlemcen (Algérie). Les résultats de l'analyse chimique sont présentés dans le Tableau II.3.

**Tableau II.3 :** Analyse chimique de l'eau utilisée [151]

Ca	Mg	Na	K	Cl	SO <sub>4</sub>	CO <sub>3</sub>	NO <sub>3</sub>	pH	T (°C)
71.4	49	40	5	95	170	300	42.3	7.5	17.1

#### II.2.4. Sulfate de magnésium :

Nous avons utilisé du sulfate de magnésium heptahydrate (MgSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O) produit par SIGMA-ALDRICH® pour préparer les solutions simulant les attaques sulfatiques de nos échantillons. Ce produit a une masse molaire de 246,4 g/mol et une densité de 1,68.

#### II.3. PREPARATION DES ECHANTILLONS ET DES SOLUTIONS :

Nous avons utilisé dans notre programme expérimental des mortiers de forme cubique 40×40×40 mm<sup>3</sup>, cette géométrie a été choisie pour accélérer le processus de dégradation [75, 76]. Ces échantillons sont préparés à l'intérieur des moules servant pour préparer les éprouvettes 40×40×160 mm<sup>3</sup> dans lesquelles nous avons placé des cubes en acier usinés de 40×40×40 mm<sup>3</sup> (cf. Figure II.9). Chaque moule nous permet de produire six (6) échantillons.



**Figure II.9 :** Moules utilisés pour confectionner les échantillons cubiques de mortier de dimension 40×40×40 mm<sup>3</sup>

Les échantillons de mortier ont été préparés conformément à la norme EN 196-1 [152] avec trois types de ciment et deux types de sable, avec un rapport  $E / C = 0,5$  et un rapport  $C / S = 1/3$ . Le protocole suivant a été utilisé :

- En premier, nous introduisons la quantité totale d'eau (225 g) et du ciment (450 g) dans la cuve du malaxeur, le mélange est mixé pendant 30 secondes à vitesse lente.
- En deuxième lieu nous versons la quantité totale du sable (1350 g) pendant 30 secondes toujours avec un malaxage à vitesse lente.
- Un malaxage à vitesse rapide du mélange est effectué pendant 30 secondes en troisième lieu.
- La quatrième étape nous arrêtons le malaxeur pendant 1min 30s, le mélange est raclé pour le décoller des parois.
- Le mélange est mixé une dernière fois pendant 60 secondes.

Après la préparation du mortier, les échantillons ont été versés dans les moules déjà lubrifiés, ils ont subi une vibration dans une table à secousses ; pendant 30 secondes. Le séchage s'est effectué pendant 24 heures à l'air libre, après démoulage, les échantillons ont subi une cure de 28 jours dans une solution saturée avec  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  à une température  $T = 20 \pm 3 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Les échantillons cubiques ont été immergés dans une solution à 5% de sulfate de magnésium  $\text{MgSO}_4$ , à différentes températures 5, 20 et  $50 \text{ }^\circ\text{C}$  pendant 24 mois. Le rapport liquide (solution de sulfate) et solide (mortier) est constant et aux environs de 4,5 conformément aux exigences de la norme ASTM C 2012 [79]. Dans les différents tests, les solutions ont été renouvelées tous les trois mois.

La solution d'exposition utilisée dans cette méthode d'essai contient 5 % de sulfate de magnésium ( $\text{MgSO}_4$ ) par litre d'eau distillée. Chaque litre de la solution a été préparé comme suit :

- Nous remplissons une fiole d'un (1) litre avec 500 ml d'eau distillée.
- Nous versons à l'intérieur 102,5 g de sulfate de magnésium heptahydrate ( $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ), cette concentration est équivalente à 5%  $\text{MgSO}_4$ .
- La fiole est posée directement sur un agitateur magnétique jusqu'à la dissolution complète.

- Nous avons complété le volume final avec l'eau distillée jusqu'à 1 litre.

Le tableau 1.4 nous montre les abréviations utilisées pour indiquer les différents types d'échantillons.

**Tableau II.4 :** Abréviations des différents mélanges

Sables siliceux		Sables calcaires	
Abréviations	Indication du Mortier	Abréviations	Indication du Mortier
PSC-s	- CEMII/A 42,5 à base de laitier - Sable siliceux	PSC-c	- CEMII/A 42,5 à base de laitier - Sable calcaire
PPC-s	- CEMII/A 42,5 à base de pouzzolane - Sable siliceux	PPC-c	- CEMII/A 42,5 à base de pouzzolane - Sable calcaire
SRPC-s	- CEMI 42,5 résistant aux sulfates - Sable siliceux	SRPC-c	- CEMI 42,5 résistant aux sulfates - Sable calcaire

Les échantillons testés à  $(20 \pm 3^\circ\text{C})$  ont été laissés à l'air libre à la température.

Les échantillons testés à  $50^\circ\text{C}$  ont été placés dans une étuve (cf. figure II.10)

Les échantillons testés à  $(5 \pm 2^\circ\text{C})$  ont été placés dans un frigo (voir figure II.11)



**Figure II.10 :** Mortiers exposés à  $50^\circ\text{C}$  dans 5% de  $\text{MgSO}_4$ .



Figure II.11 : Mortiers exposées à basse température 5°C à 5% de MgSO<sub>4</sub>.

## II.4. PARAMETRES ETUDIÉS :

### II.4.1. Inspection visuelle :

Une inspection visuelle des échantillons a été effectuée mensuellement et après tout changement significatif. L'évaluation de la dégradation de la surface du mortier a été réalisée en utilisant un code de couleur. Le **Vert** désigne qu'il n'y a aucune détérioration visible. Le **Jaune** décrit une certaine détérioration dans les coins ou que le **Bleu ciel** montre une certaine détérioration sur les bords. Le **Gris** quant à lui indique une détérioration dans les coins et montre une certaine fissuration le long des bords. L'**Orange** : exprime une expansion dans les coins et fissuration étendue le long des bords. Le **Rouge** nous montre l'éclatement de la surface et enfin le **Noir** annonce la dégradation totale des échantillons.

### II.4.2. Variation de masse :

La masse a été mesurée mensuellement, avec une balance type OHAUS (exactitude 0,0001 g) (Figure II.12). Le changement de masse a été calculé en utilisant la moyenne de trois valeurs, selon l'équation (II.1).

$$\text{Variation de masse (t)} = ((M_t - M_i) / M_i) \times 100 \quad \text{II.1}$$

Où : t est le temps, M<sub>i</sub> la masse initiale du mortier (mortier de référence), M<sub>t</sub> est la masse après un temps t (temps d'exposition dans la solution de sulfate).



Figure II.12 : Balance utilisée.

#### II.4.3. Résistance à la compression :

La résistance à la compression a été calculée avec la moyenne de trois mesures. Elle a été mesurée après un (01) mois (résistance de référence), juste après la fin de la cure, puis après 2, 4, 6, 12, 20 et 24 mois d'exposition à une solution de 5%  $MgSO_4$ . Cette résistance a été mesurée sur un échantillon cubique ( $40 \times 40 \times 40 \text{ mm}^3$ ) en utilisant la méthode d'essai recommandée par la norme EN 196-1 [152].



Figure II.13 : Presse utilisée pour les essais de compression.

#### II.4.4. Porosité accessible à l'eau :

La porosité accessible à l'eau a été mesurée selon la recommandation de l'AFPC-AFREM [153]. Cette porosité a été estimée en faisant la moyenne de trois valeurs. Les échantillons ont d'abord été séchés dans une étuve à 60° C, jusqu'à stabilisation de la masse ( $M_d$ ), puis l'air présent dans les pores de mortier a été évacué à l'aide d'une pompe à vide. La masse des cubes de mortier entièrement saturés a été mesurée sous l'eau ( $M_{SW}$ ) et dans l'air ( $M_{SA}$ ). La porosité totale ( $P$ ) a été calculée en utilisant l'équation (II.2):

$$P = (M_{SA} - M_d) \times 100 / (M_{SA} - M_{SW}) \quad \text{II.2}$$

Ou :  $M_{SA}$  est la masse saturée d'eau dans l'air,  $M_d$  est la masse sèche et  $M_{SW}$  est la masse saturée d'eau sous l'eau.



**Figure II.14 :** Dispositif de mesure de la porosité accessible à l'eau.

#### II.4.5. Vitesse d'impulsion aux ultrasons :

Les éprouvettes de  $(40 \times 40 \times 40 \text{ mm}^3)$  ont été testées aux ultrasons, à l'aide d'un appareil ultrasons de fréquence 55 KHz. Les résultats obtenus représentent la moyenne des valeurs de trois échantillons cubiques. Le principe consiste à déterminer le temps nécessaire à une impulsion dynamique pour traverser une surface tout en connaissant la distance,  $d = 40 \text{ mm}$ , c'est la distance entre l'émetteur et le récepteur, donc la vitesse est déduite de la relation II.3 :

$$V = d/t \text{ (Km/s)}$$

II.3

Où V : vitesse d'impulsion aux ultrasons, d : distance entre les capteurs en Km,  
t : temps mesuré en  $\mu\text{s}$ .



**Figure II.15 :** Appareil aux ultrasons de fréquence 55 KHz.



**Figure II.16 :** Méthode de mesure de la vitesse d'impulsion aux ultrasons

#### **II.4.6. Evolution pH du sulfate de magnésium $\text{MgSO}_4$ :**

Les mesures du pH ont été réalisées avec un appareil numérique type (OHAUS pH meter Starter 2000) équipé d'une sonde (ST210). Le pH des solutions a été mesuré avant chaque renouvellement de la solution (3 mois).



**Figure II.17 :** Dispositif utilisé pour la mesure du pH.

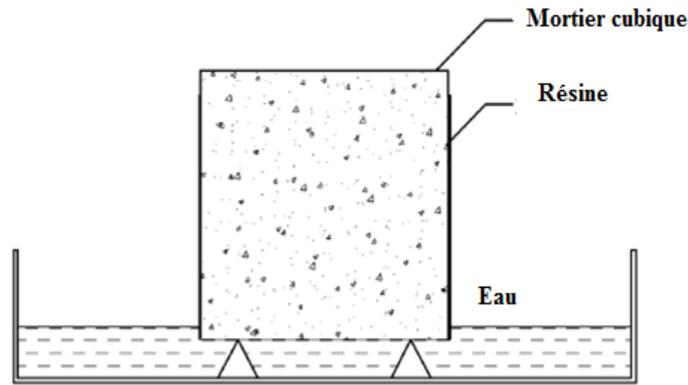
#### II.4.7. Absorption capillaire :

L'absorption capillaire a été mesurée sur des échantillons cubiques de mortier de 40 mm d'arête, exposés pendant 24 mois à des solutions de sulfates à différentes températures, ces échantillons ont été séchés au four à 105 °C pendant 24 h. Après la stabilisation de la masse, les éprouvettes ont été revêtues de la résine époxy uniquement sur leurs surfaces latérales, afin d'assurer une absorption d'eau uni-axiale. L'eau dans la cuve a été maintenue à environ 5 mm au-dessus de la base des échantillons selon la norme ASTM C 1585-04[154], la Figure II.18 schématise l'essai d'absorption à l'eau. Les échantillons ont été pesés après (0, 5, 10, 15, 30, 45, 60 et 90 min). L'eau absorbée a été calculée par rapport à la section transversale des éprouvettes. Le coefficient de l'absorption capillaire (S) a été obtenu en utilisant l'expression II.4 :

$$Q/A = S \cdot t^{1/2} \quad \text{II.4}$$

Où Q est la quantité d'eau absorbée (cm<sup>3</sup>), A est la section transversale de l'échantillon en contact avec l'eau (cm<sup>2</sup>), t le temps (s), S le coefficient de l'absorption capillaire de l'échantillon (cm / s<sup>1/2</sup>).

Le coefficient d'absorption capillaire est déterminée à partir de la pente de la courbe représentés par Q/A en fonction de la racine du temps (t<sup>1/2</sup>), elle est exprimée en mm/min<sup>1/2</sup>.



**Figure II.18 :** Schéma du dispositif de l'absorption capillaire.

#### **II.4.8. Analyse par diffraction aux rayons X**

Les analyses DRX (disponible à l'université de Bejaia) ont été effectuées sur des échantillons finement broyés (< 80 microns), recueillis à partir de la surface du matériau dégradé. Cette dernière a été exposée aux rayons X afin d'avoir une idée sur les nouveaux produits formés sur la surface (5 mm). Les phases minéralogiques ont été identifiées avec un diffractomètre PANalytical X'Pert PRO en utilisant un rayonnement Cu K $\alpha$  de longueur d'onde = 1,54 Å, fonctionnant à 40 kV et 30 mA, avec un pas de 0,01 ° (2 $\theta$ ) et un temps d'étape de 5 s.

#### **II.4.9. Planning des essais effectués dans le programme expérimental**

Le tableau II.5 résume le planning des différents essais effectués dans notre programme expérimental.

### **II.5. CONCLUSION :**

Deux types de sables, de nature et de morphologie différentes provenant de deux régions Laghouat et Tlemcen, ainsi que trois ciments, de différentes teneurs en C3A, ont été choisis pour confectionner les mortiers utilisés dans le cadre de cette étude. Les procédures expérimentales, illustrant le comportement physico-mécanique des mortiers dans un milieu agressif a été effectué à trois différentes température 5, 20 et 50° C. Dans le chapitre suivant nous allons présenter les résultats obtenus comportant : l'aspect visuel, le comportement mécanique à la compression, la perte de masse, la vitesse aux ultrasons, l'absorption capillaire et la diffraction au rayons X.



**Tableau II.5** : Planning des essais effectués dans le programme expérimental

	ReF	1ERE ANNEE												2EME ANNEE											
		J	F	M	A	M	J	J	A	S	O	N	D	J	F	M	A	M	J	J	A	S	O	N	D
ASPECT VISUEL		X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X
VARITION DE LA MASSE	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X
RESISTANCE A LACOMPRESSION	X		X		X		X					X									X			X	
POROSITE ACCESSIBLE A L'EAU																								X	
pH DE LA SOLUTION				X			X			X		X			X			X			X			X	
ABSORPTION CAPILLAIRE																								X	
DIFFRACTION PAR RAYONS X									X								X			X		X		X	
TEMPS (MOIS)		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24

# CHAPITRE 3 : RESULTATS EXPERIMENTAUX ET INTERPRETATIONS

## III.1. INTRODUCTION :

La durabilité d'un matériau est fonction de sa capacité à résister aux dégradations mécaniques, hydriques, physique et chimique qu'il subit. L'évaluation de cette durabilité nécessite la connaissance du comportement du matériau à long terme. La durabilité d'un béton n'est pas une de ses caractéristiques, mais plutôt sa réponse aux charges en service et aux conditions environnementales. Ainsi, la durabilité d'un béton dépend d'une multitude de caractéristiques du matériau, mais aussi de l'agressivité de son environnement.

Seulement des agents agressifs extérieurs pénétreront facilement dans sa matrice à travers les fissures et microfissures formées. Ces agents agressifs peuvent, par la suite, réagir avec les hydrates pour diminuer davantage la capacité portante de l'élément.

Nous étudions dans ce chapitre l'influence de la température et du type de sable sur des mortiers vis-à-vis de l'attaque des sulfates ( $MgSO_4$ ). Les principales grandeurs étudiées sont l'inspection visuelle, la variation de la masse, la résistance à la compression, la porosité accessible à l'eau, le contrôle du pH de la solution, la vitesse ultrasonique, l'absorption capillaire et l'analyse par DRX. Une analyse sommaire et des tentatives de discussion et d'exploitation de ces résultats sont données.

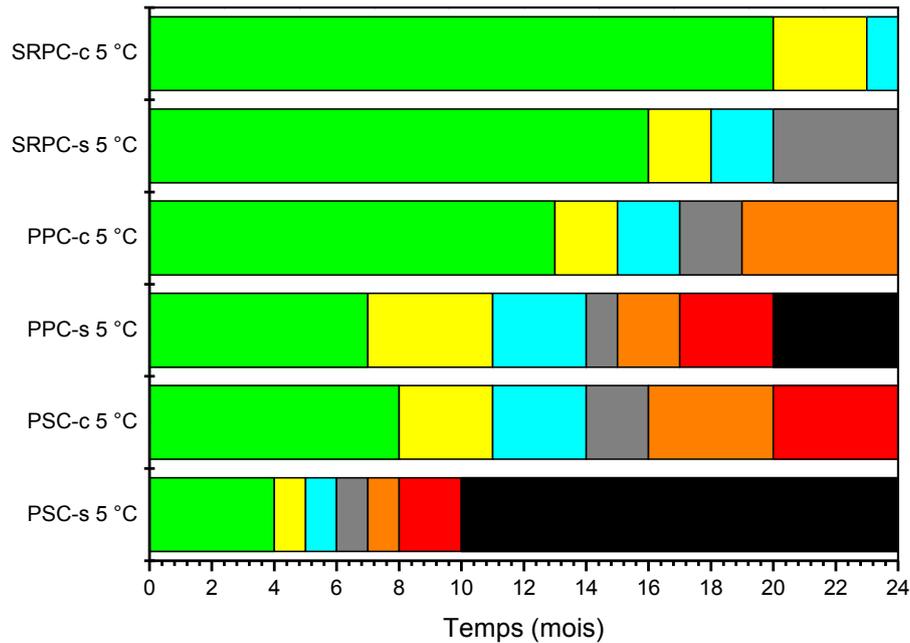
## III.2. INSPECTION VISUELLE :

L'inspection visuelle des échantillons a été effectuée mensuellement et les observations sont résumées dans les Figures III.1-III.3.

L'évaluation visuelle de la dégradation de la surface de mortier a été effectuée selon le système de couleur. **Vert** : Pas de détérioration visible. **Jaune** : Une certaine détérioration dans les coins. **Bleu ciel** : Une certaine détérioration sur les bords. **Gris** : Détérioration dans les coins et certaine fissuration le long des bords. **Orange** : Expansion dans les coins et fissuration étendue le long des bords. **Rouge** : Eclatement de la surface. **Noir** : dégradation totale.

L'apparition des dégradations est observée rapidement sur des échantillons conservés au sulfate à 5 °C. Après 4-7 mois d'immersion, les échantillons PSC-s et PPC-s montrent les premiers signes de détérioration dans les coins suivis par la fissuration le long des bords, pour éclater enfin après 10 et 20 mois d'exposition. Les débuts de la détérioration des échantillons PSC-c et

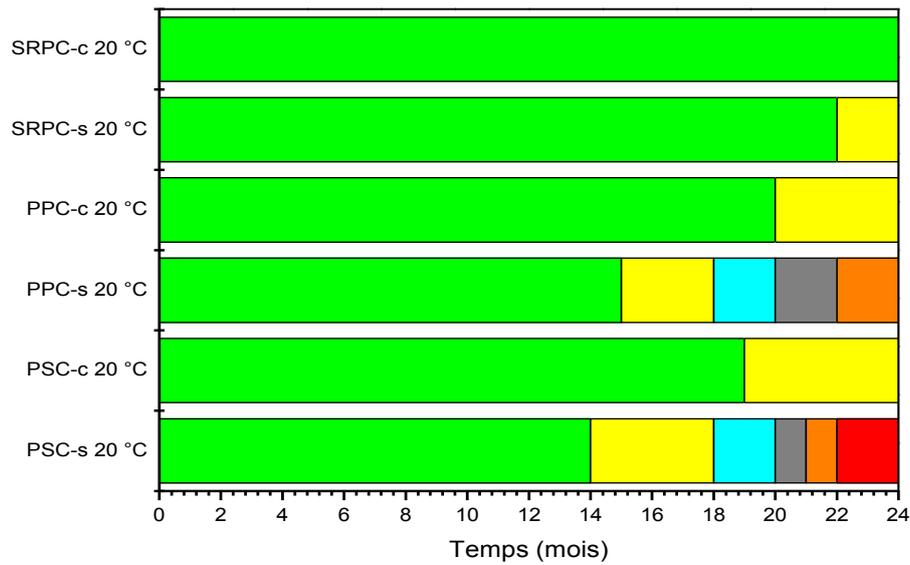
PPC-c sont observé après 8-16 mois pour atteindre à 24 mois un éclatement de surface pour PSC-c et une expansion dans les coins et fissuration étendue le long des bords pour PPC-c. Les cubes de mortiers avec SRPC-s ont montré les premiers signes de dégradation des coins, suivie de fissures le long des bords, après 16 mois d'exposition. Après 20 à 22 la dégradation est devenue visible. Après 24 mois, les mortiers SRPC-s ont montré des dommages sérieux aux coins. Une certaine détérioration a été observée dans les coins des échantillons SRPC-c dans la même période (cf. figure III.1).



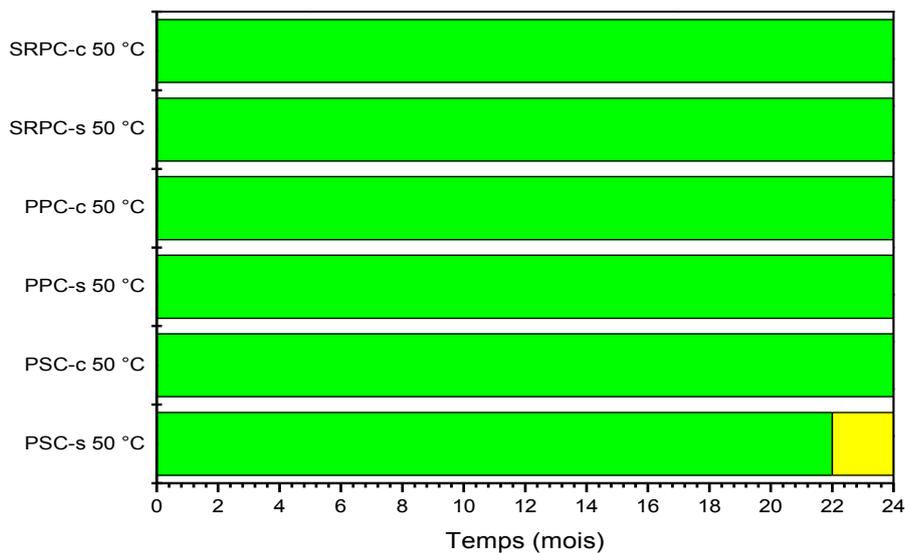
**Figure III.1 :** Inspection visuelle des mortiers immergés dans 5% MgSO<sub>4</sub> à 5 °C pendant 24 mois.

Concernant les mortiers conservés à 20 °C, les échantillons PSC-s et PPC-s ont montré les premiers signes de dégradation des coins, suivis de fissures le long des bords, après 14 à 15 mois d'exposition. La détérioration continue à augmenter avec le temps et elle est nette après 20 mois d'immersion dans la solution. Lorsque la durée de 24 mois est atteinte, les mortiers PSC-s et PPC-s ont montré des dommages sérieux à la surface. Une détérioration limitée a été observée dans les coins des échantillons SRPC-s. Tandis ce que les mortiers de sable calcaire, PSC-c et PPC-c, ont montré une légère détérioration après 19 et 20 mois et aucune dégradation n'a été observée dans les mortiers SRPC-c (cf. figure III.2).

Pour les mortiers stockés dans du sulfate de magnésium MgSO<sub>4</sub> à 50 °C, aucun dommage n'a été observé pour tous les échantillons, sauf pour les PSC-s qui ont montré une légère détérioration des extrémités, après 22 mois d'immersion (cf. figure III.3).

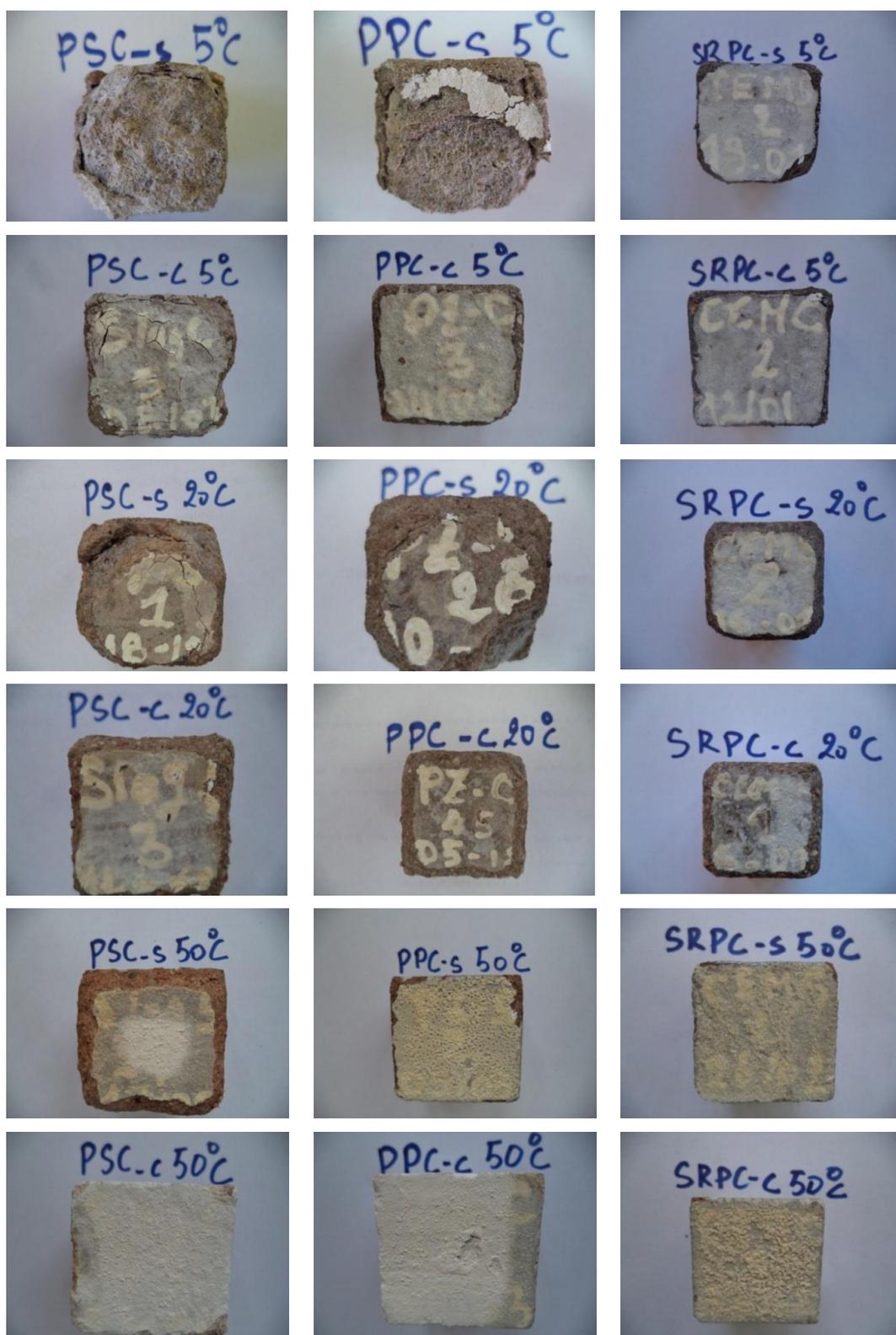


**Figure III.2 :** Inspection visuelle des mortiers immergés dans 5%  $MgSO_4$  à 20 °C pendant 24 mois



**Figure III.3 :** Inspection visuelle des mortiers immergés dans 5%  $MgSO_4$  à 50 °C pendant 24 mois.

En cas général le premier signe d'attaque était la détérioration des coins et des bords des cubes accompagnés par la formation d'une couche blanchâtre sur la surface supérieure des cubes, suivie par la fissuration le long des bords. Progressivement, l'expansion et l'éclatement a eu lieu sur la surface des éprouvettes. Les mortiers conservés pendant 24 mois à 50 °C montrent un meilleur comportement à l'attaque de sulfate que ceux conservés à 5, et 20 °C. Aussi les échantillons avec du sable calcaire sont moins endommagés que ceux avec du sable siliceux. Nous signalons que les basses températures (5°C) accélèrent la cinétique de la dégradation de tous les échantillons. (cf. Figures III.4).

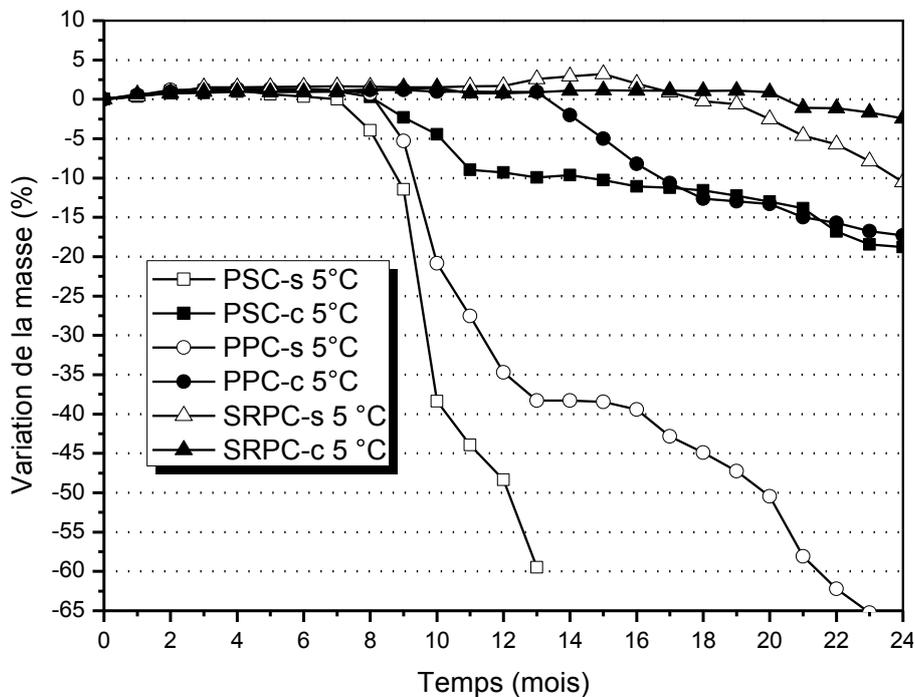


**Figure III.4 :** Etat des mortiers après 24 mois d’immersion dans 5%  $MgSO_4$  à différentes températures 5, 20 et 50 °C.

### III.3. VARIATION DE LA MASSE :

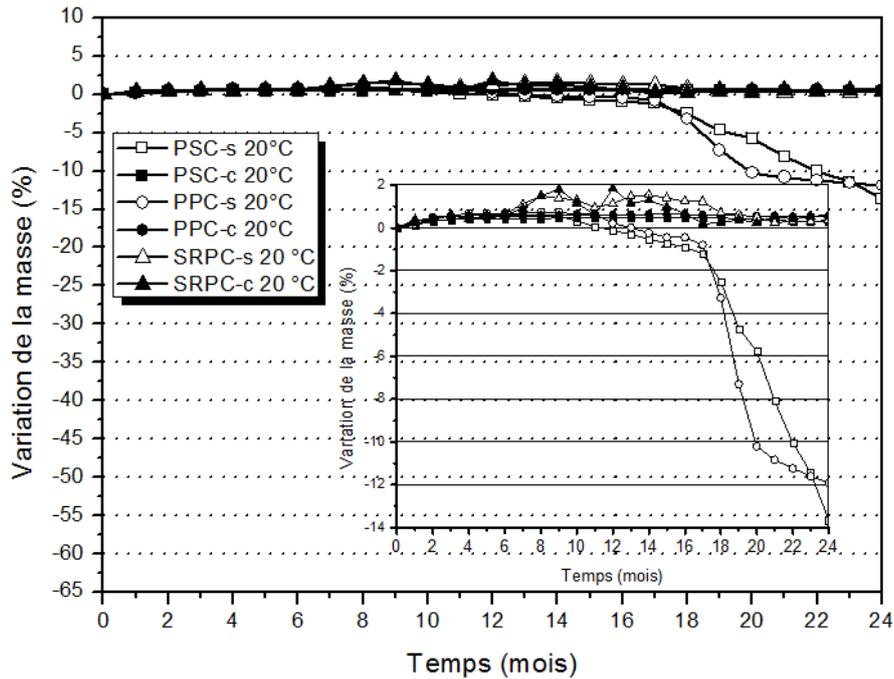
Les résultats des changements de masse en fonction du temps d'exposition dans les sulfates pour différentes températures sont présentés sur les Figures III.5-III.7.

La plupart des échantillons qui ont été immergés à 5 °C avec les deux types de sable ont montré une augmentation de masse, suivie d'une perte de masse importante. Les échantillons avec sable siliceux PSC-s et PPC-s présentent les mortiers les plus vulnérables, ils ont été dégradés totalement, et les cubes SRPC-s ont présenté une perte de 10,53% après 24 mois. Dans le cas du sable calcaire les échantillons PSC-c et PPC-c présentent une perte significative de 18,76 %, 17,3 % après 24 mois, tandis que SRPC-c présente une perte de masse de 2,41% pour la même période.



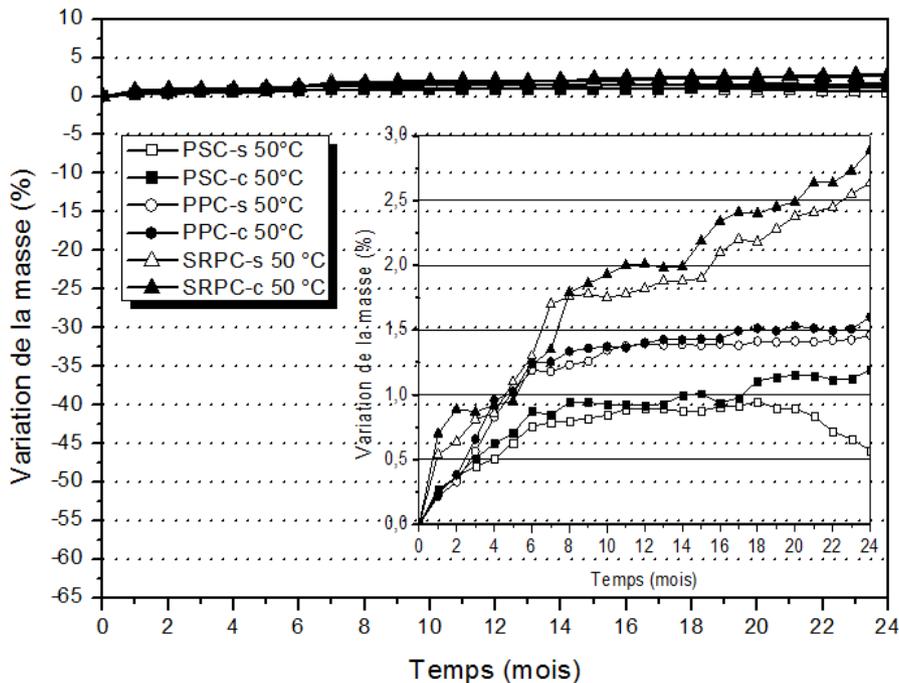
**Figure III.5 :** Variations de la masse des échantillons pendant 24 mois d'immersion dans 5% de  $MgSO_4$  à 5 °C.

Les échantillons en contact avec la solution de sulfate à 20 °C ont montré une augmentation de masse continue jusqu'à 17 mois, puis à un âge plus tardif il y avait eu une diminution de masse pour tous les mortiers avec le sable siliceux, les échantillons PSC-s et PPC-s présentent une perte d'ordre 13,65 % et 11,91% après 24 mois d'immersion à 20°C.



**Figure III.6 :** Variations de la masse des échantillons pendant 24 mois d’immersion dans 5% de  $MgSO_4$  à 20 °C.

La plupart des échantillons qui ont été immergés à 50 ° C dans la solution de sulfate  $MgSO_4$  présentent une augmentation de la masse significative. Les mortiers avec ciment Portland résistant au sulfate SRPC-c et SRPC-s affichent des valeurs importantes par rapport aux autres mortiers 2,89, 2,64% d’augmentation de masse après 24 mois, respectivement.



**Figure III.7 :** Variations de la masse des échantillons pendant 24 mois d’immersion dans 5% de  $MgSO_4$  à 50 °C.

L'augmentation de masse observée dans les échantillons exposés aux sulfates est principalement due aux réactions entre la portlandite (CH) et  $MgSO_4$  pour donner deux produits, à savoir le gypse secondaire ( $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ ) et le brucite  $Mg(OH)_2$  qui sont formés à la surface d'échantillons [88]. Cette augmentation de la masse est due aussi au processus d'hydratation qui n'est pas encore achevé [155].

Les mesures de masse montrent que la forte température retarde l'effet de la détérioration due au sulfate de magnésium. Le type de sable a aussi un effet remarquable sur la performance des échantillons. Il faut noter que les mortiers préparés avec ciment Portland résistant au sulfate et sable siliceux ne peuvent pas prémunir contre le mécanisme d'attaques de sulfate  $MgSO_4$  à basse température pendant les deux années d'essais.

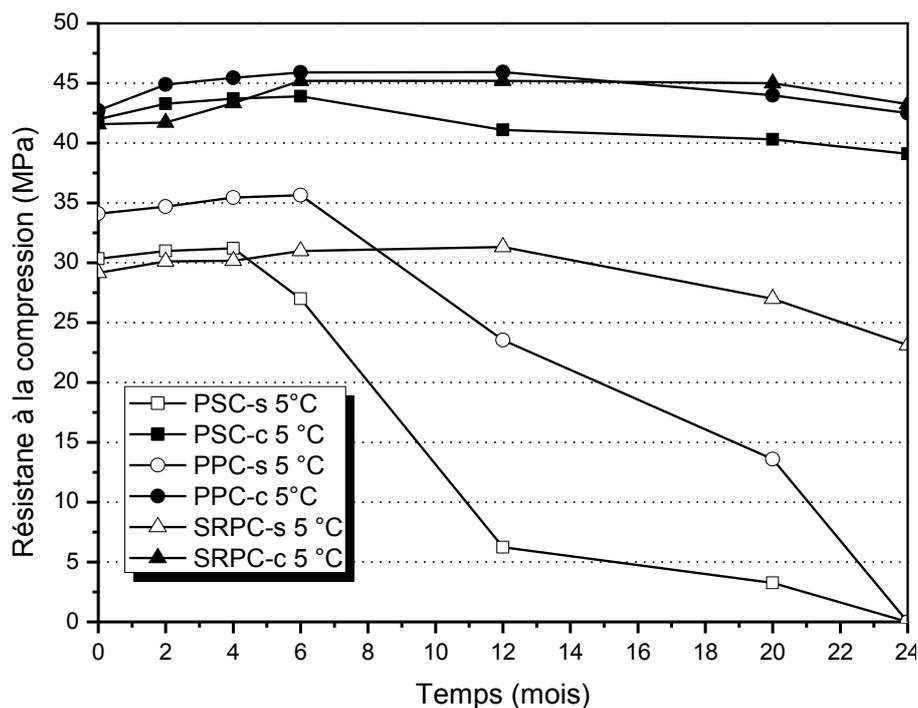
### III.3. RESISTANCE A LA COMPRESSION :

Plusieurs études utilisent la résistance à la compression pour évaluer les attaques externes de sulfate [33, 117, 156-161]. Dans leur travail, (Kamile Tosun-Felekoglu) [31] a étudié l'effet de l'attaque de matériaux cimentaires par le sulfate, qui a été évaluée en mesurant la diminution de la résistance à la compression. (Pipilikaki) [162] a également utilisé la perte de résistance à la compression des mortiers pour évaluer les dégâts liés au sulfate.

Les courbes illustrées dans les Figures III.8-III.10 représentent la variation de la résistance à la compression pour les différents types de mortiers en fonction de la température et la durée d'immersion dans la solution du sulfate de magnésium de 5%  $MgSO_4$  de concentration. Il convient de noter que la résistance du mortier à l'attaque du sulfate de magnésium a été fortement influencée par la température.

Les éprouvettes immergées dans les sulfates à 5 °C, présentent une perte de résistance après 24 mois sauf pour SRPC-c ; la plus forte chute de la résistance a été enregistrée pour les mortiers PSC-s suivi par PPC-s qui indique une dégradation totale. En outre, on constate que le mortier SRPC-s présente une perte de résistance de l'ordre de 20,71% pour la même période. Les mortiers avec sable calcaire PSC-c et PPC-c présentent une perte de résistance respective de l'ordre de 6,7% et 0,53%. Cette sensibilité à basse température peut être attribuée à la formation de la thaumasite ( $CaSiO_3 \cdot CaCO_3 \cdot CaSO_4 \cdot 15H_2O$ ). Il convient de noter que les basses températures inférieures à 15 °C, en particulier 5 °C, sont plus favorables à la formation de la thaumasite [163]. Cependant, quelques cas ont été rapportés dans lesquels une attaque de sulfate de thaumasite aurait eu lieu à des températures autour de 20 °C [164, 165]. La thaumasite se

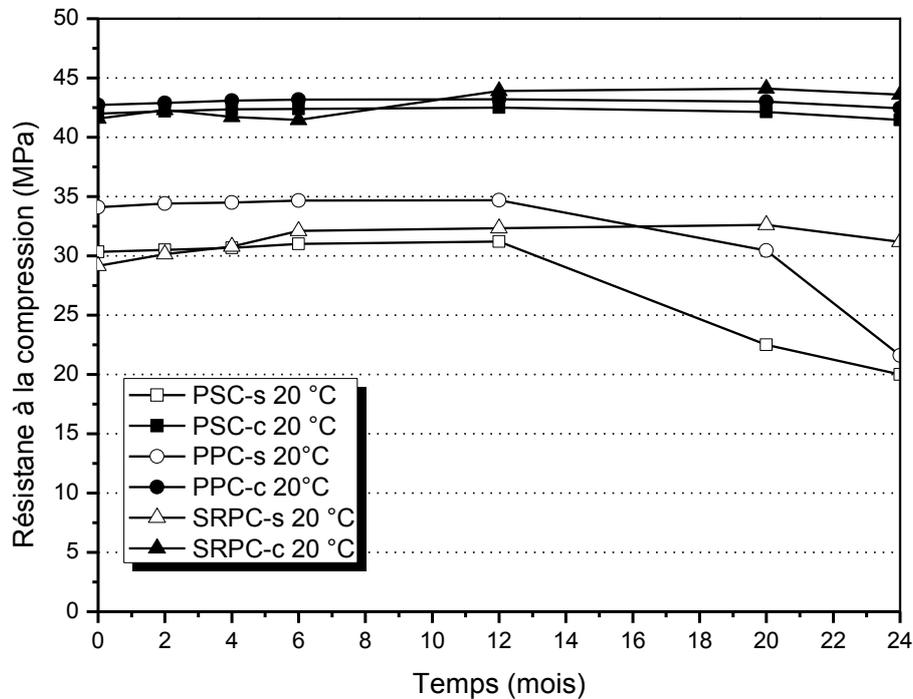
forme suite à la réaction entre les hydrates de silicate de calcium (C-S-H) avec des sulfates en présence d'ions carbonate dans des milieux humides [37]. Cette réaction peut finalement détruire la matrice C-S-H, ce qui entraîne une masse friable, blanche, pulpeuse avec une désintégration du mortier. La formation de Thaumasite peut également être liée à la formation préalable d'ettringite ou à la présence d'une certaine alumine réactive [163, 166]. Selon certains chercheurs la thaumasite utilise l'ettringite comme site pour sa nucléation initiale, en raison des similitudes structurelles de ces composés [65]. Sous l'action de la thaumasite, de l'ettringite et du gypse qui a précipité dans les pores, les pressions internes résultantes induisent un changement de porosité, une dégradation à la surface et créent donc des microfissures qui accélèrent la diffusion des ions sulfate [25], ce qui réduira considérablement la résistance à la compression du béton. Ceci concorde bien avec les études de (Binici) [33] et (Lee et al.) [157] qui ont indiqué que l'attaque par sulfate de magnésium conduit à la diminution de la résistance à la compression.



**Figure III.8 :** Résistance à la compression des échantillons pendant 24 mois d'immersion dans 5% de  $MgSO_4$  à 5 °C.

Les échantillons en contact avec la solution de sulfate à 20 °C ont montré une augmentation de masse à des âges plus précoces, jusqu'à 20 mois, puis à un âge plus tard et il y avait une diminution de la résistance. Après 24 mois les mortiers avec sable siliceux PSC-s PPC-s

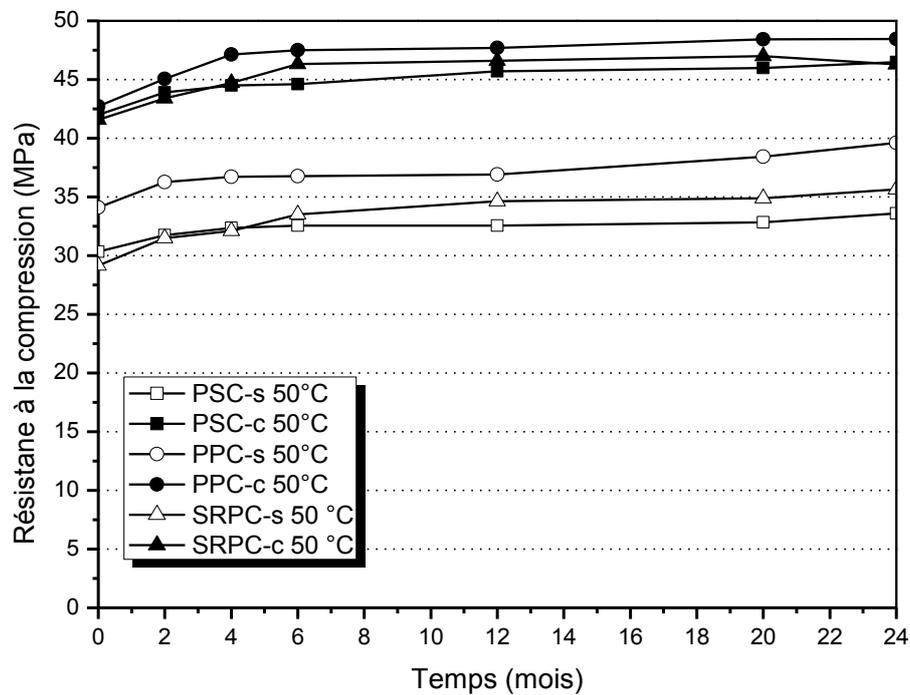
présentent une perte de résistance importante de 34,08%, 36,65%, et d'ordre 1,26% et 0,65% pour PSC-c et PPC-c, respectivement. Aucune perte de résistance n'a été enregistrée pour les mortiers préparés avec ciment Portland résistant au sulfate SRPC.



**Figure III.9 :** Résistance à la compression des échantillons pendant 24 mois d'immersion dans 5% de  $MgSO_4$  à 20 °C.

Les résultats obtenus sur des éprouvettes immergées dans la solution du sulfate de magnésium à 50 °C montrent une augmentation continue des résistances à la compression jusqu'à 24 mois. On a constaté un taux d'augmentation significatif de la résistance à la compression pour les mortiers SRPC-c PSC-c et PPC-c à base de sable calcaire de l'ordre de (11,4%, 10,71%, 13,4%), Alors que les mortiers à base de sable siliceux enregistrent une augmentation de l'ordre (22,22%, 10,71%, 10,74%) après 24 mois. Donc, on note que la température élevée améliore la résistance à la compression dans une attaque par les sulfates de magnésium  $MgSO_4$ . L'augmentation continue de la résistance à la compression peut être attribuée à deux phénomènes : le premier est dû à la forte température qui accélère l'hydratation du ciment pour produire plus de C-S-H [167] ce qui conduit à une augmentation de la résistance à la compression. Le deuxième, est dû aux réactions entre le sulfate et le ciment hydraté pour former du gypse et de l'ettringite [168]. Ces deux réactions induisent durant ces périodes à une structure plus dense puisque ces produits vont précipiter dans les vides et les micropores. Ceci concorde bien avec les travaux de (AKöz and al.) [100] qui ont obtenu une amélioration des

propriétés mécaniques à la compression pour des mortiers à base de ciment portland (PC) mis en contact avec les sulfates pendant 300 jours à (40 °C).



**Figure III.10 :** Résistance à la compression des échantillons pendant 24 mois d'immersion dans 5% de  $MgSO_4$  à 50 °C.

Les résultats de la résistance à la compression vérifient que les températures élevées ont amélioré la résistance des mortiers contre l'attaque de sulfate de magnésium et les mortiers avec du sable calcaire ont un meilleur comportement vis-à-vis des attaques de sulfate de magnésium, comparativement aux mortiers avec du sable de silice. Les ciments type SRPC ciment Portland résistant aux sulfates contenant une faible teneur en  $C_3A$ , ont présenté une chute dans la résistance à la compression à 5°C. On peut noter qu'un autre mécanisme se déclenche à basse température qui réduit la résistance à la compression, indépendamment des aluminates tricalcique  $C_3A$  des ciments.

#### III.4. POROSITE ACCESSIBLE A L'EAU :

La porosité accessible à l'eau pour les mortiers en contact avec les sulfates de magnésium  $MgSO_4$  à différentes températures est estimée par les mesures d'absorption d'eau après la cure

d'un (1) mois (référence) et à la fin de l'expérience (24 mois dans les sulfates à différentes températures). Les résultats sont présentés dans la Figure III.11.

Les mortiers immergés à 5 °C, présentent une augmentation dans la porosité par rapport à l'échantillon de référence, dans le cas des sables siliceux, les mortiers PPC-s montrent la plus grande augmentation de la porosité (110,98%), alors que SRPC-s a eu une augmentation de l'ordre (7.65%). Cependant pour les échantillons avec sable calcaire PSC-c, PPC-c, SRPC-c l'augmentation de la porosité est de l'ordre 22,08 ; 1,34 et 1,64%, respectivement après 24 mois d'immersion dans 5% MgSO<sub>4</sub> à 5 °C. Nous pouvons dire que les échantillons les plus dégradés (PSC-s et PPC-s) à base de sable siliceux enregistrent une augmentation de la porosité.

Les échantillons en contact avec la solution de sulfate à 20 °C ont montré une augmentation de la porosité, la porosité élevée a été enregistrée pour les éprouvettes PSC-s de 42.8% suivi par PPC-s 36.22 %, cependant l'augmentation de la porosité pour les autres mortiers inférieurs à 4%.

Nous Signalons que tous les mortiers immergés pendant 24 mois dans les sulfates à 50° C présentent une diminution de leurs porosités par rapport aux mortiers de référence. La diminution de la porosité pour les échantillons, confectionnés par un sable siliceux, PSC-s. PPC-s. et SRPC-s est de 17.92, 18.54 et 13.46%. La porosité des échantillons réalisés avec un sable calcaire quant à eux, PSC-c, PPC-c et SRPC-c diminution de 15.3, 21.65 et 10.65 %. Cette diminution peut être attribuée à deux phénomènes. Le premier est en relation avec la température élevée qui accélère l'hydratation du ciment pour donner plus de portlandite (CH) et CSH [167], qui réduit les pores et ralentit donc la pénétration des ions agressifs dans ces matières [169]. Le deuxième, une température élevée conduit à une plus grande adsorption de SO<sub>4</sub>, avec un processus réversible, sur la surface CSH, la capacité de CSH à se lier à ces sulfates, pourrait réduire leurs concentrations dans la solution poreuse et retarder la précipitation de l'ettringite [170-174]. Dans ce cas, les températures élevées n'accélèrent pas nécessairement la dégradation due à l'attaque au sulfate de magnésium.

Les résultats sont en accord avec d'autres paramètres de mesure tels que : changement de masse, résistance à la compression. Le type du sable a un effet remarquable sur la performance des mortiers à basse température par rapport à la température élevée. Les résultats de notre étude indiquent que les mortiers à sable calcaire ont un meilleur comportement vis-à-vis à des attaques de sulfate de magnésium, par rapport aux mortiers avec du sable de silice, en particulier à basse température en raison de la formation de thaumasite, bien qu'il y ait une surabondance d'ions carbonate, on peut voir que la présence de particules fines (carbonates) à partir du sable calcaire

est d'une importance mineure et que probablement la nature de la zone de transition de l'interface joue un rôle majeur dans la résistance des matériaux cimentaires contre les attaques externes aux sulfates, ce qui est mieux, du point de vue mécanique, pour les agrégats concassés (sable calcaire).

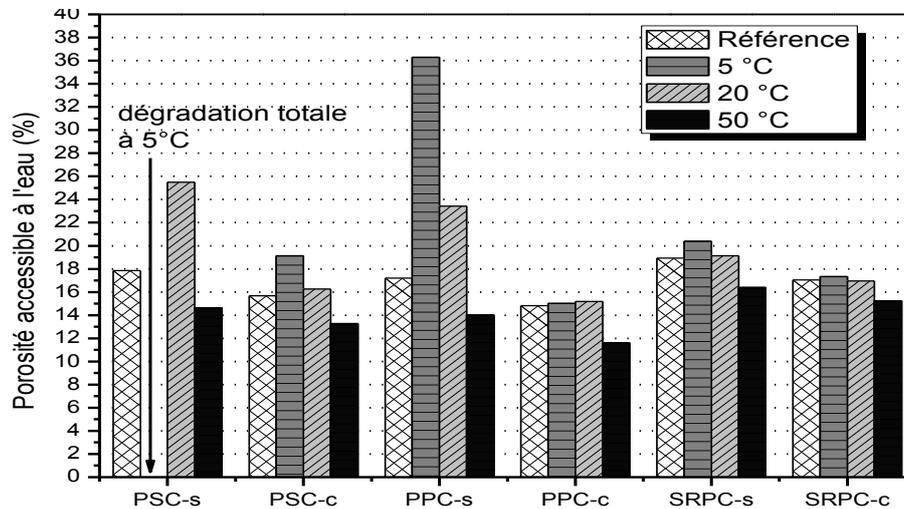
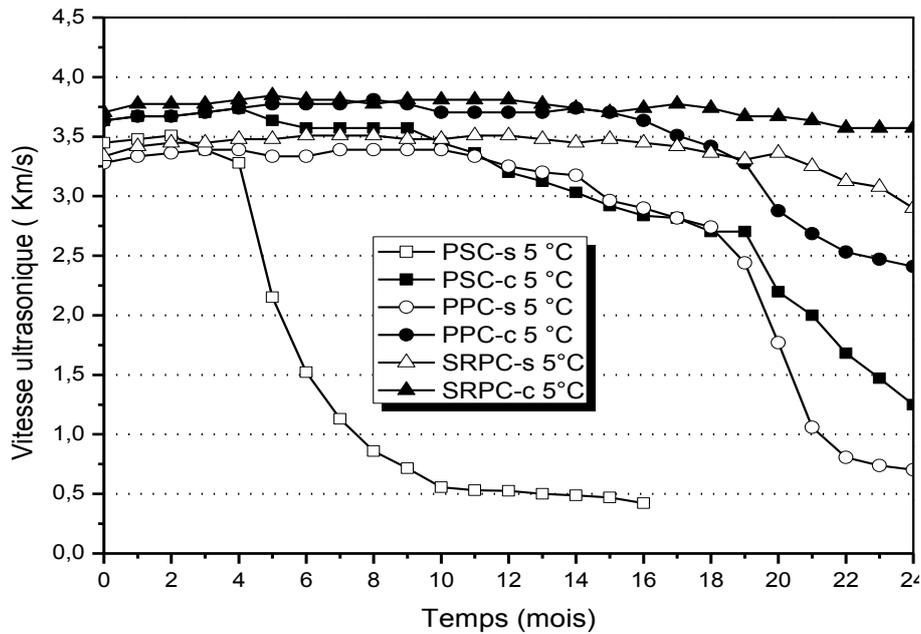


Figure III.11 : Porosité du mortier étudié à différentes températures.

### III.5. VITESSE D'IMPULSION AUX ULTRASONS :

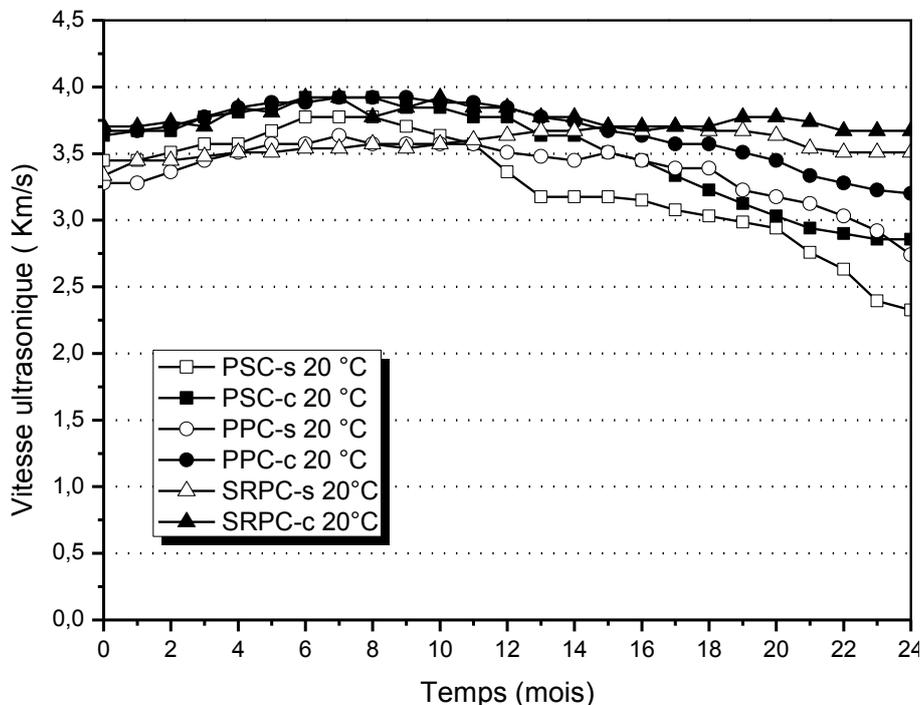
La technique par ultrasons permet de suivre le processus de dégradation de la surface des matériaux cimentaires [175, 176]. Les résultats obtenus dans les échantillons conservés pendant 24 mois à 5 %  $MgSO_4$  à 5, 20 et 50 °C sont présentés sur la Figure. III.12-III.14.

Dans le cas de sable siliceux, les résultats confirment que les échantillons PSC-s, PPC-s résistent le moins aux attaques sulfatiques à 5 °C, les vitesses chutent de l'ordre 84.73% après 12 mois pour PSC-s, et 78.59% pour PPC-s après 24 mois. Par contre, les échantillons SRPC-s avec faible  $C_3A$  présente une faible diminution de 10,25%. Dans le cas de sable calcaire, les échantillons PSC-c représentent la diminution la plus importante qui est de l'ordre de 65.27% or que les mortiers PPC-c montrent une diminution 14.84%, enfin SRPC-c enregistre une faible diminution de 1%. (cf figure III.12).

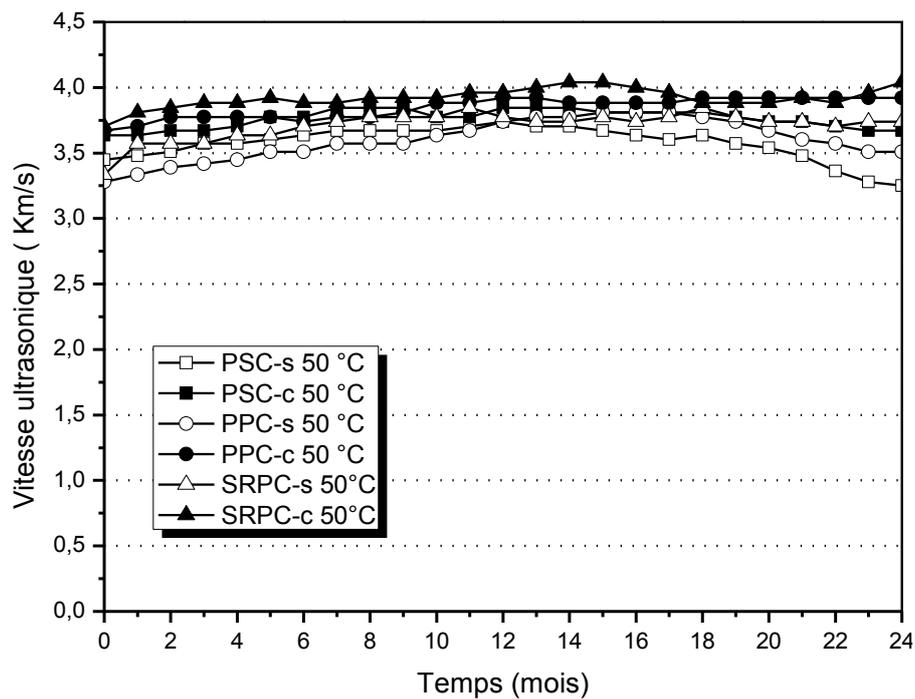


**Figure III.12 :** Vitesse d'impulsion aux ultrasons des échantillons de mortiers pendant 24 mois d'immersion dans 5% de  $MgSO_4$  à 5 °C.

Les mortiers soumis à une température 20°C, PSC-s PPC-s enregistrent des diminutions de l'ordre de 80.66 et 67.02%, tandis que pour les échantillons avec un sable calcaire PSC-c et PPC-c leurs vitesses diminuent avec un taux de 21.42, 12.8% (cf. figure III.13). En revanche à 50°C aucune diminution n'a été enregistrée sauf pour PSC-s qui est de l'ordre 5.69% (cf. figure III.14).



**Figure III.13 :** Vitesse d'impulsion aux ultrasons des échantillons de mortiers pendant 24 mois d'immersion dans 5% de  $MgSO_4$  à 20 °C.



**Figure III.14 :** Vitesse d'impulsion aux ultrasons des échantillons de mortiers pendant 24 mois d'immersion dans 5% de MgSO<sub>4</sub> à 50 ° C.

L'investigation aux ultrasons a montré qu'au début de l'exposition au sulfate la vitesse a légèrement augmenté ceci peut s'expliquer par la densification de la surface, principalement due aux réactions entre Ca(OH)<sub>2</sub> et MgSO<sub>4</sub> et deux produits ont été obtenus, à savoir le gypse secondaire CaSO<sub>4</sub>.2H<sub>2</sub>O et le brucite Mg(OH)<sub>2</sub>, formé à la surface d'échantillons, plus le temps d'exposition augmente la vitesse commence à diminuer particulièrement à faible température qui est certainement due à la formation de la thaumasite qui est plus fréquente à basse température.

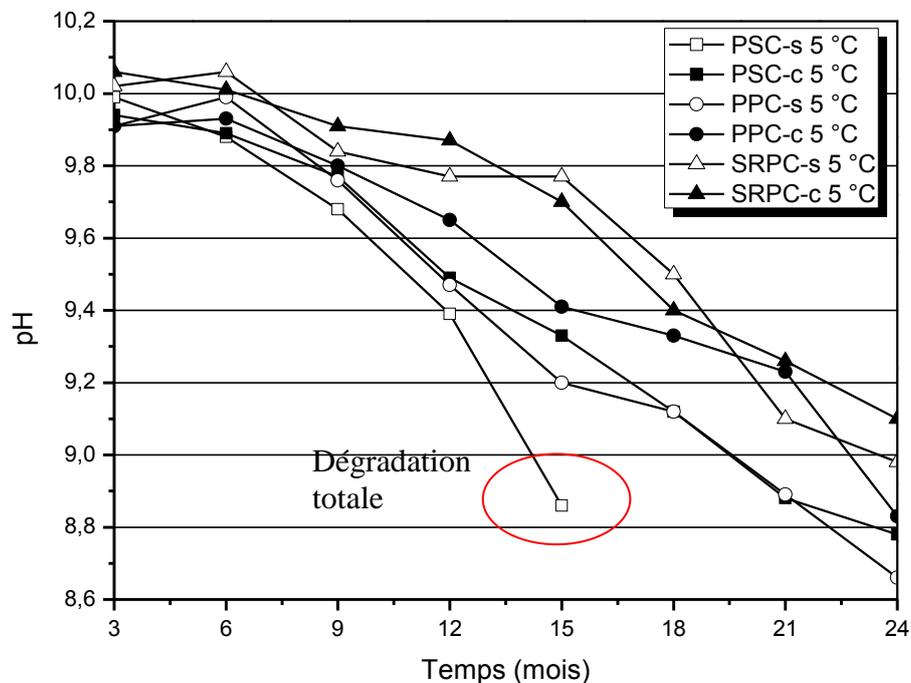
Les résultats obtenus montrent que les échantillons subissant de grandes détérioration (PSC-s et PPC-s) ont eux aussi subi une diminution de vitesse d'impulsion aux ultrasons. Ceci confirme les résultats trouvés dans la partie de la perte de masse, résistance à la compression et la porosité. Notons aussi un changement dans ces vitesses pour des échantillons n'ayant pas encore subi une perte de masse ceci peut être est du au changement de la microstructure de ces échantillons.

### III.6. EVOLUTION DU pH DE LA SOLUTION DU $MgSO_4$ :

Un suivi du pH dans la solution de sulfate de magnésium, à 5, 20 et 50 ° C, a été effectué avant chaque renouvellement (3 mois) de la solution, afin de contrôler le pH jusqu'à la fin de l'essai, Les résultats obtenus sont présentés sur les Figures III.15 à III.17. On remarque que la valeur maximale de pH a été enregistrée dans la première période 3 et 6 mois. Ensuite, la plupart des échantillons ont montré une légère diminution de la solution de pH.

Les valeurs de pH maximales sont aux alentours de dix (10) ont été enregistrées avec les mortiers SRPC au premier renouvellement de la solution à une température basse (5 ° C). Cette valeur est due à la présence la portlandite par rapport aux autres types de ciment PSC et PPC, la réaction pouzzolanique dans ces derniers a minimisé la présence de la portlandite.

Après 15 mois d'immersion les mortiers PSC-s ont été totalement dégradés. À la fin d'essais, (24 mois) la valeur de pH minimale a été enregistrée avec PSC-c et PPC-s et PPC-c à 5 ° C et 20°C. La faible solubilité de la brucite favorise la consommation d'hydroxyde de calcium (CH), cela conduit à une réduction du pH et en conséquence une décomposition C-S-H est obtenue [56, 57]. Les résultats obtenus à 50 ° C montrent que le pH de la plupart des échantillons reste presque stable, durant toute la période de 24 mois.



**Figure III.15 :** Variation du pH du sulfate de magnésium pendant 24 mois 5 °C.

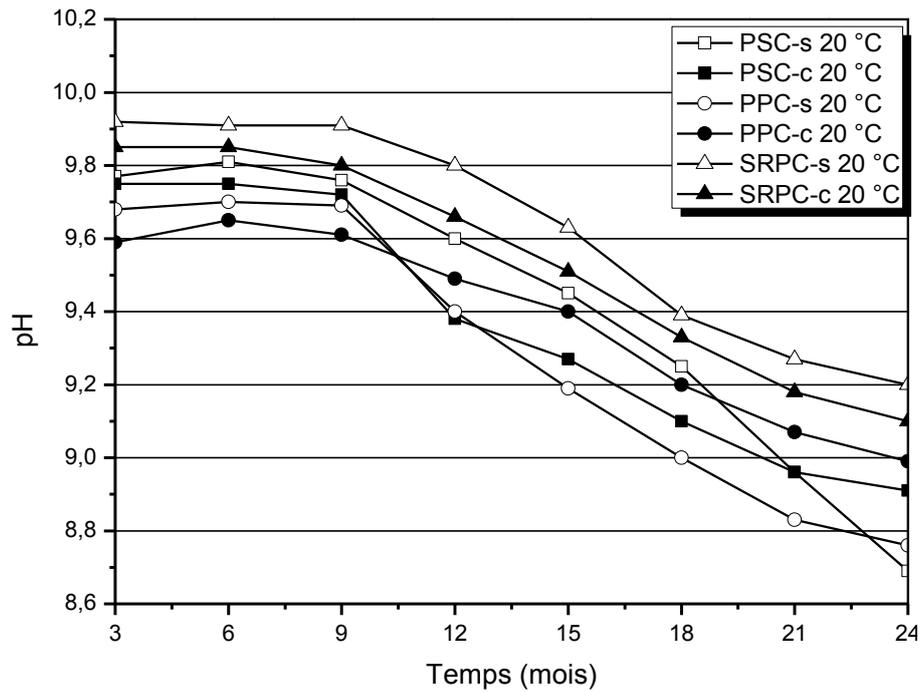


Figure III.16 : Variation du pH du sulfate de magnésium pendant 24 mois 20 °C.

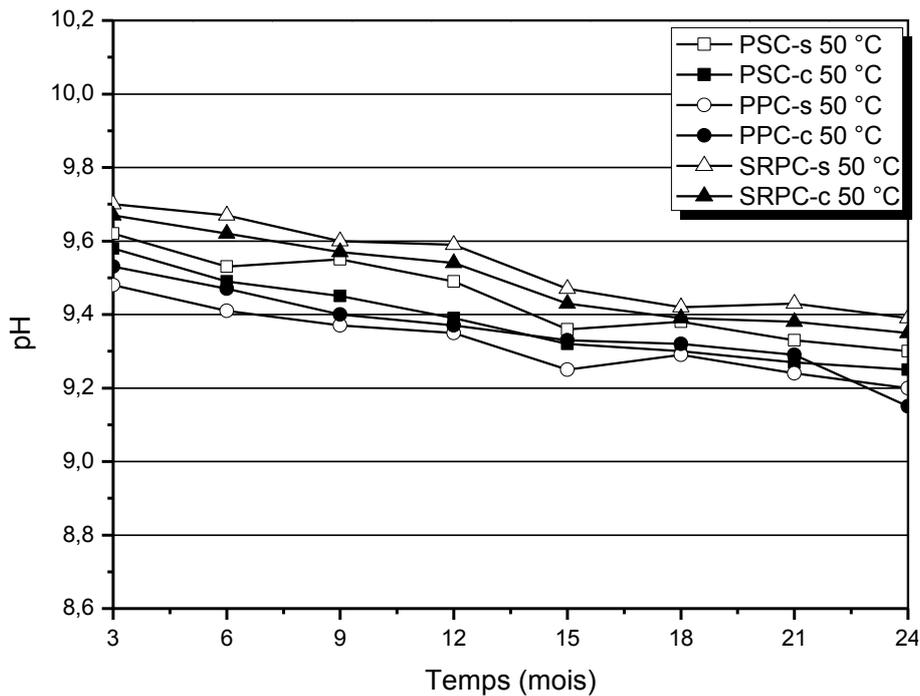


Figure III.17 : Variation du pH du sulfate de magnésium pendant 24 mois 50 °C.

Le contrôle du pH dans les solutions de sulfate a été étudié par plusieurs auteurs [87, 88, 168, 177-179]. Ils ont constaté que le pH est un facteur important pour suivre (ESA). Lorsqu'un matériau cimentaire est placé dans une solution de sulfate de magnésium (pH compris entre 7

et 8), ce pH se trouve entre 9 et 10 après quelques minutes. Cette augmentation est due à la lixiviation de Portlandite.

Les résultats obtenus indiquent que la température a un effet significatif sur les variations de la valeur du pH. D'un côté; Avec un pH plus bas, la stabilité de l'hydrate de silicate de calcium (CSH) sera réduite. La décomposition de CSH se poursuit et la totalité du calcium du liant peut être remplacée par du magnésium, conduisant à la dégradation de mortier. En outre, avec des valeurs de pH autour de 10, le gypse peut devenir une source de dégradation des matériaux [87]. On peut confirmer que le pH de la solution joue un rôle important dans la formation de produits résultant d'attaques de sulfate externe (ESA).

### III.7. ABSORPTION CAPILLAIRE :

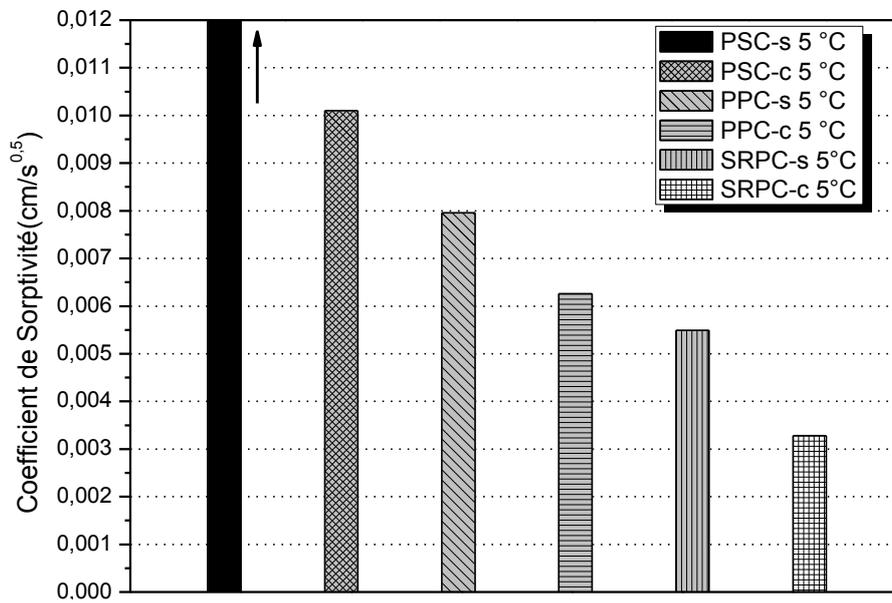
Les résultats présentés dans Figures III.18-III.20 montrent l'influence de la température sur l'absorption capillaire des échantillons de mortier immergés dans la solution de sulfate à l'âge de 24 mois. Il convient de noter que le coefficient d'absorption capillaire donne une idée de la porosité capillaire des mortiers: lorsque cette dernière augmente, le coefficient d'absorption capillaire augmente.

Les coefficients d'absorption capillaire des mortiers exposés à une solution à basse température à 5°C sont les plus importants (Figure. III.18) suivi par ceux exposés 20°C (Figure. III.19) et enfin les plus petite valeurs ont été obtenues 50 °C (Figure. III.20).

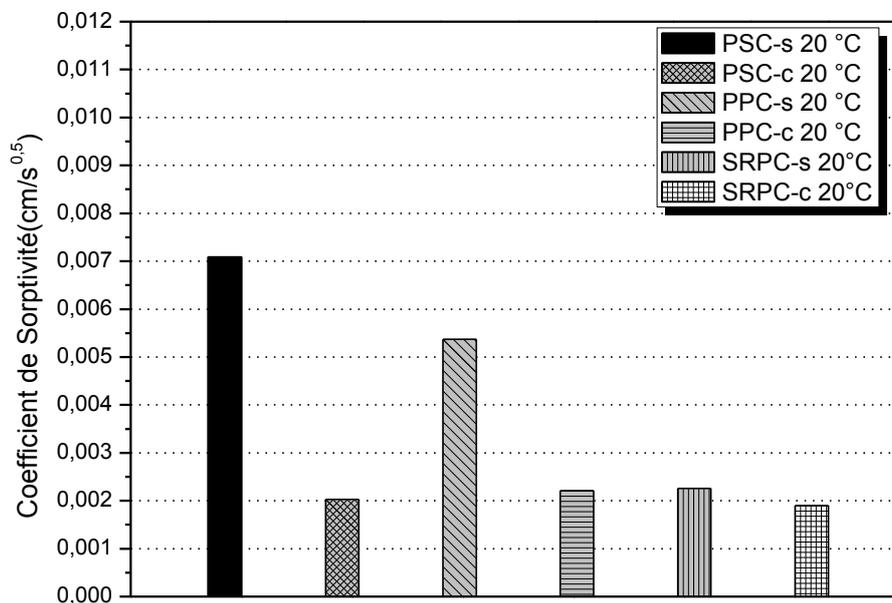
Les coefficients d'absorption capillaire pour la plus part des mortiers exposés à une solution à température élevée 50°C sont inférieur ( $1 \times 10^{-3} \text{ cm/sec}^{0.5}$ ). Les résultats obtenus concordent bien avec Aköz et al. [100] ils ont montré qu'une température de 40 ° C réduit l'absorption capillaire de mortiers submergés dans la solution de sulfate de magnésium (cf. figure. III.21)

Les mesures de absorption capillaire confirment les résultats obtenus dans la porosité, les changements de masse, la résistance à la compression que la dégradation due à l'attaque de sulfate de magnésium est plus rapide à basses températures. Cette sensibilité aux basses températures attribuée à l'attaque de sulfate de thaumasite (TSA), qui indique qu'une faible teneur en  $C_3A$  n'empêche pas la dégradation causée par la thaumasite formée, car dans ce cas, les hydrates de silicate de calcium sont également attaqués. Les échantillons exposés à des

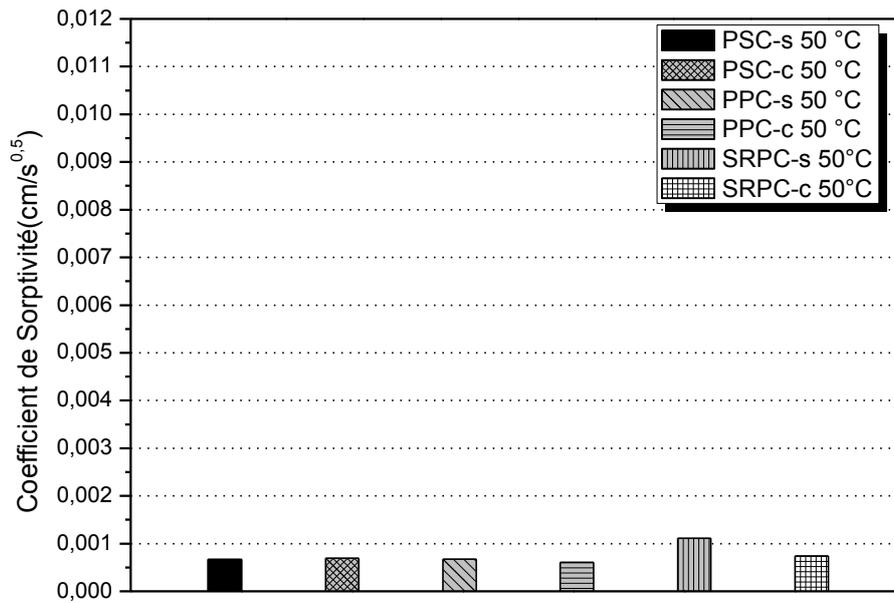
attaques de sulfate de magnésium à haute température (50 ° C) ne présentent aucune dégradation.



**Figure III.18 :** Coefficient d'absorption capillaire pour mortiers après 24 mois d'immersion dans 5% MgSO<sub>4</sub> à 5 °C.



**Figure III.19 :** Coefficient d'absorption capillaire pour mortiers après 24 mois d'immersion dans 5% MgSO<sub>4</sub> à 20 °C.



**Figure III.20 :** Coefficient d'absorption capillaire pour mortiers après 24 mois d'immersion dans 5% MgSO<sub>4</sub> à 50 °C.

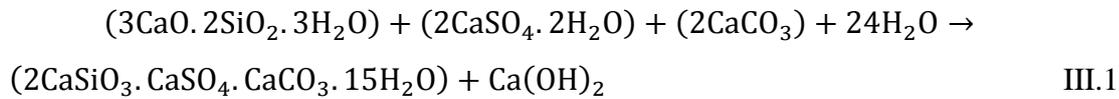
### III.8. ANALYSE PAR DIFFRACTION AUX RAYONS X :

#### III.8.1. Mortiers exposés à 5 °C :

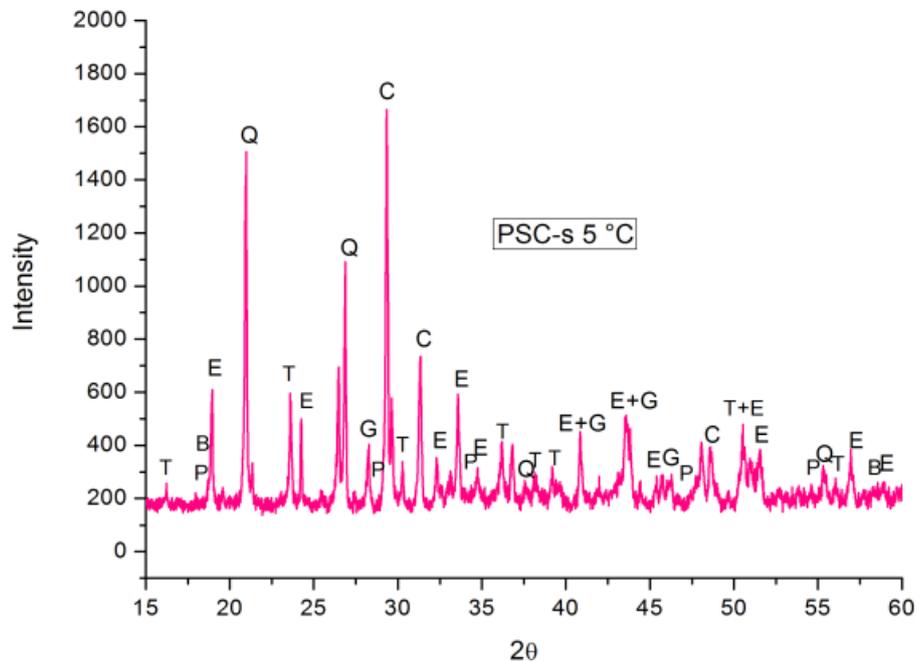
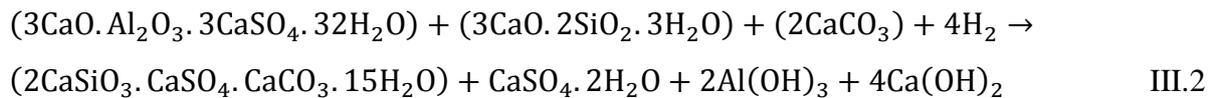
La prospection des phases minéralogiques formées dans les solutions 5 % MgSO<sub>4</sub> à 5 °C a été effectuée par l'analyse de la diffraction aux rayons X sur la surface du matériau dégradé PSC-s, PPC-s et PSC-c. Les diagrammes de XRD présentés dans les Figures III.21 à III.23, montrent que les principales phases détectées comprennent : Ettringite, thaumasite, calcite, gypse, quartz et quelques traces de brucite. Il convient de noter qu'aucun pic de portlandite n'a été détecté. Cela est dû d'une part aux réactions pouzzolaniques qui consomment la portlandite (CH) et d'autre part (CH) a probablement réagi avec les sulfates de magnésium pour former du gypse et la brucite.

Concernant les échantillons PSC-s, PPC-s et PSC-c le plus grand pic d'ettringite est situé à  $2\theta = 18.91^\circ$  les trois mortiers présentent un pic de gypse à ( $2\theta = 28.2^\circ$ ) les autres pics de gypse sont combinés avec certains pics d'ettringite. Nous signalons que les pics majeurs de la thaumasite sont situés à  $2\theta = 23.6^\circ$  les plus fortes intensités des pics de la thaumasite sont de l'ordre 596, 497 et 536 pour PSC-s et PPC-s, PSC-c. On note l'existence de grands pics de calcite dans tous les échantillons à  $2\theta = 29.4^\circ$ . Les intensités de pics majeurs sont respectivement 1664, 1196 et 1660 pour les mortiers PSC-s, PPC-s, et PSC-c.

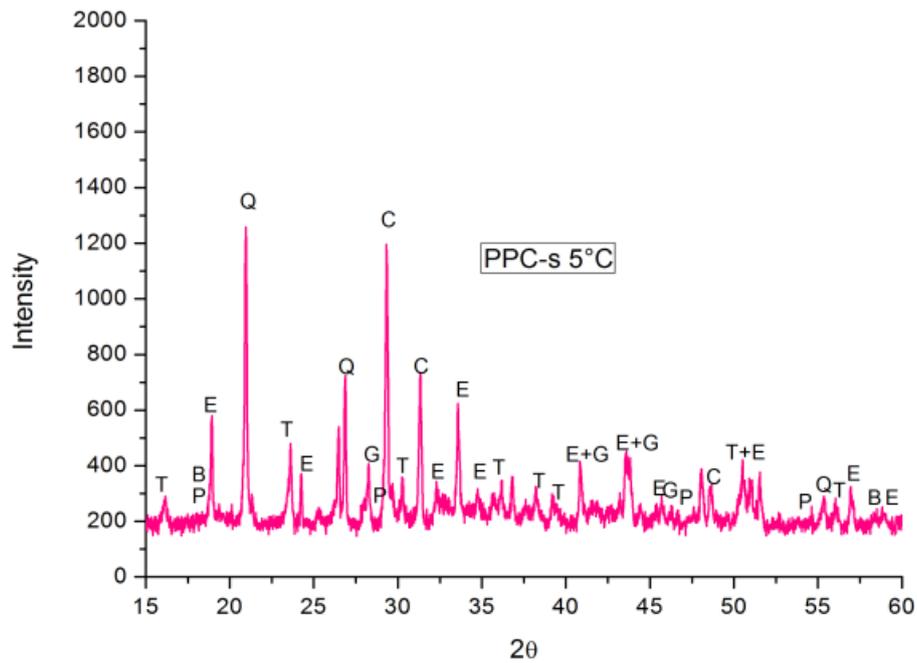
La formation de la thaumasite pourrait être obtenue par deux mécanismes différents : Dans le premier la thaumasite se forme par une réaction entre le C-S-H, gypse, carbonate de calcium et de l'eau [40, 41]. Ceci est connu comme le mécanisme direct de formation thaumasite.



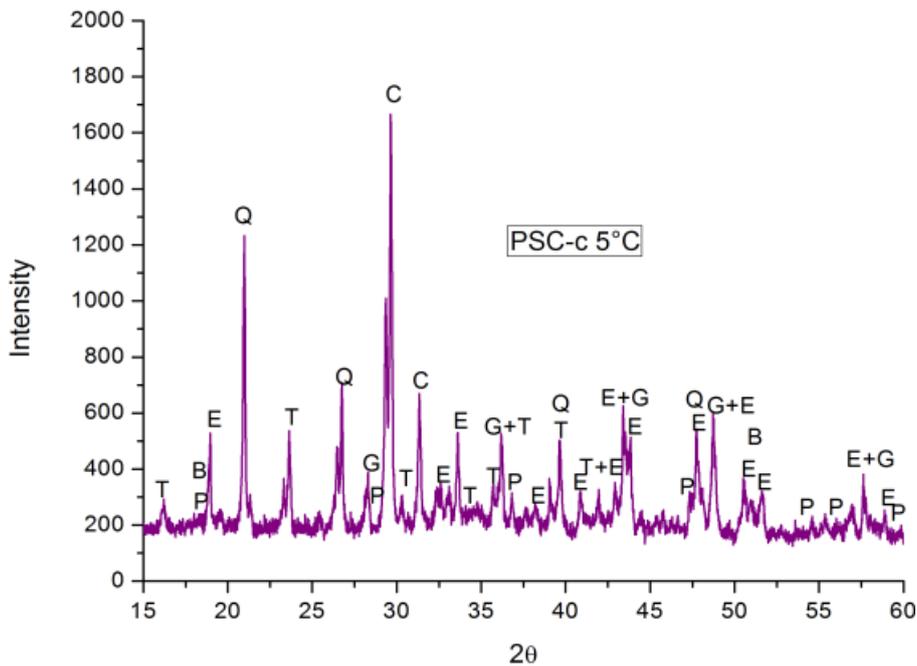
Dans le second la thaumasite se forme par une réaction entre l'ettringite, C-S-H et les ions de carbonate en présence d'eau, connue sous le nom de woodfordite route (cf. eq. 10) [42].



**Figure III.21** : Diffraction par rayons X des échantillons PSC-s après 16 mois d'exposition dans 5%  $\text{MgSO}_4$  à 5 °C.



**Figure III.22 :** Diffraction par rayons X des échantillons PPC-s après 20 mois d'exposition dans 5% MgSO<sub>4</sub> à 5 °C.



**Figure III.23 :** Diffraction par rayons X des échantillons PSC-c après 22 mois d'exposition dans 5% MgSO<sub>4</sub> à 5 °C.

**III.8.2 Mortiers exposés à 20 °C :**

Les analyses de diffraction par rayons X à la surface des échantillons dégradés PSC-s et PPC-s sont consignées dans les Figures III.24, III.25. Ces analyses ont permis de déterminer les

phases minéralogiques formées après 24 mois d'immersion dans une solution 5 %  $\text{MgSO}_4$  à 20 °C.

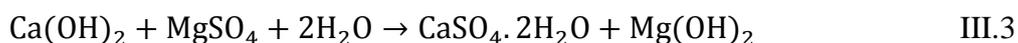
Dans tous les cas les principales phases détectées comprennent : ettringite, thaumasite, gypse, calcite, quartz et des traces de brucite. Il est à noter qu'aucun des pics de portlandite (CH) n'a été détecté sur tous les modèles de DRX ; cela est dû d'une part aux réactions pouzzolaniques qui consomment le (CH) par laitier et de pouzzolane, et d'autre part leurs réactions avec le sulfate de magnésium pour former du gypse et la brucite qui se trouvent dans les produits de dégradation.

Les plus grands pics ; d'ettringite pour les échantillons PSC-s et PPC-s sont situés à  $2\theta = 18.91^\circ$  et  $33.6^\circ$ . L'intensité la plus élevée d'ettringite pour PSC-s et PPC-s est située à  $2\theta = 18.91^\circ$  à 729 et 861 respectivement. Cependant les mortiers présentent un pic de gypse important à ( $2\theta = 28.2^\circ$ ), les autres pic de gypse sont combinés avec des pics d'ettringite cela pourrait s'expliquer par la forte concentration de solutions des sulfate dans l'échantillon analysé. La formation de gypse peut créer des contraintes d'expansion ceci est cohérent avec certaines études affirmant le caractère expansif du gypse [46, 80, 81].

Nous observons aussi des pics de la thaumasite situés à  $2\theta = 23.6^\circ$  avec des intensités d'environ 516 et 586 pour PSC-s PPC-s respectivement. Ces résultats ont été confirmés par certains chercheurs qui ont signalé la formation de la thaumasite (dans les pâtes et mortiers) même à température ambiante [11, 180-182].

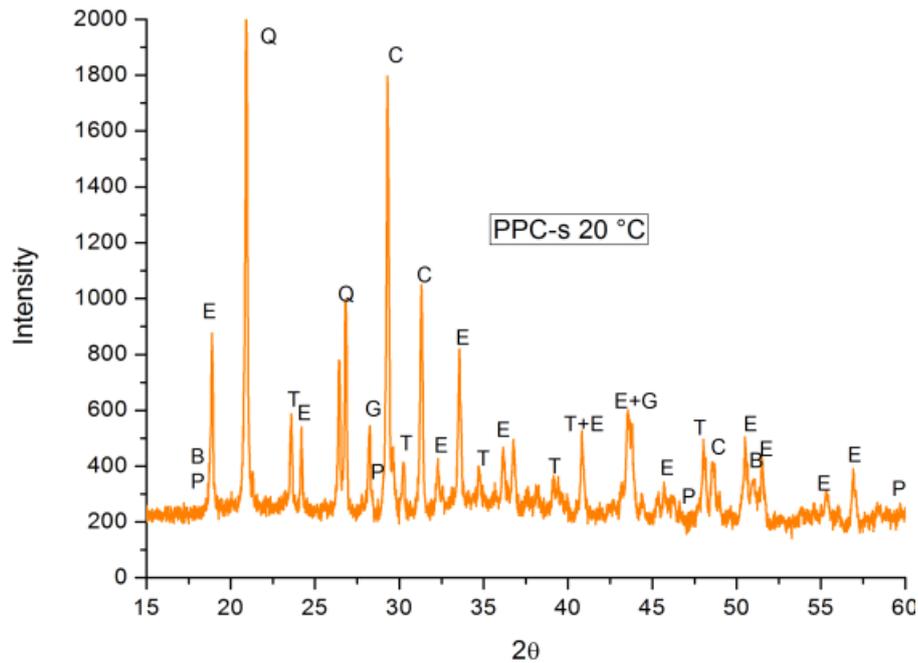
On note l'existence de grands pics de calcite dans tous les échantillons à  $2\theta = 29.4^\circ$  avec des intensités de pics majeurs 1573. 1750 respectives pour PSC-s. PPC-s.

Les (ESA) des mortiers dans les sulfates de magnésium est obtenue par deux mécanismes : le premier correspond à la lixiviation de la portlandite et la deuxième correspond à la décalcification C-S-H, donnant ainsi une augmentation de la porosité et de la perméabilité du matériau ce qui accélère la diffusivité et le transfert des ions  $\text{SO}_4^{2-}$  [140, 183]. Les ions sulfate continuent leurs réactions avec les ions de calcium pour former plus de gypse secondaire  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  et les ions de magnésium réagissent avec  $\text{OH}^-$  pour former la brucite  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  (Voir équation III.3).



Le deuxième mécanisme [184] le gypse secondaire résultant de la réaction (III.1) réagit avec les aluminates tricalciques  $\text{C}_3\text{A}$  selon équation (III.2) ou avec les aluminates tricalciques hydratés  $\text{C}_4\text{AH}_{13}$  selon équation (III.3) pour former l'ettringite secondaire. Ensuite un apport





**Figure III.25 :** Diffraction par rayons X des échantillons PPC-s après 24 mois d'exposition à 20 ° C.

### III.9. DISCUSSION :

Les attaques extérieures de sulfate (ESA) des mortiers dans les solutions de sulfate de magnésium résultent de deux mécanismes: le premier est la lixiviation du portlandite (CH) et le second est la décalcification du C-S-H. L'échantillon de mortier vient d'être introduit dans la solution  $MgSO_4$  qui a un pH de 6-7. Le pH de la solution environnante passe à 9-10 seulement quelques minutes après l'introduction de l'échantillon, grâce à la lixiviation du portlandite en  $Ca^{2+}$  et  $OH^-$ . Sur la surface de l'échantillon en raison de la réaction de  $OH^-$  avec  $Mg^{2+}$ , une couche de brucite se forme rapidement (hydroxyde de magnésium  $Mg(OH)_2$  en (MH) est souvent complétée par une couche de gypse qui se forme à la suite d'une réaction entre  $Ca^{2+}$  et  $SO_4^{2-}$  [34]. En outre, la formation d'ettringite ( $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 3CaSO_4 \cdot 32H_2O$ ) résulte d'une réaction de gypse plus ou moins dissociée dans les ions  $Ca^{2+}$  et  $SO_4^{2-}$  avec un liant d'aluminate de calcium: aluminates anhydres, principalement  $C_3A$  et, dans une moindre mesure,  $C_4AF$ , aluminates hydratés de type  $C_4AH_{13}$  et monosulfoaluminate de calcium [168]. Ces réactions ont induit une structure plus dense car ces produits vont précipiter dans les vides et les micropores [2, 68, 94], car l'attaque par sulfate sur des matériaux à base de ciment est un processus lent. Certaines propriétés du mortier peuvent être améliorées par l'attaque de sulfate

au stade précoce [38, 185, 186]. La surface est devenue imperméable; il y aura une couche de gypse et de brucite à la surface, ce qui ne permettra pas facilement l'entrée de la solution de sulfate ou la lixiviation du portlandite, ce qui implique une diminution du pH de la solution de magnésium. Une fois que le (CH) disponible est épuisé, le pH de la solution de pores est s'abaisse. Dans cette expérience, les solutions de sulfate ont été remplacées tous les 3 mois et les mesures montrent que la valeur du pH était d'environ 8,98-10,02 dans toutes les solutions remplacées à 5 ° C. Ce faible pH de la solution conduit à la décalcification de la CSH, dont la stabilité nécessite un pH d'environ 12,5, pour libérer plus de (CH) qui réagit pour former plus de brucite et de gypse, provoquant une décalcification supplémentaire de la CSH et la perte de la structure cimentaire [37]. Dans les étapes avancées d'attaque, l'ion  $\text{Ca}^{2+}$  dans le C-S-H peut être complètement remplacé par l'ion  $\text{Mg}^{2+}$ , conduisant à la formation d'hydrate de silicate de magnésium (M-S-H) [38]. La décomposition de C-S-H réduit considérablement la résistance du mortier, et elle perd la silice pour former la thaumasite qui accélère encore la perte de résistance. Ainsi, la détérioration globale du mortier, en raison d'une attaque de sulfate traditionnelle plus sévère accompagnée d'une attaque de sulfate de thaumasite [30]. Cela entraîne une augmentation de la porosité du matériau et accélère la diffusivité des ions  $\text{SO}_4^{2-}$  [140, 183].

La formation de thaumasite pourrait être réalisée par deux mécanismes différents. Dans le premier, il peut être formé par une réaction entre C-S-H, le gypse, le carbonate de calcium et l'eau [40, 187]. C'est ce qu'on appelle le mécanisme direct de la formation de thaumasite (équation 6). Dans le deuxième mécanisme, connu sous le nom de route de Woodfordite, la formation de thaumasite résulte d'une réaction entre l'ettringite, le C-S-H et les ions carbonate en présence d'eau [42].

Les résultats ont montré que les résistances mécaniques des mortiers étaient généralement affectées négativement par la diminution de la température dans la solution de sulfate de magnésium. D'autre part, une tendance similaire pourrait être observée pour les propriétés de changement de masse et d'absorption capillaire.

Les résultats expérimentaux ont montré que toutes les propriétés des mortiers étaient généralement meilleures dans la solution de sulfate de magnésium à 50 ° C que celles de 5 et 20 ° C. Les échantillons exposés aux attaques de sulfate de magnésium à haute température (50 ° C) n'ont pas montré de dégradation. Bien que la résistance à la compression est plus élevée pour les échantillons exposés à la solution de sulfate de magnésium à 50 ° C. D'une part, à température plus élevée, la réaction d'hydratation sera accélérée pour donner plus de C-S-H. Ainsi, plus de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  sera produit [167], on pourrait s'attendre à ce que plus de gypse et

d'ettringite se forment à haute température, provoquant une augmentation de la valeur de masse, de la résistance à la compression et de l'absorption capillaire est plus faible par rapport à 5 ° et 20 ° C. D'autre part, une température plus élevée conduit à une plus grande adsorption de  $\text{SO}_4^{2-}$  avec un processus réversible sur la surface CSH, la capacité de CSH à se lier avec les sulfates, pourrait réduire leurs concentrations dans la solution de pores et retarder la précipitation de l'ettringite [172-174]. Dans ce cas, les températures élevées n'accélèrent pas nécessairement la dégradation due aux attaques de sulfate de magnésium, comme en témoignent les résultats obtenus à partir d'échantillons immergés dans du  $\text{MgSO}_4$  à 50 ° C.

On peut affirmer que l'attaque de matériaux de ciment par des sulfates à haute température est beaucoup plus lente que celle à basse température. Cette observation est cohérente avec celle de Higgins et al. [110] qui a étudié l'influence de la température sur les échantillons immergés dans des solutions de sulfate, à deux températures, à savoir 5 à 20 ° C, pendant 6 ans. Il a conclu que les échantillons étaient plus sérieusement attaqués à basse température (5 ° C). Pipilikaki et al. [162] a étudié l'influence de la température (5, 10 et 20 ° C) sur les mortiers immergés dans une solution de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  à 5%, pendant 1 an. Les premiers signes de dégradation sont apparus après 6 mois, pour les mortiers immergés dans la solution de sulfate à 5 ° C. Cela conduit à dire que la formation de thaumasite se produit uniquement à basse température.

Les résultats de notre étude indiquent que les mortiers avec du sable calcaire ont un meilleur comportement vis-à-vis des attaques externes de sulfate (ESA) par rapport aux mortiers au sable de silice. Cela est certainement dû à la zone de transition d'interface pâte-agrégat (ITZ) qui est meilleur, du point de vue mécanique, pour les agrégats concassés. Dans le cas des agrégats de calcaire, la réaction entre  $\text{CaCO}_3$  et  $\text{C}_3\text{A}$  et  $\text{C}_4\text{AF}$  donne du monocarbonate d'aluminate de calcium  $\text{C}_3\text{A} \cdot \text{CaCO}_3 \cdot \text{H}_{11}$  qui accélère l'hydratation des silicates de calcium [188]. Après la formation de  $\text{C}_3\text{A} \cdot \text{CaCO}_3 \cdot \text{H}_{11}$  à l'interface pâte-agrégat, la liaison devient faiblement poreuse et par conséquent, la résistance mécanique augmente [189, 190]. Cependant, dans le cas des agrégats de silice, la zone de transition d'interface (ITZ) qui apparaît pendant l'hydratation est hautement poreuse et donc moins résistante que la pâte elle-même [191]. La nature de la zone de transition d'interface (ITZ) joue un rôle majeur dans la résistance des matériaux de ciment contre les attaques de sulfate externes (ESA), car la liaison des pâte-agrégats peut fournir des sites de précipitation pour les produits expansifs [55, 131, 138, 192]. Même si les échantillons sont partiellement exposés à une solution de sulfate, les fissures qui se produisent de manière préférentielle à la zone de transition d'interface (ITZ) [193]. Grattan-Bellow et al. [194] ont montré que l'utilisation d'agrégats de silice, principalement le quartz, donne un gonflement supérieur à celui obtenu avec des agrégats de calcaire. Ce résultat est certainement dû à la nature

minéralogique des agrégats qui modifient l'interface entre la pâte de ciment et les agrégats. Les résultats obtenus dans le cadre de ce travail ont montré que le sable de silice est moins résistant aux attaques externes de sulfate (ESA) que le sable calcaire, ce qui est conforme à ce qui est rapporté dans la littérature.

L'influence type de ciments remarquable dans ce travail, les échantillons PSC montrent une plus faible résistance vis-à-vis de (ESA) suivi par PPC à 5° et 20° C. Ces deux ciments sont de la même classe résistance 42.5 et contiennent des ajouts qui déclenchent des réactions pouzzolaniques mais leurs comportements sont différents. Les taux  $\text{SiO}_2$  et  $\text{CaO}$  que contiennent ces deux ciments sont différents, ce qui donne des rapports  $\text{CaO}/\text{SiO}_2$  plus important PSC que PPC ; plus ce rapport est faible plus le comportement vis-à vis des (ESA) est meilleur [88]. D'autre part le ciment SRPC avec sable siliceux montre une certaine détérioration sur les coins après 24 mois d'immersion au sulfate à 5°C ceci indique qu'une faible teneur en  $\text{C}_3\text{A}$  ne permet pas de se prémunir des dégradations engendrées par formation de thaumasite car dans ce genre d'attaque les hydrates de silicate de calcium sont attaqués [110, 111].

### III.10. CONCLUSION :

L'effet de la température et du type du sable sur les mortiers subissant les attaques sulfatiques externes nous a permis de tirer plusieurs résultats importants :

L'apparition des dégradations sont détectées visuellement et rapidement dans les mortiers avec les sables siliceux exposés à 5 et 20 °C. Cependant, aucun dégât n'a été observé pour 50 °C.

Les mesures de masse montrent que la forte température retarde l'effet de la détérioration des mortiers subissant l'attaque aux sulfates de magnésium. Le type de sable a aussi un effet remarquable sur la performance des échantillons. Il faut noter que les mortiers préparés avec ciment Portland résistant au sulfate et sable siliceux ne peuvent pas les prémunir contre le mécanisme d'attaques au  $\text{MgSO}_4$  à basse température pendant les deux années d'essais.

Les résultats de la résistance à la compression montrent que les températures élevées ont améliorées la résistance des mortiers durant l'attaque de sulfate de magnésium . Les mortiers avec un sable calcaire ont un meilleur comportement vis-à-vis des attaques de sulfates d

magnésium, comparativement aux mortiers avec un sable siliceux. Les mortiers de ciments à faible teneur en  $C_3A$ , ont présenté une chute de la résistance à la compression à  $5^\circ C$ .

Les résultats de l'absorption capillaire ont montré que le taux d'absorption est plus important pour les mortiers de sable siliceux que celui des mortiers de sable calcaire à différentes températures. Ceci peut être lié aux zones interfaciales qui se développent en bordure des gros granulats plus qu'ils ne se développent aux bordures des grains fins.

L'analyse aux rayons X dans cette étude a permis une bonne compréhension de la phénoménologie de l'attaque par les sulfates d'un matériau cimentaire. Les couches de surface des éprouvettes exposées dans la solution de  $MgSO_4$  ont montré, après l'analyse aux rayons X, l'apparition des phases cristallines comme le gypse et l'ettringite secondaire, la thaumasite, trois produits très importants lors d'une attaque sulfatique. Ce changement dans les phases de la microstructure de la couche de surface des mortiers était dû principalement à la forte concentration en  $MgSO_4$  dans la solution.

## CONCLUSION GENERALE

Les travaux réalisés dans le cadre de cette thèse nous ont conduits à tirer plusieurs conclusions :

Les mortiers constitués de ciment aux ajouts minéraux de teneur en  $C_3A$  modéré, ont subi à la température de 50 °C une amélioration des propriétés physiques et mécaniques, lui permettant de limiter leurs dégradations face aux attaques des sulfates de magnésium, Cette forte température réduit la stabilité de l'ettringite secondaire (Aft) responsable du caractère expansif des mortiers. Par contre les températures plus faible, 20 et 5 °C, accélèrent ce phénomène de dégradation, favorable à la formation de l'ettringite secondaire (Aft), du gypse secondaire et de la thaumasite (TSA).

Les mortiers constitués de ciments de faible teneur en  $C_3A$ , n'ont pas été sensibles à l'attaque de sulfate à forte température 50 °C, Par contre la température de 5°C a réduit les performances mécaniques des mortiers suite à la formation de Thaumasite (TSA). Cette dernière est probablement obtenue par voie directe suite à la combinaison de CSH avec le gypse et les carbonates. La faible teneur en  $C_3A$  ne favorise pas la formation d'une grande quantité d'ettringite secondaire (Aft) responsable de déclenchement de la (TSA) par voie indirecte.

Les résultats de notre travail montrent que les mortiers au sable calcaire ont offert une meilleure performance que le mortier contenant du sable siliceux, particulièrement à basse température. On peut déduire que la présence de carbonate a une importance mineure et probablement la nature de la zone de transition ITZ joue un rôle important dans la résistance aux attaques sulfatiques externes, et nous pouvons dire qu'elle est meilleure du point de vue mécanique avec les sables calcaires. L'apparition rapide des dégâts dans la majorité des ouvrages de la région du Sud Est Algérien (Laghouat, Ouargla, Ghardaïa) est certainement due à l'utilisation du sable de Oued Mzi. Ce dernier présente le comportement mécanique le plus faible par rapport au mortiers testé avec différents type de ciment et au différentes températures.

Les deux types des mortiers à base des ciments CEM II/ 42 (de pouzzolane et de laitier) avec un  $C_3A$  modéré ont été facilement dégradé par une attaque de sulfate de type thaumasite à 5 et 20 ° C. Par contre, pour la température de 50 °C ils ont présenté un meilleur comportement à

ce phénomène. Alors, on peut dire que le mécanisme d'attaque des hydrates de ciment par les sulfates de magnésium varie d'un mortier à un autre et il dépend de la nature du ciment et sa composition chimique (la teneur en  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ) et le rapport  $\text{CaO}/\text{SiO}_2$ , du type de sable et de la température.

L'analyse DRX indique que la thaumasite et le gypse sont les principaux produits provoquant la détérioration des matériaux cimentaires à 5 ° C.

Les matériaux détériorés contenaient une forte présence de gypse secondaire détecté par un large pic DRX, ceci est probablement dû aux fortes concentrations des sulfates utilisés lors de nos essais.

Les résultats des expériences de vitesse d'impulsion aux ultrasons montrent que la surveillance régulière de la vitesse dans les échantillons peut aider à prédire le moment où les échantillons commencent à montrer des signes de détérioration.

### **PERSPECTIVES :**

Les domaines suivants pourraient être recommandés pour des études futures :

L'influence de la température doit être complétée par un effet de température cyclique alternant (la faible température et la forte température) afin de simuler ce qui se passe réellement sur les ouvrages présents aux sud.

Effectuer des essais (ESA) avec des pH constants avoisinant le sept (7), milieu plus défavorable, afin de simuler ce qui se passe réellement sur le terrain.

Réaliser des analyses chimiques dans solutions ayant servis de milieux d'attaques sulfatiques et dans les solutions interstitielles des matériaux cimentaires testés à différentes températures.

Proposer des modèles de prédiction de l'(ESA) sur des ouvrages, incluant l'effet de la température.

**BIBLIOGRAPHIE**

- [1] K. Scrivener, J. Skalny, Conclusions of the International RILEM TC 186-ISA Workshop on Internal Sulfate Attack and Delayed Ettringite Formation (4 au 6 September 2002, Villars, Switzerland), *Materials and Structures*, 38 (2005), p 659-663.
- [2] J. Skalny , J. Marchand, I. Odler, *Sulfate attack on concrete (Modern Concrete Technology)*, Spon Press (2002), 230 p.
- [3] H.F.W. Taylor, *Cement chemistry*, 2nd edn, Thomas Telford Publishing, London, ISBN: 0727725920, (1997). 439 p.
- [4] F.A.O, *Distribution Of Gypsiferous Soils By Countries*, [ consulted 04/21/2016, <http://www.fao.org/docrep/t0323e/t0323e02.htm#1.4> Classification of Gypsiferous Soils, , Food and Agriculture Organisation of the United Nations.
- [5] *Rapports internes de laboratoire des travaux publics de sud (LTPS) d’Ouargla*, (2005).
- [6] *ACI 318M-05 Building code requirements for structural concrete and commentary*, (2004), 438 p.
- [7] *P. EN 206: Concrete – Part 1: Specification, Production and Conformity*. (2000). 95p
- [8] *Rapports internes de l’Agence Nationale des Ressources Hydriques (ANRH) d’Ouargla* (2011).
- [9] B. Mecheri, *Influence de la nappe phréatique sur les ouvrages hydrauliques et Génie Civil*, Département d'hydraulique et Génie Civil, Université Kasdi Merbah, mémoire de Magister, Ouargla, 2009, 109 p.
- [10] A. Kadri, *Contribution à l'amélioration de la durabilité du béton dans les zones enterrées de la wilaya de Ouargla par l'ajout des minéraux locaux*, département de Génie Civil et d’hydraulique, Université Kasdi Merbah Ouargla, mémoire de Magistère Algérie, 2014, p 131.
- [11] N. Touloum, A. Brara, *Evidence of thaumasite formation in a newly built concrete structure in northeastern algeria*, *Innovation et Valorisation en Génie Civil et Matériaux de Construction INVACO en Algérie*, 17 et 18 Novembre 2014, pp. 343-348.
- [12] *Congressional Budget Office. Future investment in drinking and wastewater infrastructure USA*, (2002).ISBN: 0160512433.
- [13] *Rapport des activités mensuelles de la direction de l’hydraulique de la wilaya d’Ouargla (DHW Ouargla) de 1985 à 2008*.
- [14] S. Popovics, *Concrete materials: properties, specifications, and testing* Noyes Publications, United States of America (1992). 641 p.
- [15] W. Kurdowski, *Cement and Concrete Chemistry*, Springer Dordrecht Heidelberg New York London, ISBN 978-94-007-7944-0 (2013), 677 p.

- [16] C. Perlot, Influence de la décalcification de matériaux cimentaires sur les propriétés de transfert : application au stockage profond de déchets radioactifs, thèse de doctorat en Génie Civil, Université Paul Sabatier de Toulouse, (2005), p 256.
- [17] E. Gallucci, X. Zhang, K.L. Scrivener, Effect of temperature on the microstructure of calcium silicate hydrate (C-S-H), *Cement and Concrete Research*, 53 (2013) 185-195.
- [18] I. Odler, *Lea's Chemistry of Cement and Concrete*, Elsevier Science Technology Books; Technology Books, ISBN: 0750662565, (2004), p 1015.
- [19] Jean-Pierre Ollivier, *La durabilité des bétons*, Collectif Presses de l'Ecole Nationale des Ponts et chaussées (ENPC), (2008).840p.
- [20] E. Rozière, Étude de la durabilité des bétons par une approche performantielle, thèse de doctorat, l'école Centrale de Nantes et l'Université de Nantes, (2007). p250.
- [21] W. Chen, *Hydratation of Slag Cement Theory, Modeling and Application*, University of Twente, The Netherlands,(2007). 223p.
- [22] H.J.H. Brouwers, The work of Powers and Brownyard revisited: Part 2, *Cement and Concrete Research*, 35 (2005) 1922-1936.
- [23] J.H.T. M. Regourd, P. Baillif, J.C. Touray, , Blast furnace slag hydration. Surface analysis., *Cem. Concr. Res.*, 13 (1983) 549–556.
- [24] F.P. Glasser, Chemical, ‘‘mineralogical and microstructural changes occurring in hydrated slag-cement blends’’, in *Materials Science of Concrete II*, in: S.M. J. Skalny (Ed.) American Ceramic Society, Westerville, (1991), pp. 41–82
- [25] P.K. Mehta, P.J.M. Monteiro, *CONCRETE: Microstructure, Properties and Materials*, McGraw Hill Companies,(2006).647p.
- [26] B. Godart, L. Divet, Réaction sulfatique interne dans les structures en béton - Mécanisme, pathologie et prévention, *Techniques de l'ingénieur*, C2254 (2009), 1-15.
- [27] G. Arliguie et H. Hornain, *GranDuBé, - Grandeurs associées à la Durabilité des Bétons*, Presses de l'Ecole Nationale des Ponts et Chaussées. (2007), 440 p.
- [28] K. Tittelboom, N. Belie, R.D. Hooton, Test Methods for Resistance of Concrete to Sulfate Attack – A Critical Review, in: M. Alexander, A. Bertron, N. De Belie (Eds.) *Performance of Cement-Based Materials in Aggressive Aqueous Environments: State-of-the-Art Report*, RILEM TC 211 - PAE, Springer Netherlands, Dordrecht, (2013), pp. 251-288.
- [29] C. Ramdane, Durabilité des matériaux cimentaires vis-à-vis d'un environnement chimiquement agressif, thèse de magistère en génie civil, USTMB d'Oran, (2008).
- [30] B.M.Y.Y. Xiaojian Gao, A. Su, Sulfate Attack of Cement-Based Material with Limestone Filler Exposed to Different Environments, *Journal of Materials Engineering and Performance*, 17 (2008) 543-549.

- [31] K. Tosun-Felekoglu, The effect of  $C_3A$  content on sulfate durability of Portland limestone cement mortars, *Construction and Building Materials*, 36 (2012) 437-447.
- [32] T. Aye, C.T. Oguchi, Resistance of plain and blended cement mortars exposed to severe sulfate attacks, *Construction and Building Materials*, 25 (2011), 2988-2996.
- [33] H. Binici, O. Aksoğan, Sulfate resistance of plain and blended cement, *Cement and Concrete Composites*, 28 (2006) 39-46.
- [34] M. Santhanam, M.D. Cohen, J. Olek, Mechanism of sulfate attack: a fresh look: Part 2. Proposed mechanisms, *Cement and Concrete Research*, 33 (2003) 341-346.
- [35] O. S. Baghabra. Al Amoudi, Attack on plain and blended cements exposed to aggressive sulfate environments, *Cement and Concrete Composites*, 24 (2002) 305-316.
- [36] O. S. Baghabra. Al Amoudi, Performance of 15 reinforced concrete mixtures in magnesium-sodium sulphate environments, *Construction and Building Materials*, 9 (1995)149-158.
- [37] N.J. Crammond, The thaumasite form of sulfate attack in the UK, *Cement and Concrete Composites*, 25 (2003) 809-818.
- [38] F. Türker, F. Aköz, S. Koral, N. Yüzer, Effects of magnesium sulfate concentration on the sulfate resistance of mortars with and without silica fume, *Cement and Concrete Research*, 27 (1997) 205-214.
- [39] A.L.E. Roux, S. Orsetti, Les réactions sulfatiques : conditions de formation, structure et expansion des minéraux secondaires sulfatés, *Bulletin Des Laboratoires Des Ponts ET Chaussées*, 225 (2000) 41-50.
- [40] D. Heinz, L. Urbonas, About thaumasite formation in Portland-limestone cement pastes and mortars—effect of heat treatment at 95 °C and storage at 5 °C, *Cement and Concrete Composites*, 25 (2003) 961-967.
- [41] E.F. Irassar, V.L. Bonavetti, M.A. Trezza, M.A. Gonzalez, Thaumasite formation in limestone filler cements exposed to sodium sulphate solution at 20 °C, *Cement and Concrete Composites*, 27 (2005) 77-84.
- [42] J. Bensted, Thaumasite—direct, woodfordite and other possible formation routes, *Cement and Concrete Composites*, 25 (2003) 873-877.
- [43] T. Schmidt, B. Lothenbach, M. Romer, J.r. Neuenschwander, K. Scrivener, Physical and microstructural aspects of sulfate attack on ordinary and limestone blended Portland cements, *Cement and Concrete Research*, 39 (2009) 1111-1121.
- [44] M.A. Gonzalez, Irassar, E.F., Ettringite formation in low  $C_3A$  Portland cement exposed to sodium sulfate solution., *Cement and Concrete Research*, 27 (1997) 1061–1072.
- [45] M. Santhanam, M.D. Cohen, J. Olek, Effects of gypsum formation on the performance of cement mortars during external sulfate attack, *Cement and Concrete Research*, 33 (2003) 325-332.

- [46] B. Tian, M.D. Cohen, Does gypsum formation during sulfate attack on concrete lead to expansion?, *Cement and Concrete Research*, 30 (2000) 117-123.
- [47] E.R. R. El Hachem, F. Grondin, A. Loukil, Influence of sulphate solution concentration on the performance of cementitious materials during external sulphate attack, in: M.G.A.a.A. Bertron (Ed.) *Concrete in aggressive aqueous environments - Performance, Testing, and Modeling*, RILEM Publications SARL, 2009, pp. 28-36.
- [48] J.G. Wang, Sulfate attack on hardened cement paste, *Cement and Concrete Research*, 24 (1994) 735–742.
- [49] B.B. Lothenbach B, Le Bescop P, Schmidt T and Leterrier N, Sulfate ingress in Portland cement, *Cement and Concrete Research*, 40 (2010) 1211–1225.
- [50] D.a.G. Damidot, F.P., Thermodynamic investigation of the  $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-CaSO}_4\text{-H}_2\text{O}$  system at 258C and the influence of  $\text{Na}_2\text{O}_3$ , *Cement and Concrete Research*, 23 (1993) 221–238.
- [51] S.J. Planel D, Le Bescop P, Adenot F and Torrenti JM, Long-term performance of cement paste during combined calcium leaching-sulfate attack: kinetics and size., *Cement and Concrete Research*, 36 (2006) 137–143.
- [52] P.W. Brown, R.D. Hooton, B.A. Clark, The co-existence of thaumasite and ettringite in concrete exposed to magnesium sulfate at room temperature and the influence of blast-furnace slag substitution on sulfate resistance, *Cement and Concrete Composites*, 25 (2003) 939-945.
- [53] E. Menéndez, T. Matschei, F. Glasser, Sulfate Attack of Concrete, in: M. Alexander, A. Bertron, N. De Belie (Eds.) *Performance of Cement-Based Materials in Aggressive Aqueous Environments*, Springer Netherlands (2013), pp. 7-74.
- [54] R.a.T. Gollop, HF Microstructural and microanalytical studies of sulfate attack I – ordinary Portland cement paste., *Cement and Concrete Research*, 22 (1992) 1027–1038.
- [55] M. Santhanam, M.D. Cohen, J. Olek, Mechanism of sulfate attack: A fresh look: Part 1: Summary of experimental results, *Cement and Concrete Research*, 32 (2002) 915-921.
- [56] S.A. Hartshorn, J.H. Sharp, R.N. Swamy, Thaumasite formation in Portland-limestone cement pastes, *Cement and Concrete Research*, 29 (1999) 1331-1340.
- [57] O.S.B. Al-Amoudi, M. Maslehuddin, Y.A.B. Abdul-Al, Role of chloride ions on expansion and strength reduction in plain and blended cements in sulfate environments, *Construction and Building Materials*, 9 (1995) 25-33.
- [58] C. Castella C., Les différentes observations au microscope électronique à balayage dans le cadre des expertises des pathologies du béton, *Rapport interne LCPC, France* (2011),36p
- [59] W.G. Hime, B. Mather, “Sulfate attack,” or is it?, *Cement and Concrete Research*, 29 (1999) 789-791.

- [60] W. Kunther, B. Lothenbach, K.L. Scrivener, On the relevance of volume increase for the length changes of mortar bars in sulfate solutions, *Cement and Concrete Research*, 46 (2013) 23-29.
- [61] I. Odler, J. Colán-Subauste, Investigations on cement expansion associated with ettringite formation, *Cement and Concrete Research*, 29 (1999) 731-735.
- [62] P.J.M. Monteiro, K.E. Kurtis, Time to failure for concrete exposed to severe sulfate attack, *Cement and Concrete Research*, 33 (2003) 987-993.
- [63] C. Ouyang, A. Nanni, W.F. Chang, Internal and external sources of sulfate ions in portland cement mortar: two types of chemical attack, *Cement and Concrete Research*, 18 (1988) 699-709.
- [64] b. S.M. Torres, C.A. Kirkc, C.J. Lynsdale, R.N. Swamy, J.H. Sharp, Thaumasite–ettringite solid solutions in degraded mortars, *Cement and Concrete Research*, 34 (2004) 1297–1305.
- [65] S. Köhler, D. Heinz, L. Urbonas, Effect of ettringite on thaumasite formation, *Cement and Concrete Research*, 36 (2006) 697-706.
- [66] P. Nobst, J. Stark, Investigations on the influence of cement type on thaumasite formation, *Cement and Concrete Composites*, 25 (2003) 899-906.
- [67] M.T. Blanco-Varela, J. Aguilera, S. Martínez-Ramírez, Effect of cement C<sub>3</sub>A content, temperature and storage medium on thaumasite formation in carbonated mortars, *Cement and Concrete Research*, 36 (2006) 707-715.
- [68] P. Brown, R.D. Hooton, Ettringite and thaumasite formation in laboratory concretes prepared using sulfate-resisting cements, *Cement and Concrete Composites*, 24 (2002) 361-370.
- [69] F. Bellmann, J. Stark, Prevention of thaumasite formation in concrete exposed to sulphate attack, *Cement and Concrete Research*, 37 (2007) 1215-1222.
- [70] N.M. Bassuoni MT, Durability of self-consolidating concrete to sulfate attack under combined cyclic environments and flexural loading, *Cem Concr Res*, 39 (2009) 206-226.
- [71] S.P. Ferraris C, Peltz M and Winpiger J, Developing a more rapid test to assess sulfate resistance of hydraulic cements, *Journal of Research of the National Institute of Standards and Technology*, 110 (2005) 529–540.
- [72] S.W.a.S.K. Yu C, Mechanism of expansion of mortars exposed in sodium sulphate solutions, *Cement and Concrete Research*, 43 (2013) 105–111.
- [73] M. Santhanam, Sulphate attack from an engineering perspective, in: N. De Belie (Ed.) *Workshop on Performance of Cement-based Materials in Aggressive Aqueous Environments – Characterization, Modelling, Test Methods and Engineering Aspects*, Ghent, (2007).
- [74] C.F. Ferraris, Clifton, J.R., Stutzman, P.E., Garboczi, E.J., Mechanisms of Chemical Degradation of Cement-Based Systems, in: K.L. Scrivener, Young, J.F. (Ed.) *Mechanisms of*

degradation of Portland cement-based systems by sulfate attack., Spon Press, London (1997), pp. 185–192.

[75] X. Brunetaud, M.-R. Khelifa, M. Al-Mukhtar, Size effect of concrete samples on the kinetics of external sulfate attack, *Cement and Concrete Composites*, 34 (2012) 370-376.

[76] R. El-Hachem, E. Rozière, F. Grondin, A. Loukili, New procedure to investigate external sulphate attack on cementitious materials, *Cement and Concrete Composites*, 34 (2012) 357-364.

[77] W. Mullauer, R. E. Beddoe, D. Heinz, Sulfate attack expansion mechanisms., *Cement and Concrete Research*, 52 (2013) 208–215.

[78] American Concrete Institute ACI 201.2R-92, Guide to Durable Concrete Farmington Hills, (1992).

[79] ASTM C1012-04, Standard Test Method for Length Change of Hydraulic-Cement Mortars Exposed to a Sulfate Solution, (2004).

[80] B.M. Bellmann, F. Stark, J. Influence of sulfate solution concentration on the formation of gypsum in sulfate resistance test specimen, *Cement and Concrete Research*, 36 (2006) 358-363.

[81] D. Bonen, A microstructural study of the effect produced by magnesium sulfate on plain and silica fume-bearing Portland cement mortars, *Cement and Concrete Research*, 23 (1993) 541-553.

[82] I. Biczok, Concrete Corrosion Concrete Protection. Chemical Publishing Company Inc., New York (1967), 172-181.

[83] M.D. Cohen, Mather, B., Sulfate attack on concrete – research needs ?, *ACI Materials Journal*, 88 (1991) 62–69.

[84] C. Yu, W. Sun, Scrivener K, Mechanism of expansion of mortars exposed in sodium sulphate solutions, *Cement and Concrete Research*, 43 (2013) 105–111.

[85] C. Yu, W. Sun, K. Scrivener, Degradation mechanism of slag blended mortars immersed in sodium sulfate solution, *Cement and Concrete Research*, 72 (2015) 37-47.

[86] M. Santhanam, M.D. Cohen, J. Olek, Modeling the effects of solution temperature and concentration during sulfate attack on cement mortars, *Cement and Concrete Research*, 32 (2002) 585-592.

[87] Z. Liu, D. Deng, G.D. Schutter, Z. Yu, The effect of  $MgSO_4$  on thaumasite formation, *Cement and Concrete Composites*, 35 (2013) 102-108.

[88] Z. Makhloufi, S. Aggoun, B. Benabed, E.H. Kadri, M. Bederina, Effect of magnesium sulfate on the durability of limestone mortars based on quaternary blended cements, *Cement and Concrete Composites*, 65 (2016) 186-199.

- [89] P.K. Mehta, Evaluation of sulfate-resisting cements by a new test method, *J. Am. Concr. Inst*, 72 (1975) 573–575.
- [90] P.W. Brown, An evaluation of sulfate resistance of cements in a controlled environment, *Cem. Concr. Res*, 11(5–6) (1981) 719–727.
- [91] F.P. Glasser, The thermodynamics of attack on Portland cement with special reference to sulfate, concrete in aggressive aqueous environments, performance, testing and modeling, in: M.G. Alexander, Bertron, A (Ed.) *Proceedings Concrete in Aggressive Aqueous Environments*, Toulouse, (2009), pp. 3–17.
- [92] C.F. Ferraris, Clifton, J.R., Stutzman, P.E., Garboczi, E.J., Mechanisms of degradation of Portland cement-based systems by sulfate attack, in: K.L. Scrivener, Young, J.F. (Ed.) *Mechanisms of Chemical Degradation of Cement-Based Systems*, Spon Press, London, (1997), pp. 185–192.
- [93] M.B. Tixier. R, Modeling of damage in cement-based materials subjected to external sulphate attack. I: formulation,, *J. Mater. Civ. Eng*, 15 (2003) 305–313.
- [94] E.F. Irassar, V.L. Bonavetti, M. González, Microstructural study of sulfate attack on ordinary and limestone Portland cements at ambient temperature, *Cement and Concrete Research*, 33 (2003) 31-41.
- [95] Fernandez-Altable V, Availability of  $Al_2O_3$  in slag blended cements: sulphate attack implications, *Proceedings of the Final Conference of the NANOCEM Marie Curie Research Training Network*, Villars-sur-Ollon, Switzerland., (2009).
- [96] A. Skaropoulou, K. Sotiriadis, G. Kakali, S. Tsvivilis, Use of mineral admixtures to improve the resistance of limestone cement concrete against thaumasite form of sulfate attack, *Cement and Concrete Composites*, (2013) 969-976.
- [97] A.M. Hossack, M.D.A. Thomas, Evaluation of the effect of tricalcium aluminate content on the severity of sulfate attack in Portland cement and Portland limestone cement mortars, *Cement and Concrete Composites*, 56 (2015) 115-120.
- [98] A. Skaropoulou, G. Kakali, S. Tsvivilis, Thaumasite form of sulfate attack in limestone cement concrete: The effect of cement composition, sand type and exposure temperature, *Construction and Building Materials*, 36 (2012) 527-533.
- [99] A.M. Hossack, M.D.A. Thomas, The effect of temperature on the rate of sulfate attack of Portland cement blended mortars in  $Na_2SO_4$  solution, *Cement and Concrete Research*, 73 (2015) 136-142.
- [100] F. Aköz, F. Türker, S. Koral, N. Yüzer, Effects of raised temperature of sulfate solutions on the sulfate resistance of mortars with and without silica fume, *Cement and Concrete Research*, 29 (1999) 537-544.
- [101] E. Adamopoulou, P. Pipilikaki, M.S. Katsiotis, M. Chaniotakis, M. Katsioti, How sulfates and increased temperature affect delayed ettringite formation (DEF) in white cement mortars, *Construction and Building Materials*, 25 (2011) 3583-3590.

- [102] C. D. Lawrence CD. Mortar expansions due to delayed ettringite formation. Effects of curing period and temperature. *Cement and Concrete Research*. 1995;25(4):903-14.
- [103] P.S. Mangat, J.M. El-Khatib, Influence of initial curing on sulphate resistance of blended cement concrete, *Cement and Concrete Research*, 22 (1992) 1089-1100.
- [104] N. M.Al-Akhras, Durability of metakaolin concrete to sulfate attack, *Cement and Concrete Research*, 36 (2006) 1727–1734.
- [105] S.E. Maltais Y., Marchand J., Predicting the durability of Portland cement systems in aggressive environments – laboratory validation,, *Cement and Concrete Research*, 34 (2004) 1579-1589.
- [106] N. A, The confused world of sulfate attack on concret, *Cement and Concrete Research*, 34 (2004) 1275-1296.
- [107] S. M, Sodium sulphate attack on blended cements under different exposure conditions., *Advances in Cement Research*, 19 (2007) 47–56.
- [108] K.R.a.S. V, Role of permeability in in sulphate attack, *Cement and Concrete Research*, 27 (1997) 1179–1189.
- [109] M. Nehdi, M. Hayek, Behavior of blended cement mortars exposed to sulfate solutions cycling in relative humidity, *Cement and Concrete Research*, 35 (2005) 731-742.
- [110] D.D. Higgins, N.J. Crammond, Resistance of concrete containing ggbs to the thaumasite form of sulfate attack, *Cement and Concrete Composites*, 25 (2003) 921-929.
- [111] T. Schmidt, B. Lothenbach, M. Romer, K. Scrivener, D. Rentsch, R. Figi, A thermodynamic and experimental study of the conditions of thaumasite formation, *Cement and Concrete Research*, 38 (2008) 337-349.
- [112] S. Ogawa, T. Nozaki, K. Yamada, H. Hirao, R.D. Hooton, Improvement on sulfate resistance of blended cement with high alumina slag, *Cement and Concrete Research*, 42 (2012) 244-251.
- [113] R. S. Gollop, H. F. W. Taylor, Microstructural and microanalytical studies of sulfate attack, V, comparison of different slag blends, *Cement and Concrete Research*, 27 (1996) 1029–1044.
- [114] K.K. Veiga, A.L.G. Gastaldini, Sulfate attack on a white Portland cement with activated slag, *Construction and Building Materials*, 34 (2012) 494-503.
- [115] D.D. Higgins, N.J. Crammond, Resistance of concrete containing ggbs to the thaumasite form of sulfate attack *Cement and Concrete Composites* 25 (2003) 921-929.
- [116] D.D. Higgins, Increased sulfate resistance of ggbs concrete in the presence of carbonate *Cement and Concrete Composites* 25 (2003) 913-919.

- [117] Z. Zhang, Q. Wang, H. Chen, Y. Zhou, Influence of the initial moist curing time on the sulfate attack resistance of concretes with different binders, *Construction and Building Materials*, 144 (2017) 541-551.
- [118] R.E. Khokhar MIA, Turcry P, Grondin F, Loukili A, Mix design of concrete with high content of mineral additions: optimisation to improve early age strength, *Cem Concr Compos* 32 (2010) 377–385.
- [119] G.G. Richardson IG, Microstructure and microanalysis of hardened cement pastes involving ground granulated blast-furnace slag, . *J Mater Sci*, 27 (1992) 6204–6212.
- [120] D.R. Shi C, A calorimetric study of early hydration of alkali-slag cements., *Cem Concr Res*, 25 ( 1995) 1333–1346.
- [121] S.J. Collins FG, Workability and mechanical properties of alkali activated slag concrete. , *Cem Concr Res*, 2 (1999) p 455–458.
- [122] A. L. G. Gastaldini, G. C. Isiaia, Influence of chemical activator on chloride penetration in concrete, in: Olinda-Pe (Ed.) *International conference on quality of concret structures and recent advances in concrete materials and testin*, American Concrete Institute, Farmington Hil, 2005, pp. 95–107.
- [123] S.A. Wee TH, Wong SF, Rahman AKMA., Sulfate resistance of concrete containing mineral admixtures, *ACI Materials Journal*, 97 (2000) 536–549.
- [124] K.J. Tsibouki Z, Efficiency of slag in sulphate resistance of cements., *13th International congress on the chemistry of CEMENT Madrid, Spain*;(2013).
- [125] A. Hadjsadok, S. Kenai, L. Courard, F.d.r. Michel, J. Khatib, Durability of mortar and concretes containing slag with low hydraulic activity, *Cement and Concrete Composites*, 34 (2012) 671-677.
- [126] P.W. Brown, R.D. Hooton, B.A. Clark, The co-existence of thaumasite and ettringite in concrete exposed to magnesium sulfate at room temperature and the influence of blast-furnace slag substitution on sulfate resistance *Cement and Concrete Composites* 25 (2003) 939-945.
- [127] A.A. Ramezaniapour, *Cement Replacement Materials. Properties, Durability, Sustainability*, Doctor of Philosophy Department of Civil Engineering University of Toronto (2013), p 185.
- [128] R.J. Elfert, Bureau of reclamation experiences with fly ash and other Pozzolans in concrete, U.S. Bureau of Mines, Washington, Information Circular No. 8640, (1974) 80–93.
- [129] E.F. Irassar, M. Gonzàlez, V. Rahhal, Sulphate resistance of type V cements with limestone filler and natural pozzolana, *Cement and Concrete Composites*, 22 (2000) 361-368.
- [130] Rasheeduzzafar, Al-Amoudi. O.S.B, Abduljauwad. S.N, Maslehuddin. M *Magnesium-Sodium Sulfate Attack in Plain and Blended Cements.*, *ASCE J. Mater. Civil Eng*, 6 (1994) 201–222.

- [131] M. Ghrici, S. Kenai, M. Said-Mansour, Mechanical properties and durability of mortar and concrete containing natural pozzolana and limestone blended cements, *Cement and Concrete Composites*, 29 (2007) 542-549.
- [132] A.M. Neville, *Propriétés des bétons*, Eyrolles (2000). 804p.
- [133] Y. Malier, *Les Béton à hautes performance - Caractérisation, durabilité, applications*, Presses de l'Ecole Nationale des Ponts et Chaussées, (1992) 674.
- [134] M. Moranville-Regourd, *Microstructures des bétons à hautes performances*, dans : *Les bétons à hautes performances: du matériau à l'ouvrage*, Presse de l'Ecole Nationale des Ponts et Chaussées, (1992).
- [135] X. Ping, J.J. Beaudoin, R. Brousseau, Effect of aggregate size on transition zone properties at the portland cement paste interface, *Cement and Concrete Research*, 21 (1991) 999-1005.
- [136] B. Bourdette, E. Ringot, J. P. Olliver, Modelling of the transition zone porosity, *Cement and Concrete Research*, 25 (1995) 741-751
- [137] M.J.a.B.B. Ollivier JP, Interfacial transition zone in concrete, *Advances in Cement Based Materials*, 2 (1995) 30-38.
- [138] S. Yang, X. Zhongzi, T. Mingshu, The process of sulfate attack on cement mortars, *Advanced Cement Based Materials*, 4 (1996) 1-5.
- [139] X.J. Liu Zanqun, Huang Hai Yuan Qiang Deng Dehua, Physicochemical study on the interface zone of concrete exposed to different sulfate solutions., *J Wuhan Univ Technol (Mater Sci Ed)*, 21 (2006) 167-175.
- [140] R. El-Hachem, E. Rozière, F. Grondin, A. Loukili, Multi-criteria analysis of the mechanism of degradation of Portland cement based mortars exposed to external sulphate attack, *Cement and Concrete Research*, 42 (2012) 1327-1335.
- [141] P.E. Grattan-Bellew, J.J. Beaudoin, V.-G. Vallée, Effect of aggregate particle size and composition on expansion of mortar bars due to delayed ettringite formation *Cement and Concrete Research* 28 (1998) 1147-1156.
- [142] Z. Liu, G.D. Schutter, D. Deng, Z. Yu, Micro-analysis of the role of interfacial transition zone in "sulfate weathering" on concrete *Construction and Building Materials* 24 (2010) 2052-2059.
- [143] Kettab R.M., *Contribution à la valorisation du sable de dunes*, Thèse de Doctorat, Ecole Nationale Polytechnique, Algérie, (2007), 191p.
- [144] M. Bederina, Z. Makhloufi, A. Bounoua, T. Bouziani, M. Quéneudec, Effect of partial and total replacement of siliceous river sand with limestone crushed sand on the durability of mortars exposed to chemical solutions, *Construction and Building Materials*, 47 (2013) 146-158.

- [145] Bederina M., Caractérisation mécanique et physique des bétons de sable à base de déchets de bois, Thèse de Doctorat, Ecole Nationale Polytechnique, Algérie, (2007), 166 p.
- [146] N.P. 18-560, Granulats Analyse granulométrique par tamisage, France, 1990.
- [147] N.P. 18-555, Granulats, Mesures des masses volumiques, coefficient d'absorption et teneur en eau des sables, France, 1990.
- [148] N.P. 18-540, Granulats définition, conformité, spécification, AFNOR, 1997.
- [149] N.P. 18-598, Granulats Equivalent de sable - France, 1991.
- [150] N.P. 303, Qualité requise de l'eau de gâchage : concentration en matières de suspension et sels dissous, AFNOR, 1997.
- [151] S.M.A. Boukli Hacene Contribution à l'étude de la résistance caractéristique des bétons de la région de Tlemcen, Thèse de Doctorat, Université de Tlemcen, 200 p, 2009.
- [152] N.E. 196-1, Methods of Testing Cement - Part 1: Determination of Mechanical Strength France, 2006.
- [153] Methods recommended for measuring quantities related to sustainability. Minutes of AFPC-AFREM Technical sessions "Durability of concretes"; 1997 Déc 11–12; Toulouse, 1997.
- [154] ASTM C 1585 – 04, Standard Test Method for Measurement of Rate of Absorption of Water by Hydraulic-Cement Concretes, 2007.
- [155] P. Nielsen, S. Nicolai, A. Darimont, X. Kestemont, Influence of cement and aggregate type on thaumasite formation in concrete, *Cement and Concrete Composites*, 53 (2014) 115-126.
- [156] Q. Huang, C. Wang, Q. Zeng, C. Yang, C. Luo, K. Yang, Deterioration of mortars exposed to sulfate attack under electrical field, *Construction and Building Materials*, 117 (2016) 121-128.
- [157] S.T. Lee, H.Y. Moon, R.N. Swamy, Sulfate attack and role of silica fume in resisting strength loss, *Cement and Concrete Composites*, 27 (2005) 65-76.
- [158] S.U. Al-Dulaijan, M. Maslehuddin, M.M. Al-Zahrani, A.M. Sharif, M. Shameem, M. Ibrahim, Sulfate resistance of plain and blended cements exposed to varying concentrations of sodium sulfate, *Cement and Concrete Composites*, 25 (2003) 429-437.
- [159] S.-T. Lee, Performance deterioration of Portland cement matrix due to magnesium sulfate attack, *KSCE Journal of Civil Engineering*, 11 (2007) 157-163.
- [160] G.z. nan Sezer, Compressive strength and sulfate resistance of limestone and/or silica fume mortars, *Construction and Building Materials*, 26 (2012) 613-618.
- [161] M. Sumer, Compressive strength and sulfate resistance properties of concretes containing Class F and Class C fly ashes, *Construction and Building Materials*, 34 (2012) 531-536.

- [162] P. Pipilikaki, D. Papageorgiou, C. Teas, E. Chaniotakis, M. Katsioti, The effect of temperature on thaumasite formation, *Cement and Concrete Composites*, 30 (2008) 964-969.
- [163] J. Bensted, Thaumasite — background and nature in deterioration of cements, mortars and concretes, *Cement and Concrete Composites*, 21 (1999) 117-121.
- [164] M. Collepardi, Thaumasite formation and deterioration in historic buildings, *Cement and Concrete Composites*, 21 (1999) 147-154.
- [165] S. Diamond, Thaumasite in Orange County, Southern California: an inquiry into the effect of low temperature, *Cement and Concrete Composites*, 25 (2003) 1161-1164.
- [166] J. Aguilera, M.T.B. Varela, T. Vázquez, Procedure of synthesis of thaumasite, *Cement and Concrete Research*, 31 (2001) 1163-1168.
- [167] K. Ezziane, A. Bougara, A. Kadri, H. Khelafi, E. Kadri, Compressive strength of mortar containing natural pozzolan under various curing temperature, *Cement and Concrete Composites*, 29 (2007) 587-593.
- [168] Z. Makhoulfi, M. Bederina, M. Bouhicha, E.-H. Kadri, Effect of Mineral Admixtures on Resistance to Sulfuric Acid Solution of Mortars with Quaternary Binders, *Physics Procedia*, 55 (2014) 329-335.
- [169] S.U. Al-Dulaijan, Sulfate resistance of plain and blended cements exposed to magnesium sulfate solutions, *Constr. Build. Mater.*, 21 (2007) 1792-1802.
- [170] D. Damidot, F.P. Glasser, Thermodynamic investigation of the  $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-CaSO}_4\text{-H}_2\text{O}$  system at 50 °C and 85°C, *Cement and Concrete Research*, 22 (1992) 1179-1191.
- [171] B. Lothenbach, F. Winnefeld, C. Alder, E. Wieland, P. Lunk, Effect of temperature on the pore solution, microstructure and hydration products of Portland cement pastes, *Cement and Concrete Research*, 37 (2007) 483-491.
- [172] R. Barbarulo, H. Peycelon, S. Leclercq, Chemical equilibria between C-S-H and ettringite, at 20 and 85 °C, *Cement and Concrete Research*, 37 (2007) 1176-1181.
- [173] L. Divet, R. Randriambololona, Delayed Ettringite Formation: The Effect of Temperature and Basicity on the Interaction of Sulphate and C-S-H Phase 1, *Cement and Concrete Research*, 28 (1998) 357-363.
- [174] Y. Fu, P. Xie, P. Gu, J.J. Beaudoin, Effect of temperature on sulphate adsorption/desorption by tricalcium silicate hydrates, *Cement and Concrete Research*, 24 (1994) 1428-1432.
- [175] L. Jiang, D.-t. Niu, Y.-z. Sun, Q.-n. Fei, Ultrasonic testing and microscopic analysis on concrete under sulfate attack and cyclic environment, *Journal of Central South University*, 21 (2014) 4723-4731.
- [176] V. Genovés, F. Vargas, J. Gosálbez, A. Carrión, M.V. Borrachero, J. Payá, Ultrasonic and impact spectroscopy monitoring on internal sulphate attack of cement-based materials, *Materials & Design*, 125 (2017) 46-54.

- [177] Q. Zhou, J. Hill, E.A. Byars, J.C. Cripps, C.J. Lynsdale, J.H. Sharp, The role of pH in thaumasite sulfate attack, *Cement and Concrete Research*, 36 (2006) 160-170.
- [178] H.T. Cao, L. Bucea, A. Ray, S. Yozghatlian, The effect of cement composition and pH of environment on sulfate resistance of Portland cements and blended cements, *Cement and Concrete Composites*, 19 (1997) 161-171.
- [179] H.Y. Ghorab, F.S. Zahran, M. Kamal, A.S. Meawad, On the durability of Portland limestone cement: Effect of pH on the thaumasite formation, *HBRC Journal*.2014;10:247–257.
- [180] F. Veniale, M. Setti, C. Rodriguez-Navarro, S. Lodola, W. Palestra, A. Busetto, Thaumasite as decay product of cement mortar in brick masonry of a church near Venice, *Cement and Concrete Composites*, 25 (2003) 1123-1129.
- [181] S. Sahu, S. Badger, N. Thaulow, Evidence of thaumasite formation in Southern California concrete, *Cement and Concrete Composites*, 24 (2002) 379-384.
- [182] M. Romer, L. Holzer, M. Pfiffner, Swiss tunnel structures: concrete damage by formation of thaumasite, *Cement and Concrete Composites*, 25 (2003) 1111-1117.
- [183] P. Gospodinov, R. Kazandjiev, M. Mironova, The effect of sulfate ion diffusion on the structure of cement stone, *Cement and Concrete Composites*, 18 (1996) 401-407.
- [184] M.B. Tixier, R. R. Tixier, B. Mobasher, Modeling of damage in cement-based materials subjected to external sulphate attack. I: formulation, *J. Mater. Civ. Eng.*, 15 (2003) 305–313.
- [185] F. Aköz, F. Türker, S. Koral, N. Yüzer, Effects of sodium sulfate concentration on the sulfate resistance of mortars with and without silica fume, *Cement and Concrete Research*, 25 (1995) 1360-1368.
- [186] D.C. Menashi, M. Bryant, Sulfate Attack on Concrete: Research Needs, *Materials Journal*, 88. (1991),
- [187] E.F. Irassar, V.L. Bonavetti, M.A. Trezza, M.A. González, Thaumasite formation in limestone filler cements exposed to sodium sulphate solution at 20 °C, *Cement and Concrete Composites*, 27 (2005) 77-84.
- [188] G. Kakali, S. Tsivilis, E. Aggeli, M. Bati, Hydration products of C<sub>3</sub>A, C<sub>3</sub>S and Portland cement in the presence of CaCO<sub>3</sub>, *Cement and Concrete Research*, 30 (2000) 1073-1077.
- [189] I. Gaweska Hager, Comportement à haute température des bétons à haute performance - évolution des principales propriétés mécaniques, thèse de Doctorat, l'Ecole Nationale des Ponts et Chaussées et l'Ecole Polytechnique de Cracovie, (2004), 157 p
- [190] P. Vargas, O. Restrepo-Baena, J.I. Tobón, Microstructural analysis of interfacial transition zone (ITZ) and its impact on the compressive strength of lightweight concretes, *Construction and Building Materials*, 137 (2017) 381-389.
- [191] Y. Malier, Les Béton à hautes performance - Caractérisation, durabilité, applications, Presses de l'Ecole Nationale des Ponts et Chaussées, (1992) 674-674.

- [192] X.J.H.H.Y.Q.D.D. Liu Zanqun, Physicochemical study on the interface zone of concrete exposed to different sulfate solutions, *J Wuhan Univ Technol (Mater Sci Ed)*, 21 (2006) 167-175.
- [193] Z. Liu, G.D. Schutter, D. Deng, Z. Yu, Micro-analysis of the role of interfacial transition zone in "salt weathering" on concrete, *Construction and Building Materials*, 24 (2010) 2052-2059.
- [194] P.E. Grattan-Bellew, J.J. Beaudoin, V.G. Vallée, Effect of aggregate particle size and composition on expansion of mortar bars due to delayed ettringite formation, *Cement and Concrete Research*, 28 (1998) 1147-1156.

## ANNEXE A :

## TABLEAUX UTILES

**Tableau A.1** : Valeurs limites pour les classes d'exposition correspondant aux attaques chimiques des sols naturels et eaux souterraines NF EN 206-1 Avril 2004.

<p>Les environnements chimiques agressifs classés ci-dessous sont fondés sur des sols et eaux souterraines naturels à une température eau/sol comprise entre 5 °C et 25 °C et où la vitesse d'écoulement de l'eau est suffisamment faible pour être assimilée à des conditions statiques.</p> <p>Le choix de la classe se fait par rapport à la caractéristique chimique conduisant à l'agression la plus élevée.</p> <p>Lorsqu'au moins deux caractéristiques agressives conduisent à une même classe, l'environnement doit être classé dans la classe immédiatement supérieure, sauf si une étude spécifique démontre que ce n'est pas nécessaire.</p>				
Caractéristique chimique	Méthode d'essai de référence	XA1	XA2	XA3
<b>Eaux de surfaces et souterraines</b>				
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> en mg/l	EN 196-2	≥ 200 et ≤ 600	> 600 et ≤ 3 000	> 3 000 et ≤ 6 000
pH	ISO 4316	≤ 6,5 et ≥ 5,5	< 5,5 et ≥ 4,5	< 4,5 et ≥ 4,0
CO <sub>2</sub> agressif, en mg/l	prEN 13577:1999	≥ 15 et ≤ 40	> 40 et ≤ 100	> 100 jusqu'à saturation
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> , en mg/l	ISO 7150-1 ou ISO 7150-2	≥ 15 et ≤ 30	> 30 et ≤ 60	> 60 et ≤ 100
Mg <sup>2+</sup> , en mg/l	ISO 7980	≥ 300 et ≤ 1 000	> 1 000 et ≤ 3 000	> 3 000 jusqu'à saturation
<b>Sol</b>				
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> mg/kg <sup>a)</sup> total	EN 196-2 <sup>b)</sup>	≥ 2 000 et ≤ 3 000 <sup>c)</sup>	> 3 000 <sup>c)</sup> et ≤ 12 000	> 12 000 et ≤ 24 000
Acidité ml/kg	DIN 4030-2	> 200 Baumann Gully	N'est pas rencontré dans la pratique	
<p>a) Les sols argileux dont la perméabilité est inférieure à 10<sup>-5</sup> m/s peuvent être classés dans une classe inférieure.</p> <p>b) La méthode d'essai prescrit l'extraction du SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> à l'acide chlorhydrique ; alternativement il est possible de procéder à cette extraction à l'eau si c'est l'usage sur le lieu d'utilisation du béton.</p> <p>c) La limite doit être ramenée de 3 000 mg/kg à 2 000 mg/kg, en cas de risque d'accumulation d'ions sulfate dans le béton due à l'alternance de périodes sèches et de périodes humides, ou par remontée capillaire.</p>				

Tableau A.2 : Analyse chimique du sable d'Oued M'zi

Equipement utilisé/  
 N° inventaire

**LABORATOIRE DES TRAVAUX PUBLICS DU SUD**  
**ANALYSE CHIMIQUE SOMMAIRE**

Balance : L 21.06.01  
 Eauve : L 49.08.09  
 Four : L 53.02.86

Structure : service chimie  
 N° Dossier interne : *2013-18-11-1-2013*  
 Opérateur : *BOUCHRIAM A.*

Lien de travail : labo-ghardaia.....  
 Date : *18.11.13*

ECHANTILLON	SABLE															
	Test 1	Test 2	Test 1	Test 2	Test 1	Test 2	Test 1	Test 2	Test 1	Test 2	Test 1	Test 2	Test 1	Test 2		
INSOLUBLES NFP 15-461	Creuset+précipité															
	Creuset vide															
	Poids du résidu															
	% Insolubles															
SULFATES BS 1377	Creuset+précipité															
	Creuset vide															
	Poids du résidu															
	% SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>															
CARBONATES NFP 15-461	V NaOH															
	% CaCO <sub>3</sub>															
	PH <sub>i</sub> (initial)															
	PH <sub>f</sub> (titrage)															
CHLORURES Méthode de Mohr	V AgNO <sub>3</sub>															
	V <sub>m</sub> (moyen)															
	% Cl <sup>-</sup>															
	% NaCl															
MATIERE ORGANIQUE NFP 94-055	% Matière organique															
	V <sub>m</sub> =															
	V <sub>m</sub> =															
	V <sub>m</sub> =															
AUTRES ESSAIS	V <sub>m</sub> =															
	V <sub>m</sub> =															
	V <sub>m</sub> =															
	V <sub>m</sub> =															

L'Opérateur *pepau*

P/Visa du responsable  
*BOUCHRIAM*  
*pepau*

F-5-5ca.03

Tableau A.3 : Fiche technique du ciment CEM I 42,5 résistant aux sulfates

CARACTERISTIQUES CHIMIQUES		CARACTERISTIQUES PHYSIQUES		CARACTERISTIQUES MECANQUES	
code	% en masse	code		code	en MPa
C14	PF <sub>max</sub> : $\leq 3,0 \pm 0,34$	C4	Consistance normale : 23,0 – 25,0 $\pm 0,5$ %	C13	Résistance à la compression :
C20	CaO : $62,0 - 65,0 \pm 0,32$	C5-A	Débit de prise : $110 - 120 \pm 10$ min	f <sub>1</sub>	$\geq 16 \pm 1,0$
C20	SO <sub>3</sub> : $20,0 - 23,0 \pm 0,22$	-	Fin de prise : $197 - 212 \pm 17$ min	f <sub>2</sub>	$\geq 23 \pm 1,0$
C20	NO <sub>3</sub> : $4,07 - 4,80 \pm 0,14$	C11	Expansion à chaud : $0,0 - 1,0 \pm 0,40$ mm	f <sub>28</sub>	$\geq 43 \pm 1,0$
C20	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : $4,70 - 5,40 \pm 0,34$	C2	Air résiduel : $2500 - 3262 \pm 100$ cm <sup>3</sup> /g	**C12	Résistance à la traction :
C20	MgO : $0,71 - 1,22 \pm 0,08$	C1	Moisture volumique : $3,07 - 3,23 \pm 0,02$ g/cm <sup>3</sup>	f <sub>1</sub>	$\geq 3,2 \pm 0,2$
C20	K <sub>2</sub> O : $0,25 - 0,50 \pm 0,06$	C8	Behebe au tamis 80 µ : $37,13 - 38,56 \pm 0,41$ %	f <sub>2</sub>	$\geq 8,8 \pm 0,3$
**C20	Na <sub>2</sub> O : $0,07 - 0,10 \pm 0,02$	C9	Behebe au tamis 80 µ : $3,8 - 5,8 \pm 0,20$ %	f <sub>28</sub>	$\geq 7,2 \pm 0,3$
C20	SiO <sub>2</sub> : $1,00 - 1,45 \pm 0,12$	COMPOSITION POTENTIELLE EN % (selon Bogue)		N° DES CONSTITUANTS (hors appas)	
C18	RI : $\leq 0,75 \pm 0,08$	C16	54,0 – 65,0	C16a	95 – 100
C18	CaO : $0,50 - 1,65 \pm 0,08$	C15	10,0 – 16,0	Eppe	0 – 5
C23	Cl : $0,0 - 0,06 \pm 0,00$	CaA	$\leq 3,00$		
C26	CO <sub>2</sub> : $8,28 - 2,00 \pm 0,14$	CaS	13,45 – 15,00		
		BC3A+CAAF	$\leq 20,0$		
NORMES OU METHODES APPLIQUEES				Validé par : Le Chef Service Assurance Qualité :	
Norme	Code des caractéristiques	Méthodes	Code des caractéristiques	Approuvé par : Le Directeur Qualité :	
NT 47.30/EN 196-1	C13- C12	Potentiométrie	C23		
NT 47.15/EN 196-2	C14-C15-C16-C17	Calculatrice	C26		
NT 47.31/EN 196-3	C4-C5A-C11	Dosage à l'alkylène glycol	C18		
NT 47.13/EN 196-6	C2-C1				
NT 47.33/EN 196-21	C14				
NF P13-467 BAO X X.11 640	C20 C2 C8				
<p>*La reproduction de cette fiche n'est autorisée que sous forme intégrale.</p> <p>*Le produit décrit sur cette fiche est certifié, par l'IMMORRY, conforme à la norme NT47.01 équivalente à la norme européenne EN 197.</p> <p>*Les caractéristiques des produits ci-dessus indiquées sont mesurées au laboratoire de la CIOK qui est accrédité par le COFRAC et le CNA pour tous les essais sauf la détermination des caractéristiques C24 et C12.</p> <p>*Les incertitudes indiquées sont propres au laboratoire CIOK et conformes aux normes appliquées.</p>					

Siège social : Adresse : 20 Rue de Colonne 9000 Paris Tél : (33) 01 70 223 825 / 223 227 / 223 773 Fax : 79 223 089 / 223 750  
 Géré : Adresse : 7153 Tagermane Tél : (216) 99 225 221 / 225 210 / 224 211 Fax : 78 225 344 Email : info@ciok.com.tn  
 Adresse : Adresse : 20 Rue de Colonne 9000 Paris Tél : (33) 01 70 223 825 / 223 227 / 223 773 Fax : 71 754 436 Email : info@ciok.com.tn

**Tableau A.4** : Fiche technique du ciment CEM II 42,5, élaborée par le laboratoire de l'usine "Hadjar Essoud"

CARACTERISTIQUE CHIMIQUE		CARACTERISTIQUE PHYSIQUE		CARACTERISTIQUE MECANIQUE	
CODE	% EN MASSE	CODE		CODE	EN MPA
NA 235	PAF 975°C 1 - 5	NA230	CONSISTANCE NORMAL 25 - 27,5	NA 234	ANCES A LA COMPE
NF P15 467 FLUOX	CaO 56 - 63	NA230	DEBUT DE PRISE 100 - 170	2j	12,5
NF P15 467 FLUOX	SiO2 19-27	NA230	FIN DE PRISE 180 - 270	7j	> 22
NF P15 467 FLUOX	Al2O3 4 - 6	NA232	EXPANSION A CHAUD 0,3 - 5	28j	> 42,5
NF P15 467 FLUOX	Fe2O3 2,5-3,5	NA231	AIR MASSIQUE 3200 - 3700	NA 234	STANCES A LA FLE
NF P15 467 FLUOX	MgO 1- 2	NA231	MASSE VOLUMIQUE 3,05 - 3,12 g/cm <sup>3</sup>	2j	7 - 4
NF P15 467 FLUOX	K2O 0,3-0,6	INSTR	REFUS AU TAMIS 45µ 18 - 28	7j	5 - 7
NF P15 467 FLUOX	Na2O 0,1-0,16	NA440	RETRAIT SUR MORTIER µm/m ≤ 800	28j	0,2 - 3
NF P15 467 FLUOX	SO3 2 - 3	COMPOSITION POTENTIELLE EN %		% DES CONSTITUANTS (Hors gypse)	
GLYCOL	CaOL 0,5 - 2,5	C3S	50 - 65	CLINKER	75
NF P15 467 FLUOX	CL <sup>-</sup> 0 - 0,02	C2S	10 - 25	GYPSE	5
		C3A	9 - 12	LAITIER/TUF	20
		C4AF	7 - 11		

**Variation de la masse (%)****Tableau B.1** : Variation de la masse (%) des échantillons de mortiers pendant 24 mois d'immersion dans 5% de MgSO<sub>4</sub> à 5 °C.

Temps	PSC-s 5°C	PSC-c 5°C	PPC-s 5°C	PPC-c 5°C	SRPC-s 5 °C	SRPC-c 5 °C
0	0	0	0	0	0	0
1	0,33488	0,38272	0,53505	0,53519	0,41	0,65
2	1,08496	0,79242	1,17746	0,92187	0,87	0,71
3	1,13685	0,81174	1,22691	0,99971	1,51	0,97
4	1,16416	1,00216	1,30166	1,17364	1,54	0,99
5	0,6489	1,00864	1,31065	1,16561	1,59	0,96
6	0,33857	1,00848	1,33534	1,13907	1,61	0,95
7	0,00608	1,0458	1,18127	1,16229	1,66	0,99
8	-3,93062	0,31791	0,73209	1,17537	1,6	1,24
9	-11,43133	-2,29027	-5,29923	1,17537	1,55	1,37
10	-38,37084	-4,43795	-20,83962	0,96295	1,53	1,45
11	-43,91975	-8,98126	-27,52204	0,96321	1,67	0,76
12	-48,35297	-9,31377	-34,69974	0,95591	1,71	0,78
13	-59,49777	-9,94621	-38,28096	0,95658	2,6	0,91
14		-9,63325	-38,28096	-1,99971	2,91	1,12
15		-10,28525	-38,45622	-5,00635	3,2	1,16
16		-11,06764	-39,42391	-8,19012	2	1,1
17		-11,2502	-42,85275	-10,64805	0,9	1,13
18		-11,58924	-44,88719	-12,64548	-0,22	1,055
19		-12,24124	-47,25689	-12,98338	-0,63	1,09
20		-13,02363	-50,47238	-13,29731	-2,53	0,89
21		-13,85819	-58,09201	-14,97161	-4,62	-1,07
22		-16,80522	-62,20662	-15,7036	-5,72	-1,11
23		-18,42217	-65,25447	-16,74545	-7,85	-1,66
24		-18,76121	-66,32122	-17,30951	-10,53	-2,41

**Tableau B.2 :** Variation de la masse (%) des échantillons de mortiers pendant 24 mois d'immersion dans 5% de  $MgSO_4$  à 20 °C.

	PSC-s 20°C	PSC-c 20°C	PPC-s 20°C	PPC-c 20°C	SRPC-s 20 °C	SRPC-c 20 °C
0	0	0	0	0	0	0
1	0,126	0,19789	0,18479	0,27503	0,37	0,39
2	0,32333	0,38233	0,45982	0,49865	0,41	0,37
3	0,37919	0,38126	0,56258	0,52549	0,57	0,62
4	0,46975	0,39607	0,68178	0,57749	0,42	0,45
5	0,47103	0,40642	0,67322	0,58143	0,57	0,51
6	0,54117	0,43044	0,67355	0,58236	0,66	0,61
7	0,54959	0,42944	0,68613	0,57816	1,1	0,9
8	0,55157	0,43285	0,72387	0,5839	1,5	1,5
9	0,54817	0,453	0,72359	0,58557	1,38	1,8
10	0,32969	0,4619	0,64607	0,59645	1,3	1,16
11	0,06526	0,46698	0,63941	0,59571	0,95	0,59
12	-0,12995	0,47334	0,20198	0,61814	1,14	1,84
13	-0,29816	0,49027	0,01712	0,61821	1,47	1,15
14	-0,51883	0,49072	-0,24043	0,62436	1,54	1,29
15	-0,71588	0,49107	-0,4356	0,62348	1,4	0,98
16	-0,90205	0,49107	-0,44816	0,62415	1,24	0,68
17	-1,21103	0,49134	-0,80406	0,61941	1,23	0,19
18	-2,50562	0,45688	-3,26831	0,61273	0,71	0,23
19	-4,71867	0,4368	-7,30932	0,57742	0,62	0,39
20	-5,75803	0,37885	-10,21379	0,55145	0,5	0,24
21	-8,09128	0,33642	-10,84142	0,55205	0,25	0,54
22	-10,04272	0,32303	-11,23754	0,52869	0,3	0,4
23	-11,4356	0,30296	-11,6126	0,53089	0,27	0,55
24	-13,65572	0,30296	-11,91951	0,52489	0,37	0,59

**Tableau B.3 :** Variation de la masse (%) des échantillons de mortiers pendant 24 mois d'immersion dans 5% de  $MgSO_4$  à 50 °C.

	PSC-s 50°C	PSC-c 50°C	PPC-s 50°C	PPC-c 50°C	SRPC-s 50 °C	SRPC-c 50 °C
0	0	0	0	0	0	0
1	0,25036	0,27444	0,21629	0,22942	0,54	0,7
2	0,36912	0,36508	0,33047	0,38154	0,64	0,89
3	0,44809	0,50932	0,56428	0,65651	0,81	0,87
4	0,50483	0,62302	0,82887	0,95864	0,86	0,92
5	0,63145	0,70525	1,02893	1,02176	1,1	0,95
6	0,75851	0,8748	1,18911	1,25233	1,3	1,23
7	0,78509	0,84267	1,17936	1,25456	1,7	1,35
8	0,79673	0,94311	1,22995	1,33511	1,76	1,79
9	0,82097	0,94245	1,25998	1,3593	1,78	1,86
10	0,84287	0,92483	1,34724	1,37146	1,75	1,93
11	0,89011	0,92377	1,37763	1,36336	1,78	2
12	0,89314	0,92012	1,39741	1,40235	1,82	2,01
13	0,89108	0,92973	1,38568	1,4262	1,88	1,98
14	0,87386	0,99804	1,39084	1,42553	1,88	1,99
15	0,87813	1,0107	1,38158	1,43262	1,9	2,19
16	0,90719	0,93887	1,39487	1,43228	2,1	2,34
17	0,91105	0,9781	1,38074	1,4931	2,2	2,41
18	0,95048	1,10699	1,41423	1,51338	2,18	2,4
19	0,89735	1,13917	1,40589	1,4931	2,28	2,45
20	0,89617	1,15043	1,41345	1,53199	2,38	2,49
21	0,83254	1,14904	1,40829	1,51277	2,41	2,64
22	0,71633	1,11923	1,4232	1,49351	2,45	2,64
23	0,65837	1,12718	1,42666	1,51	2,55	2,73
24	0,5717	1,19211	1,45987	1,60129	2,64	2,89

## Résistance à la compression

**Tableau B.4 :** Résistance à la compression (MPa) des échantillons de mortiers pendant 24 mois d'immersion dans 5% de MgSO<sub>4</sub> à 5 °C.

Temps	PSC-s 5°C	PSC-c 5 °C	PPC-s 5 °C	PPC-c 5°C	SRPC-s 5 °C	SRPC-c 5 °C
0	30,34	42	34,1	42,73	29,16	41,56
2	30,99	43,29	34,7	44,9	30,1	41,71
4	31,2	43,7	35,45	45,45	30,16	43,35
6	27	43,9	35,65	45,9	30,99	45,2
12	6,25	41,09	23,54	45,92	31,31	45,2
20	3,25	40,3	13,59	43,99	27	45
24	-	39,1	-	42,5	23,12	43,27

**Tableau B.5 :** Résistance à la compression (MPa) des échantillons de mortiers pendant 24 mois d'immersion dans 5% de MgSO<sub>4</sub> à 20 °C.

	PSC-s 20 °C	PSC-c 20 °C	PPC-s 20°C	PPC-c 20°C	SRPC-s 20 °C	SRPC-c 20 °C
0	30,34	42	34,1	42,73	29,16	41,56
2	30,5	42,2	34,4	42,9	30,15	42,3
4	30,67	42,35	34,5	43,1	30,8	41,71
6	31	42,39	34,67	43,17	32,1	41,46
12	31,2	42,5	34,7	43,2	32,33	43,91
20	22,5	42,13	30,44	43	32,61	44,1
24	20	41,47	21,6	42,45	31,19	43,6

**Tableau B.6 :** Résistance à la compression (MPa) des échantillons de mortiers pendant 24 mois d'immersion dans 5% de MgSO<sub>4</sub> à 50 °C.

	PSC-s 50°C	PSC-c 50°C	PPC-s 50°C	PPC-c 50°C	SRPC-s 50 °C	SRPC-c 50 °C
0	30,34	42	34,1	42,73	29,16	41,56
2	31,75	43,9	36,26	45,07	31,5	43,4
4	32,36	44,5	36,7	47,13	32,1	44,71
6	32,55	44,61	36,76	47,51	33,5	46,31
12	32,56	45,7	36,91	47,69	34,63	46,6
20	32,85	45,97	38,42	48,43	34,9	47
24	33,6	46,5	39,62	48,46	35,64	46,3

**Porosité accessible à l'eau****Tableau B.7 : Porosité accessible à l'eau (%)**

	Référence	5 °C	20 °C	50 °C
PSC-s	17,85	-	25,49	14,65
PSC-c	15,68	19,14	16,26	13,28
PPC-s	17,2	36,29	23,43	14,01
PPC-c	14,82	15,02	15,18	11,61
SRPC-s	18,94	20,39	19,14	16,39
SRPC-c	17,05	17,33	16,96	15,23

### Vitesse d'impulsion aux ultrasons

**Tableau B.8 :** Vitesse d'impulsion aux ultrasons des échantillons de mortiers pendant 24 mois d'immersion dans 5% de MgSO<sub>4</sub> à 5°C

	PSC-s 5 °C	PSC-c 5 °C	PPC-s 5 °C	PPC-c 5 °C	SRPC-s 5°C	SRPC-c 5°C
0	3,44828	3,63636	3,27869	3,63636	3,33333	3,7037
1	3,47826	3,66972	3,33333	3,66972	3,4188	3,77358
2	3,50877	3,66972	3,36134	3,66972	3,44828	3,77358
3	3,38983	3,7037	3,38983	3,7037	3,44828	3,77358
4	3,27869	3,73832	3,38983	3,73832	3,47826	3,80952
5	2,15054	3,63636	3,33333	3,77358	3,47826	3,84615
6	1,52091	3,57143	3,33333	3,77358	3,50877	3,80952
7	1,12994	3,57143	3,38983	3,77358	3,50877	3,80952
8	0,86022	3,57143	3,38983	3,80952	3,50877	3,77358
9	0,71429	3,57143	3,38983	3,77358	3,47826	3,80952
10	0,55556	3,44828	3,38983	3,7037	3,47826	3,80952
11	0,53191	3,36134	3,33333	3,7037	3,50877	3,80952
12	0,52632	3,2	3,25203	3,7037	3,50877	3,80952
13	0,5	3,125	3,2	3,7037	3,47826	3,77358
14	0,4878	3,0303	3,1746	3,73832	3,44828	3,73832
15	0,47059	2,91971	2,96296	3,7037	3,47826	3,7037
16	0,42105	2,83688	2,89855	3,63636	3,44828	3,73832
17		2,8169	2,8169	3,50877	3,4188	3,77358
18		2,7027	2,73973	3,4188	3,36134	3,73832
19		2,7027	2,43902	3,27869	3,30579	3,66972
20		2,1978	1,76991	2,8777	3,36134	3,66972
21		2	1,0582	2,68456	3,25203	3,63636
22		1,68067	0,80645	2,53165	3,125	3,57143
23		1,47059	0,73801	2,46914	3,07692	3,57143
24		1,25	0,70175	2,40964	2,89855	3,57143

**Tableau B.8 :** Vitesse d'impulsion aux ultrasons des échantillons de mortiers pendant 24 mois d'immersion dans 5% de MgSO<sub>4</sub> à 20°C

	PSC-s 20 °C	PSC-c 20 °C	PPC-s 20 °C	PPC-c 20 °C	SRPC-s 20°C	SRPC-c 20°C
0	3,44828	3,63636	3,27869	3,66972	3,33333	3,7037
1	3,44828	3,66972	3,27869	3,66972	3,44828	3,7037
2	3,50877	3,66972	3,36134	3,7037	3,44828	3,73832
3	3,57143	3,77358	3,44828	3,77358	3,47826	3,7037
4	3,57143	3,80952	3,50877	3,84615	3,50877	3,84615
5	3,66972	3,84615	3,57143	3,8835	3,50877	3,80952
6	3,77358	3,92157	3,57143	3,8835	3,53982	3,92157
7	3,77358	3,92157	3,63636	3,92157	3,53982	3,92157
8	3,77358	3,92157	3,57143	3,92157	3,57143	3,77358
9	3,7037	3,84615	3,57143	3,92157	3,53982	3,84615
10	3,63636	3,84615	3,57143	3,8835	3,57143	3,92157
11	3,57143	3,77358	3,57143	3,8835	3,6036	3,84615
12	3,36134	3,77358	3,50877	3,84615	3,63636	3,84615
13	3,1746	3,63636	3,47826	3,77358	3,66972	3,77358
14	3,1746	3,63636	3,44828	3,73832	3,66972	3,77358
15	3,1746	3,50877	3,50877	3,66972	3,7037	3,7037
16	3,14961	3,44828	3,44828	3,63636	3,66972	3,7037
17	3,07692	3,33333	3,38983	3,57143	3,7037	3,7037
18	3,0303	3,22581	3,38983	3,57143	3,66972	3,7037
19	2,98507	3,125	3,22581	3,50877	3,66972	3,77358
20	2,94118	3,0303	3,1746	3,44828	3,63636	3,77358
21	2,75862	2,94118	3,125	3,33333	3,53982	3,73832
22	2,63158	2,89855	3,0303	3,27869	3,50877	3,66972
23	2,39521	2,85714	2,91971	3,22581	3,50877	3,66972
24	2,32558	2,85714	2,73973	3,2	3,50877	3,66972

**Tableau B.8 :** Vitesse d'impulsion aux ultrasons des échantillons de mortiers pendant 24 mois d'immersion dans 5% de MgSO<sub>4</sub> à 50°C

	PSC-s 50 °C	PSC-c 50 °C	PPC-s 50 °C	PPC-c 50 °C	SRPC-s 50°C	SRPC-c 50°C
0	3,44828	3,63636	3,27869	3,66972	3,33333	3,7037
1	3,47826	3,63636	3,33333	3,7037	3,57143	3,80952
2	3,50877	3,66972	3,38983	3,77358	3,57143	3,84615
3	3,57143	3,66972	3,4188	3,77358	3,57143	3,8835
4	3,57143	3,7037	3,44828	3,77358	3,63636	3,8835
5	3,6036	3,77358	3,50877	3,77358	3,63636	3,92157
6	3,63636	3,77358	3,50877	3,73832	3,7037	3,8835
7	3,66972	3,84615	3,57143	3,77358	3,73832	3,8835
8	3,66972	3,84615	3,57143	3,77358	3,77358	3,92157
9	3,66972	3,84615	3,57143	3,80952	3,77358	3,92157
10	3,66972	3,77358	3,63636	3,8835	3,77358	3,92157
11	3,7037	3,77358	3,66972	3,8835	3,84615	3,9604
12	3,73832	3,84615	3,73832	3,92157	3,77358	3,9604
13	3,7037	3,84615	3,77358	3,92157	3,73832	4
14	3,7037	3,84615	3,77358	3,8835	3,73832	4,0404
15	3,66972	3,80952	3,80952	3,8835	3,77358	4,0404
16	3,63636	3,80952	3,80952	3,8835	3,73832	4
17	3,6036	3,80952	3,80952	3,8835	3,77358	3,9604
18	3,63636	3,80952	3,77358	3,92157	3,84615	3,8835
19	3,57143	3,77358	3,73832	3,92157	3,77358	3,8835
20	3,53982	3,73832	3,66972	3,92157	3,73832	3,8835
21	3,47826	3,73832	3,6036	3,92157	3,73832	3,92157
22	3,36134	3,7037	3,57143	3,92157	3,7037	3,8835
23	3,27869	3,66972	3,50877	3,92157	3,73832	3,9604
24	3,25203	3,66972	3,50877	3,92157	3,73832	4,0404

## Evolution pH du sulfate de magnésium MgSO<sub>4</sub>

**Tableau B.9 :** Variation du pH de sulfate de magnésium pendant 24 mois 5 °C

	PSC-s 5 °C	PSC-c 5 °C	PPC-s 5 °C	PPC-c 5 °C	SRPC-s 5 °C	SRPC-c 5 °C
3	9,99	9,94	9,91	9,91	10,02	10,06
6	9,88	9,89	9,99	9,93	10,06	10,01
9	9,68	9,77	9,76	9,8	9,84	9,91
12	9,39	9,49	9,47	9,65	9,77	9,87
15	8,86	9,33	9,2	9,41	9,77	9,7
18		9,12	9,12	9,33	9,5	9,4
21		8,88	8,89	9,23	9,1	9,26
24		8,78	8,66	8,83	8,98	9,1

**Tableau B.10 :** Variation du pH de sulfate de magnésium pendant 24 mois 20 °C

	PSC-s 20 °C	PSC-c 20 °C	PPC-s 20 °C	PPC-c 20 °C	SRPC-s 20 °C	SRPC-c 20 °C
3	9,77	9,75	9,68	9,59	9,92	9,85
6	9,81	9,75	9,7	9,65	9,91	9,85
9	9,76	9,72	9,69	9,61	9,91	9,8
12	9,6	9,38	9,4	9,49	9,8	9,66
15	9,45	9,27	9,19	9,4	9,63	9,51
18	9,25	9,1	9	9,2	9,39	9,33
21	8,96	8,96	8,83	9,07	9,27	9,18
24	8,69	8,91	8,76	8,99	9,2	9,1

**Tableau B.11 :** Variation du pH de sulfate de magnésium pendant 24 mois 50 °C.

	PSC-s 50 °C	PSC-c 50 °C	PPC-s 50 °C	PPC-c 50 °C	SRPC-s 50 °C	SRPC-c 50 °C
3	9,62	9,58	9,48	9,53	9,7	9,67
6	9,53	9,49	9,41	9,47	9,67	9,62
9	9,55	9,45	9,37	9,4	9,6	9,57
12	9,49	9,39	9,35	9,37	9,59	9,54
15	9,36	9,32	9,25	9,33	9,47	9,43
18	9,38	9,3	9,29	9,32	9,42	9,39
21	9,33	9,27	9,24	9,29	9,43	9,38
24	9,3	9,25	9,2	9,15	9,39	9,35

## Coefficient d'absorption capillaire

**Tableau B.12 :** Coefficient d'absorption capillaire pour mortiers après 24 mois d'immersion dans 5% MgSO<sub>4</sub> à 5 °C.

PSC-s 5 °C	PSC-c 5 °C	PPC-s 5 °C	PPC-c 5 °C	SRPC-s 5°C	SRPC-c 5°C
2	0,0101	0,00796	0,00626	0,00549	0,00328

**Tableau B.13 :** Coefficient d'absorption capillaire pour mortiers après 24 mois d'immersion dans 5% MgSO<sub>4</sub> à 20 °C.

PSC-s 20 °C	PSC-c 20 °C	PPC-s 20 °C	PPC-c 20 °C	SRPC-s 20°C	SRPC-c 20°C
0,00709	0,00203	0,00537	0,00221	0,00226	0,0019

**Tableau B.14 :** Coefficient d'absorption capillaire pour mortiers après 24 mois d'immersion dans 5% MgSO<sub>4</sub> à 50 °C.

PSC-s 50 °C	PSC-c 50 °C	PPC-s 50 °C	PPC-c 50 °C	SRPC-s 50°C	SRPC-c 50°C
6,70E-04	6,96E-04	6,72E-04	6,04E-04	0,00111	7,41E-04

## Résumé :

L'attaque sulfatique externe est l'une des causes de détériorations les plus agressives qui affecte la durabilité des structures en béton. Cette problématique est très courante dans les régions du Sud-Est Algérien, où les concentrations des sulfates sont très élevées dans les eaux souterraines, et dans les sols.

L'objectif de ce travail, est d'effectuer une étude expérimentale décrivant le couplage entre la température et les attaques sulfatiques externes (ESA) sur des matériaux cimentaires. Les mortiers de forme cubique de 40 mm de côté ont été préparés et immergés dans une solution de 5%  $MgSO_4$  à différentes températures 5, 20, 50 °C pendant 24 mois. Trois types de ciments : (i) ciment portland résistant aux sulfates (SRPC), (ii) ciment Portland au laitier (PSC) et (iii) ciment Portland à base de pouzzolane (PPC) ainsi que deux types de sable (siliceux et calcaire) ont été utilisés dans ce travail.

La détérioration des échantillons a été évaluée à partir de six (06) paramètres : changement de la masse, résistance à la compression, porosité accessible à l'eau, vitesse d'impulsion aux ultrasons, absorption capillaire, diffraction des rayons X et le pH de la solution.

Aucun dégât n'a été observé dans les échantillons exposés à la solution de sulfate à 50 °C. En revanche, des dommages ont été observés dans les mortiers avec sable siliceux exposés à 5 et 20 °C. Les résultats montrent que la température élevée n'accélère pas nécessairement la dégradation due à l'attaque de sulfate de magnésium. L'analyse DRX indique que la thaumasite et le gypse sont les principaux produits provoquant la détérioration des matériaux cimentaires à 5 °C.

Les ciments Portland résistants au sulfate (SRPC) sont sensibles à l'attaque de sulfate à basse température. Le type de sable a un effet remarquable sur la performance des mortiers. Les échantillons avec du sable calcaire ont montré une meilleure résistance contre les attaques de sulfate de magnésium.

**Mots clé :** température, attaque sulfatique, durabilité, sable, thaumasite, ettringite, mortier.

## ملخص

هجوم الكبريتات الخارجية من بين أسباب الاتلافات الأكثر عدوانية التي تؤثر على ديمومة المنشآت الخرسانية. هذه الإشكالية شائعة جدا في أجزاء من جنوب الشرق الجزائري، أين تركز الكبريتات جد مرتفع في المياه الجوفية و التربة.

الهدف من هذا العمل هو إجراء دراسة تجريبية بين درجة الحرارة وهجوم الكبريتات الخارجية (ESA) على المواد الأسمنتية. تم إعداد ملاط مكعبة الشكل 40 ملم، غمرت في محلول 5%  $MgSO_4$  عند درجات حرارة مختلفة من 5، 20، 50 درجة مئوية لمدة 24 شهر ثلاثة أنواع من الأسمنت: (i) أسمنت بورتلاند مقاومة للكبريتات (SRPC)، (ii) أسمنت بورتلاند الخبث (PSC) (iii) أسمنت بورتلاند البوزلان (PPC) ونوعين من الرمل (السيليس والجبر) استخدمت في هذا العمل.

اتلاف العينات قدر بستة (06) عوامل : التغيير في الكتلة وقوة الضغط، المسامية المحصل عليها عن طريق الماء، سرعة النبض بالموجات فوق الصوتية، الامتصاص الشعري، التحليل بواسطة أشعة X ودرجة الحموضة المحلول.

لوحظ عدم وجود ضرر في العينات المعرضة لمحلول كبريتات في 50 درجة مئوية. ومع ذلك، لوحظ الضرر في العينات المكونة من الرمل السيليس المعرضة في 5 و 20 درجة مئوية. وأظهرت النتائج أن درجة الحرارة العالية لا تسرع بالضرورة في تدهور العينات بسبب هجوم كبريتات المغنيزيوم. يشير التحليل بواسطة أشعة X أن الجبس والتومازيت هي المنتجات الرئيسية التي تسببت في تدهور المواد الأسمنتية في درجة حرارة 5 مئوية.

الأسمنت البورتلاند المقاوم للكبريتات (SRPC) هي عرضة لهجوم الكبريتات في درجة حرارة منخفضة. نوع الرمل له تأثير ملحوظ على مقاومة الملاط. وأظهرت العينات مع رمل الحجر الجيري أفضل مقاومة ضد هجمات كبريتات المغنيزيوم.

**كلمات المفتاحية :** حرارة، هجوم الكبريتات، ديمومة، الرمل، تومازيت، اترنجيت . ملاط

## Abstract:

External sulphate attacks (ESA) are among the causes of deterioration that affect the durability of concrete structures. This problem is very common in the southeaster Algerian regions, where sulphate concentrations are very high in groundwater and in soils.

In this research, an experimental study describing the coupling between temperature and external sulphate attacks (ESA) on cementitious materials is performed. Cubic mortar specimens (40 mm side), were prepared and immersed in a 5%  $MgSO_4$  solution at different temperatures 5, 20, 50 °C for 24 months. Three types of cement: (i) sulphate resistant Portland cement (SRPC), (ii) Portland slag cement (PSC) and (iii) pozzolan-based Portland cement (PPC), and two types of sand, i.e. silica sand and limestone sand, were used in this work.

The deterioration of the samples was evaluated from six (06) parameters: mass change, compressive strength, Porosity accessible to water, ultrasonic pulse velocity, capillary absorption, diffraction of X-rays and pH the solution.

No damage was observed on the samples exposed to the sulphate solution at 50 °C. However, some damage was noted on mortars made with silica sand exposed to the previous solution at 5, 20 °C.

The results show that the high temperature does not necessarily accelerate the degradation due to the attack of magnesium sulphate. The XRD analysis indicates that thaumasite and gypsum are the main products causing the deterioration of cementitious materials at 5 °C.

Sulphate-resisting Portland cements were found to be susceptible to low temperature. The type of sand has a remarkable effect on the performance of mortars at low temperature compared to high temperature. The samples with limestone sand showed better resistance against magnesium sulphate attacks.

**Keywords:** temperature, sulphate attack, durability, sand, thaumasite, ettringite, mortar.