



HAL
open science

Approche multi-technique et multi-échelle d'étude des propriétés structurales des matériaux hétérogènes : Application à un granulats siliceux naturel

Johan Verstraete

► **To cite this version:**

Johan Verstraete. Approche multi-technique et multi-échelle d'étude des propriétés structurales des matériaux hétérogènes : Application à un granulats siliceux naturel. Autre. Université de Haute Alsace - Mulhouse, 2005. Français. NNT : . tel-00010494v2

HAL Id: tel-00010494

<https://theses.hal.science/tel-00010494v2>

Submitted on 23 Nov 2005

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

THÈSE

Présentée à l'Université de Mulhouse

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE DE HAUTE-ALSACE

Mention : Sciences pour l'Ingénieur

Par

Johan VERSTRAETE

**Approche multi-technique et multi-échelle d'étude des propriétés structurales
des matériaux hétérogènes : application à un granulats siliceux naturel**

Soutenue le 23 juin 2005 devant la Commission d'Examen composée de :

M^{me} Françoise LECLERCQ	Directrice de recherches au CNRS, H.E.I. (Présidente)
M. Lionel MONTAGNE	Professeur à l'U.S.T.L., Lille1 (Rapporteur)
M^{me} Anne-Marie FLANK	Directrice de recherches au CNRS, P.S.I. en Suisse (Rapporteur)
M. Michel SOULARD	Ingénieur CNRS (HDR), Université de Mulhouse
M. Lahcen KHOUCHAF	Maître Assistant (HDR), E.N.S.M. de Douai
M^{me} Marie-Hélène TUILIER	Professeur à l'I.U.T. de Mulhouse

AVANT-PROPOS

Ce travail de recherche a été réalisé au sein du Laboratoire Analyse Physique du Centre de Recherche de L'Ecole des Mines de Douai en collaboration avec l'Université de Haute Alsace.

En premier lieu, je désire témoigner ma reconnaissance à mon encadrant et co-Directeur de thèse, Lahcen Khouchaf, pour la confiance qu'il a manifestée à mon égard. Je le remercie pour ses conseils et son aide, ainsi que pour les diverses réflexions que nous avons pu échanger durant la Thèse et avant cela, lors des travaux réalisés ensemble sur le Microscope Electronique à Balayage Environnemental. Je lui exprime aussi ma reconnaissance pour son soutien lors des moments difficiles. Je tiens également à remercier ma directrice de Thèse, Marie-Hélène Tuilier, pour tous ses conseils et son rôle dans les relations avec l'Ecole Doctorale et les autres équipes de l'Université de Haute Alsace. Je remercie également la responsable du département Mécanique et Comportement des Matériaux, Claude Robin, pour m'avoir accueilli au Centre de Recherche de l'Ecole des Mines de Douai.

Je suis heureux de remercier tous les membres de mon Jury de thèse pour l'intérêt qu'ils ont porté à ce travail, et qui a donné lieu à près de deux heures de discussion très enrichissante. Je remercie tout d'abord Mme Françoise Leclercq de m'avoir fait l'honneur d'accepter de présider ce Jury. Merci également à Mme Anne-Marie Flank et M. Lionel Montagne d'avoir aimablement accepté de rapporter ce manuscrit. Enfin je remercie M. Michel Soulard pour avoir accepté de faire partie de ce Jury.

Je tiens à remercier Mme Flank et M. Prado pour leur aide lors des expériences d'Absorption des Rayons X réalisées au LURE sur l'anneau Super ACO ainsi que M. Cortes pour celles réalisées sur l'anneau DCI.

Mes remerciements vont aussi à M. Delmotte et Mlle Rigolet pour m'avoir accueilli au sein du Laboratoire des Matériaux à Porosité Contrôlée et pour leurs explications concernant les expériences de Résonance Magnétique Nucléaire et le dépouillement des spectres expérimentaux. De même, je remercie M. Soulard et M. Pattarain pour les discussions intéressantes que nous avons eu à propos de notre matériau.

Que M. Roussel soit remercié pour nous avoir permis de réaliser des expériences de Diffraction des Rayons X sur monocristaux au Laboratoire de cristallographie de l'Université de Lille I.

Je tiens à remercier M. Bulteel du département Génie Civil du Centre de Recherche de l'Ecole des Mines Douai pour m'avoir aidé lors de la préparation des échantillons étudiés dans ce travail et pour m'avoir permis d'effectuer les synthèses dans les meilleures conditions.

Je souhaite par ailleurs remercier Fred, Karim et Paul pour ce temps passé ensemble, ainsi que les membres du département Mécanique et Comportement des Matériaux du Centre de Recherche de l'Ecole des Mines de Douai pour leur bonne humeur et l'ambiance chaleureuse qui a bercé ces années de thèse.

Enfin, je souhaite remercier ceux qui me sont proches et qui m'ont soutenu durant ces années de thèse, en particulier je remercie mes parents.

SOMMAIRE

INTRODUCTION GENERALE p1

PREMIER CHAPITRE p7

Des études de la Réaction Alkali-Silice (RAS) à un processus "multi-échelle"

I- La RAS, un processus "multi-échelle" ? p8

I.1- L'initiation de la réaction..... p9

I.2- La diffusion des ions et l'auréole de réaction..... p12

I.3- La formation des produits de la RAS p14

I.4- L'expansion des produits de la RAS..... p15

I.5- Le rôle du calcium p16

II- Influence de la structure du granulat p19

II.1- La minéralogie et la cristallographie..... p19

II.2- Des défauts de structure de la silice..... p20

II.2.1- La silice vitreuse..... p20

II.2.2- La silice naturelle p22

II.2.3- Les silanols et les oxygènes non pontants p23

II.3- L'effet pessimum p24

III- Discussions : La RAS, accords et dissensions p25

IV- Conclusions p28

Bibliographie p31

DEUXIEME CHAPITRE p35

Techniques & Méthodes expérimentales

I. Le protocole de préparation des échantillons p38

I.1- Les mélanges initiaux p38

I.2- La récupération de la silice non dissoute..... p39

I.3- Effet de l'attaque acide sur le silex p40

II- Microscope Electronique à Balayage Environnemental p41

II.1-Description du MEBE p42

II.1.1-La chambre d'analyse p43

II.1.2-Le détecteur d'électrons secondaires..... p43

II.2- La microanalyse X p44

II.2.1-Le détecteur p44

II.2.2-Formation du spectre p45

II.2.3-L'analyse qualitative..... p45

II.2.4-L'analyse quantitative..... p46

II.3- Optimisation des conditions expérimentales dans le MEBE p46

II.3.1- Influence du milieu environnemental dans le MEBE p47

II.3.2- L'interaction faisceau – gaz p47

II.3.2.1- La diffusion du faisceau d'électrons p48

II.3.2.2- Influence sur le profil du faisceau d'électrons p48

II.3.2.3- Influence du skirting beam sur les résultats
de la microanalyse X..... p52

II.3.2.3.1- Moyens expérimentaux p52

II.3.2.3.2- Imagerie..... p53

II.3.2.3.3- Microanalyse X de la particule de fer p54

II.3.2.3.4- Analyse quantitative..... p55

III- Diffraction des Rayons X..... p57

III.1- Principe de la DRX..... p57

III.1.1- La loi de Bragg..... p57

III.1.2- Le diffractomètre utilisé..... p58

III.1.2.1- La géométrie de Bragg-Brentano..... p58

III.1.2.2- Conditions expérimentales..... p60

III.2- Répétabilité des acquisitions	p60
III.3- Méthodes utilisées.....	p63
III.3.1- Détermination de la taille des cristallites	p63
III.3.1.1- Formule de Scherrer.....	p63
III.3.1.2- Fonction de résolution du diffractomètre.....	p63
III.3.2- La quantification de la phase amorphe	p66
III.3.2.1- Principe de base de l'analyse quantitative.....	p66
III.3.2.2- Méthodes.....	p68
III.3.2.3- Méthode absolue de mesure du degré de cristallinité (rapport des surfaces)	p71
III.3.2.4 - Méthode de l'étalon externe simplifiée.....	p71
III.3.2.5 - La méthode des surfaces	p72
III.3.2.6 - La méthode de l'étalon externe simplifié.....	p73
III.3.2.7 - Optimisation des méthodes de quantification.....	p74
III.3.2.7.1- La méthode des surfaces	p74
III.3.2.7.2- La méthode de l'étalon externe simplifié.....	p76
IV- Spectroscopie d'absorption des rayons x : EXAFS et XANES	p79
IV.2- Spectres d'absorption.....	p80
IV.3- Spectres EXAFS.....	p82
IV.4- Conditions expérimentales.....	p84
IV.4- Préparation des échantillons	p84
V- Analyse thermogravimétrique (ATG).....	p85
V.1- le taux de silanols.....	p86
V.2- Calcul de la fraction de silanols dans le silex.....	p87
VI- RMN ²⁹Si MAS.....	p89
VI.1- Déplacement chimique	p89
VI.2- Conditions expérimentales.....	p90
VII- Le broyage des échantillons	p91
VII.1- Effet du broyage sur les résultats de la DRX	p92
VII.2- Effet du broyage sur les résultats de la RMN ²⁹Si MAS.....	p95
VII.3- Effet du broyage sur les résultats de l'EXAFS au seuil K du calcium. p96	
 Bibliographie.....	 p99

TROISIEME CHAPITRE p103

Caractérisation structurale du silex

I- Nature du granulat..... p106

I.1- Origine et formation..... p106

I.1.1- Origine p106

I.1.2- Formation de la silice p106

I.2- Caractérisation physico-chimique du granulat p107

I.2.1- Composition chimique..... p107

I.2.1.1- Fluorescence des rayons X p107

I.2.1.2- Analyse thermogravimétrique (ATG) p108

I.2.1.3- Analyse par diffraction des rayons X p110

II- De la Microstructure à la Structure p114

II.1- La Microstructure du silex..... p114

II.2- La structure du silex p118

II.2.1- Le diagramme de diffraction du silex p118

II.2.2- La taille apparente des cristallites p119

II.2.3- L'index de cristallinité du silex p121

II.2.3.1- La méthode p121

III- De la structure à l'ordre local p124

III.1- EXAFS et XANES au seuil K du silicium p125

III.1.2- Le spectre XANES du silex p125

III.1.3- Spectre EXAFS et module de la Transformée de Fourier (TF)
du spectre EXAFS du silex p128

III.1.3.1- Modélisation du spectre EXAFS du quartz p129

III.1.3.2- Spectres expérimentaux p130

III.2-RMN ²⁹Si MAS p134

Bibliographie p139

QUATRIEME CHAPITRE..... p143

Etude spatio-temporelle de la structure du granulat pendant la RAS

I- De la microstructure à la structure..... p146

I.1- La microstructure des échantillons..... p147

I.1.1- Le silex attaqué durant 30 heures p147

I.1.2- Le silex attaqué durant 72 heures p148

I.1.3- Le silex attaqué durant 168 heures p149

I.1.4- Comparaison des microstructures des granulats attaqués avec ou sans calcium p153

I.2- La structure des échantillons..... p156

I.2.1- Les diagrammes de diffraction des échantillons..... p156

I.2.2- Comparaison des diagrammes des échantillons de silex attaqués avec ou sans calcium p159

I.2.3- De la cristallinité du silex attaqué 168h..... p161

I.2.3.1- La taille apparente des cristallites..... p161

I.2.3.3- L'index de cristallinité..... p163

II- De la formation des silanols à l'amorphe..... p167

II.1-RMN ²⁹Si MAS p168

II.1.1- Spectres des échantillons de silex attaqué..... p168

II.1.3- Spectre du silex attaqué 72h sans calcium p171

III- De l'ordre local p173

III.1- Absorption des rayons X au seuil K du silicium..... p173

III.1.1- Spectres XANES des échantillons de silex attaqué p174

III.1.2- Spectres EXAFS des échantillons de silex attaqué..... p176

Bibliographie p183

CINQUIEME CHAPITRE p185

Synthèse des résultats

I- Les mécanismes structuraux de la RAS p188

I.1- Le mécanisme modificateur de l'ordre local..... p188

I.1.1- Ordre à courte distance p188

I.1.2- Ordre à moyenne distance p190

I.2- La formation de la phase amorphe p192

I.3- Le mécanisme de dissolution p193

II. Méthode d'évaluation des effets de la RAS..... p195

II.1- La quantification de la phase amorphe dans le silex attaqué p196

II.2- Teneur en phase amorphe dans les échantillons p196

III. Des résultats révélant le comportement des réactifs p200

III.1- Le rôle des ions hydroxydes..... p200

III.2- Le rôle des hydroxydes d'alcalins p201

III.3- Le rôle du calcium p201

Bibliographie p203

CONCLUSIONS GENERALES..... p205

ANNEXES p209

Annexe I :

DRX : Tableaux de données p211

Annexe II:

Calcul de l'épaisseur sondée en DRX p213

Annexe III:

Tableaux de données concernant le spectre EXAFS théorique du quartz..... p215

Annexe IV:

Tableaux de synthèse p217

INTRODUCTION GENERALE

L'étude des propriétés structurales des matériaux naturels présente un réel intérêt dans de nombreux domaines tels que celui des Géosciences ou du Génie Civil. Dans le cas du béton, qui est constitué de ce type de matériaux, l'enjeu concerne surtout le problème de la durabilité des ouvrages. Or, ces matériaux sont souvent caractérisés par leur forte hétérogénéité. Dans le but de contribuer à l'étude des propriétés structurales de ces matériaux hétérogènes, nous présentons une nouvelle approche multi-technique et multi-échelle. Son intérêt réside dans la tentative qui est faite de relier deux axes de recherches, le premier concernant la structure des matériaux hétérogènes et le second concernant la relation qui lie les propriétés des matériaux à leur structure.

Notre démarche d'étude a été appliquée à un granulat siliceux naturel (silex) à structure hétérogène, impliqué dans un processus physico-chimique responsable de la dégradation des bétons. Ce processus qui a été appelé "cancer du béton" est dû en partie à une réaction chimique : la Réaction Alkali-Silice (RAS). Elle correspond à l'attaque des granulats siliceux constituant le "squelette" du béton sous l'action de solutions basiques et de cations calcium contenus dans les pores de ce matériau. La RAS a donné lieu à de nombreuses études mais à ce jour aucun modèle définitif n'a été proposé. En fait, il en existe plusieurs qui sont en concurrence. Leurs mécanismes réactionnels ont été fondés sur l'étude des propriétés chimiques des produits de la réaction. Des tentatives ont ensuite été faites pour corrélérer les propriétés chimiques de ces produits aux manifestations macroscopiques de la RAS. En tant que physicien des matériaux, il nous a semblé que les échelles propres aux phénomènes que ces études ont tenté de corrélérer sont trop éloignées, tandis que l'aspect "multi-échelle" de la RAS nous a été révélé par ces tentatives. Ajoutons que parmi les études dédiées à la RAS, peu concerne ce que l'on a appelé le "squelette" du béton, à savoir les granulats. Certes, les tests de réactivité normalisés ont pour objet un type de granulat dans une formulation de béton donnée. Cependant, ce type d'essai ne qualifie la réactivité d'un granulat qu'au travers des effets macroscopiques de la RAS. Les causes propres de la réactivité de la silice des granulats

ont été peu étudiées, alors qu'on attribue à la structure de cette silice sa réactivité. C'est pourquoi, nous nous sommes intéressés à la structure de ce type de granulats ainsi qu'à son évolution durant la RAS. Ce travail s'est donc articulé autour des points suivants :

- L'application et l'adaptation de méthodes et de techniques physiques à ce matériau naturel à structure hétérogène.
- La caractérisation structurale multi-échelle et multi-technique de ce matériau.
- La caractérisation multi-échelle et multi-technique de l'évolution de sa structure au cours de ce processus physico-chimique.

Tout en élaborant notre démarche d'étude multi-technique et multi-échelle, nous avons souhaité apporter quelques éléments de réponse à propos de la RAS. Sans présenter de solution complète et définitive à ce problème complexe, nous avons corrélé pour la première fois la réactivité de la silice de ce type de granulats à sa structure. De plus, nous avons proposé une méthode de caractérisation structurale de l'avancement de la dégradation du granulats lors de la RAS.

Grâce aux collaborations entre le Laboratoire d'analyse physique (LAP) de l'Ecole des Mines de Douai, le Laboratoire pour l'Utilisation du Rayonnement Electromagnétique (LURE, Orsay) et le Laboratoire des Matériaux Minéraux (LMM) de l'université de Haute-Alsace, l'aspect "multi-échelle" de notre travail a été assuré au moyen des techniques physiques de Microscopie Electronique à Balayage Environnemental (MEBE), de Diffraction des Rayons X (DRX), de Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) et d'absorption des rayons X sous rayonnement synchrotron (XANES, EXAFS). L'étude a été menée sur un béton modèle dont la préparation a été réalisée en collaboration avec le département Génie Civil de l'Ecole des Mines de Douai.

Dans notre premier chapitre, nous présentons une synthèse des études ayant été réalisées sur la RAS. Lors de cette synthèse, nous avons mis en avant les informations ayant un rapport avec la structure des granulats. Ensuite, les techniques et les méthodes expérimentales, qui ont été utilisées dans notre approche multi-échelle, ont été rassemblées puis décrites dans le deuxième chapitre. Le troisième chapitre présente l'étude structurale du granulats naturel, qui a permis de corréler la réactivité du granulats à sa structure fortement hétérogène. Dans le chapitre suivant, ce sont les granulats attaqués par la RAS qui ont été étudiés au travers de l'évolution de leur structure. Enfin, au cinquième chapitre, nous avons souhaité réaliser une

synthèse des résultats obtenus. De plus, une méthode de caractérisation du degré d'avancement de l'altération structurale subi par le granulat a été proposée.

CHAPITRE I

PREMIER CHAPITRE

**Des études de la Réaction Alkali-Silice (RAS)
à l'approche multi-échelle**

Les Réactions Alkali-Granulat (RAG) sont des processus physico-chimiques responsables de la détérioration du béton au cours du temps. Elles ont été découvertes dans les bétons constitués de granulats réactifs et elles sont de trois types :

- la réaction alcali-silice
- la réaction alcali-silicate
- la réaction alcali-carbonate.

La réaction dominante est la Réaction Alkali-Silice (RAS) qui se développe entre la silice réactive de certains granulats et la solution interstitielle des pores du béton. Les conditions nécessaires à son apparition sont :

- la présence de produits réactifs dans le granulat (minéraux réactifs)
- de l'eau ou bien un environnement humide
- une teneur élevée en alcalins dans la phase liquide interstitielle.

Notons qu'en dessous d'une humidité relative de 80 %, la réaction n'a pas lieu [GOD-1995].

A cause de l'ampleur des dégâts rencontrés dans certains ouvrages de béton atteints par la RAS, de nombreuses études ont été menées afin de comprendre les processus responsables de ce qu'on appelle "l'expansion du béton".

Nous présenterons dans ce chapitre une synthèse des études les plus significatives ayant été menées sur la RAS. Parallèlement, nous introduirons de nombreux commentaires et discussions résultants d'une lecture critique de ces études passées. A cause de l'existence de nombreuses controverses dans les modèles réactionnels ayant été proposés, nous avons choisi de réordonner les données existantes en fonction des échelles auxquelles elles se manifestent. Après avoir décrit brièvement le béton, c'est du point de vue du physicien des matériaux que nous présenterons les principes connus de la RAS ainsi que les hypothèses concernant les phénomènes d'expansion. Ensuite, nous traiterons de la structure de la silice réactive du granulat. Pour terminer, nous discuterons des résultats des études passées et nous mettrons en évidence la nécessité de recourir à une nouvelle approche pour étudier de la RAS.

I- La RAS, un processus "multi-échelle"?

L'étude de la RAS nécessite au préalable une description du béton et de l'agencement de ses diverses constituants. Par la suite, nous mettrons en évidence le rôle des différents réactifs.

Le béton est par définition un conglomérat pierreux artificiel, formant un matériau de construction, composé principalement de granulats, de ciment et d'eau. Le ciment est un liant hydraulique et un matériau polyphasé. Le ciment se présente sous la forme d'une poudre minérale constituée, dans le cas du ciment de Portland, de cinq phases : silicate tricalcique ($3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$), silicate bicalcique ($2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$), aluminat tricalcique ($3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$), le ferro-aluminat tétracalcique ($4\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$) et le sulfate de calcium.

Lors de son hydratation, ces différentes phases vont être partiellement dissoutes, avant de précipiter sous forme d'hydrates [GAB-1999]. Le squelette du béton est constitué de granulats d'origine alluvionnaire, sédimentaire ou éruptive, souvent à base de silices. Le mélange du ciment avec l'eau forme une gangue, qui remplit les vides de ce squelette, soudant tous les éléments entre eux lors du durcissement du béton. Les pores plus ou moins connectés du béton sont remplis par une solution interstitielle, dont l'eau provient de celle de gâchage en excès et du milieu extérieur. Cette solution contient des ions silicates, calcium, hydroxyles et alcalins, issus de l'hydratation du ciment et de certains granulats. Dans un béton naturel, la concentration en alcalins, Na_2O et K_2O , est exprimée en équivalent Na_2O (1.1). Elle est donnée de $0,7 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ [MOR-1989] [PRE-1997] [PRE-1998] [KUR-1998a].

$$\text{Na}_2\text{O}_{\text{eq}} = \text{Na}_2\text{O} + 0,658 \text{ K}_2\text{O} \quad (1.1)$$

Le rapport eau-ciment est compris entre 0,35 et 0,60 ; un rapport de 0,38 est nécessaire pour une hydratation complète du ciment [PRE-1997]. L'hydratation du ciment par la formation de produits de basse solubilité, tels que les Silicates de Calcium Hydratés (CSH) libèrent dans la solution interstitielle une quantité équivalente d'ions hydroxyles. Ce phénomène tend à contrebalancer la charge créée par la solubilisation des hydrates. Cela provoque l'augmentation du pH de la solution interstitielle qui est anormalement élevé [DEN-1981]. Dans un béton constitué de ciment peu alcalin, le pH est compris entre 12,5 et 13,1, alors qu'avec un ciment très fortement alcalin il peut atteindre 13,5 à 13,9 [MOR-1989] [KUR-1998b]. De ces caractéristiques chimiques, ce sont la basicité de la solution interstitielle et sa composition en diverses ions (Ca^{2+} , alcalins, OH^-) qui interviennent directement dans le développement de la RAS. Nous allons décrire les différentes étapes de cette réaction en

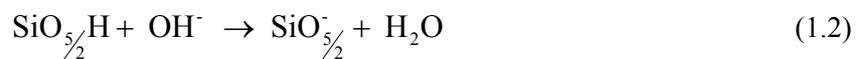
mettant en évidence l'aspect "multi-échelle" de ce processus physico-chimique qui nous est apparu durant notre étude et qui constitue aujourd'hui notre conception de ce phénomène.

La RAS débute par l'attaque hydroxyle de la silice réactive des granulats du béton. Soulignons que c'est là le seul point commun à toutes les théories existantes sur cette réaction. Nous verrons que les divergences apparaissent dès la formation des produits. Selon la description du déroulement de cette étape, il est possible de classer les modèles d'avancement de la réaction dans deux grandes classes. D'un côté, il y a une conception dite « topochimique » du déroulement de la RAS et de l'autre une conception dite de « transsolution » [RIV-2002a]. Dans la conception topochimique, la réaction se déroule autour ou/et dans le granulat. Au contraire, la réaction a lieu dans la pâte de ciment, après dissolution du granulat dans l'autre. Selon la conception adoptée, nous verrons que les mécanismes d'expansion du béton seront différents.

I.1- L'initiation de la réaction

Dans le processus de dégradation, l'attaque du granulat par les ions hydroxyles de la solution interstitielle constitue l'étape d'initiation de la RAS. Celle-ci fait l'objet d'un large consensus parmi les différents mécanismes chimiques proposés à ce jour. Cette étape d'initiation fait intervenir deux réactions qui ont été décrites par Poole [POO-1992] et qui sont admises par la plupart des spécialistes de la RAS :

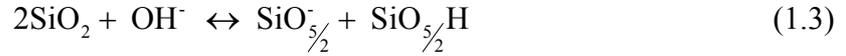
➤ **une réaction acide/base**



Lors de cette première réaction, les silanols présents à la surface de la silice du granulat réagissent avec les ions hydroxyles pour former des sites négativement chargés. A pH très basique, tels ceux rencontrés localement dans les bétons naturels [KUR-1998b], l'ionisation des groupes silanols est favorisée [GOD-1995] [BUL-2000]. Rodriguès et al. [ROD-1999, 2001] montrent que dans une solution électrolytique (hydroxyde d'alcalin) la silice acquiert une densité de charges surfaciques négatives croissante avec la force ionique et le pH de la solution. Les charges négatives sont créées par l'ionisation des groupes silanols en contact

avec la solution alcaline. Nous verrons par la suite que ce phénomène d'ionisation est à l'origine d'un mouvement des ions à travers la solution interstitielle.

➤ **une réaction des ponts siloxanes avec les ions hydroxyles**



Dans cette réaction, la coupure de ponts siloxanes entraînerait la formation de sites soit négativement chargés, soit protonés.

Dans ces équations, nous avons adopté une nomenclature liée à la structure tétraédrique de l'environnement des atomes de silicium dans la silice SiO_2 . Un atome de silicium, en raison de son degré de connectivité, forme un tétraèdre appelé Q_4 . Un atome de silicium est lié à 4 atomes d'oxygène formant 4 ponts siloxanes (Si-O-Si) avec les atomes de silicium adjacents. Dans le cas d'une rupture d'un de ces ponts par action d'un groupe hydroxyle, il devrait se former les espèces (Figure 1) décrites dans l'équation (1.3). Les sites protonés sont appelés silanols. De manière générale, ces sites actifs sont appelés Q_3 . Pour davantage de ruptures de ce type, dans un même tétraèdre, les espèces résultantes sont nommées Q_2 et Q_1 .

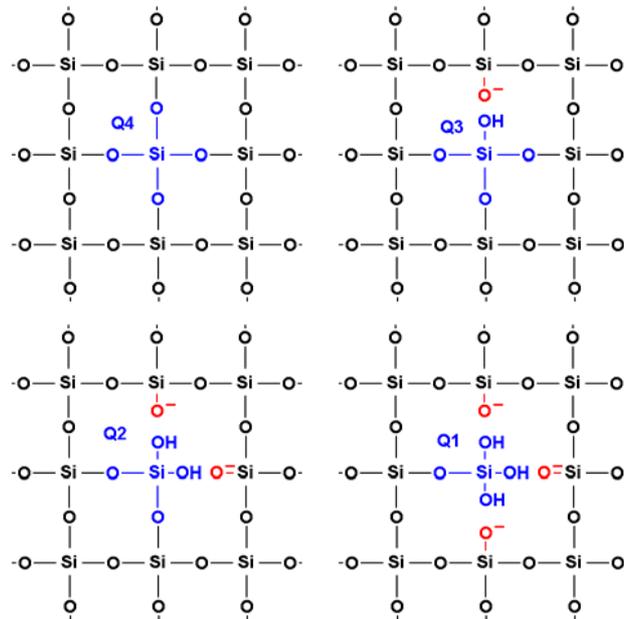


Figure 1 : Entités Q_4 , Q_3 , Q_2 et Q_1 créées par l'attaque des ions hydroxyles (Schéma 2D)

Lorsque les quatre liaisons Si-O sont rompues, une espèce dite Q_0 ($\text{Si}(\text{OH})_4$) peut être mise en solution. D'après Prezzi et al. [PRE-1997], la rupture des liaisons internes Si-O-Si débute

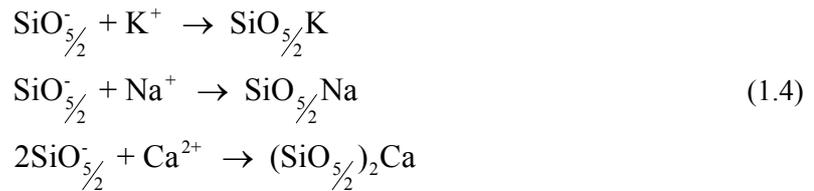
quand les sites actifs situés à la surface du granulat ont été neutralisés et qu'un excès d'hydroxydes d'alcalins subsiste en solution. Selon Iler [ILE-1979] et Chatterji et al. [CHA-1986], la silice est plus facilement dissoute en milieu alcalin, où les groupes hydroxyles jouent le rôle de catalyseurs. Ce sont les travaux de Prince et Perami [PRI-1993] qui ont montré expérimentalement que l'attaque de la silice est effectivement due aux ions hydroxyles. Toutefois, c'est Iler [ILE-1979], à l'origine de travaux importants sur les propriétés chimiques de la silice et des silicates, qui donne un rôle de catalyseur aux groupes hydroxyles dans cette réaction de dépolymérisation de la silice en milieu basique. Pour cette réaction, à travers les ions hydroxydes, c'est le rôle du pH qui est essentiel. Car à pH neutre l'hydrolyse de la silice cristallisée par une molécule d'eau est énergétiquement défavorable [MAC-1983]. Selon Iler [ILE-1979] et Prezzi et al. [PRE-1997], les groupes hydroxyles seraient chimisorbés à la surface de la silice à structure ouverte. Ils se placeraient ensuite entre des atomes d'oxygène de liaisons Si-O-Si voisines, où les défauts de structure le permettent. Le nombre de coordination des atomes de silicium adjacents en serait accrue et les liaisons Si-O deviendraient instables. Le départ de silicates en solution serait ainsi permis. Il nous apparaît alors que, dans ce modèle, localement l'environnement des atomes de silicium devrait être modifié par l'accroissement de son nombre de coordination. Lors de l'étape d'initiation de la RAS, l'environnement local des atomes de silicium et la structure des tétraèdres de la silice réactive pourraient être modifiés. Ce processus reconnu de tous les spécialistes n'a pourtant pas donné lieu à plus d'approfondissement. Par exemple, aucune étude n'a tenté de vérifier la véracité de telles modifications dans l'environnement des atomes de silicium au cours de la RAS. Soulignons aussi le rôle important de la structure de la silice réactive, dont les défauts doivent permettre l'introduction d'un ion hydroxyle entre des liaisons Si-O-Si. Ce paramètre est d'autant moins évident, qu'une étude sur les configurations des liaisons Si-O-Si dans les silicates suggère que la taille des atomes de Si est telle que les tétraèdres adjacents SiO_4 sont en contact et qu'il n'y a probablement pas assez d'espace pour permettre l'introduction d'atomes supplémentaires dans une liaison normale Si-O-Si [MAC-1983]. L'existence et la complexité de cette première étape de la RAS qui met en jeu l'environnement atomique de la silice du granulat a fortement induit dans notre étude le recours à la spectroscopie d'absorption des rayons X qui permet de sonder l'environnement à courtes distances d'un type d'atome (Chapitre II). Une étude, concernant la structure et les propriétés élastiques des phases cimentières à base de mono-aluminate de calcium, a mis en avant l'utilité de cette technique qui a permis de déterminer l'environnement des atomes de calcium dans ces phases [RIC-1996]. Dans une autre étude [PAT-2004], la spectroscopie

d'absorption des rayons X a été utilisée pour déterminer l'environnement atomique et la valence des atomes de calcium dans les phases cimentières. Par contre aucune étude n'a concerné le granulat lui-même.

I.2- La diffusion des ions et l'auréole de réaction

Dans le paragraphe précédent, nous avons décrit la première étape de la RAS, qui se déroule à l'échelle atomique. Nous allons maintenant mettre en évidence le développement d'une nouvelle étape qui a été décrite à l'échelle microscopique.

Suite à l'attaque de la silice du granulat, à pH très basique, des sites négativement chargés sont créés à sa surface, tandis que simultanément des silicates passent en solution [PRE-1997]. A la surface de la silice, la présence de sites négativement chargés [ROD-1999] [CHA-2000] attire les cations alcalins et calcium, avec lesquels ils forment des complexes alcalin-silice et calcium-silice (1.4).



En solution, les silicates réagissent aussi avec les cations présents. La composition des espèces formées dépendra des espèces disponibles en solution ou bien dans la pâte de ciment et du pH. Selon le pH de la solution, il se forme des monomères ou des polymères. D'après Iler [ILE-1979], à haut pH, la concentration de l'espèce $\text{Si}(\text{OH})_4$ diminue lors de son passage à l'état ionique. Dans de telles conditions (les ions gardant la solution insaturée), la silice continue à être dissoute. En solution, les silicates présents sont principalement des monomères de type $\text{Si}(\text{OH})_4$, H_3SiO_4^- , $\text{H}_2\text{SiO}_4^{2-}$, mais on pourra aussi trouver des oligomères.

A cause du processus de dépolymérisation de la silice, la surface du granulat acquiert une densité de charge négative croissante qui provoque un mouvement des cations de la solution interstitielle vers le granulat. Pour Prezzi et al. [PRE-1997], Rodrigués et al. [ROD-1999, 2001] et Chatterji et al. [CHA-1988, 2000], autour de la silice chargée négativement, il se crée une zone appelée double couche électrique constituée de cations (K^+ , Na^+ , Ca^{2+}) et d'anions. Le système silice-double couche électrique possède une charge nulle. Pour Chatterji et Thaulow [CHA-2000], une couche de Silicates de Calcium Hydratés (CSH) se développe autour du granulat à travers laquelle diffusent les cations hydratés et les ions hydroxyles pour poursuivre l'attaque du granulat. D'après Diamond [DIA-1999], la portlandite ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) est

souvent présente autour du granulat dans le béton. Le MEB et la microanalyse X montrent que le calcium entre dans le granulat par un processus de diffusion de surface, mais les alcalins diffusent le plus rapidement dans le granulat. De même, Poole [POO-1992], Chatterji et al. [CHA-1986, 1988, 2000] et Wang et Gillot [WAN-1991] soulignent l'importance du rayon hydraulique qui est un autre facteur affectant la diffusion des cations vers les sites négativement chargés. A cause de leur rayon ionique, auquel s'ajoutent celui des molécules d'eau de solvation (24 pour Ca^{2+} contre 5,4 pour K^+), les cations Ca^{2+} n'entrent dans la structure du granulat que lorsque celle-ci est suffisamment dégradée. De façon générale, ce sont les cations alcalins qui pénètrent les premiers dans le granulat, sauf pour Rivard et al. [RIV-2002a] qui a observé au Microscope Electronique à Balayage (MEB) la pénétration préférentielle du calcium avant les alcalins dans l'auréole de réaction située à la périphérie du granulat. Cette observation, à priori contradictoire, sera discutée dans le chapitre V.

Du fait de la dissolution et de la formation de sites négativement chargés par coupure de ponts siloxane, la surface de la silice va être également modifiée. Puis la réaction va se développer "pas à pas" pour modifier la silice interne du granulat [DEN-1981]. La plupart des auteurs s'accordent sur la diffusion progressive d'ions et d'eau à l'intérieur de la silice. Grâce à la Microscopie Electronique à Balayage, il est possible d'observer le développement d'une auréole autour du granulat. Brouxel [BRO-1993] montre, grâce à la microanalyse X associée au MEB, que 75% des variations chimiques se déroulent à l'interface granulat/solution sur une largeur comprise entre 200 et 250 μm . Son étude est menée sur des échantillons de béton issus d'un pont du Nord de la France. Le profil de l'environnement du granulat permet de constater que les variations des quantités de SiO_2 et de CaO sont opposées. La concentration du CaO diminue de la pâte de ciment vers le granulat (Figure 2) (inversement pour SiO_2).

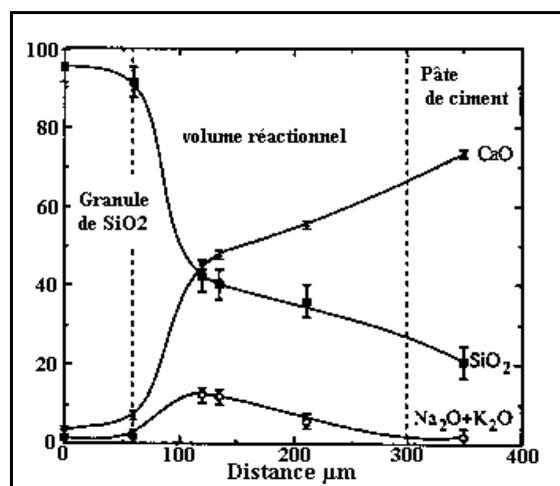


Figure 2 : Répartition de la silice, de la chaux et des alcalins dans l'auréole de réaction [BRO-1993].

De même grâce au MEB, Rivard et al. [RIV-2002a] a mis en évidence de telles fluctuations engendrées par le mouvement des ions. Par ailleurs, son étude montre la modification de la morphologie de la surface du granulat (figure 3).

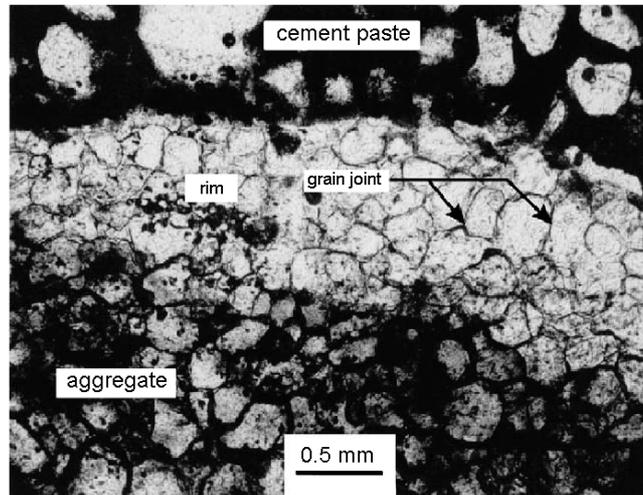


Figure 3 : Image MEB d'un grain de grès attaqué par la RAS [RIV-2002a]

Dans cette seconde étape de la RAS, les modifications dues à la poursuite de la réaction se déroulent à l'échelle du micron. Notons que la clef de ces changements nous apparaît être la structure de la silice du granulat et ses défauts. Il est important de souligner le changement d'échelle entre le processus de coupure de liaisons interatomiques et celui de diffusion d'espèces chimiques vers le granulat avec une modification de sa microstructure. Il n'existe qu'une étude, réalisée par Dent Glasser et Kataoka [DEN-1981], qui fait allusion à la dualité de ces manifestations et à la nature locale de la formation des silanols. Dans cet article, les auteurs soulignent la difficulté d'étudier des matériaux massifs où se superposent de tels mécanismes. Ce dernier point est particulièrement important est constitue la problématique à partir de laquelle l'approche multi-technique et multi-échelle d'étude des matériaux à structures hétérogènes est construite.

I.3- La formation des produits de la RAS

L'avant dernière étape de la RAS serait la formation de produits appelés gels, qui se formeraient, selon les auteurs, à l'intérieur ou à l'extérieur du granulat. Pour Dent Glasser et Kataoka [DEN-1981], à l'issue de l'attaque hydroxyle, la structure du granulat est complètement détruite et la silice passe en solution sous forme d'ions silicates. Localement, lorsque la solution est saturée en silice dissoute, un processus de re-polymérisation permet la

formation de gels à structure moins dense que la silice initiale. Pour Prezzi et al. [PRE-1997], une suspension colloïdale se forme entre les particules de silice dissoutes et la solution interstitielle, puis ce système s'agrège ou bien précipite sous forme de gels lorsque la solution est suffisamment concentrée en cations. Pour ces auteurs, les produits se forment à l'extérieur du granulat.

Pour les autres spécialistes de la RAS, les gels se forment tout d'abord à la périphérie du granulat où l'on devrait rencontrer une couche de CSH. Ensuite, avec la poursuite de l'attaque de la silice et la diffusion des ions de la solution à travers cette couche, des gels se forment à l'intérieur du granulat [CHA-2000] [WAN-1991] [POW-1955a] [POW-1955b] [DIA-1997]. Ces gels de réaction ont donné lieu à de nombreuses études. Leurs auteurs ont tenté de déterminer la nature et la structure de ces produits. Grâce à la microscopie par rayons X mous, Kurtis et al. [KUR-1998b] [GAR-2000] ont étudié la réaction de gels (barrage brésilien) amorphes et broyés en interaction avec des solutions d'hydroxyde de calcium, d'hydroxyde de sodium et de solutions mixtes. La réaction en présence d'hydroxydes de sodium conduit à la dissolution et à la re-polymérisation de ces gels, tandis que la réaction avec la solution d'hydroxyde de calcium forme des produits avec une structure sphérolitique. La réaction du gel avec la solution mixte produit une dissolution et une re-polymérisation du gel avec la formation de produits à structure lamellaire de type CSH issus de la réaction de la silice dissoute avec les cations Ca^{2+} . Cong et al. [CON-1993] ont montré grâce à la RMN ^{29}Si MAS que la réaction de gel de silice avec des solutions alcalines formait des produits amorphes, tandis que la réaction de gel de silice avec des solutions mixtes (alcalins, $\text{Ca}(\text{OH})_2$) formait des produits similaires aux CSH.

L'ultime étape de la RAS serait le processus par lequel ces produits gonflent, provoquant des pressions destructrices capables de détériorer le béton.

I.4- L'expansion des produits de la RAS

Comme nous l'avons décrit précédemment, la RAS débute par un processus interatomique de dégradation de la silice. Puis, la silice attaquée ou dissoute réagit avec les ions alcalins et calcium de la solution interstitielle. Les effets observables de la RAS qui ont conduit à l'étude de ce phénomène apparaissent sous forme de fissures et autres dégradations dans le béton. Pour relier les processus chimiques internes du béton à ces manifestations, les spécialistes de la RAS ont proposé l'existence d'un gonflement des produits de la réaction. Le principal modèle d'expansion est dû à Dent Glasser et Kataoka [DEN-1981]. Pour ces auteurs,

lors du processus de dissolution-précipitation de la silice du granulat, la présence de quantité suffisante d'eau devrait provoquer le gonflement des gels. Plus précisément, la rupture progressive des liaisons de la silice qui diminue sa rigidité et la présence des ions alcalins en solution provoquent une pression d'absorption. Dans ce modèle, la pression d'absorption du gel est égale à la pression osmotique de la solution environnante. Cette pression augmente d'autant plus rapidement que la teneur en alcalins croît.

A l'instar de ce modèle, Chatterji et Thaulow [CHA-2000] proposent un mouvement des ions sous l'effet du potentiel créé par la silice chargée négativement mais des régions de faibles concentrations vers des régions de concentrations élevées. La pression osmotique de Dent Glasser et Kataoka [DEN-1981] n'est pas le moteur de l'absorption d'eau et d'ions par la silice chez Chatterji et Thaulow [CHA-2000].

Il s'agit d'affinité chimique pour Dent Glasser et Kataoka [DEN-1981], alors que l'attraction est physique chez Chatterji mêlant à son modèle de diffusions des ions la présence de la double couche électronique de Prezzi et al. [PRE-1997]. Le modèle de Dent Glasser et Kataoka [DEN-1981] a été utilisé par la plupart des autres auteurs mais, suivant le rôle accordé au calcium, des divergences sont apparues.

Un dernier modèle a été proposé par Dron [DRO-1990][GOD-1995]. Pour cet auteur, un gel « sec » absorbant l'eau ne correspond pas à une réalité physique. Le gonflement des gels devrait survenir durant leur formation. Dans ce modèle, la pression engendrée est semblable à une pression de cristallisation.

I.5- Le rôle du calcium

Le calcium n'intervient dans la réaction qu'à un stade où une partie des ions alcalins et OH^- ont réagi avec la surface de la silice en accroissant sa densité de charge surfacique.

De plus, pour Powers et Steinour [POW-1955a, 1955b], Moranville Regourd [MOR-1989, 1997] et Wang et Gillot [WAN-1991], le calcium ne peut intervenir dans la réaction qu'après la dissolution de la portlandite. Or, celle-ci ne commence à être dissoute que lorsque le pH de la solution interstitielle a diminué suite à la consommation des hydroxydes d'alcalins. C'est probablement pourquoi Dent Glasser et Kataoka [DEN-1981] ont négligé la présence du calcium dans leur expérimentation, modélisant la RAS par l'interaction de gel de silice et de soude. Leurs gels silico-alcalins sont expansifs en présence d'eau.

Pour Poole [POO-1992], la RAS est une réaction lente qui produit un gel alcali-silice hydrophile dont le volume augmente par absorption d'eau. Le facteur primordial est la

concentration en ions hydroxydes (les effets dus aux cations alcalins n'étant importants qu'après leur incorporation aux gels). Poole donne un rôle important aux ions calcium qui peuvent se substituer aux cations alcalins liés aux sites actifs du granulat, qu'ils libèrent pour poursuivre l'attaque. Le calcium n'entrant que tardivement dans le granulat, il n'est pas directement lié à l'expansion des gels mais il favorise l'attaque du granulat.

Au contraire, Diamond [DIA-1997, 2000] souligne l'importance de la présence du calcium sous la forme de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ qui a pour rôle de « stabiliser » les gels. La capacité de gonflement dépendant de la composition des gels, c'est à dire du rapport molaire alcalin/silice. Les gels très siliceux ont une très faible capacité à absorber le fluide et à gonfler, tandis que les gels très alcalins après seulement une légère absorption d'eau deviennent rapidement très fluides. L'incorporation de calcium dans ces gels permet de les rendre moins fluides et de les "stabiliser". A défaut, ils ne peuvent exercer d'effets mécaniques sur la structure du béton, et dans des cas extrêmes, ils se dissolvent dans la solution interstitielle. Dans ces mécanismes possibles de gonflement des gels, le calcium concourt au développement de l'expansion qui suit le modèle de Dent Glasser et Kataoka [DEN-1981].

Le calcium joue aussi un rôle important pour l'expansion dans le modèle de Chatterji et al. [CHA-1986, 1988, 2000]. Dans son mécanisme réactionnel, le facteur important est l'effet de la force ionique de la solution interstitielle qui dépend fortement de sa teneur en cations alcalins. Dans le cas où la solution ne contiendrait aucun alcalin, les cations Ca^{2+} et les ions OH^- réagiraient avec la silice dissoute pour former une couche dense de CSH autour du granulat. Afin que la réaction se poursuive, les grands cations hydratés Ca^{2+} doivent diffuser vers la surface du granulat à travers la couche dense de CSH. A cause de la faible force ionique de la solution, la densité de charge de la silice est faible, ce qui implique une faible concentration en cations Ca^{2+} dans la double couche électronique ainsi qu'une coupure lente des ponts siloxanes et finalement une situation comparable à un arrêt de la réaction.

En augmentant la force ionique de la solution, les cations alcalins élèvent la densité de charge surfacique. De ce fait, la vitesse de coupure des liaisons internes et la dissolution de la silice sont plus importantes. Parallèlement, dans la double couche électronique, le rapport cationique calcium/alcalin diminue et la faible teneur en calcium par rapport à celle en alcalin rend la couche de CSH moins dense. Davantage d'ions et de molécules d'eau peuvent diffuser à travers cette couche. Avec l'accroissement de la vitesse de formation de complexe alcalin-chaux-silice, on assiste à la diffusion, hors du granulat, d'ions silicates.

Le rapport cationique calcium/alcalins de la double couche contrôle la diffusion de la silice dissoute hors du granulat. Plus la concentration en ions Ca^{2+} est grande, moins il y a de

diffusion. L'expansion n'apparaît que lorsqu'il y a davantage de matériaux (ions alcalins Ca^{2+} , OH^- et H_2O) qui pénètrent les grains, que de silice dissoute qui diffuse hors de ceux-ci. Au contraire, sans calcium, les ions silicates sont libres de diffuser hors du granulat, sans engendrer de pression destructrice.

Dans ce modèle, on accorde au moins deux rôles au calcium :

- en présence de solution alcaline, promouvoir, préférentiellement, la pénétration des cations alcalins, des ions OH^- et de l'eau
- précipiter avec la silice dissoute pour l'empêcher de diffuser hors du granulat.

A l'inverse, selon Powers et Steinour [POW-1955a, 1955b] et Wang et Gillot [WAN-1991] le calcium est un inhibiteur d'expansion. Seuls les gels pauvres en calcium sont expansifs. Ce résultat est en accord avec ceux de Cong et al. [CON-1993] concernant la capacité de gonflement des produits formés en solution. Dans une première étape, des gels constitués de calcium, d'alcalins et de silice (avec la propriété d'être non gonflants) se forment autour du granulat. A travers ces gels, les hydroxydes d'alcalins et de calcium diffusent pour attaquer la silice à l'intérieur du granulat. Dans la solution, si la concentration en cations alcalins par rapport à celle en cations calcium est élevée, alors le calcium n'atteint pas l'intérieur du granulat assez vite et des gels alcali-silice expansifs se forment. Parallèlement, comme pour Poole [POO-1992], pour Wang et Gillot, le calcium permet de libérer les alcalins par substitution pour promouvoir l'attaque vers l'intérieur du granulat.

Enfin, Prezzi et al [PRE-1997] ont appliqué la théorie de la double couche électrique aux gels pour expliquer le mécanisme de leur expansion en présence d'eau. Ainsi, avec la poursuite de la dissolution de la silice du granulat et l'attraction des cations vers les sites négativement chargés, la concentration en cations augmente à ces sites tandis qu'elle diminue autour des particules de silice dissoute. Il s'en suit une diminution de l'épaisseur de leur double couche électrique et une diminution des forces de répulsion entre doubles couches. Les particules chargées négativement peuvent alors se rapprocher à une distance où les forces de Van Der Waals dominant et les gels se forment.

En présence d'eau, la surface de la silice des particules absorbe des molécules d'eau. Cette absorption provoque peu à peu l'éloignement des particules les unes des autres. Les forces de Van Der Waals diminuent et lorsque environ 4 couches de molécules d'eau ont été absorbées, les forces de répulsion dominant. Les gels gonflent par absorption de l'eau environnante.

Rodriguès et al. [ROD-1999, 2001] montre qu'en présence d'ions monovalents la double couche électrique est plus épaisse et les gels plus expansifs, tandis qu'avec des cations

bivalents, tel le calcium, les gels sont moins expansifs, bien que l'expansion ne soit pas nulle. Dans ce dernier modèle, le calcium permet de réduire le gonflement des gels.

En résumé, quels que soient les désaccords, relatifs à l'expansion des gels et notamment au rôle du calcium, l'importance de la structure de la silice réactive du granulat et son interaction avec la solution interstitielle apparaissent nettement. Elles comptent avec la présence de l'eau parmi les facteurs qui vont influencer le développement de la RAS. C'est pourquoi, nous avons développé ces aspects dans la suite de ce chapitre.

II- Influence de la structure du granulat

La prévention du risque de développement de la RAS a nécessité un repérage des facteurs responsables de l'importance de la réaction dont la réactivité du granulat fait partie. Principalement, trois facteurs liés à la minéralogie du granulat, à sa structure et à son interaction avec le fluide interstitiel ont été identifiés.

II.1- La minéralogie et la cristallographie

Les matériaux réactifs, présents dans les granulats siliceux, sont spécifiquement la silice amorphe ou cryptocristalline [PRE-1997] [NAT-1989] [LOM-1997]. D'un point de vue minéralogique, la réactivité de certaines formes de silice est due au désordre structural ou aux imperfections du cristal. Ceux-ci ont pour origine les mécanismes de formation des roches d'où proviennent les granulats. Pour la plupart, elles sont issues de la recristallisation d'espèces minérales lors de processus métamorphiques et tectoniques. Poole [POO-1992] met en avant la corrélation entre l'alcali-réactivité de roches et l'état contraint de différentes espèces minérales qui les constituent. Le phénomène de recristallisation du quartz provoque la formation d'une silice de type quartz cryptocristallin possédant un réseau comprenant des défauts de structure, dus à ces contraintes. La réactivité de la silice d'un granulat est donc caractérisée par une entropie élevée et elle est corrélée à sa texture, elle-même associée à son degré de métamorphisme [RIV-2002b]. Mehta et Monteiro [MEH-1993] ont classé les silices par ordre décroissant de réactivité, c'est à dire : opale, obsidienne, cristobalite, tridymite, calcédoine, silex (roches sédimentaires), roches volcaniques cryptocristallines (andésites et rhyolites), et quartz contraints ou métamorphiques. Ces formes minérales se rencontrent dans les roches et alluvions siliceuses, tout comme dans les roches carbonatées (sous forme d'inclusions). Plus une texture est associée à un métamorphisme

élevé, plus la réactivité du granulat est grande. Dans des bétons, constitués seulement de 2% de silice réactive, des dégâts importants ont été déjà observés.

En effet, une silice cristalline à réseaux compacts comme le quartz non contraint est plus résistante à l'attaque qu'une silice à « structure ouverte » comme la silice amorphe ou l'opale [PRE-1997] [KUR-1998a] [LIA-1997]. Cette dernière, souvent utilisée en vue d'une accélération de l'attaque par l'alcali-réaction [RIV-2002a] [WAN-1991] [NAT-1989] [LOM-1997], est une silice naturelle hautement réactive, constituée de grains ordonnés et désordonnés de microcristallites de cristoballite alpha. L'opale se différencie des autres variétés de silice par son pourcentage élevé en eau qui est compris entre 3 et 20 %. De façon générale, plus la structure du granulat siliceux est désordonnée, plus celui-ci est sensible à l'attaque [LIA-1997] [KUR-1998b]. Une absence ou une diminution de l'ordre à longue distance semble responsable de l'ouverture de la structure, qui offre ainsi une grande surface réactionnelle pour l'alcali-réaction [ZHA-1999] [GRA-1998].

D'après la littérature dont sont extraites ces données, la réactivité de la silice du granulat est attribuée au degré d'« ouverture » de sa structure. Faute de description avancée, dans ces travaux, de l'« ouverture » de la structure d'une silice, nous présentons ci-après quelques éléments concernant des défauts de structure de la silice.

II.2- Des défauts de structure de la silice

II.2.1- La silice amorphe

La silice amorphe est la silice la plus désordonnée et également la silice la plus réactive face à la RAS. Le modèle le plus courant pour décrire la silice amorphe est le suivant : elle est formée d'anneaux d'atomes de silicium reliés entre eux par des atomes d'oxygène pontants. Ces anneaux sont de dimensions variables pouvant être constitués de 3 à 8 atomes de silicium (figure 4).

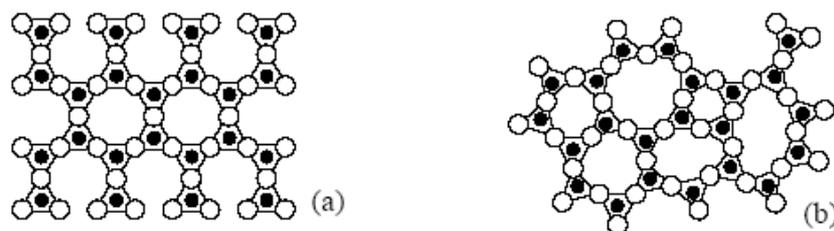


Figure 4 : Représentation plane du réseau du quartz (a) et de la silice amorphe (b) [MAN-1998].

Si l'ordre parfait caractéristique à l'état cristallin est perdu, ce qui reste est l'ordre dans les premières distances inter-atomiques, appelé ordre à courte distance. A cette échelle, des petites déviations d'angles et de distances de liaisons existent, par rapport au cristal, pour satisfaire la cohésion de la matière amorphe [POP-1996]. Malgré la non-périodicité de son réseau, la silice amorphe conserve l'environnement tétraédrique des atomes de silicium (Tableau 1).

	Quartz α	Silice amorphe
Environnement du silicium	Tétraédrique	Tétraédrique
Distance Si-O	1,616 Å x 2 et 1,598 Å x 2	Moyenne : 1,61 ± 0,01 Å
Distance Si-Si	3,05761 Å x 2 et 3,05759 Å x 2	Moyenne : 3,07 Å
Angle Si-O-Si	144,10° x 3 et 144,09°	Distribution : 120 à 180° Moyen : 147°
Angle O-Si-O	110,25°, 110,24°, 109,48° et 109,19°	Moyen : 109,7 ± 0,4°

Tableau 1 : Description du Quartz et de la silice amorphe [YUA-1996].

Le désordre structural est surtout provoqué par la variation de l'angle Si-O-Si (β , figure 5). De même, il peut être dû à la présence d'un nombre variable de tétraèdres par anneau formé (figure 4). La silice vitreuse est caractérisée par une distribution d'angles s'étalant de 120 à 180°. Une étude visant à modéliser la surface de la silice amorphe a dévoilé que cet angle était en moyenne de 147°, centre d'une distribution large de 21 à 30° [YUA-1996].

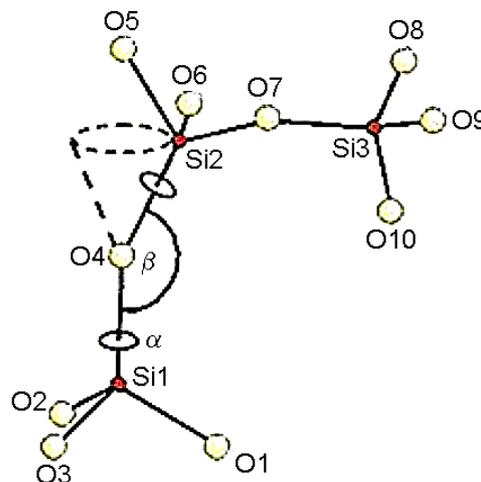


Figure 5 : Angle Si-O-Si : β entre tétraèdres SiO_4 [YUA-1996]

II.2.2- La silice naturelle

Les granulats utilisés dans le béton, qui sont dits réactifs, sont constitués d'une silice qui possède une structure intermédiaire entre celle de la silice vitreuse et celle du quartz. Cette hétérogénéité est responsable des différences de niveaux de dégradation rencontrés dans un même béton [RIV-2002a].

Certains auteurs tel Dent Glasser et Kataoka [DEN-1981] ont pallié à cette hétérogénéité en utilisant la silice amorphe pour leurs expérimentations en laboratoire. D'autres comme Tong Liang et al. [LIA-1997] ont tenté de corréler le degré de cristallinité de la silice du granulat à l'expansion de barres de mortier, immergées dans de la potasse. Pour eux, la cristallinité est un facteur intrinsèque de la réactivité d'une silice. Pour les silices de composition homogène de type calcédoine et quartz contraint sans présence d'opale, la corrélation entre le degré de cristallinité et l'expansion est linéaire.

D'après le résultat de leur étude, le degré de cristallinité doit être déterminé par DRX, grâce à la largeur à mi-hauteur (Full Width at Half Maximum) du pic de diffraction (212) situés à 60° (Cu K α), dans le diagramme de la silice à structure hexagonale de type quartz. D'après la Figure 6, il existe une très bonne corrélation entre le FWHM et le taux d'expansion. Si le FWHM dépasse 0,144°, l'expansion peut dépasser 0,1 % et la silice est considérée réactive. Ce résultat sera largement discuté dans notre chapitre III.

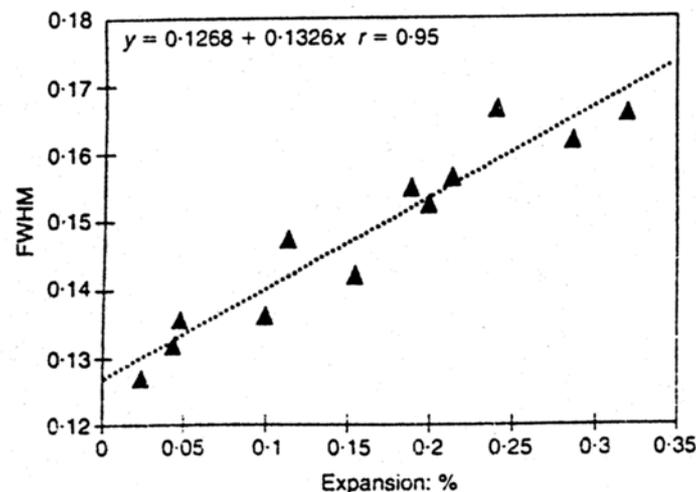


Figure 6 : Corrélation entre le taux d'expansion et le FWHM de pics de diffraction situés à 60° (Cu K α) , [LIA-1997]

A travers cette étude, la structure du granulat et, en particulier, son désordre à longue distance sont mis en évidence bien que les auteurs discutent peu ce dernier point.

II.2.3- Les silanols et les oxygènes non pontants

La réactivité d'une silice a aussi été associée à l'existence de défauts de type silanol (Figure 7) qui entrent directement dans l'étape d'initiation de la réaction. De ce fait, certains spécialistes de la RAS ont recours à l'analyse thermogravimétrique pour tenter d'en déterminer le taux dans un granulats. Dans notre chapitre III, nous aborderons l'utilité d'une telle analyse pour la qualification de la réactivité du granulats.

Les silanols sont créés par la rupture de liaison Si-O résultant de l'introduction d'ions OH⁻. Ces dernières sont responsables de l'hydrolyse de ponts siloxanes (Si-O-Si) qui ouvrent la structure de la silice. Il nous apparaît clairement que ces défauts ne concernent plus l'ordre à grande distance mais plutôt celui de l'environnement local dans la silice.



Figure 7 : Différents types de silanols présents à la surface de la silice

Le dernier type de défaut local que nous évoquerons est celui lié à la surface du granulats. Comme à la surface du quartz, tous les tétraèdres SiO₄ du granulats ne sont pas complets, ce qui provoque l'apparition de charges insatisfaites [PRE-1997]. Dans la silice amorphe ou mal cristallisée, ces charges sont nombreuses et sa réactivité en est d'autant plus augmentée. De ce fait, la granulométrie devient un paramètre important face à la RAS. Il apparaît que plus la granulométrie et le rapport ciment-grulats sont faibles, plus l'expansion est importante. Chengzhi Zhang et al. [ZHA-1999] ont montré qu'il faut plus de granulats pour obtenir un maximum d'expansion pour les granulométries les plus grandes (Figure 8). De plus, diminuer la granulométrie permet d'accroître la surface réactionnelle et d'accélérer la réaction avec peu de granulats réactif. La granulométrie est un facteur pouvant influencer le déroulement de la réaction, c'est pourquoi Dent Glasser et Kataoka [DEN-1981] ont modélisé la RAS en attaquant du gel de silice qui présente l'avantage de posséder une taille de particule définie.

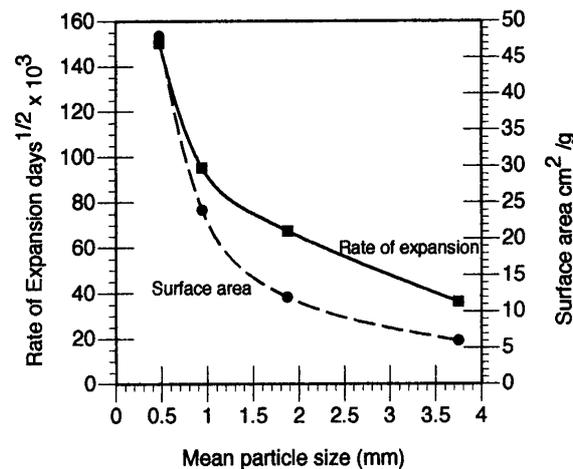


Figure 8 : Relation entre le taux d'expansion, la surface spécifique et la granulométrie [ZHA-1999].

L'influence du granulat sur le déroulement de la RAS est telle que la distinction entre des réactions dites « classiques » et « lentes/tardives » est parfois faite. Ces réactions se différencient uniquement par la réactivité de la silice du granulat. Toutefois, il n'existe pas à notre connaissance, dans l'ensemble des recherches menées sur la RAS, de caractérisation complète du type de défaut responsable de la réactivité d'un granulat. Les tests de réactivité standards sont basés sur les effets macroscopiques de la RAS. La réactivité d'un granulat est qualifiée par l'expansion de barre de mortier en interaction avec des solutions d'hydroxydes d'alcalins. Ces essais sont basés sur l'effet pessimum que nous allons décrire.

II.3- L'effet pessimum

L'importance de la composition du fluide interstitiel et de la structure du granulat ont été traduits dans l'effet pessimum [MOR-1989] [MOR-1997]. A travers des études menées sur la RAS, des proportions de silice réactive et d'alcalins provoquant un maximum d'expansion ont été mis en évidence. De part et d'autre de ces proportions pessimales, on peut observer la réduction ou l'inhibition de l'expansion du béton. Par conséquent, un rapport critique $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}_{eq}$ peut engendrer une expansion maximum dans une période minimum.

L'essai MICROBAR NF P 18-588 est un essai de gonflement normalisé qui est basé sur l'effet pessimum. Cet essai normalisé est utilisé pour qualifier un granulat face à la RAS. Son principe est la mesure de variations dimensionnelles d'éprouvettes de mortier ou de béton, plongées en solution alcaline. Un granulat est qualifié de *potentiellement réactif* à effet

pessimum lorsque la courbe donnant l'expansion de l'éprouvette en fonction du rapport ciment/granulat est située *au dessus de la limite d'expansion fixée à 0,11%* et présente un maximum. C'est le cas du granulat utilisé pour cette étude (figure 7, [BUL-2000]) et dont nous allons caractériser le comportement structural lors de la réaction.

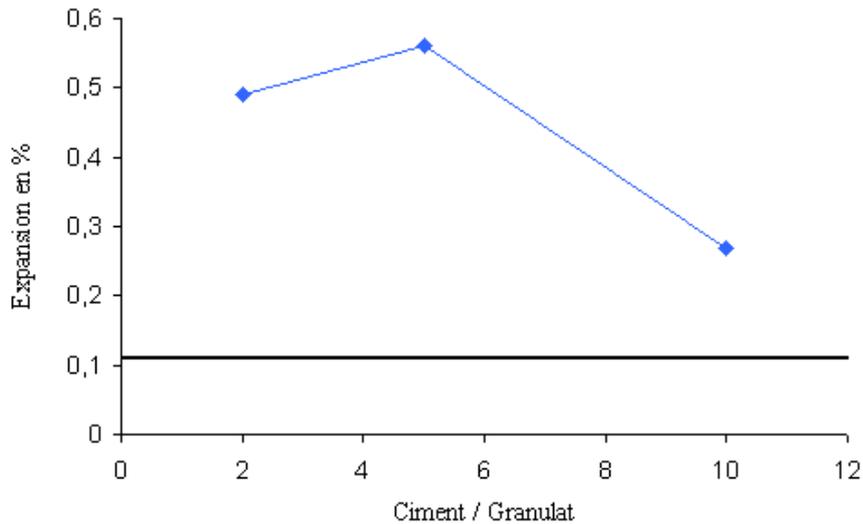


Figure 7: Expansion en fonction du rapport Ciment/Granulat pour l'essai MICROBAR [BUL-2000].

La structure de la silice du granulat ainsi que la composition du fluide interstitiel sont étroitement liées et sont des facteurs primordiaux pour l'apparition et le déroulement de la RAS.

III- Discussion :

Au travers de tous les modèles, un large consensus initialise la Réaction Alkali-Silice par l'interaction de la surface de la silice réactive riche en silanols avec les hydroxydes d'alcalins de la solution des pores du béton. La présence de la silice réactive et des alcalins est primordiale. Elle apparaît notoire pour Chatterji par l'effet de la force ionique de la solution.

Le mouvement des ions de la pâte de ciment vers le granulat réactif est dû à l'augmentation de la densité de charge surfacique de la silice plongée dans la solution. Chatterji et Thaulow [CHA-2000] et Rodrigués et al. [ROD-1999, 2001] ont mis en évidence le rôle de l'alcalinité de la solution interstitielle qui peut accroître la densité surfacique de charge de la silice. A l'instar des autres modèles, Chatterji et Thaulow [2000] propose un

mouvement des ions sous l'effet du potentiel créé par la silice chargée négativement mais des régions de faibles concentrations vers des régions de concentrations élevées. La pression osmotique de Dent Glasser et Kataoka [DEN-1981] n'est pas le moteur de l'absorption d'eau et d'ions par la silice comme chez Chatterji. Il s'agit d'affinité chimique pour Dent Glasser et Kataoka [DEN-1981], alors que l'attraction est physique chez Chatterji et Thaulow [CHA-2000] mêlant à son modèle de diffusions des ions la présence de la double couche électronique de Prezzi et al. [PRE-1997].

Le calcium n'intervient dans la réaction qu'à un stade où une partie des ions alcalins et OH^- ont réagi avec la surface de la silice en accroissant sa densité de charge surfacique. Malgré les rôles que des chercheurs, tels Powers et Steinour [1955a, 1955b], ont pu attribuer au calcium, celui-ci ne peut intervenir dans la réaction qu'après la dissolution de la portlandite. Or, celle-ci ne commence à être dissoute que lorsque le pH de la solution interstitielle a diminué suite à la consommation des hydroxydes d'alcalins. C'est probablement pourquoi Dent Glasser et Kataoka [DEN-1981] ont négligé la présence du calcium dans leur expérimentation, modélisant la RAS par l'interaction de gel de silice et de soude. Ils sont d'ailleurs à l'origine du principal processus de gonflement proposé pour expliquer l'expansion des produits de la réaction. Quelle qu'en soit l'adaptation à tel ou tel autre modèle, les gels absorbent l'eau et/ou les cations de la solution interstitielle du béton même lorsqu'une fonction est attribuée au calcium dans la réaction.

Les désaccords, entre les modèles réactionnels, débutent par la localisation de ces gels produits de la réaction. Pour Poole [POO-1992], Powers et Steinour [POW-1955a, 1955b], Chatterji et Thaulow [CHA-2000] et Wang et Gillot [WAN-1991], des gels riches en calcium se forment à la périphérie du granulats en contact avec la solution et des gels pauvres en calcium à l'intérieur. Au contraire, dans les modèles de Diamond [DIA-1981, 2000] et de Prezzi et al. [PRE-1997], on les retrouve dans la solution. Cette distinction est d'autant plus importante que les gels potentiellement gonflants se forment soit à l'intérieur du granulats, soit dans la solution. La présence de produits internes au granulats ajoute à son rôle de source d'ions silicates, pour la formation des gels, celui de les abriter en son sein. Selon Dent Glasser et Kataoka [DEN-1981], l'attaque du granulats provoque la destruction complète de sa structure. Cela expliquerait certainement la formation des gels en solution. Sachant que l'interaction de la silice avec des solutions alcalines concentrées conduit inexorablement à la dissolution de cette silice, et que leurs expériences sont effectuées sur de la silice amorphe, la disparition du granulats ne peut pas induire la formation de produits qui lui seraient internes.

Dans ce sens, la structure du granulat, déterminante pour sa réactivité, est un facteur très important. Bien que le gel de silice soit homogène par sa composition et par la taille de ses particules, sa structure est désordonnée et le rend très réactif. Il ne peut pas en être de même pour les granulats siliceux constituant véritablement le béton, car ils sont généralement constitués de différentes phases siliceuses. Face à cette constatation, il convient de se référer au modèle de Dent Glasser et Kataoka [DEN-1981] essentiellement pour les parties des granulats les plus désordonnées, du point de vue de leur structure. Dans les divers modèles proposés, il semble que ce choix ait été fait. On note que la formation de produits internes est justifiée, là où la silice est la plus dégradée.

Dès lors, il faut aborder le problème de l'évolution de la structure du granulat au cours de l'attaque et s'interroger sur la signification de cette constatation générale : la structure du granulat réactif s'ouvre graduellement au cours de l'attaque. Ce point fait l'objet d'un large consensus, puisque l'ouverture de sa structure est une condition de sa réactivité et que l'attaque hydroxyle participe à sa dissolution. Pour l'étape d'initiation de la RAS, les défauts considérés sont principalement ceux existants à l'ordre à courte distance. Les silanols sont ces défauts qui réagissent tout d'abord dans la RAS. Avec la coupure progressive des liaisons Si-O-Si, la formation de ces sites contribue encore à la réactivité du granulat et l'ouverture de sa structure est locale. En revanche, avec l'avancement de la réaction, la dissolution de la silice peut, par enlèvement de matière, provoquer une ouverture plus importante de la silice du granulat. La dissolution d'un tétraèdre reste une ouverture à l'échelle locale, tandis que son accumulation et la création de « trous » pourraient provoquer une ouverture à une échelle plus grande. A ce premier type d'ouverture, il convient d'ajouter celui caractéristique du désordre cristallographique. En effet, la présence de silanols ne fait pas toute la réactivité du granulat, et le désordre à longue distance est tout aussi important. Ce facteur cristallographique a permis à Mehta et Monteiro [MEH-1993] de classer différentes silices par ordre de réactivité. L'ouverture d'une structure à cette échelle est caractéristique d'un accroissement d'un désordre. Pour Poole [POO-1992], il convient de le relier à l'état de contrainte d'une silice. Enfin, à l'échelle macroscopique, l'ouverture du granulat peut être mécaniquement associée à l'apparition de fissures qui changent sa morphologie et qui sont les manifestations de la RAS. Quoiqu'il en soit ces ouvertures doivent augmenter la surface réactionnelle du granulat dont les modifications semblent devoir être considérées à diverses échelles. Peu ou aucune distinction n'est clairement faite à ce sujet dans les diverses études publiées. Seuls Dent Glasser et Kataoka [DEN-1981] insistent sur le fait que la réaction se développe pas à pas à l'échelle atomique. Toutefois, jusqu'à notre étude qui considère ce phénomène comme une

clef du déroulement de la RAS, ce constat n'avait donné lieu, à notre connaissance, à aucune investigation.

Le point de désaccord majeur entre les différents modèles de la RAS est sans doute le rôle joué par le calcium durant la réaction et sur l'expansion des produits. Selon Rodriguès et al. [ROD-1999, 2001] et Chatterji et Thaulow [CHA-2000], le cation bivalent Ca^{2+} permet de réduire l'épaisseur de la double couche électronique de Prezzi et al. [PRE-1997], et donc de réduire l'expansion. Pour Poole [POO-1992], dès que le calcium entre dans la composition des gels, il les rend inoffensifs du point de vue du gonflement. De même, dans les modèles de Chatterji et de Wang et Gillot [WAN-1991], ni la couche dense de CSH, ni les complexes alcalin-chaux-silice ne sont potentiellement gonflants. Le calcium est alors un inhibiteur ou un réducteur d'expansion. Toutefois, pour Chatterji il peut devenir le responsable direct de l'expansion en limitant la diffusion de la silice dissoute hors du granulat. De même, pour Diamond [DIA-2000], en « stabilisant » les gels alcalin-silice trop fluides, il contribue à l'expansion. En conclusion, il semble difficile d'établir le rôle exact du calcium dans la RAS.

IV- Conclusion

La RAS est un processus chimique complexe qui a pu être décomposé en plusieurs étapes. La première de ces étapes est l'ionisation des groupements silanols de la silice réactive par une réaction acide/base. Par cette réaction, la silice acquiert une densité surfacique de charges négatives croissante avec la force ionique de la solution et le pH. Cet excès de charges crée alors un potentiel attracteur pour les cations hydratés. Cette étape permet d'expliquer le mouvement des ions de la pâte de ciment vers granulat. Parallèlement à la neutralisation de ces sites négativement chargés, des liaisons Si-O-Si sont rompues, ouvrant davantage la structure de la silice et permettant la formation de nouveaux silanols. Ces étapes sont les seules unanimement admises au sein des spécialistes de la RAS. Force est de reconnaître que la silice du granulat réactif tient un rôle primordial au cœur de ces étapes de la RAS. La suite du déroulement de la réaction, tout comme les mécanismes responsables du gonflement des produits sont sujets à de nombreuses controverses. Malgré ces désaccords, nous pouvons d'ores et déjà distinguer trois acteurs principaux qui influencent la RAS :

- La structure de la silice (granulat réactif)
- Les hydroxydes d'alcalins (solution interstitielle)
- La chaux (pâte de ciment)

Il convient de souligner que le principal désaccord entre les théories du gonflement réside dans le rôle qu'il faut accorder au calcium. Indépendamment de cette incertitude, le moteur du phénomène d'expansion semble être l'absorption des cations hydratés et de l'eau par les produits de la réaction.

Parmi toutes les études publiées, aucune n'a réellement rendu compte de l'évolution structurale du granulats au cours de la RAS. Seules les modifications de sa morphologie ont été constatées durant l'étude des produits de la réaction. La structure du granulats est pourtant un élément essentiel à l'initiation de la RAS. De plus, le processus de dissolution devrait modifier, pas à pas, à l'échelle des liaisons interatomiques, sa structure progressivement dégradée. Il est même supposé que des produits internes se forment au sein du granulats. Synthétiquement, les notions d'ordre et de désordre, celle d'ouverture structurale et celle de rupture de liaisons inter-atomiques sont pour nous autant d'éléments nécessitant l'utilisation de méthodes physiques consacrées à l'étude de la structure des matériaux.

De l'observation, à l'échelle macroscopique, de fissures dans le béton, en passant par celle, à l'échelle microscopique, d'une auréole de réaction autour du granulats, et enfin, à l'échelle atomique, d'un processus de rupture de liaisons Si-O-Si, il nous apparaît clairement que la RAS doit être considérée et étudiée comme un processus de dégradation physico-chimique multi-échelle.

Puisque l'étude de la cinétique et des produits de la réaction n'a pas permis, jusqu'à présent, de trancher en faveur d'un seul et unique véritable mécanisme d'expansion, nous considérons qu'il est nécessaire d'étudier maintenant le granulats réactif au travers de l'évolution de sa structure au cours de la RAS.

BIBLIOGRAPHIE I

[BRO-1993] M. Brouxel, The alkali-aggregate reaction rim: Na₂O, SiO₂, K₂O and CaO chemical distribution, Cement and Concrete Research, vol 23, pp 309-320, 1993.

[BUL-2000] D. Bulteel, Quantification de la Reaction Alkali-Silice : Application à un silex du nord de la FRANCE, Thèse de doctorat de l'Université des Sciences et Techniques de Lille, 2000.

[CHA-1986] S. Chatterji, A.D. Jensen, N. Thaulow, P. Christensen, Studies of alkali-silica reaction. Part 3. Mechanisms by which NaCl and Ca(OH)₂ affect the reaction. Cement and Concrete Research, Vol. 16, p. 246-254, 1986.

[CHA-1988] Chatterji S., Thaulow N., A. D. Jensen, Study of Alkali-Silica Reaction, Part6. Practical implications of a proposed reaction mechanism. Cement and Concrete Research, Vol. 18, p 363-366, 1988.

[CHA-2000] Chatterji S., Thaulow N., Some Fundamental aspects of alkali-silica reaction, proceedings of the 11th international conference on alkali-aggregate reaction, Quebec 2000, M.A. bérubé, B. Fournier, B. Durand, pp 21-29.

[CON-1993] X.-D. Cong, R. J. Kirkpatrick, S. Diamond, ²⁹Si MAS NMR spectroscopic investigation of alkali silica reaction product gels, Cement and Concrete Research, Vol. 23, p 811-823, 1993.

[DEN-1981] L.S. Dent Glasser, N. Kataoka, The chemistry of Alkali-Aggregate Reaction. Proceedings of the 5th International Conference on Alkali-Aggregate Reaction, Cape Town (South Africa), National Building Research Institute of the CSIR, 1981, S252/23.

[DIA-1981] S. Diamond, R.S. Barneyback, L. J. Struble, On the physics and chemistry of alkali-silica reactions. Conference on alkali-aggregate reaction in concrete - Cape Town - South Africa 1981, p. 1-11.

[DIA-1997] S. Diamond, Alkali Silica Reaction – Some Paradoxes. Cement and Concrete Composites. Vol. 19, p. 391-401, 1997.

[DIA-1999] S. Diamond, Aspects of concrete porosity revisited. Cement and Concrete Research, Vol. 29, p. 1181-1188, 1999.

[DIA-2000] S. Diamond, Chemistry and other characteristics of ASR gels, Proceedings of the 11th International Conference on Alkali-Aggregate Reaction in Concrete, Quebec (Canada), in M.A. Berube et all (Ed.) (2000) 31-40.

[DRO-1990] R. Dron, Thermodynamique de la réaction alcali-silice, Bulletin de liaison des Ponts et Chaussées, N° 166, p. 55-59, 1990.

[GAB-1999] F. Gaboriaud, étude du rôle de l'ion alcalin au cours de la gélification des solutions silico-alcalines déstabilisées par addition d'ions calcium, Thèse de doctorat de l'Université de Bourgogne, UFR sciences et Techniques (1999).

- [GAR-2000] E.M. Gartner, K.E. Kurtis, P.J.M. Monteiro, Proposed mechanism of C-S-H growth tested by soft X-ray microscopy. *Cement and Concrete Research*, Vol. 30, p. 817-822, 2000.
- [GOD-1995] B. Godart, André Le Roux, Alkali-réaction dans le béton - Mécanisme, pathologie et prévention, *Techniques de l'Ingénieur*, C2252, p , 1995.
- [GRA-1994] H. Graetsch: Structural characteristics of opaline and microcrystalline silica minerals: In Heaney, P. J. (Editor), *Silica; physical behavior, geochemistry, and materials applications*. *Reviews in Mineralogy*, v. 29, 209-232 (1994)
- [GRA-1998] P.E. Grattan-Bellew, J.J. Beaudouin, V.G. Vallée, *Cement and Concrete Research*, vol 28, No 8, pp 1147-1156, 1998.
- [ILE-1979] R.K Iler, *The Chemistry of Silica: Solubility, Polymerization, Colloid and Surface Properties and Biochemistry of Silica* , John Wiley & Sons, New York (1979).
- [KUM-1989] Kumar C. Natesaiyer, Kenneth C. Hover, *Cement and Concrete Research*, Vol 19, pp 770-778, 1989.
- [KUR-1998a] K.E. Kurtis, F.A. Rodrigues, P.J.M. Monteiro, J.T. Brown, and W. Meyer-Ilse, *The Alkali-Silica Reaction: I) Surface Charge Measurements and II) In-Situ Observations by X-ray Microscopy*, *Proceedings of the Second International Conference on Concrete Under Severe Conditions: Environment and Loading*, CONSEC, Tromsø, Norway, June 1998.
- [KUR-1998b] K.E. Kurtis, P.J.M. Monteiro, J.T. Brown, W. Meyer-Ilse, *Cement and Concrete Research*, Vol. 28, No 3, pp 411-421, 1998.
- [LIA-1997] Tong Liang, Wang Meihua, Han Sufen, Tang Mingshu, *Advances in Cement Research*, vol 9, No 34, p 55-63, 1997.
- [LOM-1997] J. Lombardi, P. Massard, A. Perruchot, *Cement and Concrete Research*, Vol 27, No 9, pp 1379-1391, 1997.
- [MAC-1983] A.C. Mac Laren, R.F. Cook, S.T. Hyde, R.C. Tobin, *The mechanisms of the Formation and growth of water bubbles and associated dislocation loops in synthetic quartz*. *Phys. Chem. Minerals*, 9, p 79-94, 1983.
- [MAN-1998] Y. Maneglia, *Analyse en profondeur des défauts de l'interface si-sio2 par la technique du pompage de charges*, Thèse de doctorat de l'institut national polytechnique de Grenoble, 1998.
- [MEH-1993] P.K Mehta and P.J.M. Monteiro, *Concrete : Structure, Properties, and Materials*. Prentice Hall, New Jersey (1993).
- [MIN-1998] Ministère de l'Économie, des Finances et de l'Industrie, NOTE N°3, *L'alcali-réaction dans les bétons*, (www.finances.gouv.fr/CCM/t1_96/recann3.htm) 21 décembre 1998.

- [MOR-1989] M. Moranville-Regourd, Porosity/diffusivity and alkali-silica reaction, Mat. Res. Soc. Symp. Proc., vol 137, p 225-233, 1989.
- [MOR-1997] M. Moranville-Regourd, Modelling of expansion induced by ASR- New approaches, Cement and Concrete Composites, Vol. 19, p. 415-425, 1997.
- [PAT-2004] S. Pattanaika, G.P. Huffmanb, S. Sahuc, R.J. Leec, X-ray absorption fine structure spectroscopy and X-ray diffraction study of cementitious materials derived from coal combustion by-products, Cement and Concrete Research, Vol. 34, p 1243-1249, 2004.
- [POO-1992] A.B. Poole, Introduction to alkali-aggregate reaction in concrete. The alkali silica reaction in concrete / SWAMY R.N. - 1992, (1992), p. 1-28.
- [POP-1996] M. Popescu, Les rayons X et la structure des amorphes, Journal de Physique IV, Colloque C4, supplément au Journal de Physique III, Vol. 6, p. 33-40, 1996.
- [POW-1955a] T.C. Powers and H.H. Steinour, An interpretation of some published researches on the alkali-aggregate reaction. Part 1-The chemical reactions and mechanism of expansion. Journal of the American Concrete Institute, Vol. 26, No. 6, p. 497-516, 1955.
- [POW-1955b] T.C. Powers and H.H. Steinour, An interpretation of some published researches on the alkali-aggregate reaction. Part 2-A hypothesis concerning safe and unsafe reactions with reactive silica in concrete. Journal of the American Concrete Institute, Vol. 26, No. 8, p. 785-812, 1955.
- [PRE-1997] M. Prezzi, P.J.M. Monteiro, G. Sposito, The Alkali-Silica Reaction, Part I: use of the Double Layer Theory to explain the behavior of reaction-product gels. ACI Materials Journal, Vol. 94, No 1, p 10-17, 1997.
- [PRE-1998] M. Prezzi, P.J.M. Monteiro, G. Sposito, The Alkali-Silica Reaction, Part II: The effect of chemical admixtures. ACI Materials Journal, Vol. 95, No 1, p 3-10, 1998.
- [PRI-1993] W. Prince, R. Perami, Cement and Concrete Research, Vol. 23, p. 1121-1129, 1993.
- [RIC-1996] N. Richard, Structure et propriétés élastiques des phases cimentières à base de mono-aluminate de calcium, thèse de l'Université de Paris-VI, 1996.
- [RIV-2002a] P.Rivard, Jean Pierre Olivier, Gérard Balivy, Characterization of the ASR rim Application of the Potsdam sandstone, Cement and Concrete Research 32 (2002) 1259-1267.
- [RIV-2002b] P. Rivard, Contribution à l'étude de l'expansion résiduelle des bétons atteints de réactivité alcalis-silice. Thèse de doctorat de l'Institut National des Sciences Appliquées de Toulouse, 2002.
- [ROD-1999] F.A. Rodrigues, P.J.M. Monteiro, G. Sposito, The alkali-silica reaction: the surface charge density of silica and its effect on expansive pressure. Cement and Concrete Research, Vol 29, p. 527-530, 1999.

[ROD-2001] F.A. Rodrigues, P.J.M. Monteiro, G. Sposito, The alkali-silica reaction: the effect of monovalent and bivalent cations on the surface charge of opal. *Cement and Concrete Research*, Vol. 31, p. 1549-1552, 2001.

[WAN-1991] H. Wang, J.E. Gillot, Mechanism of Alkali-Silica Reaction and the significance of calcium hydroxide, *Cement and Concrete Research*, vol 21, pp 647-654, 1991.

[YUA-1996] Xianglong Yuan, Alastair N. Cormack, Local structure of MD-modeled vitreous silica and sodium silicate glasses, in *Materials Research Society*, Ed. by C.A. Angell, Boston, 1996.

[ZHA-1999] Chengzi Zhang, Aiqin Wang, Mingshu Tang, Bingquin Wu, Ningsheng Zhang, *Cement and Concrete Research*, vol 29, pp 1393-1396, 1999.

CHAPITRE II

DEUXIEME CHAPITRE

Techniques & Méthodes expérimentales

Dans ce chapitre, nous exposerons les techniques expérimentales qui ont permis de soutenir notre démarche multi-technique et multi-échelle.

Dans un premier temps, c'est le protocole de préparation des échantillons que nous présenterons. L'aspect modèle sera mis en évidence grâce à ce protocole qui a contribué à simplifier l'étude de la RAS, en permettant de séparer le granulat attaqué des mélanges obtenus.

Ensuite, les techniques physiques d'analyse utilisées pour caractériser la structure du granulat seront présentées, nous débuterons par celles dédiées à l'analyse de l'ordre à longue distance (Microscopie Electronique à Balayage Environnemental : MEBE, Diffraction des Rayons X : DRX) pour finir par celles ayant permis de sonder l'ordre à courte distance (Spectroscopie d'Absorption des rayons X). Notre démarche d'étude multi-échelle débute donc par l'analyse de la microstructure de la silice du granulat et se termine par celle de l'environnement local de ses atomes de silicium.

Certaines techniques telles que l'analyse thermogravimétrique (ATG) et la Résonance Magnétique Nucléaire (RMN), qui ont été réalisées respectivement par M. Bulteel du département génie civil de l'Ecole des Mines de Douai et M. Delmotte du Laboratoire des Matériaux Minéraux de l'ENSCM μ , seront brièvement décrites. Par contre, une partie importante de ce chapitre sera consacrée au MEBE associé à la microanalyse X dont l'étude et l'optimisation ont donné lieu à plusieurs publications. Le Laboratoire d'analyse physique de l'Ecole des Mines de Douai est l'un des laboratoires français spécialiste de la question. La DRX et la spectroscopie d'absorption des rayons X qui est une technique très puissante de l'étude de l'ordre atomique local, seront aussi développées, puis nous focaliserons notre attention sur les méthodes de quantification de la phase amorphe (DRX) et sur la préparation des échantillons pour les analyses.

I. Le protocole de préparation des échantillons

L'étude de la RAS a conduit de nombreux chercheurs à utiliser des milieux réactionnels modèles permettant de suivre l'évolution de la réaction en laboratoire. Pour contrôler la validité de l'utilisation de ces méthodes, Lombardi et al. [LOM-1996] ont déterminé les caractéristiques morphologiques et les compositions chimiques de produits naturels et de produits synthétiques de la RAS. Il apparaît que, dans les mêmes conditions d'évolution, ces différents produits présentent les mêmes propriétés physico-chimiques. Ce résultat est d'autant plus important qu'il valide l'expérimentation de la RAS en laboratoire.

Le protocole présenté ci-après a été présenté et utilisé dans les travaux de D. Buteel [2000]. Il est basé sur la norme AFNOR NF P18-589 et permet de simuler en laboratoire l'attaque que subiraient les granulats d'un béton atteint par la RAS. Ajoutons simplement que la norme citée concerne un test cinétique visant à qualifier la réactivité des granulats face à la RAS. Cet essai est caractérisé notamment par l'introduction de la notion de cinétique de dissolution et du suivi de l'évolution du rapport $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ de la solution. Aux échéances de 24, 48, 72 heures, les points représentatifs de l'évolution des rapports $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ sont reportés sur un diagramme qui permet le classement non réactif, potentiellement réactif ou potentiellement réactif à effet de pessimum. Grâce à ce test on a pu qualifier notre granulats de potentiellement réactif à effet de pessimum [BUL-2000].

L'attaque du granulats est menée en milieu fermé à la différence des attaques effectuées sur des barres de mortier. Le milieu réactionnel est « ouvert » sans matrice cimentaire. Afin d'accélérer l'attaque, les échantillons sont placés en étuve à 80 °C, pendant le temps d'attaque désiré. Il s'agit d'un milieu réactionnel modèle, où la chaux simule la présence de ciment, et où la potasse simule la présence de la solution interstitielle. Les rapports des proportions des divers constituants permettent de mener l'attaque dans des conditions pessimales (cf. Chapitre I). Une attaque simplifiée a été menée sans présence de calcium. Le but de cette attaque est de mieux appréhender le rôle du calcium dans le processus de dégradation du granulats.

I.1- Les mélanges initiaux

Les échantillons sont obtenus après un temps d'attaque donné. Ce temps est défini par la durée pendant laquelle les mélanges que nous allons décrire sont portés à la température de 80°C en étuve.

Nous avons préparé deux types de mélanges qui se différencient principalement par la présence ou l'absence de la chaux.

Mélanges initiaux	
<i>Premier mélange</i>	<i>Second mélange</i>
3 g de silex (granulométrie 160 à 630µm)	3 g de silex (granulométrie 160 à 630µm)
378,4 mg de chaux CaO	-
10 mL KOH (0,79 mol.L ⁻¹ ; pH=13,9)	71,1 mL de KOH (0,79 mol.L ⁻¹ ; pH=13,9)

Tableau 1: composition des mélanges initiaux

Quel que soit le mélange, le milieu est riche en alcalin et le pH est fortement basique. Durant le temps d'attaque choisi, ces mélanges restent confinés en autoclave dans l'étuve.

A échéance, ils sont constitués de la silice résiduelle non dissoute, des réactifs non consommés et des produits de la réaction.

I.2- La récupération de la silice non dissoute

A échéance, les autoclaves sont placés dans un bain de glace (0°C) pour refroidir les mélanges et stopper la réaction. Ensuite, selon le traitement appliqué aux mélanges le préparateur peut récupérer deux types d'échantillon. Il s'agit :

- de la silice du granulat non dissoute et dépourvue de tous cations alcalins et calcium (cf. chap.I, équations (1.4))
- de toutes les phases solides présentes dans les échantillons (silice du granulat non dissoute, produits et réactifs).

Dans le premier cas les échantillons sont dits dans l'état 2 et dans le second ils sont dits dans l'état 1.

Dans ce travail, nous avons souhaité récupérer principalement les échantillons dans l'état 2, mais les échantillons dans l'état 1 ont été préparés pour une étude ultérieure.

D. Bulteel [2000] a suivi dans son travail le taux de dissolution de la silice du granulat, à titre d'information, nous présentons la courbe représentative de la fraction de silice dissoute en fonction du temps d'attaque (figure 1). Il est important de noter que la fraction de silice dissoute ne varie pas de façon linéaire durant l'attaque. Elle augmente rapidement jusqu'à 72h

d'attaque puis évolue de façon moins remarquable. Nous soulignerons qu'à 168h d'attaque environ 50% du silex a été dissout.

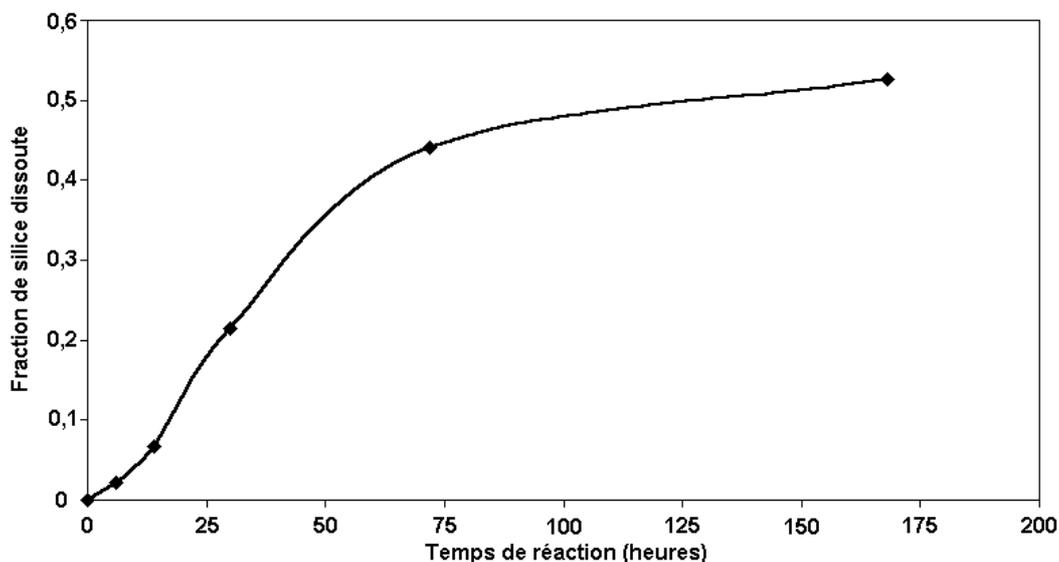


Figure 1 : Fraction de silice dissoute au cours de l'attaque.

Afin d'obtenir un échantillon dans l'état 2, on élimine les produits en solution, les réactifs en excès et les cations liés aux granulats en faisant subir aux échantillons une attaque acide ($\text{HCl} = 250 \text{ mL} ; 0,5 \text{ mol.L}^{-1}$) à 0°C . Pendant cette opération, les cations liés à la silice non dissoute sont remplacés par des protons : l'opération dure environ 30 min.

La silice résiduelle est récupérée par filtrage sous vide sur filtre papier millipore. Elle est séchée chimiquement par rinçages successifs à l'eau déminéralisée, à l'alcool éthylique, à l'acétone et à l'éther. Les échantillons récupérés sont placés à l'abri de l'humidité et du CO_2 dans un dessiccateur, contenant une réserve de silicagel, et une autre de chaux vive. Le but de ce type de stockage est de prévenir l'absorption d'eau par les échantillons et après leur séchage chimique, ils restent secs pour toutes analyses.

I.3- Effet de l'attaque acide sur le silex

Afin de s'assurer que cette attaque, nécessaire pour récupérer les échantillons dans l'état 2, ne modifiait pas la structure de nos échantillons, nous avons fait un test sur le silex brut. Ce test a consisté à faire subir au silex l'attaque acide appliquée aux échantillons. Nous avons ensuite analysé par Diffraction des Rayons X (cf. III. P 53) le silex brut et celui ayant subi l'attaque acide. Nous présentons, sur la figure 2, les diagrammes DRX des deux silex

effectués entre 16° et 100° (2θ) avec une résolution de $0,0073^\circ$ et un temps d'acquisition de 5 s par point.

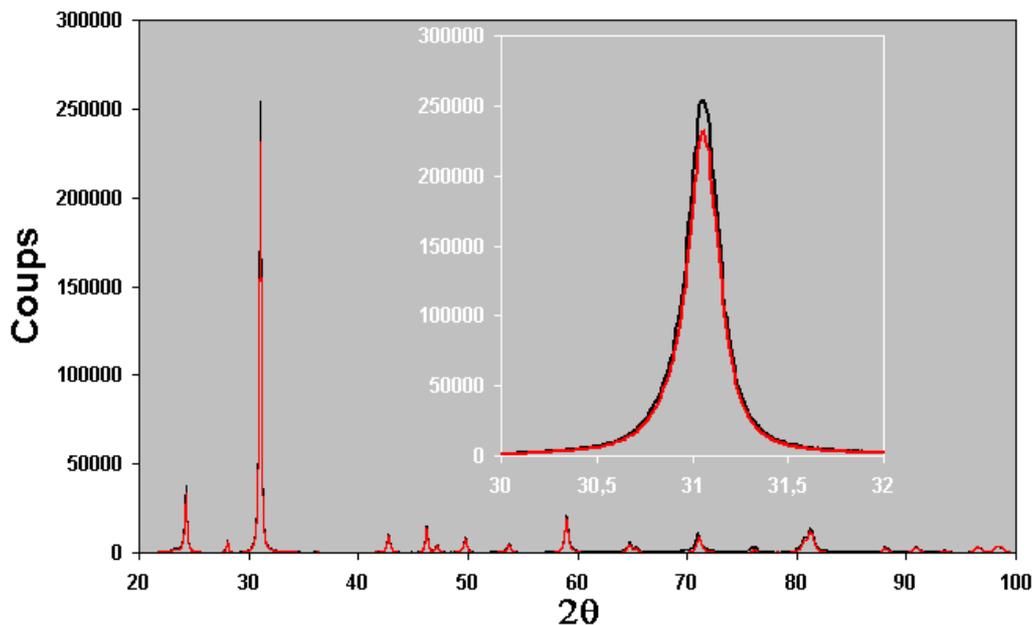


Figure 2 : Diagrammes DRX du silex sain et du silex ayant subi une attaque acide
 $[\text{Co}, \lambda = 1,78897 \text{ \AA}]$.

Cette analyse fait apparaître une faible variation de l'intensité des pics de diffraction d'environ 9% sur la totalité du diagramme. Après soustraction du bruit de fond et des pics dus à la contribution de la raie $K\alpha_2$, nous avons normalisé les pics principaux de ces deux diagrammes. Grâce au programme EVA [CAU-1988], on a pu observer que la largeur à mi hauteur calculée est identique pour les deux silex ($\text{FWHM} = 0,171^\circ$). Nous en avons conclu que l'attaque acide laisse la structure du granulat quasiment inchangée, ce qui a validé l'utilisation de l'attaque acide dans le protocole de récupération des échantillons dans l'état 2.

II- Microscope Electronique à Balayage Environnemental

Le Microscope Electronique à Balayage Environnemental à la différence des microscopes électroniques conventionnels possède une chambre d'analyse, à température et à pression variables, qui lui permet d'opérer pour toutes les applications qui nécessitent l'observation de la topographie d'un échantillon dans son état naturel. En effet, les échantillons pourront être hydratés, huileux ou isolants et l'observation ne nécessitera aucune préparation et donc aucune dégradation de leurs surfaces. Toutefois, l'application du MEBE ne s'arrête pas là, car un domaine qui lui est propre est l'observation in situ d'organismes

vivants ou de phénomènes physico-chimiques avec la possibilité de faire varier la pression, le type de gaz et la température.

Bien que ces domaines d'application furent d'abord développés pour les biologistes, le MEBE offre aussi de nouvelles possibilités pour l'analyse élémentaire des matériaux. En effet, il est possible de coupler le MEBE avec un système de microanalyse X. C'est le cas du MEBE de l'Ecole des Mines de Douai qui est un ELECTROSCAN 2020, couplé à un système de microanalyse X de marque OXFORD.

II.1-Description du MEBE

Le microscope est composé de (figure 3):

- Une colonne optique électronique montée sur la chambre d'analyse,
- Un circuit de pompage différentiel pour l'obtention d'un gradient de pression dans la colonne (de 10^{-6} à 50 Torr, de la chambre d'émission à la chambre d'analyse),
- Des détecteurs permettant de capter les différents signaux émis par l'échantillon,
- Un écran vidéo pour l'observation des images,
- Une électronique pour gérer l'ensemble des fonctions.

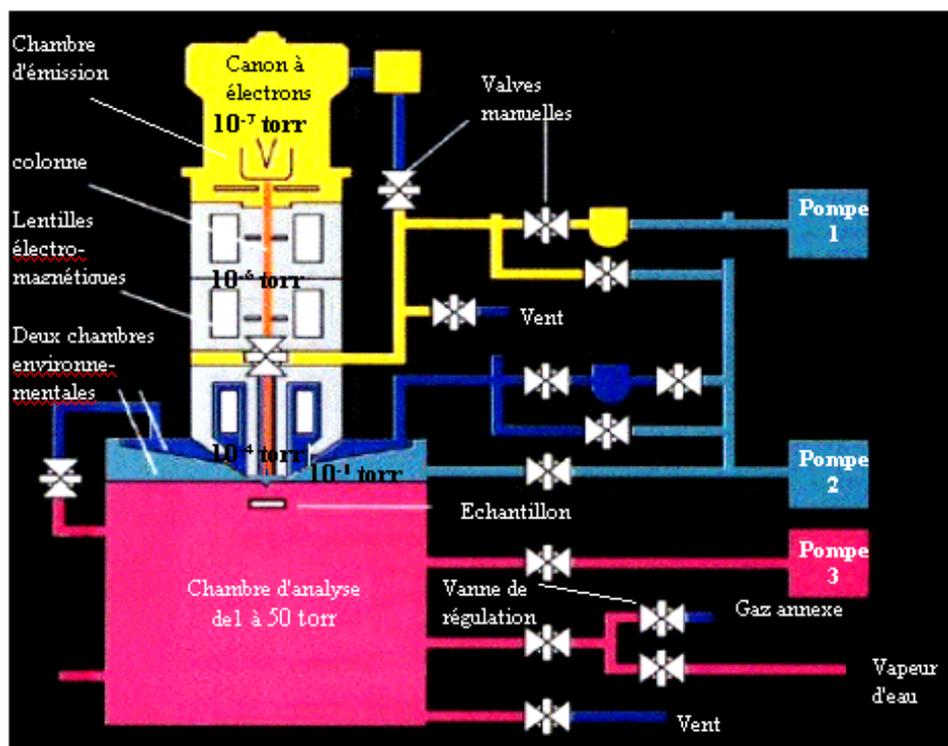


Figure 3 : Schéma descriptif du MEBE

Toutefois, il va se distinguer des microscopes électroniques à balayage conventionnels par deux caractéristiques qui sont :

- sa chambre d'analyse à pression et à température variables,
- son détecteur d'électrons secondaires.

II.1.1-La chambre d'analyse

La chambre d'analyse du MEBE, constituée d'un porte objet et de détecteurs, permet de travailler dans une atmosphère gazeuse sous des pressions relativement élevées (jusqu'à 50 Torr), sous différentes températures (-200°C à 2000°C) et avec différentes compositions de gaz (H₂O,Ar,He...). Grâce à cette particularité, on peut réaliser des expériences in situ et observer des échantillons hydratés, huileux ou isolants. En effet, les électrons réémis par l'échantillon, en ionisant le gaz lors de leur passage, créent des ions positifs qui vont venir neutraliser les charges générées à la surface des échantillons isolants.

II.1.2-Le détecteur d'électrons secondaires

Description :

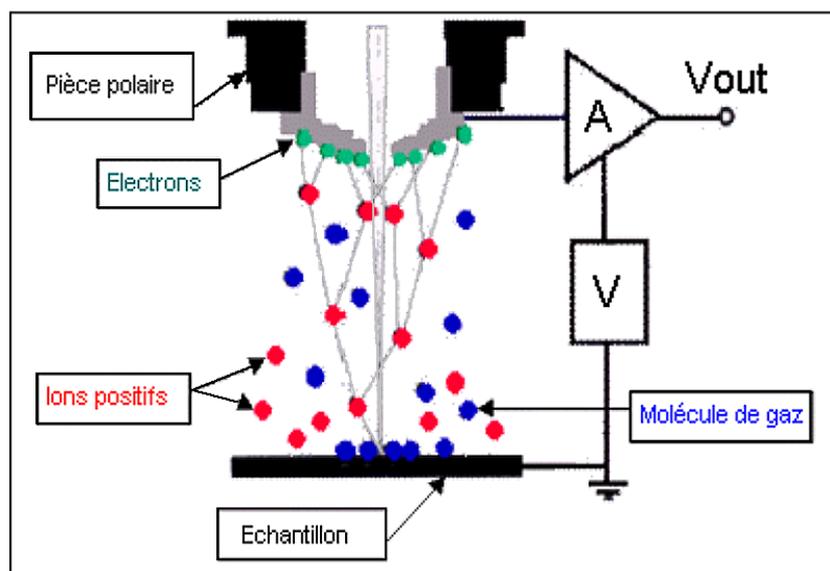


Figure 4 : Le détecteur GSED

Ce détecteur GSED (gas secondary electron detector) est situé sur un circuit imprimé, sous la dernière ouverture, et il est de forme annulaire. Il permet une discrimination entre les électrons rétrodiffusés et les électrons secondaires. Il est aussi sensible au faible

courant de faisceau et insensible à la lumière et à la chaleur. Ce détecteur (Figure 4) utilise l'environnement gazeux de la chambre comme milieu amplificateur des électrons secondaires faiblement énergétiques. En effet, les électrons secondaires émis après l'impact du faisceau primaire avec l'échantillon vont entrer en interaction avec les molécules du gaz neutre. De ce fait, l'ionisation du gaz va créer des électrons libres supplémentaires qui vont engendrer un phénomène de cascade électronique aboutissant à une amplification du signal.

Détection :

Les électrons secondaires sont émis lorsque le faisceau primaire qui a perdu une partie de son énergie excite les atomes de l'échantillon. Les électrons secondaires possèdent une faible énergie (<50 eV) suivant un large spectre. Grâce à leur faible énergie, il est possible de les dévier facilement (avec une ddp réglée pour ne dévier que ces électrons) pour en récupérer un grand nombre sur le détecteur et donc obtenir une image avec un bon rapport signal sur bruit. De plus, du fait de leur faible énergie, ils ne peuvent parcourir de long trajet dans l'échantillon car ils sont très vite arrêtés. Ils proviennent donc d'une zone proche de la surface ce qui donne des images avec une très bonne résolution (3 à 5nm).

Les images obtenues grâce à la détection de ces électrons représentent essentiellement la topographie de l'échantillon. On aura aussi des contrastes de phases dans le cas particulier de grandes différences de numéro atomique entre les éléments de l'échantillon.

II.2- La microanalyse X

II.2.1-Le détecteur

Le détecteur de rayons X, du système " OXFORD Linkisis " utilisé, est constitué d'un cristal semi-conducteur Si(Li) de 10mm² de surface. Le détecteur est continuellement maintenu à la température de l'azote liquide afin d'assurer l'efficacité et la stabilité de son fonctionnement.

Le détecteur absorbe les rayons X émis dans sa direction, ce qui provoque la libération d'électrons dans le semi-conducteur. Comme les rayons X possèdent une énergie plusieurs fois supérieure à l'énergie de liaison entre les électrons et le noyau d'un atome du cristal, chaque rayon va réagir plusieurs fois avec les atomes du cristal avant d'avoir dissipé toute son énergie. La libération de charges négatives entraîne alors la formation d'ions positifs (trous).

Le principe de détection revient donc à mesurer le nombre de paires électrons-trous créées dans le cristal durant l'absorption des rayons X.

Une certaine tension est appliquée au cristal, de façon à attirer les électrons et les trous vers un des deux pôles du cristal. Cela provoque donc la formation d'un faible courant électrique. Pour un temps donné, la sommation du courant mesuré est directement proportionnelle à l'énergie des rayons X absorbés.

Le cristal de silicium présente quelques défauts et impuretés qui sont responsables de la formation d'un trop grand nombre de paires électrons-trous dites parasites. On minimise donc cet effet, par l'introduction de lithium qui se propage dans les défauts du cristal.

II.2.2-Formation du spectre

Les signaux provenant du détecteur sont d'abord pré-amplifiés de quelques microvolts à quelques volts. Ces impulsions sont ensuite amplifiées afin de faire correspondre le voltage de l'impulsion à l'énergie du rayon X.

Le spectre de distribution normal représente tous les rayons X émis des couches K,L,M de tous les éléments chimiques entre 0 et 10keV ou 0 et 20keV d'énergie selon l'échelle choisie. La tension d'accélération maximum d'un MEBE étant de 30kV, elle ne permet pas l'excitation des rayons X de très haute énergie. Dans le spectre les pics ont une forme gaussienne due à l'interaction complexe des rayons X avec le détecteur. Cela est dû au fait que le courant émis par le détecteur pour les rayons X identiques varie légèrement de façon statique autour de leur valeur énergétique réelle. Le temps de comptage (durée de détection) est fonction du temps mort. Ce dernier est fonction de la vitesse de l'analyseur et du traitement des impulsions reçues. Le temps de comptage est augmenté du pourcentage de temps mort afin de tenir compte des rayons X non traités pendant ce temps. Ce dernier point, a été pris en compte lors de nos expérimentations, où un temps mort constant a été choisi.

II.2.3-L'analyse qualitative

Il y a deux types d'analyses qualitatives :

- Le spectre X : c'est un moyen très rapide d'évaluer la composition d'un matériau, en identifiant les éléments qui le composent.
- La cartographie X : elle permet de déterminer sur l'image du matériau observé la distribution spatiale des différents éléments détectés, c'est le mode image. Les cartes

produites représentent 35 000 points d'arrêt du faisceau d'électron sur l'échantillon et 35 000 pixels à l'écran. Chaque pixel correspond à un nombre de photons X reçus en un point d'analyse. L'intensité de ce point à l'écran évolue en fonction de la concentration de l'élément. Il est aussi possible de pointer le faisceau en sélectionnant un point de l'image de l'échantillon analysé, c'est le mode «spot». Dans le MEBE, la résolution est de l'ordre du microns dans les meilleures conditions.

II.2.4-L'analyse quantitative

L'analyse quantitative est obtenue à partir du traitement d'un spectre dont tous les pics des éléments sont identifiés. Elle donne la concentration en pourcentage massique ou en pourcentage atomique. Il est possible de normaliser la quantification aux seuls éléments sélectionnés. La concentration des éléments est déterminée par le rapport du nombre d'impulsions pour l'élément dans l'échantillon et celui d'un standard de composition similaire analysé dans les mêmes conditions instrumentales. Une méthode n'utilisant pas de standards (semi-quantitative) est employée lorsque ceux-ci ne sont pas disponibles. Cette méthode est basée sur un calcul des concentrations d'un standard théorique analysé aux mêmes conditions instrumentales. Ces variables instrumentales étant : la tension d'accélération, le diamètre du faisceau, la distance de travail.

II.3- Optimisation des conditions expérimentales dans le MEBE

La microscopie électronique à balayage est une technique d'observation physique directe particulièrement utile pour l'étude de la morphologie d'échantillons. Toutefois, cette technique possède, dans certains cas, quelques inconvénients. L'observation d'échantillons tels que le béton nécessite de rendre leur surface conductrice, il faut donc généralement les métalliser. Cette opération n'est pas sans risque de créer des artefacts. Ajoutons que les échantillons ne sont ensuite plus utilisables pour d'autres analyses. L'obligation la plus importante est d'effectuer les observations sous vide alors que l'eau entre directement dans la composition du béton. L'observation de ce type d'échantillons dans un MEB classique provoque généralement leur déshydratation. Mouret et al. [MOU-1999] montre que cette déshydratation est à l'origine de la modification de leur morphologie. Il observe l'apparition de nombreuses microfissures dans la pâte de ciment ainsi que le décollement de cette pâte et du granulats. Dans l'espace qui est créé, la déshydratation provoque des phénomènes de

crystallisation. C'est le MEB Environnemental qui a permis de prouver l'effet néfaste de l'utilisation du MEB classique en comparant les observations de tels échantillons. De nombreuses études des produits de l'hydratation du béton [MOU-1997] [MOU-2001] et du ciment [SUJ-1992] [KJE-1996] [JIA-1997] [HEU-2001] ont montré l'intérêt du MEBE associé à la microanalyse X pour établir l'influence de leur microstructure sur leurs propriétés physico-chimiques. Une étude récente a de même montré l'utilité du MEBE pour l'étude d'échantillons isolants [KHO-2000].

II.3.1- Influence du milieu environnemental dans le MEBE

La chambre d'analyse du MEBE, comme pour un MEB classique, est le lieu de nombreuses interactions entre le faisceau d'électrons primaires et la surface de l'échantillon. Toutefois, la présence d'un milieu gazeux dans la chambre d'analyse va multiplier le nombre des interactions. Il faut alors ajouter une interaction entre le faisceau d'électrons et le gaz, en plus des interactions utiles que sont l'interaction entre le faisceau d'électrons et la surface de l'échantillon, puis celle entre la surface de l'échantillon et le gaz. Alors que l'interaction entre les molécules ou les atomes de gaz ionisés et la surface de l'échantillon permet d'évacuer les charges, celle qui se déroule entre le gaz et le faisceau d'électrons provoque la diffusion d'une partie du faisceau incident et la diminution de la résolution spatiale de la microanalyse X.

Afin d'optimiser l'analyse des matériaux dans le MEBE, il est important d'évaluer l'impact de la présence du gaz sur les résultats de la microanalyse X. Nous présenterons tout d'abord quelques aspects de l'influence du gaz dans la chambre d'analyse. Pour la plupart, ils sont tirés des travaux de G.D. Danilatos [DAN-1988] qui est à l'origine de toute la théorie développée sur le MEBE. Ensuite, nous mettrons expérimentalement en évidence les effets de la diffusion du faisceau d'électrons primaires sur des échantillons réels, ce qui à ce jour n'avait pas encore été réalisé. Notons que cette partie a donné lieu à deux publications dans le journal de physique IV [KHO-2002][KHO-2004].

II.3.2- L'interaction faisceau - gaz

Le résultat de l'interaction entre le faisceau d'électrons primaires et le gaz est principalement la diffusion du faisceau d'électrons. Toutefois, il y aura aussi production d'électrons secondaires, d'électrons rétrodiffusés ainsi que des rayons X, etc... Enfin, le gaz va subir des modifications dues principalement à des phénomènes d'ionisation.

II.3.2.1- La diffusion du faisceau d'électrons

Lorsque le faisceau d'électrons primaires traverse dans le gaz la distance qui le sépare de la surface de l'échantillon, ses électrons peuvent subir des collisions avec les atomes ou les molécules du gaz. Certains électrons sont diffusés inélastiquement et participent à l'apparition d'un fond continu (Bremsstrahlung) et de raies caractéristiques des atomes du gaz. D'autres sont diffusés élastiquement et ne participent plus directement au faisceau d'électrons primaires, mais sont redistribués autour de celui-ci. Le principal résultat de cette diffusion est l'élargissement du faisceau d'électrons (skirt) qui provoque la diminution de la résolution spatiale de la microanalyse X.

II.3.2.2- Influence sur le profil du faisceau d'électrons

Pour décrire l'influence du phénomène de "skirt" sur le profil du faisceau d'électrons, Danilatos [DAN-1988] a établi l'expression mathématique de la fraction non diffusée (2.1) ainsi que celle du rayon de la fraction diffusée du faisceau d'électrons (2.2) (figure 5).

$$\frac{I}{I_0} = e^{-\left(\frac{P.L.\sigma_t}{K.T}\right)} \quad (2.1)$$

$$r_s = \frac{364Z}{E} \left(\frac{P}{T}\right)^{\frac{1}{2}} L^{\frac{3}{2}} \quad (2.2)$$

où I/I_0 est la fraction du faisceau non diffusée, r_s est le rayon de la fraction diffusée du faisceau (m), P est la pression (Pa), L est la distance de travail (m), σ_t est la section efficace totale des particules du gaz (m^2), K est la constante de Boltzman ($J.K^{-1}$) et T est la température (K).

Grâce à ces deux équations, le rôle des paramètres expérimentaux, tels que la pression et la distance de travail, est mis clairement en évidence. L'accroissement de l'un ou/et l'autre de ces paramètres amplifie le phénomène de diffusion du faisceau d'électrons. Ajoutons que la tension d'accélération intervient indirectement dans l'expression de r_s par E l'énergie des électrons. Lorsque la tension d'accélération croît, le "skirt" va voir sa taille diminuer. Ainsi, la fraction d'électrons diffusés va diminuer. Une meilleure focalisation du faisceau sur

l'échantillon est permise ainsi qu'une augmentation de la profondeur de pénétration dans ce dernier.

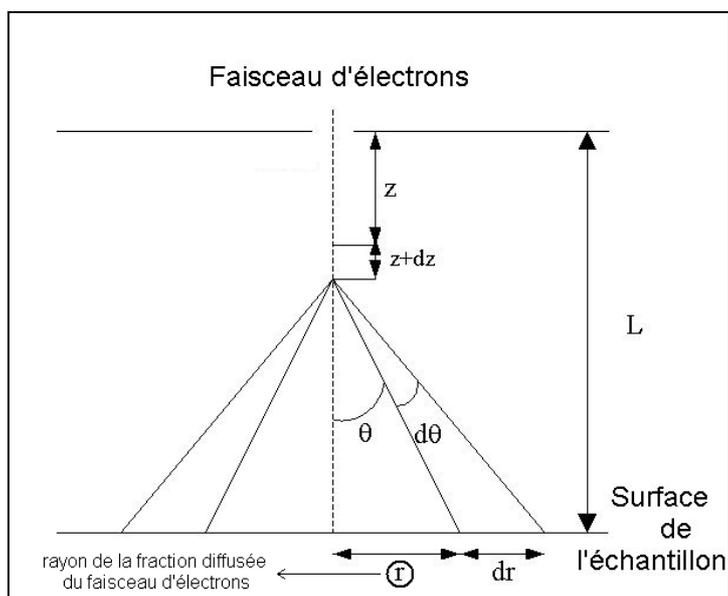


Figure 5 : Schéma représentant l'évolution de la fraction diffusée du faisceau d'électrons en fonction de la distance parcourue dans le gaz

L'ensemble des études réalisées dans le but d'évaluer l'impact de la diffusion du faisceau d'électrons sur les résultats de la microanalyse X a montré la nécessité d'utiliser une distance de travail et une pression de vapeur d'eau peu élevées. Citons Doehne et Bower [DOE-1993] qui conseillent l'utilisation de faibles pressions de vapeur d'eau lorsque l'utilisation de distances de travail élevées est nécessaire. Ainsi pour la réalisation d'une analyse quantitative de particules de moins de $100 \mu\text{m}$, avec une distance de travail de 10 mm , il convient de diminuer la pression de vapeur d'eau jusqu'à 67 Pa ($0,5 \text{ Torr}$). A l'issue de son étude, Carlton [CAR-1997] préconisait l'utilisation d'une tension d'accélération élevée, optimisée à l'étude des éléments analysés, en plus de l'utilisation du détecteur long et d'une pression minimale (pour neutraliser la surface de l'échantillon). Toutefois, de telles conditions ne permettent pas d'exploiter totalement les atouts offerts par le MEBE, d'autant plus que l'analyse d'échantillons hydratés requiert des pressions élevées dans la chambre d'analyse. Dans ce cas, Newbury [NEW-2002] suggère de travailler avec des tensions d'accélération supérieures à 20 kV . L'opérateur doit alors être conscient qu'en augmentant la tension d'accélération, il accroît la focalisation du faisceau d'électrons primaires, mais qu'il augmente aussi l'absorption des photons X de basses énergies, qui se révèle préjudiciable pour la microanalyse X des éléments légers [NEW-2002].

Récemment, Mathieu [MAT-1999] et Kadouna et al. [KAD-2003] ont mis en évidence le rôle de la nature du gaz sur l'importance de l'interaction faisceau-gaz dans le Microscope Electronique à Balayage Low Vacuum (MEB Low Vacuum) , où la pression peut atteindre 300 Pa (2,25 Torr). Leurs études montrent que l'utilisation de l'hélium, plutôt que celle de la vapeur d'eau, fournit une solution intéressante pour réduire le phénomène de diffusion du faisceau d'électrons primaires. Malheureusement, ces auteurs ont étudié l'effet de l'hélium sur la qualité des images et non sur les résultats de la microanalyse X. A la différence du MEB Low Vacuum, la pression de vapeur d'eau dans la chambre d'analyse du MEBE peut atteindre 1333 Pa. Dans ces conditions, l'optimisation de la microanalyse X des matériaux dans le MEBE requiert nécessairement une alternative à une utilisation dans des conditions semblables à celles rencontrées dans le MEB Low Vacuum.

Les équations (2.1) et (2.2) montrent clairement que la nature du gaz est un paramètre qui influence la proportion d'électrons non diffusés. A pression et à distance de travail fixes, l'équation (2.1) montre qu'un gaz possédant une faible section efficace totale doit permettre d'augmenter la fraction utile du faisceau d'électrons. L'équation (2.2) montre que le numéro atomique des particules de gaz va jouer un rôle sur le rayon de la fraction diffusée du faisceau. Ces dernières mettent en évidence l'intérêt de l'utilisation d'un gaz tel que l'hélium qui possède une section efficace totale plus faible que la vapeur d'eau (tableau 2) ainsi qu'un numéro atomique faible égal à 2.

Gaz	Vapeur d'eau	Hélium
$\sigma_t (m^2)$	$2 \cdot 10^{-21}$	$0,25 \cdot 10^{-21}$

Tableau 2: Section efficace totale de la vapeur d'eau et de l'hélium à 20kV [DAN-1988]

Sur les Figures 6 et 7, nous avons tracé la fraction non diffusée et le rayon de la fraction diffusée théoriques en fonction de la pression d'hélium et de vapeur d'eau. Afin que ces résultats soient utilisables pour notre étude, nous avons fixé la tension d'accélération à 20 kV et la distance de travail à 19 mm.

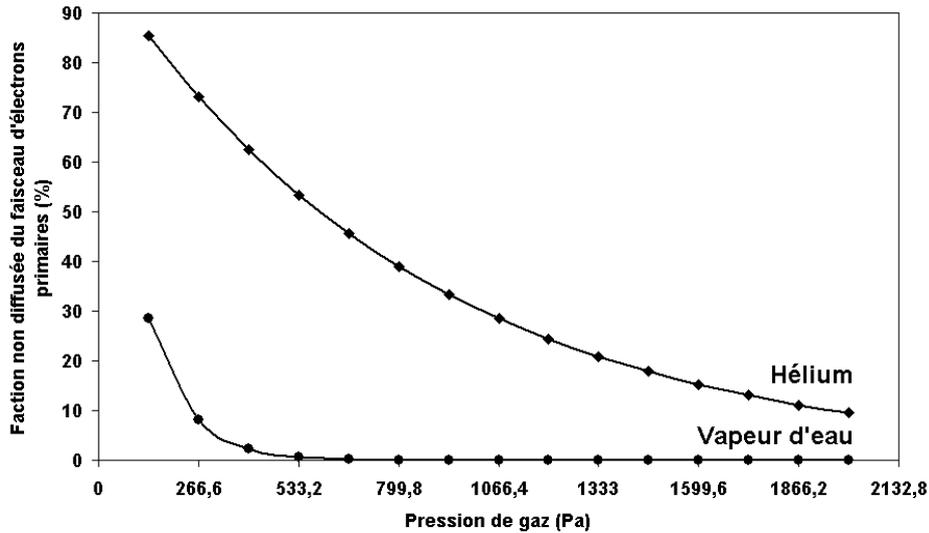


Figure 6 : Fraction non diffusée théorique du faisceau d'électrons en fonction de la pression d'hélium et de vapeur d'eau

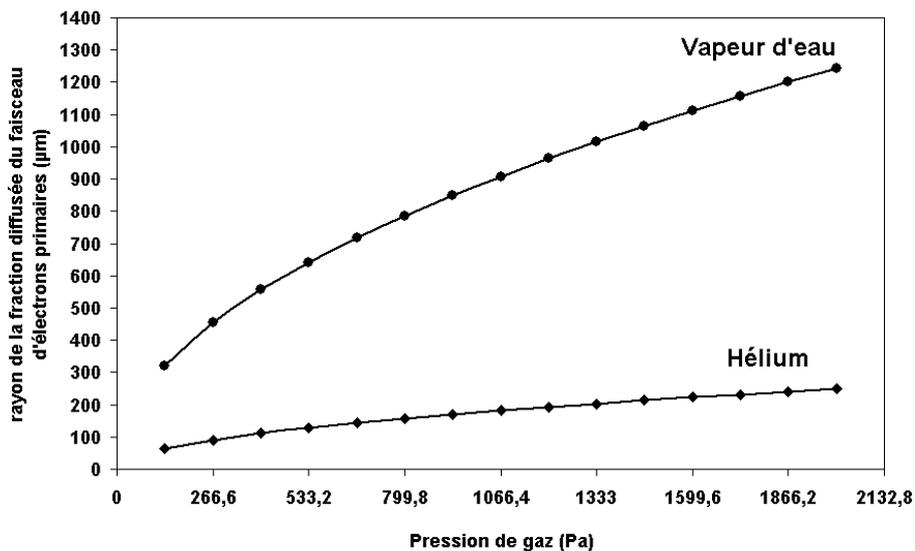


Figure 7 : Rayon de la fraction diffusée théorique en fonction de la pression d'hélium et de vapeur d'eau

Ces figures montrent que l'hélium permet de réduire la diffusion du faisceau d'électrons primaires pour des pressions supérieures à 100 Pa. Notons que la fraction non diffusée du faisceau est de 85 % à 133 Pa d'hélium alors qu'elle n'est que de 30% dans la vapeur d'eau. Elle décroît ensuite très rapidement dans la vapeur d'eau et tend vers 0 pour des pressions supérieures à 666 Pa alors que dans l'hélium cette fraction est encore de 10 % à 1999 Pa. De même, dans l'hélium le rayon du faisceau diffusé est moins important. Bien que ce rayon croisse avec l'augmentation de la pression pour ces deux gaz, à 1999 Pa, le rayon atteint dans

l'hélium, alors que 90 % du faisceau est diffusé, est inférieur à celui atteint dans la vapeur d'eau à 133 Pa où seulement 70% du faisceau est diffusé. Ceci confirme donc théoriquement que l'hélium peut permettre de réduire l'élargissement du faisceau malgré la diffusion des électrons par ses atomes. Ajoutons que dans des conditions expérimentales standards où la tension d'accélération est de 20 kV et la distance de travail de 19 mm, l'hélium doit permettre d'obtenir un meilleur rapport signal/bruit pour des pressions supérieures à 100 Pa. L'utilisation de l'hélium pourrait permettre d'éviter d'augmenter la tension d'accélération qui nuit à la détection des faibles teneurs en microanalyse X. Un tel gain en signal est profitable pour augmenter le rapport signal/bruit de la microanalyse X. C'est pourquoi nous avons choisi d'utiliser l'hélium, afin d'optimiser les résultats de la microanalyse X dans le MEBE. Tout d'abord, nous mettrons en évidence expérimentalement l'effet de la diffusion du faisceau d'électron dans la vapeur d'eau. Ensuite, nous comparerons les résultats obtenus dans la vapeur d'eau avec ceux obtenus dans l'hélium dans les mêmes conditions et pour une pression variant entre 133,3 et 1999,5 Pa.

II.3.2.3- Influence du skirting beam sur les résultats de la microanalyse X

II.3.2.3.1- Moyens expérimentaux

Les expériences sont réalisées avec une tension d'accélération de 20 kV et un courant d'émission de 49 μ A. L'ouverture de la lentille condenseur est fixée à 43 % et le diamètre du diaphragme final est de 50 μ m. Afin de réduire préalablement le phénomène de diffusion du faisceau d'électrons primaires, nous avons utilisé un détecteur d'électrons secondaires long et une distance de travail de 19 mm. Dans ces conditions, la pression de la chambre d'analyse varie grâce à l'introduction de vapeur d'eau ou d'hélium. Lors des acquisitions, les rayons X sont collectés grâce à un détecteur Si(Li) possédant une surface de 10 mm² pendant 180 s. Le temps d'acquisition est optimisé pour obtenir un bon rapport signal sur bruit et pour tenir compte de la dérive du faisceau d'électrons dans le gaz lors de temps d'analyse trop élevés [KHO-2002].

Pour cette étude, nous avons utilisé une particule de silicium de 160 μ m de diamètre. La surface de cette particule est recouverte de particule de fer. L'une d'elles est située au centre de la particule de silicium (Figure 8). Cette particule de fer de 6 μ m est entourée des autres particules de fer. La distance qui les sépare est comprise entre 31 et 44 μ m ; la distance qui sépare cette particule de l'enrobage (époxy) est comprise entre 40 et 50 μ m. Cet échantillon

est représentatif des types d'analyses rencontrés en microanalyse X. De plus, la disposition des particules de fer sur la particule de silicium nous permet d'observer l'élargissement du faisceau d'électrons primaires grâce à la détection des différents éléments suivant les modifications de la pression et de la nature du gaz.

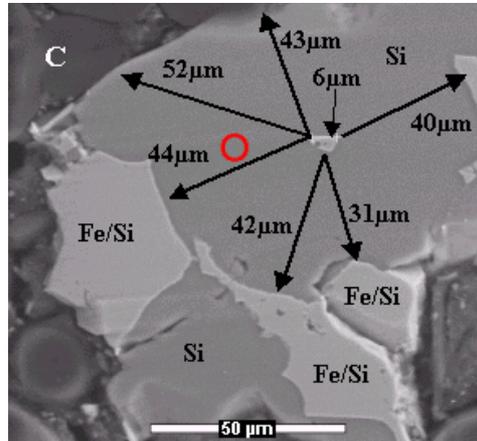


Figure 8 : Image MEBE de la particule de silicium recouverte de particules de fer

II.3.2.3.2- Imagerie

La figure 9a montre l'image de la particule de silicium réalisée en électrons secondaires avec une tension d'accélération de 20 kV, une distance de travail de 19 mm et une pression de vapeur d'eau de 2 Torr. Dans les mêmes conditions expérimentales, nous avons enregistré une nouvelle fois l'image de cette particule dans l'hélium (figure 9b).

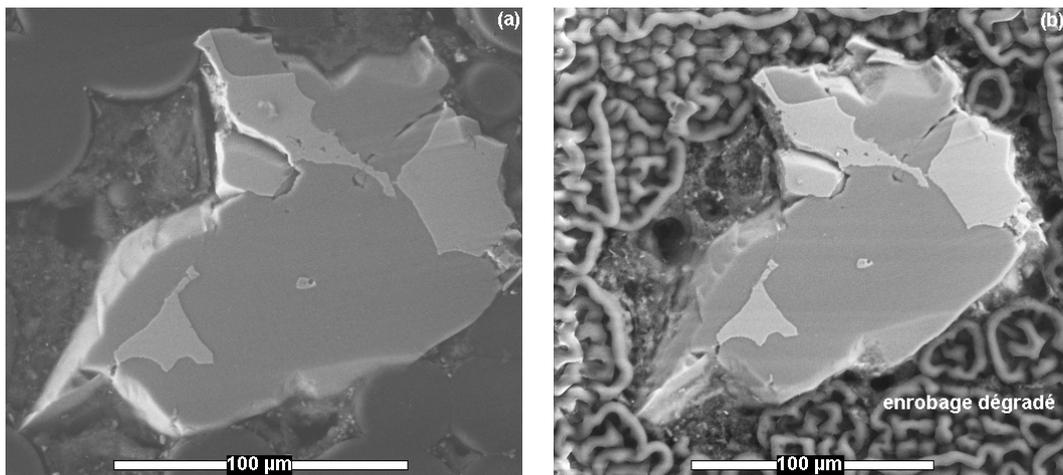


Figure 9 : (a) Image de la particule de silicium dans la vapeur d'eau ; (b) Image de la particule de silicium dans l'hélium

La figure 9b montre une nette augmentation du contraste et de la brillance de l'image dans l'hélium par rapport à celle effectuée dans la vapeur d'eau (Figure 9a).

Ces images montrent que davantage de signaux d'électrons secondaires sont obtenus dans l'hélium que dans la vapeur d'eau. Grâce à sa section efficace plus faible (Tableau 2) que celle de la vapeur d'eau, les atomes d'hélium interagissent moins avec les électrons primaires, de sorte que la fraction d'électrons non diffusés augmente ; la focalisation du faisceau d'électron en est améliorée.

Nous montrons ainsi qu'à une pression de 266 Pa d'hélium dans le MEBE, la diffusion du faisceau d'électrons primaires est réduite et que le rapport signal/bruit en est augmenté. Jusqu'à présent, ce résultat n'avait été montré que pour des pressions d'hélium inférieures à 100 Pa dans le MEB Low Vacuum [KAD-2003]. Par contre, dans l'hélium, nous observons une dégradation de la résine autour de la particule. Ce phénomène montre qu'une meilleure focalisation du faisceau d'électrons peut être désavantageux pour l'observation de matériaux fragiles comme les polymères.

Pour confirmer ces résultats au niveau de la microanalyse X, nous avons effectué l'analyse de la particule de fer de 6 µm (O Figure 8) pour différentes pressions d'hélium. Les résultats de cette analyse ont été comparés à ceux obtenus dans la vapeur d'eau [KHO-2002].

II.3.2.3.3- Microanalyse X de la particule de fer

Dans le tableau 3 ont été reportées les valeurs du rapport entre les intensités de la raie $K\alpha$ du fer mesurées dans la vapeur d'eau et dans l'hélium pour des pressions variant de 133,3 à 1999,5 Pa.

Pression (Pa)	$\frac{I_{K\alpha}(\text{He})}{I_{K\alpha}(\text{H}_2\text{O})}$
133,3	1,6
266,6	3,3
399,9	3,9
533,2	4,8
666,5	6,0
933,1	7,6
1333	10,3
1599,6	16,8
1999,5	16,6

Tableau 3 : Rapport des intensités de la raie $K\alpha$ du fer dans l'hélium et dans la vapeur d'eau en fonction de la pression

Ce rapport augmente significativement avec l'accroissement de la pression ; d'environ 2 à 133,3 Pa jusqu'à environ 17 à 1999,5 Pa. Ces résultats montrent que le gain de signal obtenu en

imagerie grâce à l'utilisation de l'hélium demeure valable pour la microanalyse X. Cette analyse nous permet d'évaluer plus précisément ce gain. Il s'avère qu'à 1999,5, l'hélium permet d'obtenir 17 fois plus de signal que dans la vapeur d'eau.

Ce gain de signal est particulièrement important. Il signifie que l'hélium permet de réduire les effets de la diffusion du faisceau d'électrons primaires pour des pressions allant jusqu'à 1999,5 Pa. De plus, en augmentant le rapport signal/bruit, il va permettre de diminuer la limite de détection de la microanalyse X.

II.3.2.3.4- Analyse quantitative

La Figure 10 montre les variations des résultats de l'analyse quantitative de la particule de fer dans la vapeur d'eau et dans l'hélium.

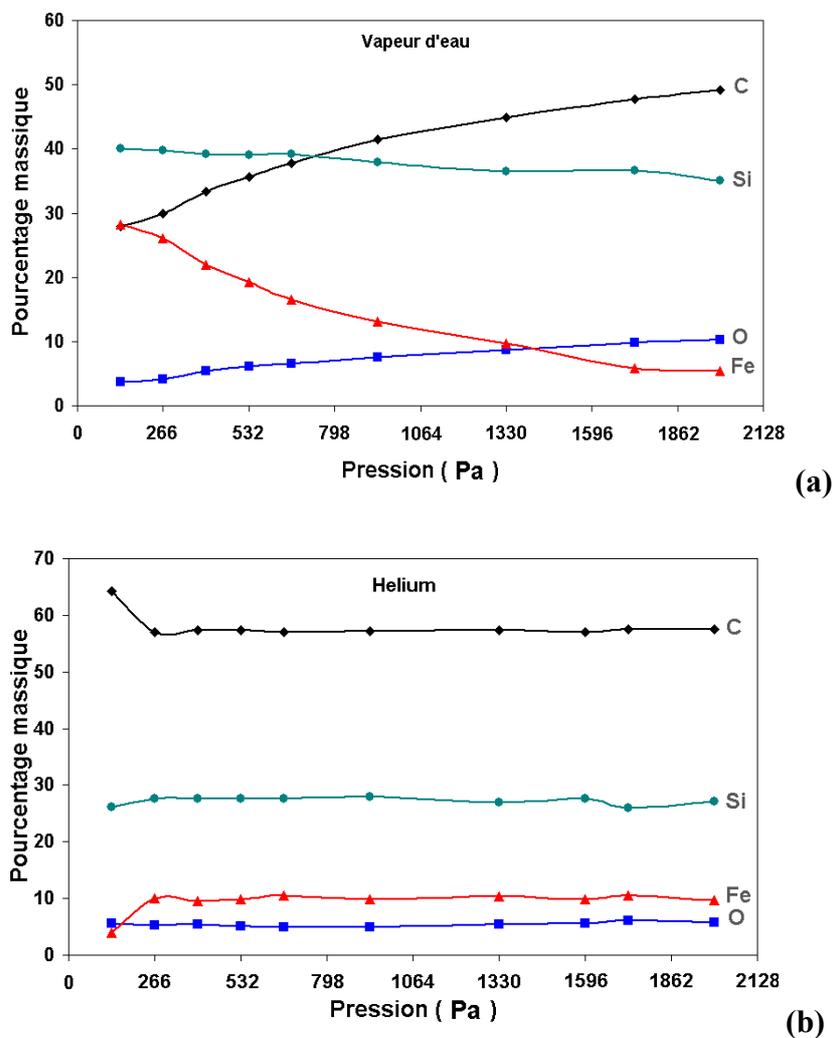


Figure 10 : Evolution des analyses quantitatives dans la vapeur d'eau (a) et dans l'hélium (b) en fonction de la pression

Dans les deux cas, nous remarquons la présence de carbone, d'oxygène et de silicium en plus du fer dans les résultats des analyses. Ceci suggère l'existence d'un élargissement du faisceau d'électrons primaires supérieur à 6 μm pour des pressions supérieures ou égales à 133,3 Pa.

Dans la vapeur d'eau, la teneur en fer décroît tandis que les teneurs en éléments C, O et Si augmentent avec l'accroissement de la pression, montrant ainsi l'augmentation du nombre d'électrons diffusés et la diminution du rapport signal/bruit.

A l'instar de l'analyse dans la vapeur d'eau, les teneurs en O, C, Si et Fe restent quasiment constantes avec les variations de la pression d'hélium. Malgré l'élargissement du faisceau d'électrons primaires, l'analyse quantitative apparaît remarquablement insensible aux variations de la pression d'hélium. Soulignons ici le contraste avec les résultats obtenus dans la vapeur d'eau, où la teneur en fer chute de 80 % en passant de 266,6 à 1333 Pa.

Jusqu'à 100 Pa dans l'hélium Kadouna et al. [2003] ont montré que le rayon de la fraction diffusée du faisceau d'électrons primaires est théoriquement indépendant de la pression et ne dépend que de la distance de travail. Dans le MEBE à distance de travail constante, nous montrons que les résultats de l'analyse quantitative sont indépendants de la pression d'hélium bien que le rayon de la fraction diffusée croisse avec la pression.

La formule théorique de la fraction non diffusée du faisceau d'électrons indique qu'à 399,9 Pa 5 % du faisceau primaire n'est pas diffusé dans la vapeur d'eau ; alors qu'à 1999,5 Pa au moins 10 % du faisceau primaire n'est pas diffusé dans l'hélium. Ajoutons à cette observation les résultats des expériences réalisées dans l'hélium et en particulier la constance des résultats de l'analyse quantitative. Nous pouvons alors conclure que l'hélium permet d'augmenter la fiabilité des résultats d'analyse qui sont quasiment indépendants de la pression dans le MEBE. Ces résultats sont d'une grande importance pour des études comme celle de la RAS et d'échantillons semblables à nos échantillons dits dans l'état 1 qui sont sensibles à l'environnement extérieur (humidité, carbonatation). Dans l'étude présente, nous avons étudié le silex attaqué dans l'état 2 et les observations au MEBE sous vapeur d'eau n'ont pas posé de problèmes particuliers. Une des perspectives de cette étude est l'observation du silex attaqué dans l'état 1 grâce à l'hélium, c'est pourquoi l'optimisation des conditions expérimentales dans le MEBE grâce à l'hélium a été étudiée.

III- Diffraction des Rayons X

III.1- Principe de la DRX

Les corps cristallins peuvent être considérés comme des assemblages de plans atomiques plus ou moins denses. Ces plans atomiques sont appelés « plans réticulaires » et les distances caractéristiques qui les séparent « distances interréticulaires ». Généralement, ces distances sont notées (d). Leur existence est à la base de la technique de diffraction des rayons X. Cette technique fournit des informations sur la structure cristalline des matériaux et permet ainsi de les caractériser. Par exemple, elle peut fournir des informations concernant leur texture et leur degré de cristallinité [MUR-1976] [LIA-1997].

Lorsqu'un matériau cristallin est irradié par un faisceau parallèle de rayons X monochromatiques, les plans atomiques qui le composent agissent comme un réseau à trois dimensions. Le faisceau de rayons X est alors diffracté suivant des angles spécifiques liés aux distances interréticulaires. La théorie de la diffraction des rayons X a été élaborée par W.L. Bragg. Son principe et l'utilisation qu'on en fait aujourd'hui de façon standard, sont résumés dans la relation de Bragg.

III.1.1- La Loi de Bragg

Un faisceau de rayons X incident de longueur d'onde λ (comprise entre 0,1 Å (rayons X durs) et 50 Å (rayons X mous)) ne sera réfléchi par une famille de plans d'indice de Miller (h,k,l) que dans la mesure où il rencontre ces plans sous un certain angle appelé angle de Bragg.

Les angles de Bragg sont définis par l'équation (2.3), qui les lie à la longueur d'onde des rayons X utilisés et aux distances interréticulaires de la famille de plans {h,k,l} qui diffractent ces rayons.

$$\sin \Theta = \frac{n\lambda}{2d_{hkl}} \quad (2.3)$$

avec λ : la longueur d'onde du faisceau de rayons X

d : la distance inter-réticulaire

Θ : l'angle d'incidence des rayons X

n : l'ordre de diffraction.

La figure 11 illustre le principe de la Loi de Bragg.

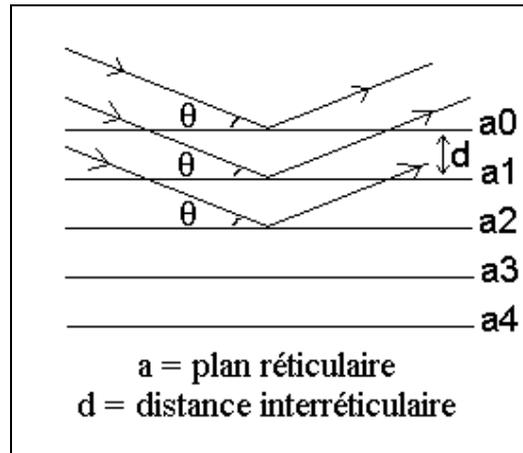


Figure 11 :Principe de la loi de Bragg

Grâce à un détecteur de rayons X, on peut collecter les rayons X diffractés lors du balayage angulaire de la surface irradiée de l'échantillon. L'enregistrement du signal fournit le diagramme de diffraction de l'échantillon étudié. En mesurant les angles correspondant aux pics de diffraction, on peut déterminer, grâce à la Loi de Bragg (2.3), les distances interréticulaires des familles de plans cristallins composant les phases présentes dans l'échantillon. De cette façon, on peut remonter jusqu'à la structure cristallographique des matériaux. Pour notre étude, la nature des phases cristallines constituant notre matériau ont été déterminées grâce au programme Diffrac^{plus} [CAU-1988].

III.1.2- Le diffractomètre utilisé

L'appareil utilisé est un diffractomètre Bragg-Brentano (θ/θ) de marque Bruker équipé d'un tube à rayons X à anticathode en cobalt ($\lambda = 1,78897\text{\AA}$) et d'un détecteur linéaire PSD avec une ouverture maximale de 10° permettant un gain important en intensité et l'acquisition rapide de diagrammes de diffraction.

III.1.2.1- La géométrie de Bragg-Brentano

La géométrie de Bragg-Brentano consiste à avoir une focalisation approchée des rayons X (parfois appelée « parafocalisation », en anglais parafocussing) (Figure 12).

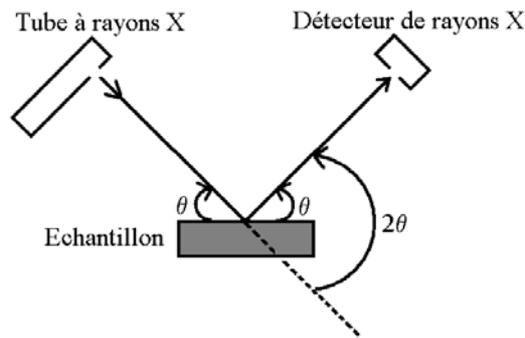


Figure 12 : Définition des angles dans la géométrie de Bragg-Brentano

Dans cette géométrie l'échantillon est irradié avec un faisceau divergent, ce qui permet d'avoir plus d'intensité qu'avec un faisceau fin. Ce faisant, on introduit une erreur angulaire, les rayons X ne frappant pas l'échantillon avec le même angle. Ce défaut est corrigé de deux manières :

- d'une part en travaillant avec des échantillons polycristallin (pulvérulents ou massifs) isotropes, c'est-à-dire sans orientation cristalline préférentielle ;
- d'autre part en s'assurant que le détecteur est toujours symétrique au tube par rapport à l'échantillon ; ainsi, la géométrie du cercle fait que les rayons qui convergent vers le détecteur ont presque tous subi la même déviation.

Comme il s'agit d'une méthode sur poudre, on travaille avec une source monochromatique et un détecteur ponctuel. La focalisation approchée est réalisée avec un goniomètre à deux cercles de type θ - 2θ ou bien θ - θ (Figure 13 et 14).

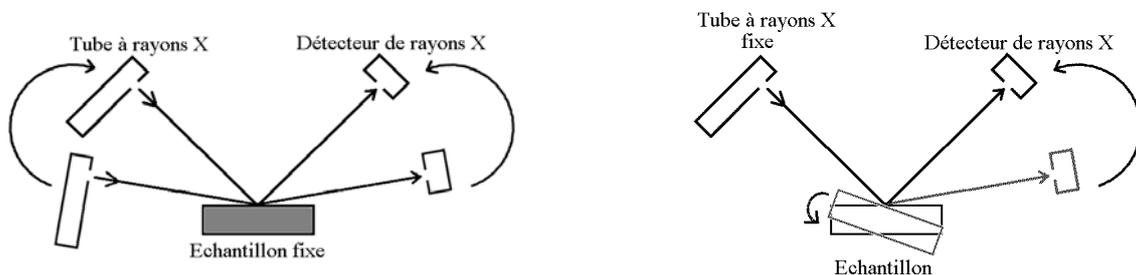


Figure 13 et 14 : Montage θ - θ (échantillon fixe) et θ - 2θ (tube fixe)

On peut remplacer le détecteur ponctuel par un détecteur linéaire ou à deux dimensions, afin d'accélérer la mesure, cependant, on n'est plus strictement en géométrie Bragg-Brentano,

même si les résultats sont similaires. Dans notre étude, c'est un détecteur linéaire qui a été utilisé.

III.1.2.2- Conditions expérimentales

Lors de nos analyses, l'ouverture du détecteur était de 4° . Les diagrammes présentés dans notre étude ont été collectés sur un intervalle angulaire compris entre 10 et 100° et avec un temps d'acquisition de 5s par point. Le pas choisi est de $0,0073^\circ$, ce qui correspond au $10^{\text{ème}}$ de la largeur à mi-hauteur du pic (111) du silicium pur, analysé dans ces conditions par ce diffractomètre. De plus, la poudre est en rotation dans son porte-échantillon en Téflon pendant l'acquisition du diagramme de diffraction.

Le temps d'acquisition par point a été choisi après avoir effectué des tests consistant à collecter des diagrammes d'un quartz alpha (SRM 1878a, NIST) avec des temps par point de 2s, 3s, 5s et 10s. Les résultats de ces tests ont montré que le rapport signal sur bruit est constant quel que soit le temps choisi. Ce premier résultat a mis en évidence l'intérêt de l'utilisation d'un détecteur PSD. La valeur de 5s a été choisie pour obtenir des pics de diffraction avec un bon rapport signal sur bruit et une intensité importante, ce qui s'avère crucial pour l'étude des profils des pics de diffraction et surtout pour l'analyse quantitative [GUI-2002]. Avec 5s d'acquisition par point, la limite de détection et le rapport signal sur bruit sont optimisés pour l'obtention de diagramme de diffraction de bonne qualité.

III.2- Répétabilité des acquisitions :

Afin de nous assurer de la répétabilité de nos diagrammes de diffraction, nous avons effectué une série de 10 acquisitions successives pour trois échantillons. Ces échantillons ont été choisis car ils sont représentatifs des différents états de cristallinité rencontrés lors de notre étude. Il s'agit d'un quartz alpha de référence (SRM 1878a, NIST), d'un échantillon constitué de 50% de quartz alpha et de 50% de silice amorphe (Merck), de silex attaqué 168h à la chaux et à la potasse dans l'état 2. Le premier de ces échantillons présente un ordre parfait par rapport à notre silex alors que le second introduit la présence de phase amorphe et donc l'accroissement du bruit dû à la diffusion incohérente des rayons X. Le dernier échantillon est un matériau réel altéré par la RAS qui possède une très faible intensité de ces pics de diffraction et un halo dû à la présence de phase amorphe. Les résultats de ces analyses sont

présentés dans le tableau 4 où la répétabilité des acquisitions a été étudiée au travers du rapport signal sur bruit. Le signal (I_s) est pris comme étant la surface intégrale brute des diagrammes de diffraction situés entre 10 et 100° et le bruit (I_b) est pris comme étant la surface intégrale du bruit de fond aussi pris entre 10 et 100°. Grâce au programme Diffrac^{plus} [CAU-1988], ces aires ont été calculées en utilisant la méthode des trapèzes. L'unité de ces aires est le coup par degré.

Quartz	I_s	I_b	I_s/I_b	50/50	I_s	I_b	I_s/I_b	168h	I_s	I_b	I_s/I_b
1	39537	22996	1,7192	1	41250	32270	1,2783	1	44310	39325	1,1267
2	39523	22982	1,7197	2	40929	31921	1,2822	2	44039	39017	1,1287
3	39471	22959	1,7191	3	40845	31886	1,2810	3	44019	39067	1,1267
4	39252	22895	1,7144	4	40684	31753	1,2813	4	43860	38927	1,1267
5	39257	22808	1,7211	5	40637	31673	1,2830	5	43691	38750	1,1275
6	39274	22835	1,7199	6	40540	31648	1,2810	6	43688	38743	1,1276
7	39189	22745	1,7229	7	40459	31514	1,2838	7	43589	38660	1,1274
8	39068	22713	1,7200	8	40428	31527	1,2823	8	43524	38573	1,1283
9	39166	22748	1,7217	9	40296	31389	1,2837	9	43329	38378	1,1290
10	38963	22704	1,7161	10	40207	31318	1,2838	10	43156	38283	1,1272
Ecart moyen			0,0017	Ecart moyen			0,0013	Ecart moyen			0,0006
100*Ecart moyen/moyenne			0,10 %	100*Ecart moyen/moyenne			0,10%	100*Ecart moyen/moyenne			0,06 %

Tableau 4 : Répétabilité des acquisitions étudiée au travers du rapport signal sur bruit

Le résultat de cette série de test a dévoilé une très bonne répétabilité des calculs effectués sur les diagrammes de diffraction successifs. L'écart moyen obtenu représente moins de 1% de la valeur moyenne du rapport signal sur bruit. Du premier diagramme au dixième et dans chaque cas, les données brutes montrent une décroissance. Or, dans la méthode de la quantification de la phase amorphe, à chaque diagramme des échantillons est soustrait le bruit de fond instrumental déterminé sur le quartz alpha. Ainsi à cause de l'observation de la décroissance des valeurs des données brutes, nous avons choisi de collecter un diagramme de notre quartz de référence avant et après chaque acquisition d'un diagramme d'un échantillon. Les conditions d'analyses sont toujours celles décrites précédemment.

La répétabilité des analyses a donc été vérifiée au niveau de l'intensité intégrale des diagrammes de diffraction, pour parfaire notre évaluation de la répétabilité de nos expériences, nous avons effectué d'autres tests sur l'échantillon de silex attaqué 168h. Ces

tests consistent à vérifier la répétabilité des données au niveau du profil des pics de diffraction et en particulier de la largeur intégrale brute déterminée sur un échantillon présentant une faible intensité de ses pics. Une série de 5 acquisitions de 5 pics de diffraction de cet échantillon a été effectuée. Les résultats de cette analyse sont présentés dans le tableau 5.

Position en 2θ	31,05° (101)	42,73° (110)	58,95° (112)	70,95° (211)	90,88° (302)
<i>Intensité de référence</i>	100	9	13	9	3
<i>1</i>	0,243°	0,302°	0,370°	0,438°	0,489°
<i>2</i>	0,244°	0,299°	0,353°	0,438°	0,421°
<i>3</i>	0,244°	0,303°	0,364°	0,433°	0,488°
<i>4</i>	0,245°	0,298°	0,376°	0,445°	0,469°
<i>5</i>	0,244°	0,304°	0,373°	0,445°	0,440°
Ecart moyen	0,0004°	0,0022°	0,0047°	0,0042°	0,0247°
100*Ecart moyen/moyenne	0,16 %	0,72 %	1,89 %	0,94 %	5,36 %

Tableau 5 : Répétabilité des données au niveau de la largeur intégrale

Les résultats de ce test sur un échantillon réel montrent que la répétabilité même si elle est correcte, avec un écart moyen maximum de 5% de la valeur moyenne de la largeur intégrale, diminue notablement avec l'angle de Bragg. Ainsi, pour des pics situés à grands angles de Bragg, il est préférable d'augmenter la statistique en opérant plusieurs acquisitions. Malgré cette diminution de la sensibilité à grands angles, nous avons choisi de déterminer la taille apparente des cristaux de nos échantillons grâce à la méthode de Scherrer en prenant en compte le pic de diffraction situé à 90,88°. Ce choix tient au fait qu'avec l'accroissement de l'angle de Bragg la résolution en diffraction des rayons X augmente [GUI-2002].

Pour notre méthode de détermination de la taille apparente des cristallites, les 5% d'erreur sont corrects et sont pondérés par les erreurs plus faibles des pics situés à plus bas angles.

III.3- Méthodes utilisées :

III.3.1- Détermination de la taille apparente des cristallites

III.3.1.1- Formule de Scherrer

Dans nos chapitres III et IV, nous avons souhaité évaluer la taille apparente des cristallites du granulats et du granulats attaqué 168h. Pour mener cette analyse, nous avons utilisé la formule de Scherrer [GUI-1956] donnant la relation entre la largeur d'un pic de diffraction et la taille de ses cristallites. Cette formule est présentée ci-après (2.4) où λ est la longueur d'onde, θ l'angle de Bragg du pic de diffraction considéré, D la taille des cristallites, β la largeur du pic de diffraction après correction de la contribution instrumentale à l'angle θ :

$$\beta = \left(\frac{K \cdot \lambda}{D \cdot \cos(\theta)} \right) \quad (2.4)$$

La constante K dépend de la façon de définir les domaines diffractants et l'élargissement du pic de diffraction β . La valeur $K=1$ correspond à la largeur totale à mi-hauteur et à une taille moyenne dans la direction perpendiculaire aux plans diffractants [LAU-2003].

La largeur des pics de diffraction utilisés a été déterminée grâce au programme Diffrac^{plus} [CAU-1988], après soustraction de la contribution due à la raie $K\alpha_2$. Pour cette dernière opération, le logiciel utilise la méthode de Rachinger pour éliminer de façon analytique la contribution de la composante $K\alpha_2$.

L'utilisation de la formule de Scherrer suppose que le profil des pics de diffraction ne résulte que des effets de la taille apparente de ses cristaux et de la géométrie du diffractomètre.

Suite à notre étude de la répétabilité des mesures de la largeur intégrale à différents angles de Bragg, nous avons choisi d'appliquer la méthode à trois pics de diffraction situés à $31,04^\circ$ (101), $58,95^\circ$ (112) et $90,84^\circ$ (302) en 2θ .

III.3.1.2- Fonction de résolution du diffractomètre

Le profil des pics de diffraction résulte de la convolution d'un certain nombre de contributions élémentaires plus ou moins complexes. Ces différentes fonctions sont en général dépendantes de l'angle de diffraction et la forme des pics de diffraction varie donc avec θ . A

l'exception des effets microstructuraux dus à l'échantillon lui-même, la largeur des pics de diffraction est directement conditionnée par les différents éléments qui constituent le diffractomètre. La description de l'évolution de cette largeur en fonction de l'angle de Bragg caractérise l'appareil utilisé. C'est la fonction de résolution. Cette fonction est en général croissante avec l'angle de diffraction et peut être souvent approchée par un polynôme de degré 2 en $\tan(\theta)$.

Cette équation est appelée le polynôme de Cagliotti [GUI-2002] [MYK-1999] (équation (2.5)) et s'écrit :

$$H^2 = U.\tan^2(\theta) + V.\tan(\theta) + W \quad (2.5)$$

où U, V et W sont des grandeurs intrinsèques au diffractomètre concerné et H^2 la largeur des pics de diffraction au carré.

Pour obtenir la largeur instrumentale contribuant à la largeur du pic de diffraction, nous avons eu recours au polynôme de Cagliotti. Un étalon, le silicium pur (figure 15), a été utilisé pour cette opération. Cette poudre est régulièrement utilisée pour déterminer la largeur instrumentale car ses cristallites sont étendues ($>1\mu\text{m}$) ce qui rend la composante due à l'échantillon très faible.

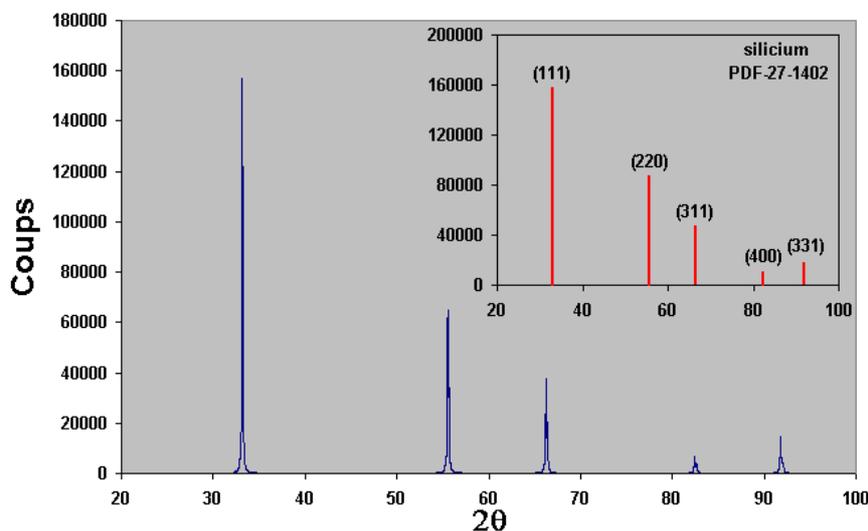


Figure 15 : Diagramme de diffraction du silicium pur

Les conditions expérimentales sont celles utilisées afin de collecter les diagrammes de diffraction de nos échantillons.

La détermination des grandeurs U, V et W s'effectue par extrapolation des données déterminées expérimentalement. La figure 16 présente cette opération.

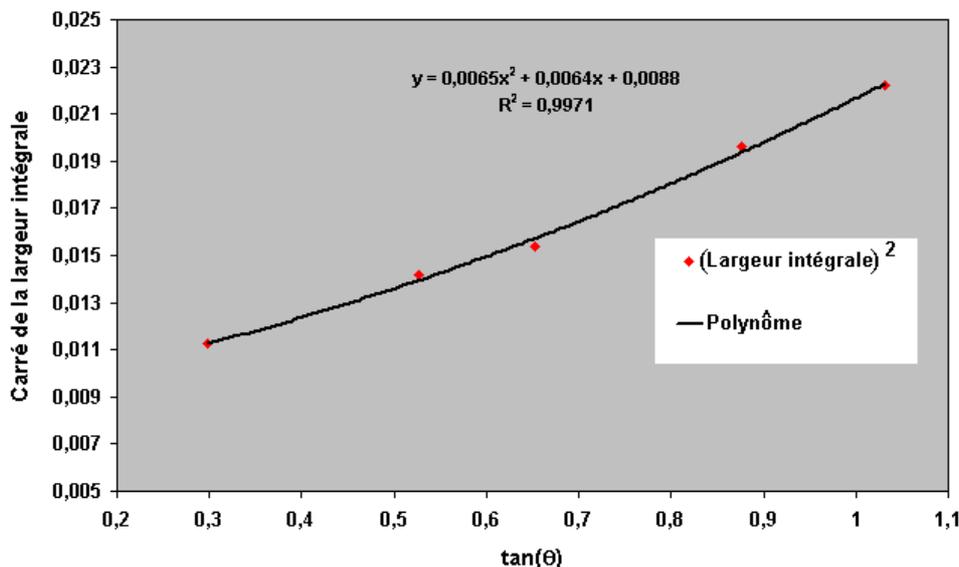


Figure 16: Méthode de détermination du polynôme de Cagliotti

Grâce à cette interpolation, on peut déterminer les valeurs de U, V et W qui sont égales aux coefficients du polynôme de la figure 16. C'est à dire : $U=0,0065$; $V=0,0064$; $W=0,0088$.

Le tracé du polynôme de Cagliotti en fonction de 2θ donne la fonction de résolution du diffractomètre. La figure 17 présente par conséquent la fonction du diffractomètre utilisé pour notre étude dans les conditions expérimentales décrites précédemment.

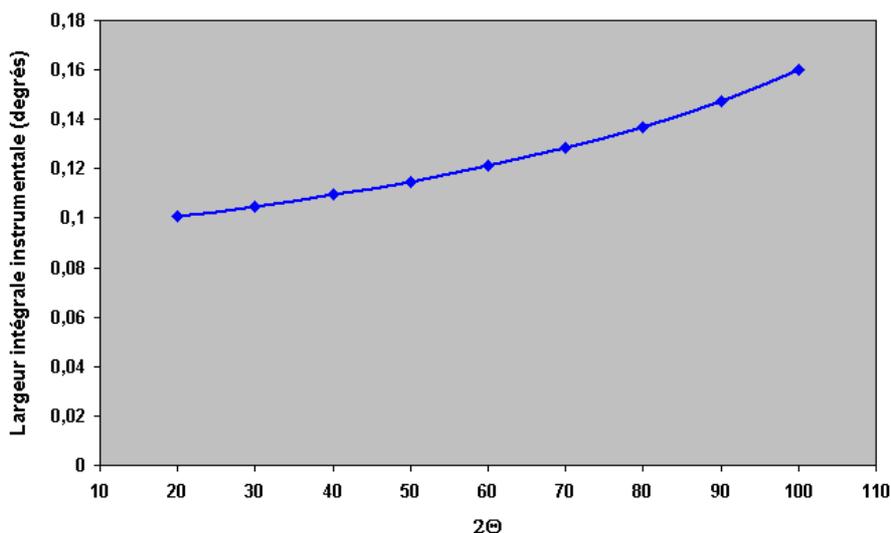


Figure 17 : Fonction de résolution du diffractomètre D8 (Co K α , PSD)

Grâce à la détermination de la contribution instrumentale de notre diffractomètre et à l'utilisation de la formule de Scherrer, nous avons pu déterminer la taille apparente des cristallites de nos échantillons. La détermination de la taille apparente des cristallites de nos échantillons constitue un indicateur de leur évolution structurale et nous permet de faire un parallèle avec l'observation de grains bien cristallisés apparus après 168h d'attaque au MEBE.

III.3.2- La quantification de la phase amorphe

La diffraction des rayons X et la RMN ^{29}Si MAS ont montré la présence de phase amorphe dans nos échantillons. Cette phase apparaît durant la réaction et sa teneur croît avec la durée d'attaque. Grâce à notre étude multi-technique et multi-échelle du granulat attaqué par la RAS, nous avons mis en évidence l'influence de la formation de silanols sur le développement de cette phase amorphe (cf. chapitre IV, p186). C'est pourquoi, quantifier cette phase dans nos échantillons s'est avéré nécessaire pour tout d'abord permettre d'établir une méthode d'évaluation du degré d'avancement de la RAS mais aussi pour tenter de corréler directement l'évolution du taux de silanols à celui du taux de phase amorphe.

Dans cette partie, nous décrivons le principe de l'analyse quantitative de phase et en particulier de deux méthodes servant à quantifier le taux de phase amorphe. Puis, nous présentons les résultats des tests qui ont permis d'optimiser ces méthodes pour notre étude.

III.3.2.1- Principe de base de l'analyse quantitative

Dans le diagramme d'un mélange de plusieurs phases, le rapport d'intensité des pics des deux constituants dépend du rapport de leur concentration [GUI-1956] [KLU-1959]. Ce principe est à la base des méthodes d'analyses quantitatives en DRX.

Il est important de souligner ici la signification du mot « intensité », car il apparaît que l'utilisation de la hauteur des pics de diffraction peut entraîner des erreurs d'analyse allant jusqu'à 20% [CYR-1998]. De ce fait, l'intensité d'un pic de diffraction, utilisée pour l'analyse quantitative en DRX, est définie comme étant la surface se trouvant entre la courbe et la ligne de fond continu. On parle aussi d'«intensité intégrale» pour désigner cette surface nette.

Qualitativement, lorsque l'on a un mélange de phases, plus une phase est présente en proportion importante, plus la surface de ses pics est grande. On peut donc, moyennant un étalonnage de l'appareil, faire une analyse quantitative, c'est à dire calculer la composition de

l'échantillon en pourcentages massiques (1 % massique correspond à 10 mg de phase pour 1 g d'échantillon).

Afin d'effectuer une analyse quantitative en DRX, il faut s'assurer de la répétabilité des mesures. Il est pour cela préférable de réduire la taille des grains des échantillons étudiés. Une granulométrie faible permettra d'atteindre un bon rapport signal/bruit en évitant les fluctuations de l'intensité. Klug et Alexander [KLU-1959] montrent que plus la taille des grains est grande et moins la répétabilité est bonne. Pour une répétabilité quasiment parfaite, c'est à dire pour une déviation dans les mesures <1%, il faut une granulométrie <5 μ m. Toutefois, il est possible d'obtenir une répétabilité satisfaisante grâce à la rotation de l'échantillon pour une granulométrie comprise entre 15 et 50 μ m. La précision peut alors atteindre 2 à 3%, car l'utilisation de la rotation de l'échantillon met en position de réflexion plus de cristallites et permet d'augmenter le nombre effectif d'orientation. Réduire la granulométrie permet aussi de réduire les extinctions primaires et les erreurs dues aux effets de micro-absorption. Ces derniers interviennent d'autant plus qu'on a un mélange de deux substances ou plus possédant des coefficients d'absorption massique différents.

Il est ensuite important de s'assurer de l'obtention d'une intensité diffractée maximale. Il est donc nécessaire de contrôler l'épaisseur des échantillons.

Dans le cas de notre étude, la granulométrie de nos échantillons n'a pas été réduite par broyage car des essais de broyage du silex ont montré que cette opération engendre des fluctuations importantes du profil des pics de diffraction (cf. VII.1). De même en EXAFS, nous avons fait divers essais de broyage sur nos échantillons en vue de les analyser en mode transmission, encore une fois, l'analyse de nos échantillons s'est montrée perturbée (cf. VII.3). C'est pourquoi, seule une homogénéisation de nos poudres à l'aide d'un mortier en agate a été effectuée.

Par contre, la rotation des échantillons durant l'analyse par DRX a pu être assurée grâce à un porte-échantillon motorisé. De même la profondeur des porte-échantillons de 1mm assure une intensité diffractée maximale, étant donné qu'à la longueur d'onde de la radiation $K\alpha$ du Cobalt, la profondeur de pénétration maximale pour la silice est d'environ 160 μ m (Annexe II).

Enfin, nos échantillons sont constitués d'un mélange allotropique de silice qui assure un coefficient d'absorption massique uniforme entre les phases.

III.3.2.2- Méthodes

La plupart des méthodes d'analyses quantitatives en DRX sont basées sur la relation générale définissant l'intensité de pics individuels en fonction du volume de minéral analysé (équation (2.6)) [CYR-1998] [KLU-1959]:

$$I = \left(\frac{e^4}{m^2 c^4} \right) \left(\frac{I_0 \lambda^3}{32 \pi R} \right) (N^2 P F^2) \left(\frac{1 + \cos^2(2\theta)}{\sin^2(\theta) \cos(\theta)} \right) (e^{-2M}) \left(\frac{1}{2\mu} \right) V \quad (2.6)$$

Les différents termes représentent respectivement les constantes physiques, les conditions de mesures, les paramètres de la phase cristalline, le facteur Lorentz-polarisation, le facteur de Debye et celui lié à l'absorption. V est le volume d'échantillon utilisé. Théoriquement, on admet la validité de cette formule seulement si le mélange étudié est parfaitement homogène, que les grains de chaque constituant sont très fins, et enfin qu'ils sont orientés parfaitement au hasard [KLU-1959].

Cette relation a été adaptée à l'analyse quantitative de phase par Klug et Alexander [KLU-1959]. Leur formalisme permet d'établir la relation entre l'intensité diffractée et les propriétés d'absorption de l'échantillon.

Dans le cas général où l'on considère un mélange constitué de n composés, l'intensité diffractée par le i^{ème} composé pour une famille de plan {hkl} est donnée par la relation (équation (2.7)):

$$I_i = \frac{K_i \cdot f_i}{\mu} \quad (2.7)$$

où K_i dépend de la nature du composé et de la géométrie de l'appareil ; f_i est la fraction volumique du i^{ème} composé et μ est le coefficient d'absorption linéaire du mélange.

Il est possible d'exprimer f_i et μ en fonction de la fraction massique x_i et de la densité du i^{ème} composé ρ_i (équations (2.8) et (2.9)).

$$f_i = \frac{x_i / \rho_i}{\sum_i x_i / \rho_i} \quad (2.8)$$

$$\mu = \frac{\sum_i x_i \cdot \mu_i / \rho_i}{\sum_i x_i / \rho_i} \quad (2.9)$$

La relation (2.7) peut alors être exprimée en fonction de ces deux grandeurs :

$$I_i = K_i \frac{x_i / \rho_i}{\sum_i \mu_i^* \cdot x_i} \quad (2.10) \quad \text{où } \mu_i^* = \mu_i / \rho_i \text{ est le coefficient d'absorption massique}$$

Klug et Alexander [KLU-1959] simplifie cette relation en ne considérant plus que le composé à analyser et la somme des autres qui forment la matrice. Ils définissent deux nouvelles grandeurs (équation (2.11) et (2.12)) qui sont le coefficient d'absorption massique de la matrice μ_M^* et la fraction massique du $j^{\text{ème}}$ composé dans la matrice $(x_j)_M$.

$$\mu_M^* = \frac{\sum_{j \neq i} \mu_j^* \cdot x_j}{1 - x_i} \quad (2.11) \qquad (x_j)_M = \frac{x_j}{1 - x_i} \quad (2.12)$$

Finalement, l'intensité du $i^{\text{ème}}$ composé est donnée par la relation (2.13).

$$I_i = \frac{K_i \cdot x_i}{\rho_i [x_i (\mu_i^* - \mu_M^*) + \mu_M^*]} \quad (2.13)$$

Cette expression met en avant la relation entre l'intensité d'un pic de diffraction d'un composé inconnu, sa concentration, sa densité et son coefficient d'absorption massique ainsi que celui de la matrice.

Lorsque le mélange est constitué de n composés et que l'on a l'égalité $\mu_i^* = \mu_M^*$, alors la relation (2.14) peut être simplifiée :

$$I_i = \frac{K_i}{\rho_i \cdot \mu_M^*} \cdot x_i = k \cdot x_i \quad (2.14)$$

L'intensité du $i^{\text{ème}}$ composé est directement proportionnelle à sa concentration dans le mélange et l'analyse linéaire directe est alors possible.

Dans le cas d'un mélange binaire où l'on a des coefficients d'absorption massique différents, il n'y a pas de relation linéaire entre l'intensité et la concentration d'un composé. Pour obtenir la concentration de l'un ou l'autre des composés dans le mélange, il faut tracer la courbe de l'intensité en fonction de la concentration. L'obtention de cette courbe peut être faite, soit expérimentalement grâce à des mélanges connus, soit par le calcul de l'intensité théorique. En général, les points expérimentaux obtenus à l'aide de mélanges synthétiques donnent une courbe qui correspond bien à la courbe théorique [KLU-1959] [CYR-1998].

Enfin, si le mélange de n composés ($n > 2$) est tel que $\mu_i^* \neq \mu_M^*$ et le $i^{\text{ème}}$ composé est inconnu, alors on a recours à l'analyse indirecte grâce à l'utilisation d'un étalon interne. Pour effectuer cette analyse, il faut ajouter une quantité connue de ce composé (s) à l'échantillon.

Après ajout de cette quantité la fraction volumique du composé cherché et de l'étalon sont f'_i et f_s (f_i dans l'échantillon sans ajout).

On a alors :

$$I_i = \frac{K_i \cdot f_i}{\mu} \quad ; \quad I_s = \frac{K_s \cdot f_s}{\mu} \quad (2.15)$$

$$\frac{I_i}{I_s} = \frac{K_i \cdot x'_i \cdot \rho_s}{K_s \cdot x_s \cdot \rho_i} \quad \rightarrow \quad x'_i = \frac{K_s \cdot x_s \cdot \rho_i}{K_i \cdot \rho_s} \frac{I_i}{I_s} = k' \frac{I_i}{I_s}$$

où x_s est une constante et x_i que l'on recherche dans l'échantillon sans ajout est relié à x'_i par la relation suivante :

$$x_i = \frac{x'_i}{1 - x_s} \quad (2.16)$$

Finalement, les relations (2.15) et (2.16) permettent de recourir dans ce cas à l'utilisation d'une courbe de calibration.

Il existe de nombreuses méthodes permettant de déterminer la quantité d'un composé mélangé à n composés. Certaines de ces méthodes quantitatives dédiées aux composés cristallisés peuvent être adaptées à la quantification de composés amorphes, si l'on suppose que l'intensité du halo, dû à l'incohérence des rayons X diffusés, est proportionnelle à l'air de la bosse correspondante. Une étude [CYR-1998] a montré qu'une relation semblable à celle de Klug et Alexander (2.13) liait la teneur d'un composé amorphe d'un mélange à l'intensité intégrée de la bosse. Nous avons procédé de la même manière sur des étalons internes constitués de quartz alpha et de différents pourcentages de silice amorphe (7%, 20%, 30%, 50%, 80% et 96%).

Dans le cas où les phases ont même composition chimique (même coefficient d'absorption massique), la relation de proportionnalité entre la teneur du composé amorphe et l'intensité du halo est vérifiée et elle est linéaire (Figure 18). Ce résultat est particulièrement important pour notre étude où les échantillons ne sont constitués que de silice. Cela signifie que des méthodes basées sur la détermination de l'intensité du halo peuvent nous permettre de quantifier la teneur d'un composé amorphe dans nos échantillons.

Nous présentons ci-après deux méthodes adaptées à la quantification de la phase amorphe, l'une grâce au halo et l'autre grâce aux pics de diffraction. Le but de l'utilisation de deux méthodes distinctes est de permettre de contrôler nos résultats car, rappelons-le, notre matériau est fortement hétérogène.

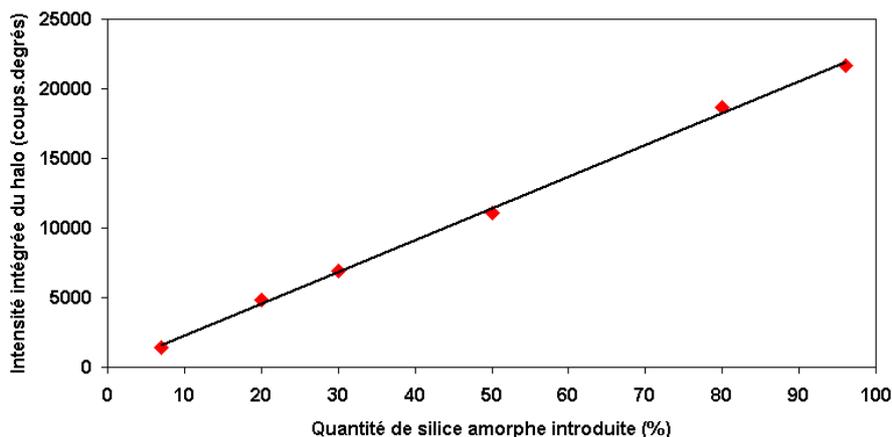


Figure 18 : Relation entre l'intensité intégrée du halo (coups.degrés) et la quantité de silice amorphe introduite dans les échantillons

III.3.2.3- Méthode absolue de mesure du degré de cristallinité (rapport des surfaces)

Dans cette méthode [CYR-1998], la teneur en phase amorphe d'un échantillon est le rapport de l'intensité de la bosse (amorphe) sur l'intensité totale diffractée (2.17). Cette méthode est directe puisqu'elle fait intervenir l'intensité intégrée du halo. Toutefois, son utilisation suppose que l'intensité totale diffractée (0 à ∞) après correction soit constante, quel que soit l'état cristallin d'un matériau donné et que les coefficients d'absorption de la phase cristallisée et de la phase amorphe soient proches.

$$V(\%) = \frac{I_b}{I_b + \sum_{\text{minéraux}} \sum_i I_i} \quad (2.17)$$

où I_b : intensité intégrée de la bosse ; I_i : intensité intégrée d'un pic d'un minéral ou d'une phase.

IV.3.2.4 - Méthode de l'étalon externe simplifiée :

Cette méthode quantitative permet de déterminer la teneur en phase amorphe d'un échantillon par différence [CHU-1974a] [CHU-1974b] [CHU-1975]. Les calculs sont effectués sur les phases cristallisées. De ce fait, la méthode est indirecte. Il est nécessaire de connaître la composition chimique des phases cristallines, car une partie des analyses s'effectuent sur des échantillons constitués de chaque phase cristalline pure (2.18). Cette

méthode nécessite de choisir un pic de diffraction pour le calcul qui ne soit pas trop proche d'autres pics d'autres phases.

$$\chi_v = 1 - \sum_{\text{minéraux}} \frac{I_i \mu_t}{I_{i,100\%} \mu_i} \quad (2.18)$$

où I_i : intensité du pic du minéral à analyser dans l'échantillon ; $I_{i,100\%}$: intensité du même pic dans le diffractogramme du produit pur.

Les deux méthodes présentées ci-dessus ne sont pas les seules existantes et l'on aurait pu citer les méthodes de Zevin et de l'addition généralisée [CYR-1998] [JIN-1989], mais ces méthodes demandent soit un grand nombre de phases à quantifier, soit la perte d'échantillons par ajout d'une phase pure pour le dosage de la teneur en amorphe.

Les deux méthodes que nous avons choisies sont non destructives et s'adaptent bien à nos mélanges allotropiques de silice.

Les protocoles d'application et les tests pour l'optimisation des méthodes vont être exposés ci-après.

III.3.2.5 - La méthode des surfaces

Dans la méthode des surfaces, le taux de phase amorphe est déterminé par le rapport de la surface du halo et de celle de l'ensemble du diagramme de diffraction. Ces surfaces sont calculées au moyen du logiciel *Diffrac^{plus}* après correction du diagramme de diffraction.

Comme pour la largeur à mi-hauteur des pics de diffraction, nous avons calculé la valeur de la surface ajoutée au diagramme de diffraction d'un échantillon par la contribution instrumentale du diffractomètre. Pour cette opération, c'est notre étalon, le quartz alpha (SRM 1878a, NIST), qui a été choisi en raison de sa composition chimique et par conséquent de son coefficient d'absorption massique proche de celui de nos échantillons. De plus, le quartz alpha est l'étalon utilisé généralement pour l'optimisation des méthodes de quantification

Dans les conditions expérimentales utilisées pour l'analyse de nos échantillons, le diagramme du quartz alpha est collecté, puis traité par notre logiciel. L'opération consiste à soustraire du diagramme le bruit de fond. Puis par soustraction des aires du diagramme brut et du diagramme traité, nous déduisons la surface (S_b) ajoutée par le bruit instrumental.

Cette valeur est utilisée pour corriger la surface du halo (S_a) et la surface totale (S_{tot}) d'un diagramme d'un échantillon.

Pour nous assurer de la fiabilité de la valeur de S_b , elle est recalculée sur un diagramme du quartz alpha collecté avant ou après l'acquisition d'un diagramme d'un échantillon.

La figure 19 dévoile les différentes surfaces citées précédemment, ainsi que la surface S_c relative aux pics de diffraction.

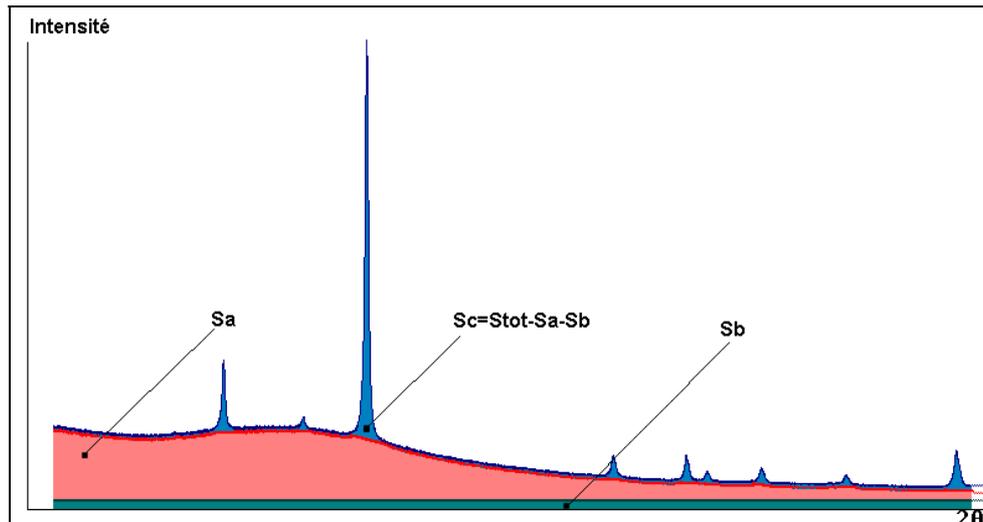


Figure 19 : Surfaces calculées dans la méthode du rapport des surfaces

L'opération permettant de déterminer le taux de phase amorphe s'écrit :

$$\text{Taux de phase amorphe} = 100 \times \frac{S_a - S_b}{S_{tot} - S_b}$$

Pour chaque échantillon, nous avons collecté deux diagrammes successifs et les résultats déterminés sur chaque diagramme ont permis de calculer une moyenne du taux d'amorphe.

III.3.2.6 - La méthode de l'étalon externe simplifié

Dans le cas de la méthode de l'étalon externe simplifié, l'opération porte sur un pic de diffraction dont il faut déterminer la surface. Encore une fois des diagrammes du quartz alpha sont collectés pour chaque acquisition d'un échantillon. Le but de ces mesures est de s'assurer que les conditions expérimentales utilisées pour déterminer la surface d'un pic d'un échantillon et du pic correspondant dans le diagramme de diffraction du quartz sont les plus proches possibles.

Le logiciel Diffrac^{plus} a permis d'extraire la surface du pic de diffraction choisi dans les diagrammes du quartz et des échantillons après soustraction des bruits de fond.

III.3.2.7 - Optimisation des méthodes de quantification

Afin d'optimiser les méthodes de quantification de la phase amorphe, nous avons eu recours à des étalons constitués de mélanges en proportions connues de quartz alpha (NIST) et de silice amorphe (MERCK). Il s'agit de 6 échantillons constitués de 7, 20, 30, 50, 80 et 96 % de silice amorphe.

III.3.2.7.1- La méthode des surfaces

La difficulté de cette méthode est la détermination de la ligne de base qui permet de soustraire des diagrammes la bosse due à la diffusion des rayons X par la phase amorphe. Il existe dans le programme Diffrac^{plus} deux méthodes pour tracer cette ligne de base. Les deux méthodes utilisent les mêmes points de contacts entre la ligne et le diagramme, ainsi que le même ajustement de la courbure de celle-ci. Toutefois, l'une des méthodes filtre certains points pour éviter que la ligne de base n'entre dans les pieds des pics de diffraction. Sans ce filtrage, il faut choisir la courbure de la ligne de base de manière à suivre le mieux possible la forme de la bosse sans entrer dans les pics de diffraction.

Nos tests ont eu pour objet de déterminer l'influence du choix de filtrer certains points pour tracer la ligne de base, de l'intervalle d'intégration et enfin du filtrage de la contribution due à la raie $K\alpha_2$.

Les tableaux (6 et 7) suivants résument nos résultats et caractérisent l'influence d'un paramètre au travers de l'erreur relative moyenne obtenue après quantification de la phase amorphe dans nos étalons. L'erreur relative est calculée pour chaque échantillon puis la moyenne de ces erreurs est calculée pour chaque groupe de paramètres utilisés.

Intervalle d'intégration	10-100°	
<i>Paramètres du traitement</i>	<i>Soustraction $K\alpha_2$</i>	<i>Sans soustraction $K\alpha_2$</i>
	Erreur relative moyenne	Erreur relative moyenne
<i>Ligne de base filtrée</i>	5,4%	4,1%
<i>Ligne de base non filtrée</i>	10,5%	9,8%

Tableau 6 : Résultats des tests sur la méthode du rapport des surfaces (10-100°)

La méthode offre une bonne précision lorsque la ligne de base est tracée avec filtrage de certains points et sans soustraction de la raie $K\alpha_2$. De plus, quel que soit le mode de traçage de la ligne de base, il apparaît que la soustraction de la raie $K\alpha_2$ diminue la précision de la méthode. Ce résultat est dans la configuration de notre diffractomètre pertinent, puisque l'opération de filtrage de la raie $K\alpha_2$ est effectuée sur les pics de diffraction mais pas sur le bruit de fond du spectre. Or la radiation $K\alpha_2$ contribue aussi à l'amplitude du halo résultant de la diffusion de la raie $K\alpha_1$ et $K\alpha_2$ du rayonnement incident. Sans monochromateur, le filtrage de la contribution due à la raie $K\alpha_2$ ne peut conduire qu'à des erreurs de quantification.

Afin d'observer l'influence de l'intervalle d'intégration du halo, nous avons effectué une nouvelle série de calculs sur un intervalle angulaire plus court (10-45°). Cette intervalle permet d'intégrer l'amplitude principale du halo (bosse). Nous présentons les résultats de cet essai dans le tableau 7 où la soustraction de la contribution due à la raie $K\alpha_2$ n'est plus effectuée en accord avec les résultats précédents.

Intervalle d'intégration	10-45°
<i>Paramètres du traitement</i>	<i>Sans soustraction $K\alpha_2$</i>
	Erreur relative moyenne
<i>Ligne de base filtrée</i>	8,1%
<i>Ligne de base non filtrée</i>	9,8%

Tableau 7 : Résultats des tests sur la méthode du rapport des surfaces (10-45°)

Les résultats de l'analyse sur un intervalle plus court ne permettent pas d'améliorer les résultats de la mesure dont la précision est diminuée. Ce résultat ne semble pas en accord avec l'étude de Cyr et al. [CYR-1998] qui suggère l'utilisation d'un intervalle d'intégration court pour les minéraux. Notre méthode ne permet pas un tel raccourcissement de l'intervalle d'intégration et montre que le halo créé par la présence de la phase amorphe s'étend sur l'ensemble du diagramme de diffraction et qu'il faut en tenir compte dans les calculs de la teneur en phase amorphe. En outre, les meilleurs paramètres permettant d'obtenir une teneur en amorphe proche de celle introduite sont : un intervalle d'intégration étendu sur l'ensemble du diagramme de diffraction, l'absence de filtrage de la contribution due à la raie $K\alpha_2$ et le filtrage des points utilisés pour le tracé de la ligne de base servant à la soustraction du halo.

III.3.2.7.2- La méthode de l'étalon externe simplifié

L'optimisation de la méthode de l'étalon externe simplifié est basée sur le choix du pic de diffraction à utiliser pour la méthode. Nous avons choisi quatre pics de diffraction pour nos tests. Il s'agit des pics (101) à 31°, (112) à 59°, (211) à 71° et (212) à 80,5° situés à différents angles de Bragg dans l'intervalle 10 à 100°. Une fois encore, les tests ont été effectués à l'aide des étalons constitués de quartz alpha et de silice amorphe. L'erreur relative moyenne pour un pic a été déterminée grâce aux erreurs relatives déterminées pour chaque échantillon. Cette valeur nous permet encore une fois de tester la précision de nos résultats. Le tableau 8 présente les résultats de nos tests.

	(101)	(112)	(211)	(212)
<i>Intensité de référence</i>	100	13	9	6
Erreur relative moyenne	2,8%	2,9%	3,4%	3,8%

Tableau 8 : résultats des tests effectués sur la méthode de l'étalon externe

Les résultats montrent une bonne précision de la méthode sur les quatre pics. L'erreur relative moyenne augmente avec l'accroissement de l'angle de Bragg et la diminution de l'intensité relative du pic de diffraction. Bien que cette variation ne soit pas très importante sur nos étalons qui ont un très bon degré de cristallinité, nos échantillons de silex sont plus

désordonnés et l'erreur pourrait être plus importante aux grands angles de Bragg où l'intensité est faible car la méthode de quantification est basée sur l'intensité intégrale des pics de diffraction. Ainsi la méthode a été appliquée aux pics (101) et (112) de nos échantillons.

A l'issue de nos tests, nous pouvons résumer nos résultats de la façon suivante :

- Dans le cas de la méthode de l'étalon externe, ce sont les pics correspondants aux familles de plans (101) et (112) du quartz qui ont été choisis pour calculer le taux d'amorphe dans les échantillons. Ces pics se situent à proximité du halo et donnent les meilleurs résultats. Il est à noter que les résultats de nos tests sur différents pics de diffraction montrent que plus le pic choisi est éloigné du halo plus l'erreur relative augmente.
- Dans le cas de la méthode des surfaces, c'est la courbure de la ligne de base choisie pour suivre le profil du halo et l'intervalle angulaire d'intégration de la surface du halo qui influencent la précision de la méthode. Les lignes de bases qui ont tendance à prendre en compte une partie du pied des pics de diffraction et les intervalles angulaires trop petits diminuent la précision de la méthode. L'intervalle angulaire utilisé pour nos calculs est donc $[10^\circ, 100^\circ]$.

Les résultats obtenus sur nos étalons après optimisation de ces méthodes sont présentés dans le tableau 9.

Méthodes →	Méthodes des surfaces		Méthodes de l'étalon externe	
	<i>Valeur moyenne (%)</i>	Erreur relative	<i>Valeur moyenne (%)</i>	<i>Erreur relative</i>
7%	7,3	4,3%	7,7	10%
20%	20,9%	4,5%	20,5	2,5%
30%	32,3%	7,6%	29,7	1%
50%	50,5%	1%	48,8	2,4%
80%	77,3%	3,4%	79,2	1%
96%	92,5%	3,6%	95,5	0,5%
		Erreur relative moyenne : 4,1%		Erreur relative moyenne : 2,9%

Tableau 9 : Résultats de la méthode des surfaces et de la méthode de l'étalon externe sur nos étalons

Les résultats obtenus sur nos étalons sont satisfaisants. Ils dévoilent des erreurs relatives inférieures à 10% et une erreur moyenne environ égale à 4% pour la méthode des surfaces et

3% pour la méthode de l'étalon externe. Ces précisions sont de l'ordre de la limite de détection standard en DRX et prouvent donc que notre protocole d'application de ces méthodes et leur optimisation sont corrects.

La méthode de l'étalon externe est la méthode qui donne d'après nos tests la meilleure précision pour la détermination du taux d'amorphe dans des échantillons où la phase cristalline est très bien cristallisée. Cette dernière remarque est particulièrement importante car nos échantillons de silex attaqués ne dévoilent un degré de cristallinité important qu'à partir de 168h d'attaque. Pour mettre en évidence ce point qui nous apparaît important dans l'application des méthodes de quantification de la phase amorphe, nous avons soumis le silex brut et un mélange constitué de 50% de silex brut et de 50% de silice amorphe à nos deux méthodes. Les résultats des quantifications de la phase amorphe pour ces deux échantillons sont présentés dans le tableau 10.

Méthodes →	Méthodes des surfaces	Méthodes de l'étalon externe
<i>Echantillons</i>	Valeur moyenne (%)	<i>Valeur moyenne (%)</i>
silex	6,9	17,6
Silex + 50% silice amorphe	54	59,4

Tableau 10 : Résultats de la méthode des surfaces et de la méthode de l'étalon externe sur le silex et sur un échantillon constitué de silex et de 50% de silice amorphe

Lors de l'analyse du silex brut par RMN ²⁹Si MAS, nous n'avons pas détecté la présence de silice amorphe comme dans les échantillons attaqués. Par contre, la RMN, comme les autres techniques, a dévoilé dans le silex un désordre structural important (cf. chapitre III). De ce fait, la quantification de la phase amorphe dans le silex aurait dû indiquer l'absence de phase amorphe ou un taux de l'ordre des erreurs relatives moyennes déterminées précédemment. D'après les résultats présentés dans le tableau 10, il semble que les méthodes aient été influencées par la mauvaise cristallinité du granulat. D'ailleurs, c'est la méthode de l'étalon externe qui surestime le plus le taux de phase amorphe dans le silex. Nous expliquons ce résultat par le mode de calcul du taux d'amorphe qui s'appuie sur des rapports de surfaces de pics de diffraction entre le silex et le quartz. Or, ces deux échantillons sont loin de posséder le même degré de cristallinité. Notre raisonnement est en accord avec le résultat de la méthode des surfaces qui semble moins perturbée par le désordre structural du silex. Par ailleurs, il semble qu'avec l'accroissement de la teneur en amorphe, l'erreur sur le résultat de la

quantification diminue. La faible cristallinité du silex induit un élargissement de ses pics et une diminution de leur surface intégrale et donc l'impression qu'il y a plus d'amorphe.

Il apparaît clairement au travers de ce test que les deux méthodes que nous avons choisies pour notre étude sont complémentaires. La méthode de l'étalon externe semble plus précise lorsqu'elle est appliquée à une phase bien cristallisée alors que la méthode des surfaces semble peu influencée par la structure de l'échantillon analysé.

Par conséquent, pour corrélérer les taux de silanols aux taux de phase amorphe, nous avons utilisé les résultats de la méthode des surfaces pour les échantillons attaqués moins de 72h et ceux de la méthode de l'étalon externe simplifiée pour les échantillons attaqués plus de 168h.

IV- Spectroscopie d'absorption des rayons X : EXAFS et XANES

Les propriétés caractéristiques du rayonnement synchrotron, tels sa largeur spectrale continue de l'Infra Rouge aux rayons X durs, son flux élevé de photons ainsi que sa grande brillance en font un outil puissant pour l'analyse dans le domaine des matériaux [CHA-1995] [MÖL-1996].

La plus importante application est la spectroscopie d'absorption qui permet de sonder les propriétés électroniques et l'organisation structurale des matériaux. Cette technique est sensible à l'ordre local et moyen autour de l'atome absorbeur, quel que soit l'état de l'échantillon : cristallisé, désordonné ou amorphe [MÖL-1996] [LEV-2001].

Cette spectroscopie permet de déterminer le nombre des atomes dans les premières sphères de coordination ainsi que leurs distances de l'atome absorbeur.

Pour notre démarche d'analyse multi-échelle, l'utilisation de la spectroscopie d'absorption des rayons X est l'ultime étape pour connaître la structure de nos échantillons par l'arrangement atomique autour des atomes de silicium. L'initiation de la RAS avec son processus de modification de l'environnement local des atomes de silicium a fortement induit une telle technique.

IV.2- Spectres d'absorption

[HAR-1986] [RIC-1996] [MÖL-1996] [KHO-1996] [REH-2000]

Le mécanisme prépondérant dans l'absorption des rayons X est l'ionisation ou effet photoélectrique. Moyennant quelques simplifications, l'absorption des rayons X suit la même loi que la lumière traversant un milieu imparfaitement transparent.

Le signal EXAFS se déduit de la mesure du coefficient d'absorption des rayons X. Ce coefficient noté (μ), est une fonction de l'énergie des rayons X incidents et se calcule à partir des intensités mesurées des faisceaux incidents et transmis suivant la loi de Beer-Lambert (2.19):

$$I_1 = I_0 \exp(-\mu \cdot x) \quad (2.19)$$

où x est l'épaisseur de l'échantillon, I_0 l'intensité du faisceau incident et I_1 l'intensité du faisceau transmis après traversée de l'échantillon.

Lorsque l'on trace le coefficient d'absorption d'un matériau en fonction de l'énergie $\mu(E)$ des photons incidents, il a tendance à décroître. Pour une valeur seuil E_0 de l'énergie du photon égale à l'énergie de liaison des électrons, un saut accompagné d'oscillations se superpose à cette décroissance.

Les énergies de seuils (E_0) sont liées à des transitions électroniques. Ces énergies sont caractéristiques d'un élément donné. Les seuils K, L_I, L_{II,III}... correspondent aux transitions d'un niveau de coeur 1s, 2s, 2p... vers un état vide situé juste au-dessus du niveau de Fermi. A basse énergie ($E < E_0$), la transition d'un électron du niveau de coeur n'est pas possible, le coefficient d'absorption décroît de façon monotone. Au delà du seuil ($E > E_0$), l'énergie d'un photon incident est suffisamment grande pour éjecter un électron (appelé photo électron) vers le continuum avec une certaine énergie cinétique (E_c). Si l'atome est isolé (gaz monoatomique), le coefficient d'absorption au delà du seuil (appelé coefficient d'absorption atomique et noté μ_0) est considéré comme monotone.

L'électron éjecté, s'il est diffusé par les atomes voisins (ce qui dépendra de son énergie), est rétrodiffusé vers son atome de départ et donc interfère avec un électron direct. On parle de diffusion simple si l'électron n'est diffusé que par un seul atome (il fait un aller-retour) et de diffusion multiple s'il est diffusé par plusieurs atomes. Comme l'énergie de l'électron éjecté

dépend de l'énergie du faisceau de rayonnement X incident, on observe des oscillations dans le spectre de l'absorption en fonction de l'énergie (oscillations de Krönig).

Quand l'énergie est à peine supérieure au seuil, le libre parcours moyen de l'électron est important et les diffusions multiples sont dominantes. L'analyse de cette partie du spectre se nomme le XANES (X-ray Absorption Near Edge Structure). À des énergies plus élevées, la diffusion simple devient dominante, l'analyse du spectre donne des informations sur les distances interatomiques, le nombre de voisins et l'ordre autour de l'atome absorbeur et on parle d'EXAFS.

Après le seuil d'absorption, les oscillations peuvent s'étendre jusqu'à 1000eV. Elles résultent de l'interférence entre l'onde du photoélectron sortant et l'onde du photoélectron rétrodiffusé par les atomes voisins les plus proches.

Le spectre d'absorption peut être découpé en trois zones (Figure 20)

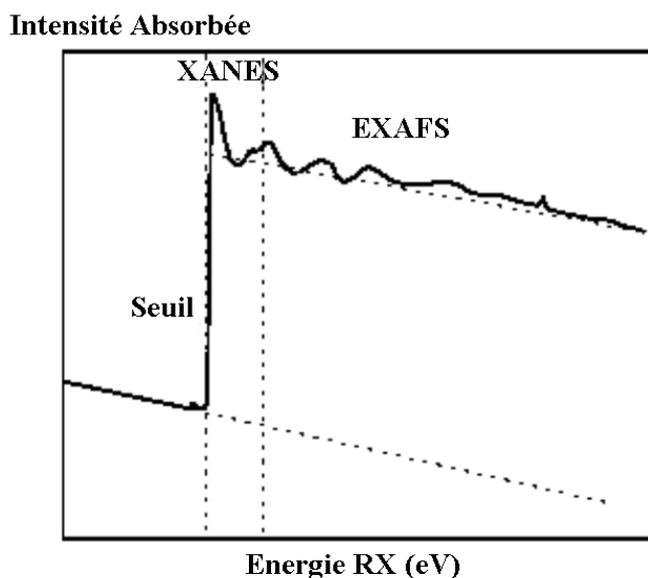


Figure 20 : Exemple de spectre d'absorption des rayons X

Zone 1: avant seuil ou pré-seuil : cette zone contient des informations sur la configuration électronique et la symétrie du site autour de l'atome absorbeur.

Zone 2: entre l'avant seuil et la zone 3, cette zone s'étend jusqu'à quelques dizaines d'eV au-delà du seuil d'absorption. Elle concerne la spectroscopie XANES (X-ray Absorption Near Edge Structure) et les structures qu'elle présente ont pour origine des effets d'interaction multi-électroniques et des effets de diffusion multiple du photoélectron. C'est un ensemble d'informations à la fois électroniques et structurales. Dans notre étude, la région du XANES a

permis de suivre l'évolution de la symétrie autour des atomes de silicium et à moyennes distances l'ordre régnant dans nos échantillons.

Zone 3 : le régime EXAFS débute environ à quelques dizaines d'eV après le seuil d'absorption et peut s'étendre jusqu'à 1000 eV après ce seuil. Grâce à cette région du spectre, il est possible d'extraire de ce signal des informations structurales sur l'environnement de l'atome absorbeur (distances, nombre et nature). Dans notre étude, nous avons mis en évidence une modification de l'ordre dans la première sphère de coordination autour des atomes de silicium de nos échantillons.

IV.3- Spectres EXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Structure)

Alors que le spectre XANES d'un échantillon est particulièrement sensible à l'ordre à moyenne distance, le spectre EXAFS situé au-delà de la région XANES est sensible à l'ordre à courte distance. La formulation théorique de l'EXAFS est mieux connue que celle du XANES où de nombreux phénomènes de diffusion multiples entrent en jeu.

Dans la zone 3, l'amplitude et la fréquence des oscillations sinusoïdales de $\mu(E)$ dépendent respectivement du nombre et du type des atomes voisins et de leurs distances de l'atome absorbeur. Le phénomène EXAFS a par suite été formulé dans une théorie générale qui suppose l'approximation d'une rétrodiffusion simple et d'une onde plane donnant des informations structurales à courte distance.

La modulation du coefficient d'absorption, normalisé par l'absorption du fond continu d'absorption de tous les autres éléments constitutifs du système irradié (μ_0), s'écrit (2.20):

$$\chi(\mathbf{k}) = \frac{[\mu(\mathbf{k}) - \mu_0(\mathbf{k})]}{\mu_0(\mathbf{k})} \quad (2.20)$$

En prenant en compte les approximations de diffusion simple d'une onde plane, pour des énergies au-delà de quelques dizaines d'eV après le seuil et pour des systèmes avec des désordres thermiques ou statiques modérés, l'expression théorique de l'EXAFS représenté par $\chi(k)$ peut être écrite comme (2.21):

$$\chi(k) = - \sum_j \frac{N_j S_0^2}{k r_j^2} |f_j(k, \pi)| e^{-\frac{2r_j}{\lambda(k)}} e^{-2\sigma^2 k^2} \sin(2k r_j + 2\delta_j(k) + \phi_j(k)) \quad (2.21)$$

où χ est la fonction EXAFS, c'est à dire la partie oscillante du coefficient d'absorption à un seuil donné, isolée en soustrayant les contributions de tous les seuils les plus faibles en énergie et normalisée à ces contributions. λ est le libre parcours moyen, k est le vecteur

d'onde. N_j et r_j sont respectivement le nombre de coordination et la distance de l'atome absorbeur à l'atome de la $j^{\text{ème}}$ couche. S_0^2 est le facteur de réduction. $2\delta_j(k)+\Phi_j(k)$ est le déphasage total et $|f_j(k,\pi)|$ est l'amplitude de rétrodiffusion. σ^2 est le facteur de Debye-Waller.

Afin d'obtenir des informations structurales caractéristiques, l'échelle d'énergie doit être convertie en échelle des vecteurs d'onde k en utilisant la relation suivante (2.22):

$$\mathbf{k} = \sqrt{\frac{8\pi^2 \mathbf{m}}{h^2} (\mathbf{E} - \mathbf{E}_o)} \quad (2.22)$$

La fonction de distribution radiale des atomes voisins de l'atome absorbeur est obtenue par Transformée de Fourier de $\chi(k)$ (2.23):

$$\Phi(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int \chi(\mathbf{k}).e^{2i\mathbf{k}\mathbf{r}} .d\mathbf{k} \quad (2.23)$$

Les pics de la distribution radiale sont déplacés de quelques Angströms par rapport aux distances réelles, car le déphasage n'est pas pris en compte dans le calcul de la TF.

Le calcul de la TF s'effectue entre deux bornes de l'intervalle des k du spectre EXAFS. En général, la borne supérieure est choisie pour éliminer la fin du spectre qui possède habituellement un mauvais rapport signal sur bruit. La borne inférieure quant à elle doit éliminer du calcul la région XANES. Enfin le calcul est pondéré par un facteur k^n nécessaire pour contrebalancer la forte décroissance du signal EXAFS.

L'expression calculée est alors :

$$\left| \text{TF}(w(k))k^n \chi(k) \right|_{k_{\min}}^{k_{\max}} \quad (2.24)$$

où $w(k)$ est la fenêtre de pondération et k_{\min} et k_{\max} ses bornes.

Cette fenêtre de pondération permet d'effectuer une TF sur une fonction bornée en minimisant les effets de bord.

La fenêtre utilisée dans notre étude est une fenêtre de Kaiser qui permet de réduire les pics secondaires en réduisant le signal. Il existe un autre type de fenêtre appelé fenêtre de Hamming qui permet de réduire les pics secondaires en favorisant l'intensité du signal.

L'expression de la fenêtre de Kaiser s'écrit (2.25) :

$$w(k) = \frac{I_0 \left[\tau \sqrt{1 - \left(\frac{2k - k_{\max} - k_{\min}}{k_{\max} - k_{\min}} \right)^2} \right]}{I_0(\tau)} \quad (2.25)$$

où τ est le paramètre d'amortissement de la fenêtre et I_0 la fonction de Bessel modifiée d'ordre 0.

C'est le paramètre τ qui en augmentant provoque la diminution de l'intensité du signal et des pics secondaires. Dans notre étude, τ est égal à 1 et l'exposant de k^n est 2.

IV.4- Conditions expérimentales

L'étude au seuil du silicium (1839 eV) a été réalisée sur la station SA 32 de l'anneau Super-ACO du LURE à Orsay. Le monochromateur est constitué de deux monocristaux de InSb (111), il est étalonné à l'aide d'un échantillon de silicium cristallisé, dont le point d'inflexion du coefficient d'absorption est situé à 1839 eV.

Les spectres réalisés sur nos échantillons sont collectés en mode de détection des électrons entre 1825 et 1900 eV avec un pas de 0,2 eV et un temps par point de 1 seconde pour le XANES, et entre 1800 et 2500 eV avec un pas de 1 eV et un temps par point de 2 secondes pour l'EXAFS.

IV.5- Préparation des échantillons

Lors de la première campagne d'acquisitions de spectres d'absorption au seuil K du silicium, les échantillons étaient appliqués sur des feuilles d'indium, elles-mêmes collées sur une plaque de cuivre servant à la détection du courant en mode de détection des électrons. Le résultat de ces premières expériences n'a pas été concluant et la plupart des spectres collectés étaient inexploitable. Ce phénomène a été causé par la nature de nos échantillons qui sont des isolants et qui provoquent des phénomènes de charges lors des expériences.

Lors de la seconde campagne d'expérience, les échantillons ont été directement insérés sur la plaque de cuivre dont la surface est préalablement rayée afin d'accroître l'adhésion des poudres. Le but étant d'accroître la conductivité entre la poudre et la plaque.

Ensuite pour atténuer les phénomènes de charges qui apparaissent lors des acquisitions, un premier spectre qui n'est pas utilisé pour l'étude est collecté afin de laisser l'échantillon se charger, ce qui permet de stabiliser les phénomènes de charges. Il est nécessaire de laisser le temps aux échantillons isolants de se charger, sinon des irrégularités apparaissent dans les pentes avant seuil et après seuil. Après ce premier spectre, les spectres suivants se superposent de sorte que l'on minimise les erreurs lors de la sommation (figure 21).

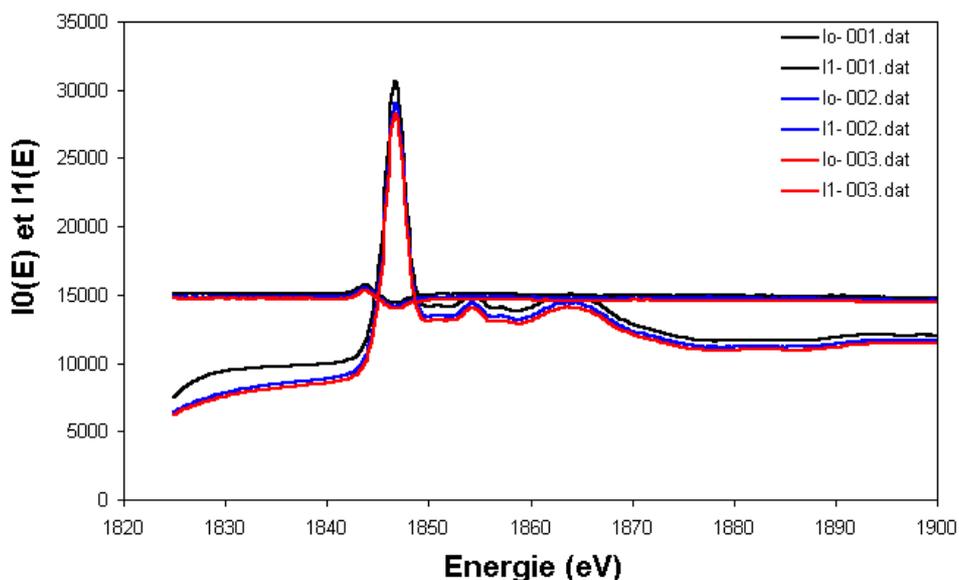


Figure 21 : Exemple de signaux servant à l'obtention d'un spectre d'absorption XANES, les signaux 001.dat correspondent aux données non utilisables collectées pour stabiliser les phénomènes de charges.

Ce protocole a permis d'optimiser les expériences d'absorption des rayons X effectuées sur nos échantillons isolants constitués de grains de silice. Nous avons également songé à métalliser les échantillons au carbone pour remédier à ce problème de charges. Les circonstances et la fermeture du LURE ne nous ont pas permis de réaliser cette expérience qui mériterait d'être testée.

V- Analyse thermogravimétrique (ATG)

Les mécanismes chimiques responsables de l'attaque du granulat par la RAS sont, entre autres, initiés par la présence de groupements silanols. De plus, l'avancement de la réaction est accompagnée de la production de nouveaux silanols par la rupture progressive des liaisons Si-O-Si. La détermination du nombre de ces sites constitue un indicateur du degré

d'avancement de la réaction au sein du granulat. C'est pourquoi, les spécialistes de la RAS ont généralement recours à l'ATG pour déterminer le taux de silanols présents initialement dans un granulat et ceux formés durant la réaction.

V.1- le taux de silanols

Pour une silice donnée, le nombre maximum de groupements silanols dépend du nombre d'atomes de silicium et du nombre de groupes OH portés par atome de silicium.

Selon un calcul théorique effectué par Iler [ILE-1979], ce nombre ne devrait pas dépasser 8 OH/nm² mais le modèle choisi est celui d'une surface d'une face cristalline de cristobalite pour les silanols simples. Ce nombre pourrait atteindre 30 OH/nm², en prenant en compte la présence de silanols internes à la particule de silice.

Plusieurs auteurs comme Ek et al. [EK-2001] ont déterminé le taux d'hydroxyles à la surface de particules de silice par analyse thermogravimétrique. En effet, grâce à cette méthode, on peut suivre la perte de masse des particules de silice en fonction de la température. Cette perte de masse est attribuée à deux phénomènes :

- l'évacuation de l'eau adsorbée en surface par augmentation de la température jusqu'à environ 150 °C,
- la condensation des silanols de surface, donnant lieu au dégagement d'une molécule d'eau pour le départ de deux – OH.

La difficulté liée à l'utilisation de cette technique est donc de réussir à distinguer la perte de masse provenant de l'eau adsorbée à la surface de la silice de celle issue de la condensation des silanols.

Le nombre de silanols détectés par RMN sur les silices est généralement plus élevé que le nombre déduit par ATG. En effet, par RMN, on détecte tous les silanols, y compris les silanols internes, alors que par ATG, les silanols de surface sont principalement révélés.

Toutefois, les résultats de l'analyse par l'ATG peuvent être également surestimés. Ainsi, dans leur étude de la RAS Dent Glasser et Kataoka [DEN-1981] soulignent que même après séchage de granulat naturel à 120°C des molécules d'eau sont encore présentes et il s'agit d'une molécule d'eau pour huit groupes silanols.

Nos échantillons de silex attaqué ont été analysés par ATG pour permettre de déterminer le nombre de silanols via la perte de masse en eau lors d'un chauffage sous gaz inerte. L'appareil utilisé est de marque NETZSCH.

Les échantillons ont subi sous argon une montée en température de 20 à 1000 °C, avec une vitesse de chauffage de 10 °C par minute. L'analyse a été effectuée par D. Bulteel du département génie civil de l'Ecole des Mines de Douai.

La fraction molaire en silanols est déterminée grâce à la masse en eau perdue par l'échantillon lors de la montée en température. Dans le calcul, on suppose que les silanols qui se sont condensés sont majoritairement constitués de Q₃. Ainsi, il est supposé qu'à une molécule d'eau correspondent deux groupes hydroxyles. On peut alors déterminer la fraction molaire de silanols en équivalent Q₃ grâce au calcul du rapport molaire n* ([BUL-2000],(2.26)).

$$n^* = \frac{\text{nombre de moles de sites } Q_3}{\text{nombre de moles de silice}} = \frac{2 \times \frac{\text{masse perdue}}{M_{H_2O}}}{\frac{\text{masse initiale}}{M_{SiO_2}}} \quad (2.26)$$

Afin de diminuer l'erreur qui pourrait être due à la présence d'eau moléculaire issue du milieu environnement, nous avons pris en compte l'étude de Dent Glasser et Kataoka [DEN-1981]. Ainsi, les résultats expérimentaux ont été corrigés en considérant l'existence d'une molécule d'eau parasite pour huit groupes silanols. Un exemple de calcul est donné ci-après pour le silex brut.

V.2- Calcul de la fraction de silanols dans le silex :

Données : masse initiale de silex = m_i = 2565,3mg

masse perdue = m_p = 26,935mg

$$n^* = \frac{2 \times \frac{26,935 \cdot 10^{-3}}{18}}{\frac{2565,3 \cdot 10^{-3}}{60}} = 0,069$$

grâce à ce calcul, on détermine que le silex est constitué d'environ 7 % de silanols.

Correction :

En supposant que la condensation de deux Q₃ libère une molécule de H₂O et qu'il existe une molécule d'eau parasite pour huit groupes silanols, alors une molécule d'eau sur quatre doit être éliminée de notre calcul. On doit alors calculer la nouvelle masse perdue sachant que seul les ¾ représentent le résultat de la condensation des silanols.

$$n' = \frac{3}{4} \times n^* = \frac{\frac{3}{4} \times 2 \times \frac{26,935 \cdot 10^{-3}}{18}}{\frac{2565,3 \cdot 10^{-3}}{60}} = 0,052$$

Après correction, le pourcentage de silanols présents dans le silex est d'environ 5 %. Ce résultat sera discuté dans le chapitre suivant.

Ce même calcul a été effectué pour nos échantillons de silex attaqué dont les résultats sont présentés dans le tableau 11. Seul l'échantillon attaqué 312h n'est pas présent dans ce tableau car, à cause du taux de dissolution important qu'il a subi, nous avons préféré préserver cet échantillon de l'aspect destructif de l'ATG. Afin de tracer le graphique représentatif de l'évolution de n* corrigé en fonction du temps d'attaque, nous avons ajouté à nos points expérimentaux quelques points, déterminés par D. Bulteel [BUL-2000], auxquels nous avons appliqué la correction. La figure 22 dévoile l'évolution de la fraction molaire de silanols en fonction du temps d'attaque.

Temps en heure	n* non corrigé	n* corrigé
Silex (0h)	0,069	0,052
30 h	0,117	0,087
72h	0,425	0,318
168h	0,928	0,696

Tableau 11 : Fractions de silanols brutes et corrigées déterminées par ATG

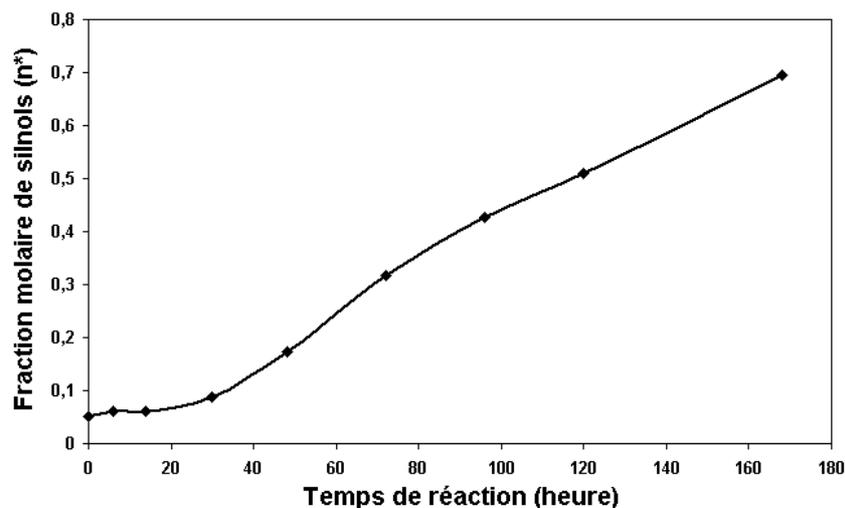


Figure 22 : Evolution de la fraction de silanols en fonction du temps d'attaque

Grâce à la figure 22, il apparaît clairement que la RAS provoque un accroissement important de la fraction molaire de silanols, surtout après 30h d'attaque. Avant cet échéance, la formation de silanols semblent faible et témoigne du démarrage lent de la réaction. Cette étape apparaît comme l'étape d'initiation de la RAS, après laquelle, le phénomène de formation des silanols est très important. Après 168h d'attaque, le granulats attaqué contient environ 70% de silanols. L'observation de ce démarrage lent de la réaction, nous a conduit dans notre étude à choisir d'analyser des échantillons de silex attaqué plus de 30h. De plus, cet accroissement rapide montre l'implication de la formation des silanols dans les mécanismes de la RAS.

VI- RMN ^{29}Si MAS

La RMN est considérée comme un outil puissant pour la connaissance de la structure à l'échelle des premières sphères de coordination de matériaux principalement diélectriques. Elle permet l'analyse de matériaux complexes polyphasés, faiblement cristallins, amorphes ou vitreux [MAS-2002] [MRS-2003]. Dans notre étude du silex attaqué par la RAS, la RMN nous a permis de mettre en évidence les différents types de tétraèdres présents dans nos échantillons.

VI.1- Déplacement chimique

La structure des matériaux s'étudie par la détermination des déplacements chimiques (δ) des noyaux de ^{29}Si . En effet, chacun d'eux correspond à un type d'environnement chimique. Dans le cas de la silice (SiO_2), la RMN permet de détecter la présence de 5 environnements différents. Ceux-ci sont appelés Q_n , où n varie de 0 à 4. Ces environnements reflètent le degré de connectivité (n) des noyaux de silice. Il existe une relation empirique liant la valeur des δ et le degré de connectivité (n) des noyaux ^{29}Si [MUR-1997]. A chaque espèce Q_n est associé un intervalle de δ comme le montre la figure 20 pour la silice [VIA-2000].

La gamme de déplacement chimique des silicates en phase solide se situe entre -60 et -120 ppm par rapport au Tétraméthylsilane (TMS), choisi comme composé de référence. Il est possible de définir des subdivisions de cette gamme selon le degré de connectivité des

tétraèdres de silicium ^{29}Si (Figure 23). La largeur de la répartition des raies augmente avec la valeur de n .

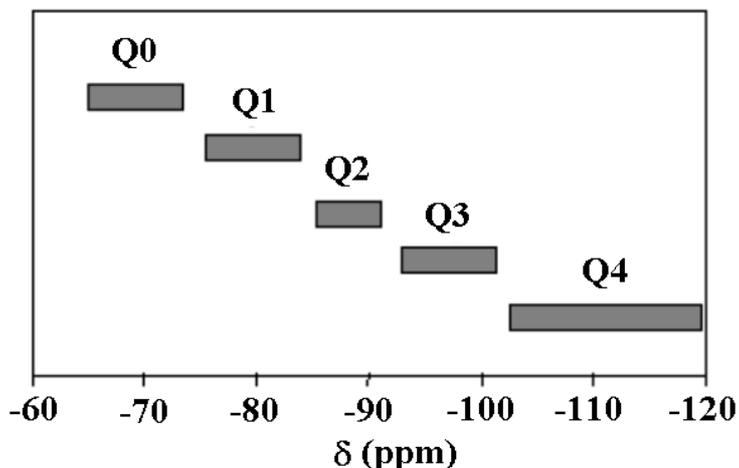


Figure 23 : Intervalle de déplacements chimiques associé à chaque espèce Q_n [VIA-2000].

Le déplacement chimique du ^{29}Si dépend de divers paramètres structuraux, tels la nature des substituants (Si-O-Si, Si-O-Al...), le nombre de coordination ou la symétrie du silicate. Ainsi, diverses corrélations ont pu être établies entre le déplacement chimique du ^{29}Si et la distance Si-O ou la valeur de l'angle Si-O-Si. Par ailleurs, le déplacement chimique du ^{29}Si est également affecté par l'électronégativité des autres cations auxquels les atomes d'oxygène d'un tétraèdre de silicium sont coordonnés [MAS-2002]. La RMN est de ce fait sensible aux changements structuraux au niveau des angles et de la longueur des liaisons chimiques dans la première et la deuxième sphère de coordination et insensible aux modifications structurales à des distances supérieures à $\sim 5\text{\AA}$ [DEV-2000].

Notons que des variations d'un δ dans un intervalle dévoile une modification de la nature d'une espèce Q_n , alors que le passage d'un intervalle à un autre montre le passage d'une espèce Q_i à une espèce Q_j . Les shifts vers les valeurs plus négatives sont généralement attribuées à des augmentations d'angle et de longueur de liaisons [OKA-1998].

VI.2- Conditions expérimentales

Il faut souligner que l'abondance naturelle de l'isotope 29 du silicium est très faible (4,7 %) ; c'est pourquoi l'analyse de la silice est souvent délicate. Pour cela, il apparaît nécessaire d'optimiser les paramètres expérimentaux. En effet, le noyau ^{29}Si possède un temps de relaxation non exponentiel extrêmement long qui ne permet pas d'effectuer

l'analyse en un temps réduit [PHI-1998]. Le temps de recyclage qui doit permettre la relaxation complète de la magnétisation des noyaux, ne peut pas être court. Philippot et al. [PHI-1998] montre pour un temps de recyclage de 20s que la contribution de la magnétisation du quartz est négligeable. Pour nos expériences, le temps de recyclage choisi est cinq fois supérieur au temps de relaxation des noyaux ^{29}Si ($\cong 16$ s). Ce temps de 80s est suffisamment long pour permettre une relaxation complète de leur magnétisation.

Ensuite, la largeur de pulsation a été fixée à $\pi/6$ afin d'obtenir la puissance maximale pour la magnétisation. Ajoutons que plus la largeur de pulsation est proche de $\pi/2$, plus le temps de relaxation est long. La valeur de $\pi/6$ a aussi été choisie pour optimiser simultanément la puissance de la magnétisation et le temps de relaxation.

Trois conditions sont à remplir afin d'obtenir des résultats quantitatifs lors d'une analyse RMN [PHI-1998] [MAS-2002]. Ces conditions sont les suivantes :

- un temps de recyclage assez long pour assurer une relaxation totale des spins des espèces présentes dans l'échantillon.
- une vitesse de rotation du rotor suffisante pour éliminer les effets dus à la forte anisotropie des déplacements chimiques.
- un nombre suffisant d'acquisitions pour vaincre les problèmes de sensibilité dus à la faible abondance naturelle du silicium 29.

Outre fournir des informations sur la structure locale des noyaux ^{29}Si , soulignons que cette technique présente l'avantage d'être non destructive. La proportion d'une espèce Q_n est donnée par le poids relatif du pic correspondant dans le spectre. Ce poids relatif est défini par le rapport de l'aire du pic sur celle du spectre entier.

L'analyse a été effectuée à l'Ecole de Chimie de Mulhouse au Laboratoire de matériaux minéraux. Le spectromètre utilisé est un modèle commercialisé par la société Bruker : un spectromètre 300 MHz (Bruker MSL 300) dont le champ magnétique est de 7 T. La sonde utilisée est la sonde Bruker MAS BB 7 mm. Les spectres des échantillons ont été accumulés durant 24 heures (1250 scans) à une fréquence de 59,631 MHz. La vitesse de rotation utilisée est de 4 kHz.

VII- Le broyage des échantillons

Nos échantillons sont constitués soit de silex brut, soit de silex attaqué et dans l'état 2. Au départ de l'attaque, la granulométrie du silex est comprise entre 160 et 630 μ m. Malgré le phénomène de dissolution qui réduit la taille des grains au cours de l'attaque, la granulométrie moyenne de l'échantillon attaqué 168h est encore supérieure à une centaine de microns (cf. images MEBE, chapitre IV, p138).

Certaines analyses requièrent des échantillons à la granulométrie fine inférieure à celle de nos grains. En DRX quantitative, nous avons cité Klug et Alexander [KLU-1959] qui suggèrent, pour une bonne répétabilité des mesures, d'avoir une granulométrie inférieure à 50 μ m. De même, lorsque l'on souhaite étudier en mode transmission des échantillons par l'absorption des rayons X, il est nécessaire que la poudre utilisée soit fine pour éviter l'hétérogénéité de l'épaisseur de l'échantillon. Celle-ci peut induire des erreurs dans le calcul du nombre de voisins autour de l'atome absorbeur. Pour cela, il est nécessaire d'avoir une poudre très fine et homogène. Les problèmes posés par nos échantillons sont dus essentiellement à leur microstructure fortement hétérogène et la présence d'espèces chimiques sensibles à l'environnement. En effet, les grains sont constitués de silice mal et/ou bien cristallisée, de silice amorphe et de silanols. Ainsi, avant d'effectuer des opérations de broyage sur nos échantillons nous avons souhaité tester l'effet du broyage sur les résultats de l'analyse par trois techniques : la DRX, la RMN et l'EXAFS.

VII.1- Effet du broyage sur les résultats de la DRX

Afin d'optimiser la quantification de la phase amorphe par DRX et d'obtenir une bonne répétabilité dans les mesures, il est conseillé d'avoir des échantillons avec une granulométrie très faible inférieure au moins à 50 μ m. Notre premier test a consisté à broyer un sable dit de fontainebleau constitué de silice de type quartz semblable à notre granulat. Le broyeur utilisé est un appareil RETSCH MM200, équipé d'un bol en Zirconium de 10 ml et de 2 billes du même matériau de 12 mm de diamètre. Pour modifier le broyage d'un échantillon, il est possible de régler 2 paramètres qui sont la fréquence et le temps de broyage. Les paramètres des différents essais que nous avons effectués sont présentés dans le tableau 12.

	Temps de broyage (min)	Fréquence de broyage (Hz)
A	5	15
B	10	15
C	20	15
D	5	20
E	1	30

Tableau 12 : Paramètres de broyage des échantillons analysés par DRX

Nous avons effectué 3 essais de broyage à 15Hz pour différentes durées, puis nous avons tenté deux broyages à haute fréquence pendant des durées courtes. Afin, le cas échéant, d'éviter l'échauffement de nos poudres, nous remplissons le bol de broyage de 4ml de poudre et complétons avec de l'azote liquide. Préalablement, les billes et le bol de broyage sont trempés dans l'azote liquide.

Après le broyage, les échantillons ont été analysés par DRX et la figure 24 dévoile la réponse de la famille de plans {101} des échantillons.

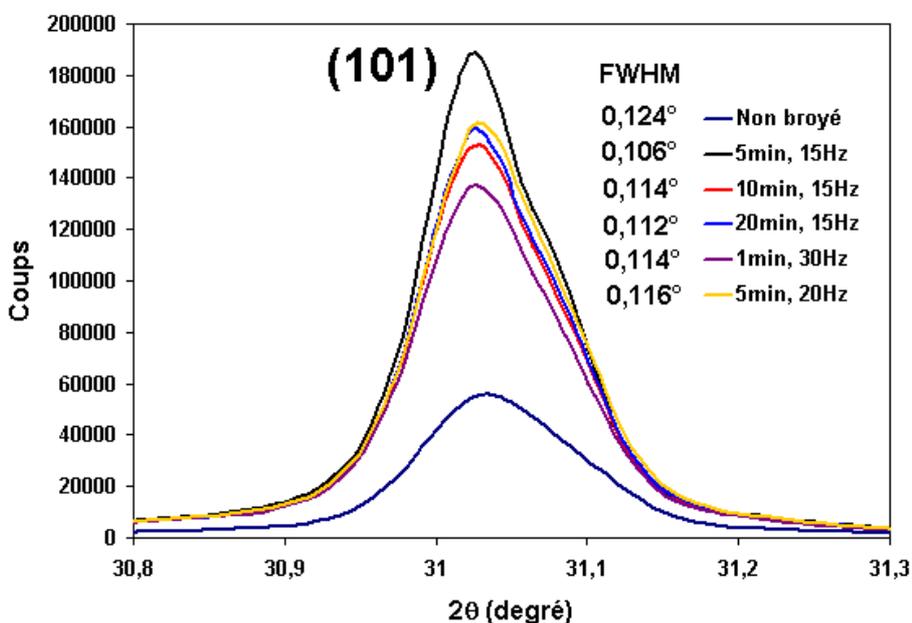


Figure 24 : Pic (101) des diagrammes des échantillons broyés

D'une manière générale, le broyage, en diminuant la granulométrie des échantillons, améliore l'intensité diffractée. Avec cet accroissement d'intensité nous n'observons qu'une légère diminution du FWHM, ce qui montre que la cristallinité des échantillons n'est quasiment pas affectée. Le meilleur résultat, c'est à dire l'intensité maximum, est obtenu avec un broyage à

15Hz durant 5min. Ce résultat montre qu'à cette fréquence, un broyage plus long détériore la qualité du pic (101). Nos essais de broyages de courte durée à haute fréquence ne sont par contre pas concluants et il apparaît qu'avec l'accroissement de la fréquence l'intensité des pics de diffraction décroît. La comparaison des broyages effectués durant 5min à 15 et 20Hz montrent enfin que cette durée optimise le résultat du broyage par rapport aux résultats de la DRX.

Le broyage effectué durant 5min à 15Hz donnant les meilleurs résultats, nous l'avons appliqué à notre silex brut. Le but de ce test est d'évaluer l'effet du broyage sur les résultats des méthodes de quantification de la phase amorphe. Pour effectuer cet essai, le silex et le quartz alpha ont été analysés et étudiés par DRX dans les conditions déterminées dans les parties précédentes. Les résultats de la quantification de la phase amorphe sont présentés dans le tableau 13 où nous avons ajouté les résultats obtenus pour le silex non broyé et simplement homogénéisé dans un mortier en agate.

Méthodes →	Méthode des surfaces	Méthode de l'étalon externe
<i>Echantillons</i>	<i>Valeur moyenne (%)</i>	<i>Valeur moyenne (%)</i>
Silex non broyé	6,9	17,6
Silex broyé	20,2	10,5

Tableau 13 : Résultats de la quantification de la phase amorphe du silex broyé

Les résultats du test dévoilent une modification de la structure du granulat qui apparaît davantage amorphe au travers de la méthode des surfaces et moins au travers de la méthode de l'étalon externe. Le silex broyé montre donc un comportement face aux méthodes de quantification opposé à celui du silex non broyé.

La méthode de l'étalon externe est basée sur l'intensité d'un pic de diffraction et non sur le halo. Le résultat de la quantification montre que l'intensité des pics de diffraction du silex a augmenté comme nous l'avons observé pour le sable de fontainebleau broyé dans les mêmes conditions. C'est pourquoi le taux d'amorphe dans le silex broyé semble avoir diminué.

Nous concluons que l'affinement des grains du silex broyé permet d'obtenir une meilleure intensité en plaçant davantage de cristallites en position de réflexion et en diminuant la fraction de faisceau perdue à cause de l'hétérogénéité de la taille des grains. Le broyage provoque alors une différence de 7% dans le résultat de la quantification. A priori, nous pouvons suggérer que la précision de la méthode en est accrue. Toutefois, à travers la

méthode des surfaces, il apparaît que l'intensité intégrale du halo a également augmenté mais l'effet sur le résultat de la quantification est plus important puisque la teneur en phase amorphe a augmenté de près de 13%. Ce résultat signifie que le silex a subi une amorphisation due au broyage. Ce point est très important car il met en évidence la nature fortement hétérogène de notre matériau qui ne permet pas l'opération de broyage sans altérer sa structure.

Par conséquent, nous avons choisi de ne pas broyer nos échantillons pour notre étude en DRX. Il apparaît plus judicieux de prévenir l'introduction d'artefact due à la préparation des échantillons. Seule une homogénéisation de nos poudres grâce à un mortier a été effectuée. Pour placer davantage de cristallites en position de réflexion, le porte échantillon est en rotation durant les acquisitions.

VII.2- Effet du broyage sur les résultats de la RMN ^{29}Si MAS

La première étape de l'étude par RMN ^{29}Si MAS de nos échantillons a été l'optimisation des conditions expérimentales. Pour cette opération, nous avons fourni à M. Delmotte du Laboratoire des Matériaux Minéraux de l'ENSCM μ , un silex brut d'une granulométrie comprise entre 160 et 630 μm et un silex brut broyé possédant une granulométrie inférieure à 160 μm afin d'établir l'utilité de broyer nos échantillons pour cette analyse. La figure 25 dévoile le résultat de l'analyse réalisée pour les deux échantillons dans les mêmes conditions.

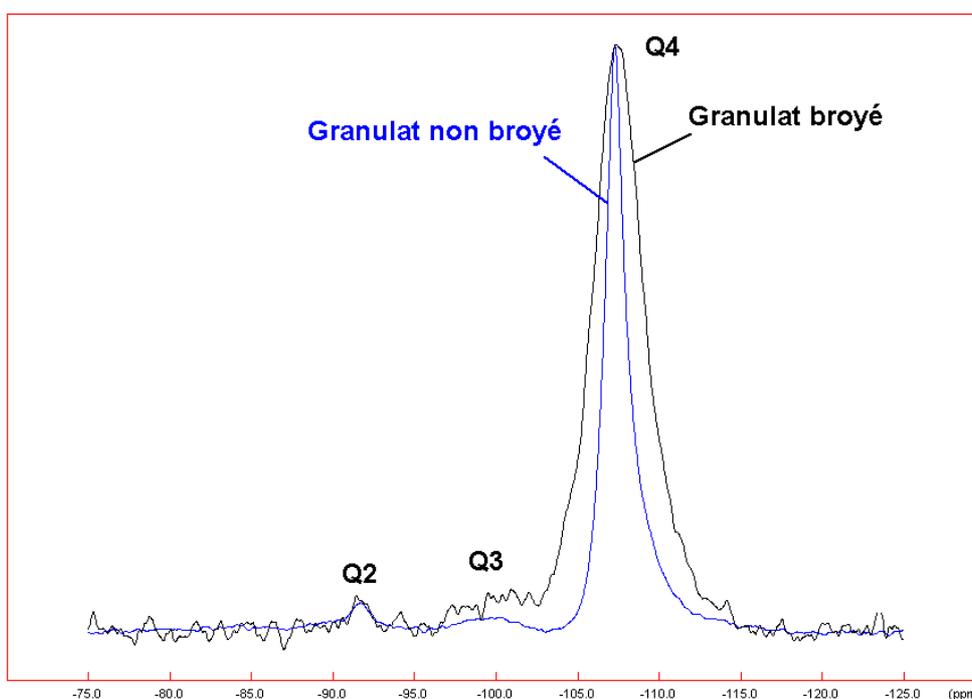


Figure 25 : Spectre RMN ^{29}Si MAS du silex broyé et du silex non broyé

Sur la figure 25, nous observons les spectres des deux silex qui dévoilent les mêmes espèces de type Q_4 , Q_3 et Q_2 . Toutefois, nous remarquons que le silex broyé présente des pics très larges par rapport au silex non broyé. Cette largeur est due à un désordre important dans la structure du silex broyé (cf. Chapitre III, p 128).

Ce phénomène peut être expliqué par l'accroissement de la surface totale des grains dont la taille a diminué à cause du broyage. Par conséquent, il se produit une augmentation du nombre de défauts de surface. Par ailleurs, le désordre qui apparaît pour les tétraèdres SiO_2 est aussi valable pour les silanols de type Q_3 , ce qui montre que le broyage affecte toutes les espèces chimiques du granulat.

L'accroissement du désordre engendré par le broyage de cet échantillon concerne aussi bien les tétraèdres SiO_2 de la silice du silex broyé que ses silanols auxquels notre étude s'est aussi intéressée.

Comme pour la DRX, cette pré étude a montré que le broyage a un effet néfaste sur la structure de notre silex et sur les résultats de l'analyse par RMN. Une fois encore, nous avons choisi de ne pas broyer les échantillons pour cette étude.

VII.3- Effet du broyage sur les résultats de l'EXAFS au seuil K du calcium

L'effet du broyage sur l'analyse de nos échantillons qui apparaissent, au travers de la DRX et de la RMN, particulièrement sensibles à ce traitement, n'est pas anodin. C'est même grâce à cette étude que nous avons pu définir le mode de détection à utiliser pour l'analyse par spectroscopie d'absorption des rayons X au seuil K du silicium.

C'est l'étude des modules des transformées de Fourier des spectres EXAFS au seuil K du calcium d'échantillons broyés dans l'état 1, qui a permis de mettre en évidence l'effet néfaste du broyage sur la structure à l'ordre local de nos échantillons.

Les spectres d'absorption de nos échantillons ont été réalisés sur la ligne D21 de l'anneau DCI au centre de rayonnement synchrotron LURE.

Les spectres EXAFS réalisés sur nos échantillons sont collectés en mode transmission en utilisant le monochromateur Si (111). Ces spectres ont été enregistrés entre 3900 et 4900 eV avec un pas de 2 eV et un temps par point de 5 secondes.

Les échantillons sous formes de poudres ont été déposés par filtrage sous vide sur filtre millipore pour effectuer les analyses en mode transmission. Il s'est avéré que les échantillons broyés permettent d'effectuer un dépôt homogène sur ces filtres alors que les échantillons non

broyés ont provoqué l'apparition de trous dans les préparations qui ont parfois dû être répétées plusieurs fois.

Les résultats que nous présentons ci-après concernent un échantillon de silex attaqué 30h dans l'état 1 et un échantillon attaqué 72h dans l'état 1. Ces échantillons ont subi différents broyages grâce à un broyeur planétaire de marque RETSCH équipé d'un bol et d'une bille de 3cm de diamètre en agate. Le seul paramètre ajustable de ce broyeur est la durée de broyage. Les échantillons attaqués 30h ont été broyés pendant 30min, 1h, 2h et 3h et l'échantillon attaqué durant 72h a été broyé pendant 2h.

La figure 26 dévoile les modules des transformées de Fourier (TF) des spectres EXAFS des échantillons attaqués durant 30h.

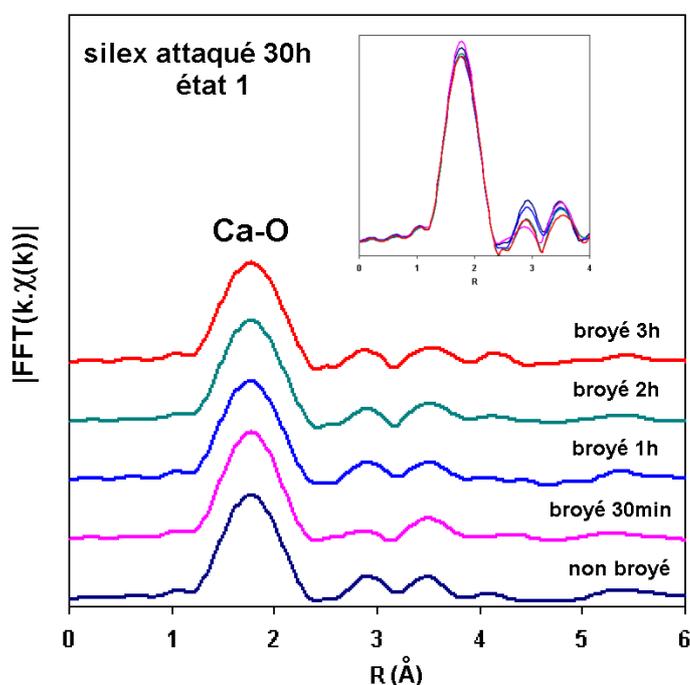


Figure 26: Modules des transformées de Fourier (TF) des spectres EXAFS des échantillons attaqués durant 30h, état 1.

Les modules des TF des échantillons broyés montrent des fluctuations d'amplitudes pour les premiers, seconds et troisièmes voisins du calcium. Il apparaît, avec l'accroissement du temps de broyage, que les amplitudes correspondant aux différentes sphères de coordination diminuent. Déjà après 30min de broyage, on peut observer une diminution importante de l'amplitude des seconds voisins du calcium.

Cette diminution d'amplitude dévoile un accroissement du désordre dans les couches correspondantes. En particulier, ce sont les seconds et troisièmes voisins du calcium qui semblent les plus atteints.

Ce résultat est encore observable sur la figure 27 qui dévoile des fluctuations semblables dans le module de la TF de l'échantillon attaqué 72h et broyé durant 2h.

Les seconds et les troisièmes voisins de cet échantillon montrent une sévère diminution de leurs amplitudes qui semblent être accompagnée d'une modification de leur position.

Ces résultats ont été d'une grande importance pour les analyses de nos échantillons par spectroscopie d'absorption des rayons X, puisque la détection en mode transmission a été abandonnée pour éviter de devoir broyer les échantillons. Lors des expériences réalisées au seuil K du silicium, nous avons donc choisi le mode de détection des électrons, certes plus délicat à mettre en œuvre mais qui ne requiert aucun broyage.

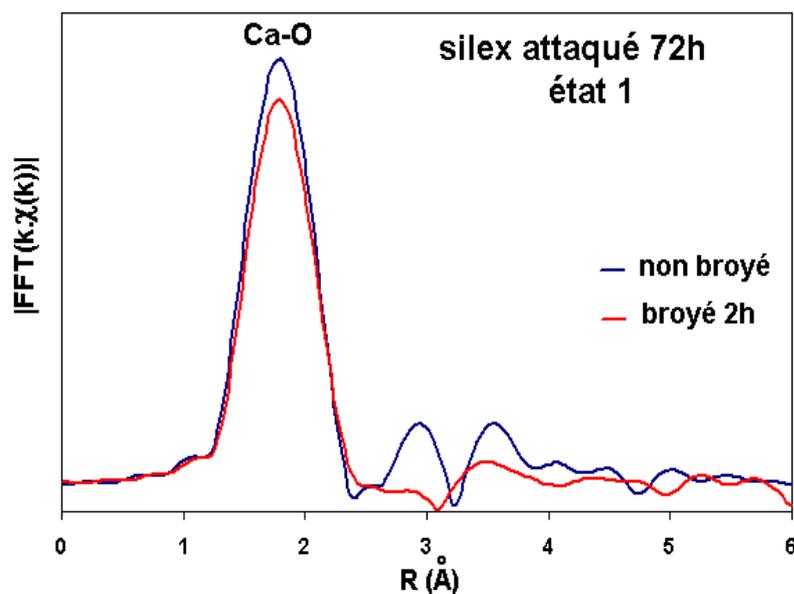


Figure 27: Modules des transformées de Fourier (TF) des spectres EXAFS des échantillons attaqués durant 72h, état 1

Cette étude des effets du broyage montre que ce traitement devrait être testé avant d'être appliqué à des échantillons fragiles comme nos granulats de silex. Dans le cas contraire, les modifications engendrées par ce traitement peuvent se répercuter sur les résultats d'analyses à l'échelle de l'ordre de grande distance aussi bien qu'à l'ordre local.

BIBLIOGRAPHIE II

[BUL-2000] D. Bulteel, Quantification de la Reaction Alkali-Silice : Application à un silex du nord de la FRANCE, Thèse de doctorat de l'Université des Sciences et Techniques de Lille (2000).

[CAR-1997] P.A. Carlton, Scanning, 19, 85 (1997).

[CAU-1988] P.Caussin, J. Nusinovici et D.W. Beard, Advances in X-Ray Analysis, vol 31, pp 423-430, 1988.

[CHA-1995] J. Chaboy, M. Benfatto, I. Davoli, Theoretical analysis of x-ray absorption spectra at the silicon K and L_{2,3} edges of crystalline and amorphous SiO₂, Physical Review B, Vol. 52, No. 14, p 10 014-10 020, 1995.

[CHU-1974a] F. Chung, J. Appl. Cryst., 7, p 519-525, 1974.

[CHU-1974b] F. Chung, J. Appl. Cryst., 7, p 526-531, 1974.

[CHU-1975] F. Chung, J. Appl. Cryst., 8, p 17-20, 1975.

[CYR-1998] M. Cyr, B. Husson, A. Carles-Gibergues : Détermination, par diffraction des rayons X, de la teneur en phase amorphe de certains matériaux minéraux. J.Phys. IV France 8, 23-30 (1998).

[DAN-1988] G.D. Danilatos, Foundation of Environmental Scanning Electron Microscopy, in Advances in Electronics and Electron Physics, edited by Academic Press inc. (1988), 71, 109.

[DAN-2002] S.N. Danilchenko, O.G. Kukharenko, C. Moseke, I.Yu. Protsenko, L.F. Sukhodub, B. Sulkio-Cleff, Determination of the bone mineral crystallite size and lattice strain from diffraction line broadening, Cryst. Res. Technol., 37, 11, p 1234-1240, 2002.

[DEN-1981] L.S. Dent Glasser, N. Kataoka, The chemistry of Alkali-Aggregate Reaction. Proceedings of the 5th International Conference on Alkali-Aggregate Reaction, Cape Town (South Africa), National Building Research Institute of the CSIR, 1981, S252/23.

[DEV-2000] R.A.B. Devine, J.-P. Duraud, E. Dooryhée (editors), Structure and imperfections in amorphous and crystalline SiO₂, John Wiley and Sons, LTD, 2000.

[DOE-1993] E. Doehne, N.W. Bower, Microbeam. Anal., 2, S35 (1993).

[EK-2001] Satu Ek, Andrew Root, Marko Peussa, Lauri Niinistö, Determination of hydroxyl group content in silica by thermogravimetry and a comparison with ¹H MAS NMR results. Thermochemica Acta, 379, p 201-212, 2001.

[GUI-1956] A. Guinier, Théorie et Technique de la Radiocristallographie, troisième édition, Dunod Paris, 1956.

[GUI-2002] R. Guinebrière, Diffraction des rayons X sur échantillons polycristallins, Paris, Hermès Science Publications, 2002.

- [HAR-1986] J. E. Harries, D. W. L. Hukins and S. S. Hasnain, Analysis of the EXAFS spectrum of hydroxyapatite, *J. Phys. C: Solid State Phys.*, 19, p 6859-6872, 1986.
- [HEU-2001] F.H. Heukamp, F.-J. Ulm, J.T. Germaine, Mechanical properties of calcium-leached cement pastes triaxial stress states and the influence of pore pressures. *Cement and Concrete Research*, Vol. 31, p. 767-774, 2001.
- [ILE-1979] R.K Iler, *The Chemistry of Silica: Solubility, Polymerization, Colloid and Surface Properties and Biochemistry of Silica*, John Wiley & Sons, New York (1979).
- [JIA-1997] W. Jiang, M.R. Silsbee, D.M. Roy, Similarities and differences of microstructure and macro properties between Portland and blended cement. *Cement and Concrete Research*, Vol. 27, No.10, p. 1501-1511, 1997.
- [JIN-1989] Jinsheng L., Ronghou X., Xiaoqun T., Nieuwenhuizen C., *Adv. X-Ray Anal.* 32, p515-522, 1989.
- [JOR-2000] Casanovas Jordi, Francesc Illas, Gianfranco Pacchioni. Ab initio calculations of ²⁹Si solid state NMR chemical shifts of silane and silanol groups in silica. *Chemical Physics Letters* 326 (2000) 523-529.
- [KAD-2003] A. Kadouna, R. Belkorissata, B. Khelifab, C. Mathieu, *Vacuum*, 69 (2003) 537–543.
- [KJE-1996] K.O. Kjellsen and H.M. Jennings, Observations of microcracking in cement paste upon drying and rewetting by Environmental Scanning Electron Microscopy. *Advanced Cement Based Materials*, Vol.3, p. 14-19, 1996.
- [KHO-1996] L. Khouchaf, Etude par spectroscopie d'absorption et d'émission des rayons X de nanostructures insérées dans des matériaux microporeux cristallisés, Thèse de l'université de Haute Alsace, 1996.
- [KHO-2000] L. Khouchaf, J. Blondiaux, V. Hedouin, D. Gosset, J. Dürr, R.M. Flippo, *J. Phys. IV.* 10, 551-559 (2000).
- [KHO-2002] L. Khouchaf, J. Verstraete, *J. Phys. IV.* 12, 341 (2002).
- [KHO-2004] L. Khouchaf, J. Verstraete, *J. Phys. IV.* 118, 277 (2004).
- [KLU-1959] H. P. Klug, L. E. Alexander, *X-Ray Diffraction Procedures For Polycrystalline and Amorphous Materials*. second printing, John Wiley & Sons, Inc. (1959).
- [LAU-2003] <http://perso.wanadoo.fr/jean-pierre.lauriat/Diffraction01/Chap10A.pdf>, Maître de conférences au Centre d'ORSAY de l'Université PARIS-SUD et chercheur au L.U.R.E., chargé du fonctionnement du diffractomètre "4 cercles" installé sur la ligne "Wiggler" du synchrotron.
- [LEV-2001] C. Levelut, D. Cabaret, M. Benoit, P. Jund, A.-M. Flank, Multiple scattering calculations of the XANES Si K-edge in amorphous silica, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 293-295, p 100-104, 2001.

- [LIA-1997] Tong Liang, Wang Meihua, Han Sufen, Tang Mingshu, *Advances in Cement Research*, vol 9, No 34, p 55-63, 1997.
- [LOM-1996] J. Lombardi, A. Perruchot, P. Massard et C. Larive, Etude comparée de gels silico-calciques produits des Réactions Alkali-Granulats dans les bétons et les gels synthétiques types, *cement and concrete research*, Vol. 26, No. 4, p 623-631, 1996.
- [MAT-1999] C. Mathieu, *Scanning Microscopy* Vol. 13, No. 1, 1999 (Pages 23-41).
- [MAS-2002] D. Massiot, Progrès récents de la résonance magnétique nucléaire du solide pour la caractérisation structurale de matériaux, *Spectra Analyse*, Vol. 21, p 27-33, 2002.
- [MÖL-1996] N. Mölders, H. O. Moser, W. Menz, P. J. Schilling, V. Saile, Synchrotron radiation analysis of microstructures, *Microsystem Technologies*, 2, p 56-62, 1996.
- [MRS-2003] A. A. Mrse, P. L. Bryant, F. J. Hormes, L. G. Butler, N. Satyanarayana, B. Rambabu, Solid-state NMR and XANES studies of lithium and silver silicate gels synthesized by the sol-gel route, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 318, p 296-304, 2003.
- [MOU-1999] M. Mouret, A. Bascoul, G. Escadeillas, Microstructural features of concrete in relation to initial temperature-SEM and ESEM characterization. *Cement and Concrete Research*, Vol. 29, p. 369–375, 1999.
- [MOU-1997] M. Mouret, A. Bascoul, and G. Escadeillas, Study of the Degree of Hydration of Concrete by Means of Image Analysis and Chemically Bound Water. *Advanced Cement Based Materials*, Vol. 6, p. 109-115, 1997.
- [MOU-2001] M. Mouret, E. Ringot, A. Bascoul, Image analysis: a tool for the characterization of hydration of cement in concrete – metrological aspects of magnification on measurement. *Cement and Concrete Composites*, Vol. 23, p. 201-206, 2001.
- [MUR-1976] K. J. Murata, M. B. Norman, *American Journal of Science*, Vol. 276, p 112-1130, 1976.
- [MUR-1997] Masaaki Muroya, Kazuhiko Yaguchi. Correlation between the average particle diameter of porous silicas and ^{29}Si NMR spectra. *Progress in Organic Coating* 31 (1997) 153-156.
- [MYK-1999] O. O. Mykhaylyk and M. P. Gadzira, Arrangement of C atoms in the $\text{SiC}\pm\text{C}$ solid solution, *Acta Cryst.* (1999). B55, 297-305.
- [NEW-2002] Dale E. Newbury, *J. Res. Natl. Inst. Stand. Technol.* 107, 567–603 (2002).
- * [PHI-1998] S. Philippot, V. Maret, H. Zanni. Effect of post set heat treatment on hydrate formation in reactive powder concrete studied by ^{29}Si NMR, p287.
- [RIC-1996] N. Richard, Structure et propriétés élastiques des phases cimentières à base de mono-aluminate de calcium, Thèse de l'université Paris-VI, 1996.
- [REH-2000] J. J. Rehr, R. C. Albers, Theoretical approaches to x-ray absorption fine structure, *Reviews of Modern Physics*, Vol. 72, No. 3, 2000.

[SUJ-1992] K. Sujata, H.M. Jennings, Formation of a protective layer during the hydration of cement. *Journal of the American Ceramic Society*, Vol. 75, No. 6, p. 1669-1673, 1992.

* [OKA-1998] Yoshihiko Okada, Tsuguya Masuda, Minori Takada, Lingling Xu, Takeshi Mitsuda. Relationship between NMR ^{29}Si Chemical Shifts and FT-IR Wave numbers in calcium silicates, p69.

[VIA-2000] H. Viallis-Terrisse, Interaction des Silicates de Calcium Hydratés, principaux constituants du ciment, avec les chlorures d'alcalins. Analogie avec les argiles. Thèse de Université de Bourgogne, 2000.

* Article extrait de:

Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy of Cement-Based Materials, P. Colombet, A.-R. Grimmer, H. Zanni, P. Sozzani (eds.), Berlin; Heidelberg; New York; Barcelona; Budapest; Hong Kong; London; Milan; Paris; Santa Clara; Singapore; Tokio; Springer, 1998.

CHAPITRE III

TROISIEME CHAPITRE

Caractérisation multi-technique et multi-échelle de la structure du silex

Le béton pourrait être représenté d'une façon simplifiée par un squelette granulaire immergé dans une matrice cimentaire aux pores remplis d'une solution électrolytique. Afin de traiter de sa résistance et de sa longévité, c'est ce squelette granulaire qui devrait être étudié. De toutes les études ayant porté sur la RAS, l'importance de la structure du granulat apparaît être un élément essentiel. Cependant, c'est toujours en interaction avec les autres constituants du béton ou par les produits issus de sa dégradation qu'il est appréhendé. L'exemple le plus probant est l'existence de tests de réactivité normalisés qui ont pour but de qualifier le granulat face à la RAS. Or ce sont les produits et l'observation expérimentale du gonflement de barres de mortier qui sont l'objet de ces essais. Il n'existe que peu d'études des caractéristiques structurales du granulat. C'est pour cette raison, qu'avant de nous pencher sur les effets de la RAS sur la structure du granulat, nous avons souhaité tenter de caractériser directement les causes de sa réactivité. Le but de ce chapitre est de corrélérer la réactivité d'un granulat (qualifié de potentiellement réactif à effet pessimum) à l'état de sa structure. Afin de pouvoir établir une relation avec les processus mis en jeu dans la RAS (cf. Chapitre I), l'analyse de notre granulat a été effectuée de façon multi-technique et multi-échelle : de ses caractéristiques microscopiques à celles de l'environnement de ses atomes de silicium. Nous débutons notre étude par une description des caractéristiques physico-chimiques du granulat.

I- Nature du granulat

I.1- Origine et formation

I.1.1- Origine

Le granulat utilisé pour notre étude provient d'une formation littorale de galets de silex et de sable marin du nord de la France. Il est presque exclusivement constitué de silex. Ce silex est par définition une roche siliceuse, dont la silice a plus ou moins bien cristallisé. En minéralogie, la silice du silex est classée dans le groupe du quartz de variété cryptocristalline. Cette variété de quartz diffère des autres à cause de son opacité. De plus, elle n'est pas formée d'un unique cristal, mais d'agrégats d'aiguilles ou de granules cristallins microscopiques. En général, l'hétérogénéité de sa structure, tantôt fibreuse, tantôt hydratée fait qu'il peut être constitué de calcédoine et d'opale. Ce quartz formé par diagenèse est dit de recristallisation.

I.1.2- Formation de la silice

La silice du silex a pour origine la transformation de phases silicatées. Elle a été formée par diagenèse à partir de spicules d'éponge ou de tests (coquilles) de radiolaires. Cette transformation débute avec la silice biogène des tests des radiolaires constituée d'opale-A (amorphe). Cette silice est instable et tend à se transformer en opale-CT (mélange d'opale, de cristobalite et de tridymite). Ce changement de phase s'effectue par un phénomène de dissolution-précipitation, où la solubilité augmente avec la température, la pression et la concentration en silice. A plus haute température (enfouissement ou flux thermique plus important) ou avec le temps, l'opale-CT se transforme en calcédoine et/ou en quartz microcristallin. Aux conditions normales de température et de pression, le quartz est la phase silicatée d'énergie libre minimum alors que les autres sont métastables. C'est pourquoi les différentes transformations de phases amènent à la formation de ce quartz constituant le silex.

I.2- Caractérisation physico-chimique du granulat

Le silex est par définition constitué d'eau, d'un peu de chaux, d'oxyde de fer et parfois de carbone. L'eau peut être présente sous forme de molécules piégées dans la structure ou bien sous forme de silanols. Afin de mieux connaître les phases dont est composé notre granulat, nous l'avons soumis à l'analyse par fluorescence X et à l'analyse thermogravimétrique. Ensuite, grâce à la diffraction des rayons X, c'est l'état structural de ces phases qui a été analysé.

I.2.1- Composition chimique

I.2.1.1- Fluorescence des rayons X

L'analyse par fluorescence des rayons X a été réalisée grâce à un spectromètre séquentiel SRS300 de type Siemens équipé d'une anode au rhodium. Elle montre que notre silex, analysé sous forme de poudre (<100µm), est constitué à 99,1 % de SiO₂ (tableau 1) et en faible teneur d'oxydes de fer et d'aluminium ainsi que de chaux. Au total ces phases constituent moins de 1% de la composition de nos grains.

Composés	%
SiO ₂	99,1
Fe ₂ O ₃	0,4
CaO	0,3
Al ₂ O ₃	0,2

Tableau 1 : Analyse par fluorescence X

Malgré leur faible teneur dans notre échantillon, ces impuretés ne semblent pas être réparties dans chaque grain de façon homogène. Grâce à la microscopie optique, il a été possible de distinguer quatre types de grains (A, B, C et D) différenciables principalement par leur couleur (figure 1).

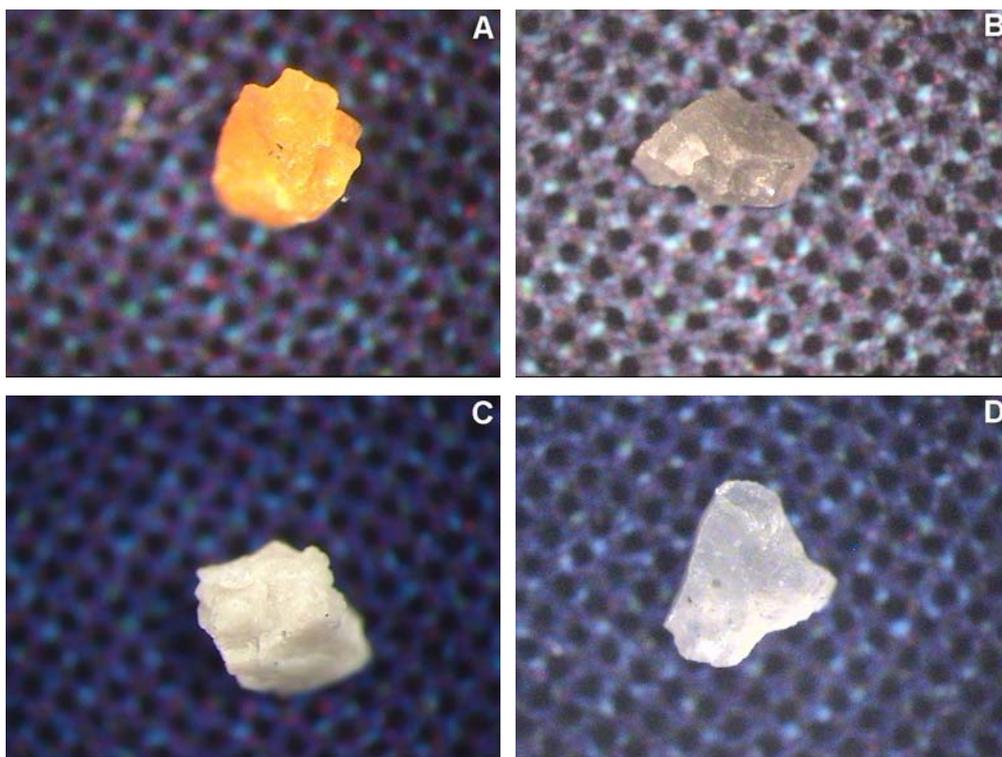


Figure 1: Images en microscopie optique (x 130) des différents types de grains constituant le silex

La présence de ces oxydes pourrait être à l'origine de l'existence de ces différentes teintes. Du point de vue de sa composition chimique, notre granulat apparaît hétérogène.

I.2.1.2- Analyse thermogravimétrique (ATG)

Les mécanismes chimiques de la RAS responsables de l'attaque du granulat sont initiés en partie par la présence de groupements silanols. Dans le cas d'un granulat brut, ce taux initial de silanols peut être un premier indice de sa réactivité. C'est pourquoi, notre poudre de silex (160-600 μ m) a été soumise à l'ATG (cf. Chapitre II, p79). Grâce à l'utilisation de deux étalons constitués l'un de quartz et l'autre de quartz (50%) et de silice amorphe (50%), nous avons pu comparer leur teneur en silanols (en équivalent Q₃) avec celle du silex. Les résultats de ces analyses sont présentés dans le tableau 2. Les calculs des différents taux ont été effectués suivant la méthode exposée au chapitre II.

	Quartz	Quartz + silice amorphe	Silex
Taux de silanols	1,3 %	1,2 %	5,3 %

Tableau 2: Teneur en silanols dans des étalons et dans le silex

Les résultats de l'ATG montrent la présence de silanols dans nos échantillons constitués de différentes silices. Il est aisé de remarquer que la valeur du taux de silanols est quasiment identique pour les deux étalons, alors que celle obtenue pour le silex est environ 4 fois plus élevée.

Ces résultats montrent que le silex contient davantage de sites Q₃ que nos étalons. Cet état peut être attribué au processus de formation du silex et montre surtout que ces silanols supplémentaires sont autant de sites pouvant favoriser l'initiation de la RAS.

De nombreux spécialistes de la RAS ont recours à l'ATG afin d'évaluer le taux de silanols dans les granulats. Dans le domaine du génie civil, cette analyse constitue avec la RMN les principales techniques utilisées pour la caractérisation chimique des silices réactives. Le problème majeur posé par l'ATG est dû à la sensibilité de cette technique. Elle peut en effet surestimer la quantité de silanols à cause de la présence de molécules d'eau piégées dans la structure, tout en ne pouvant permettre la détection de certains silanols internes. De ce fait, ce sont surtout les silanols superficiels et peu profonds qui participent à la perte de masse en eau d'un échantillon. Parallèlement, la présence de silanols en quantités quasiment identiques dans nos étalons montrent aussi que la présence de silanols n'est pas une caractéristique suffisante pour déterminer la réactivité d'une silice, sachant que le quartz est quasiment non réactif et que la silice amorphe l'est encore davantage que notre silex. Le taux de silanols ne peut être représentatif de la réactivité d'une silice que dans le cas extrême de silices très hydratées telles que l'opale qui est constituée d'eau jusqu'à 30% et qui est hautement réactive. Ce n'est pas le cas de notre silex qui ne contient qu'environ 5% de silanols.

Un autre problème posé par l'ATG est l'absence de distinction entre les silanols de type Q₃, Q₂ ou Q₁. Ce problème nécessite alors de recourir à l'analyse par RMN. Grâce à l'analyse de notre silex par RMN ²⁹Si MAS, nous montrerons la validité du calcul du taux de silanols en équivalent Q₃.

Entre l'opale, la silice amorphe, le quartz et notre silex, il apparaît clairement que le taux de silanols n'est pas un facteur pertinent pour évaluer leur réactivité face à la RAS. D'autant plus que l'étape d'initiation de cette réaction n'est pas constituée d'un seul processus ; à l'ionisation des silanols présents dans le granulat, il faut ajouter une attaque devant provoquer

la rupture de ponts siloxanes de la silice réactive. La structure des échantillons apparaît alors un paramètre plus adéquat, surtout lorsque l'on considère la différence majeure existant entre celle du quartz et celle de la silice amorphe.

I.2.1.4- Analyse par diffraction des rayons X

La structure de la silice d'un granulat nous apparaissant comme un facteur plus significatif que le taux de silanols face à la RAS, nous avons analysé notre silex par la diffraction des rayons X. L'objectif étant à la fois de déterminer la nature des phases cristallisées mais aussi l'influence de la présence des impuretés (CaO, Fe₂O₃ et Al₂O₃) sur celles-ci.

Tout d'abord, sur la figure 2, nous présentons le diagramme de diffraction du silex, qui montre qu'il est constitué principalement d'une phase cristalline, du quartz, dont les caractéristiques cristallographiques sont présentées dans le Tableau 3. La reconnaissance de phase a été effectuée grâce au programme EVA (Diffrac^{plus}) [CAU-1988].

Quartz, SiO₂	
Hexagonal P3221 (154)	Masse molaire : 60,08 Volume [CD] : 112,93
.a= 4,91344 Å .b= 5,40524 Å	
PDF-46-1045	

Tableau 3 : Caractéristiques cristallographiques du silex (Diffrac^{plus}, Bruker)

Notons également la présence d'un pic de diffraction non indexée située à 28° (Co Kα) sur le diagramme de notre échantillon. Ce pic apparaît dans le diagramme du quartz polycristallin réalisé par Klug et Alexander [KLU-1959] et dans d'autres études telles que celle de Hoek et Winter [HOE-2002] et il n'a pas été identifié (figure 3).

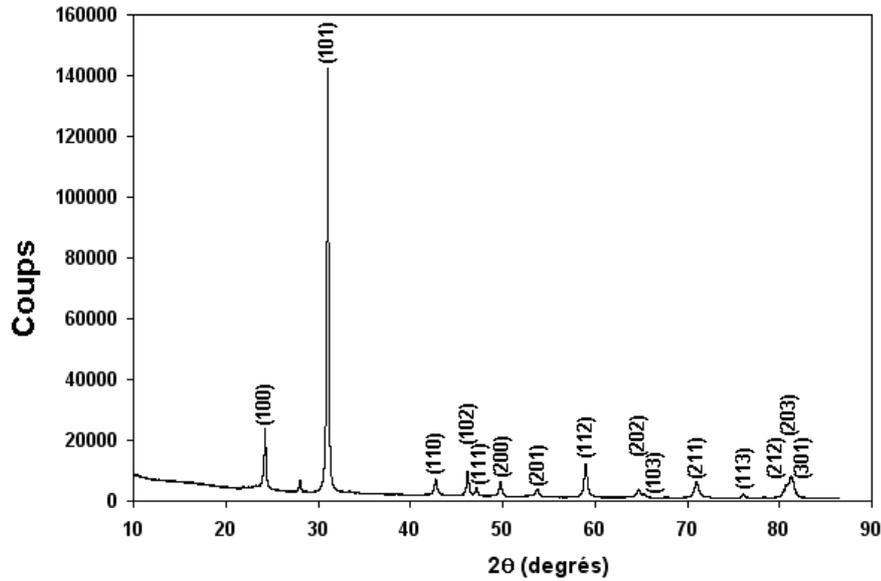


Figure 2: Diagramme de diffraction du silex (Co K α , $\lambda=1,788965 \text{ \AA}$)

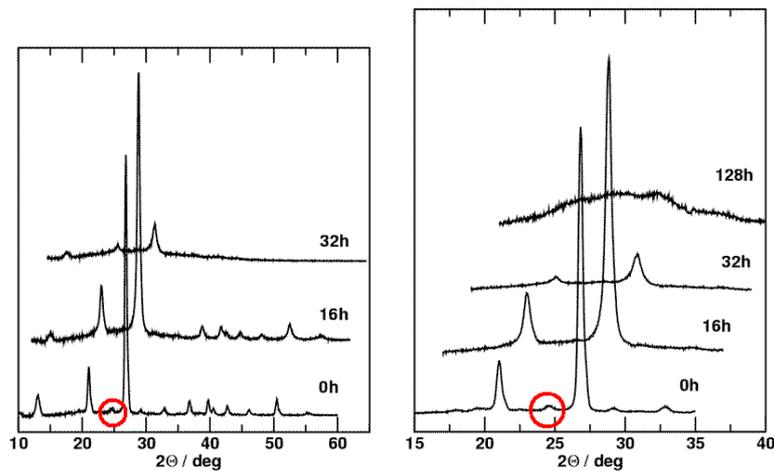


Figure 3: Diagrammes de diffraction d'un quartz polycristallin (Cu K α) [HOE-2002]

En comparant le diagramme du silex avec celui d'un quartz, nous pouvons remarquer la présence de réflexions supplémentaires de très faibles intensités à 23°, 33° et 53° (Figure 4). Ces réflexions ont déjà été observées dans le diagramme de diffraction d'autres silices cristallisées naturelles. Il s'agit de réflexions dues à la présence de moganite (PDF-38-360) que l'on retrouve assez souvent dans les quartz microcristallins comme la calcédoine [GRA-1994] [GIS-1997].

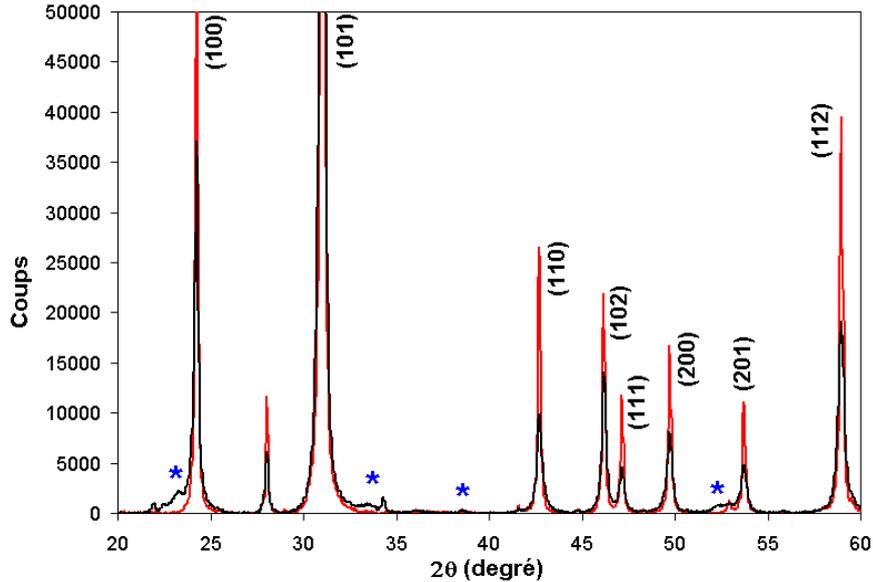
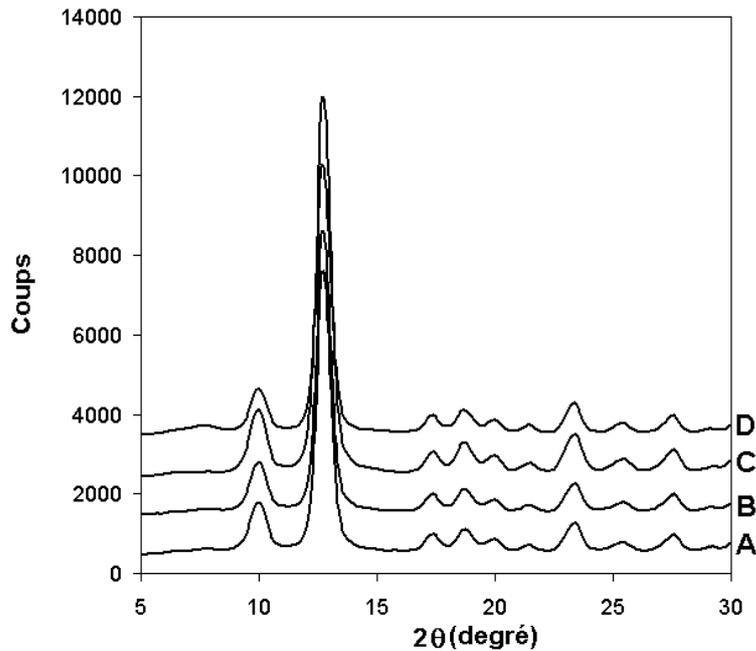


Figure 4 : Diagrammes de diffraction du silex (noir) et du quartz α (rouge) (* = réflexions supplémentaires dues à la présence de moganite)

Malgré la présence de traces de moganite, le diagramme de diffraction du silex dévoile essentiellement une structure cristallisée de type quartz.

Pour parfaire notre analyse des phases cristallisées de notre silex, nous avons souhaité vérifier l'influence des impuretés détectées par la fluorescence des rayons X. Soulignons que ces phases n'apparaissent pas directement dans les diagrammes de poudre présentés précédemment car leur teneur globale est inférieure à 1%. Du fait de l'existence de granulats de différentes couleurs, nous avons conclu que ces oxydes devaient être répartis différemment suivant la couleur. Afin de vérifier l'influence de la présence de ces phases sur la structure des grains, nous les avons analysés grâce à la DRX et d'un montage dédié à l'étude des monocristaux. Les expériences ont été menées au Laboratoire de Cristallographie et Physico-Chimie du Solide grâce au concours de M. Roussel. L'appareil utilisé est un diffractomètre Bruker SMART CCD 1000. Le montage à 3 cercles est constitué d'un monochromateur, d'un collimateur de 0,5 mm et d'un détecteur CCD bidimensionnel. A la sortie du tube le faisceau a une dimension de 500 μm . La longueur d'onde utilisée est celle de la raie $K\alpha$ du molybdène (0,709 Å). Les grains sélectionnés en fonction de leur teinte sont ceux dont les images ont été présentées sur la figure 1. Chaque grain est collé avec une graisse non absorbante aux rayons X sur une tige de verre non absorbant. Le grain tourne dans le faisceau grâce à la rotation de la tête goniométrique.

Le résultat de l'analyse des différents grains n'a pas permis d'obtenir de diagrammes de Laue constitués de tâches de diffraction, mais ce sont des anneaux concentriques assez larges qui ont été obtenus. Grâce à l'allure de ces diagrammes, nous avons pu mettre en évidence la structure polycristalline de nos grains. Par conversion de ces diagrammes en diagrammes de raies, nous avons pu montrer que les impuretés n'avaient quasiment pas d'influence sur la nature de la phase cristallisée du silex (figure 5).



**Figure 5: Diagrammes de diffraction de nos grains (A à D)
(Mo K α , $\lambda=0,709 \text{ \AA}$)**

Ces résultats permettent de rendre compte de l'homogénéité de sa composition malgré la présence d'oxydes en faibles teneurs (<1%). Grâce à la DRX, nous avons pu mettre en évidence la phase siliceuse de type quartz dont est majoritairement constitué le silex. Quelle que soit la teinte d'un grain, la présence des oxydes n'influence pas la nature de cette silice polycristalline. Notre silex possède de plus une teneur en silanols d'environ 5%. Pour rendre compte de la réactivité du silex, la détection de silanols ne semble pas suffisante. C'est pourquoi, la caractérisation multi-échelle de la structure du silex s'impose. Nous débutons cette caractérisation par l'étude de la microstructure des grains au moyen du Microscope Electronique à Balayage Environnemental (cf. Chapitre II, p35).

II- De la Microstructure à la Structure

La Microscopie Electronique à Balayage (MEB) est un outil puissant pour l'observation et l'analyse de la microstructure des matériaux. Couplée à la microanalyse X, elle permet d'identifier la nature chimique des composés d'un échantillon. Dans l'étude de la RAS, Dent Glasser et Kataoka [DEN-1981] ainsi que Brouxel [BRO-1993] et d'autres auteurs [AQU-2001] [RIV-2002] ont pu mettre en évidence la répartition du Ca, du K et de SiO₂ dans des échantillons de béton attaqués. Le MEB associé à la microanalyse X a permis de montrer les variations opposées de ces phases et éléments de part et d'autre de l'auréole de réaction située à la périphérie du granulats (cf. chapitre I). En particulier, Rivard et al. ont mis en évidence une modification de la microstructure de la silice du granulats dans l'auréole située à sa périphérie (figure 6, [RIV-2002]).

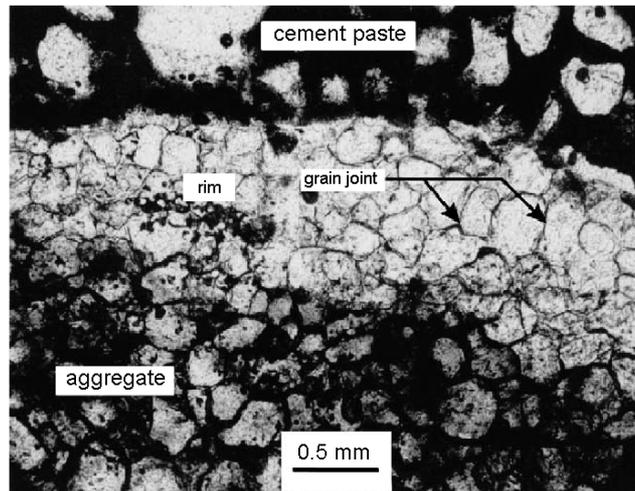


Figure 6 : Modification de la microstructure de la périphérie du granulats [RIV-2002].

Dans le but de mieux caractériser notre silex, les grains ont été observés au MEB afin de révéler leur microstructure et de la relier par la suite aux résultats de l'étude de leur structure grâce à la DRX.

II.1- La Microstructure du silex

Pour les observations au MEB, le silex sous forme de poudre, avec une granulométrie comprise entre 160 et 600µm, a été enrobé sous vide dans une résine époxy. Ensuite, l'enrobage a été poli à l'aide d'un disque en tissu. Pour ne pas introduire d'artefacts à

cause du polissage, nous avons utilisé une poudre de diamant de taille de particules inférieure à 0,25 microns.

Les images 1 à 6 (figure 7) ont été choisies parce qu'elles sont caractéristiques de la morphologie de notre silex.

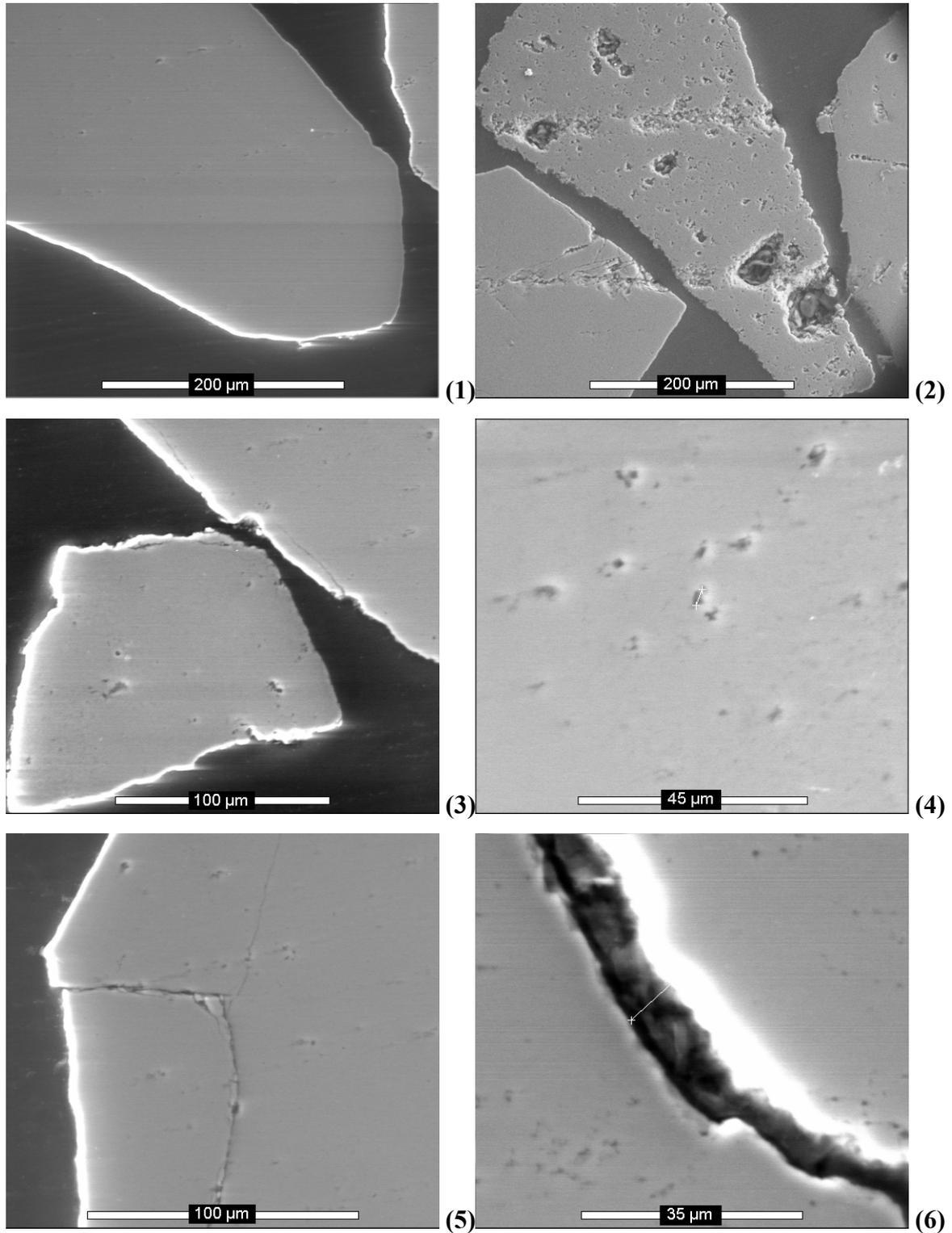


Figure 7 : Images 1 à 6 caractéristiques de la morphologie des grains de silex

Ces images dévoilent différentes formes de grains qui se distinguent par leurs bords irréguliers ou polygonaux et par la morphologie de leur surface interne.

A l'intérieur de la plupart des grains, nous pouvons observer la présence de pores dont la taille est inférieure à quelques microns. Des fissures et des cavités isolées ou ouvertes vers l'extérieur apparaissent sur certaines surfaces polies. Les fissures sont observables à l'intérieur comme à la périphérie des grains concernés. En général, elles sont ouvertes vers l'extérieur du silex. La porosité concerne presque tous les grains alors que les cavités sont beaucoup moins répandues. Les images 1 et 3 (figure 7) représentent l'état de la plupart des grains que nous avons pu observer.

La microstructure des grains de silex se caractérise par deux aspects :

- leurs bords représentant l'état de la surface externe du silex
- leur surface polie perpendiculaire au faisceau incident témoignant de l'intérieur du silex.

D'une part, il existe deux types de contours soit polygonaux, soit irréguliers. Pour chacun de ces types une caractéristique supplémentaire est la présence de fissures rectilignes ou irrégulières. Le type de fissures est semblable au type de contours du grain auquel elles appartiennent.

D'autre part, trois types de surfaces internes sont observables :

- poreuses
- poreuses avec des cavités
- poreuses et fissurées

Ajoutons que les grains à contours polygonaux sont tout au plus poreux et fissurés rectilignement. A travers l'observation de bords polygonaux marqués, la surface externe dévoile la cristallinité du silex. Parallèlement, les irrégularités d'autres surfaces externes et la porosité naturelle des grains ainsi que les cavités et les fissures montrent l'existence de défauts dans sa structure qui apparaît hétérogène.

Le MEBE confirme les résultats de l'analyse par DRX, qui a montré que les grains sont constitués d'une silice cristallisée (quartz). Toutefois, la présence des défauts que nous avons cités précédemment semble indiquer que cette silice n'est pas parfaitement cristallisée. Comme la présence des silanols, ces défauts de structures pourraient être dus au processus de formation de ce matériau naturel. Du point de vue de la réactivité du silex face à la RAS, il est

important de souligner la caractéristique commune à ces défauts : l'ouverture de la microstructure et donc l'accroissement de la surface réactionnelle.

Ces défauts constituent autant de surfaces susceptibles d'interagir avec la solution des pores du béton. Ils pourraient aussi recueillir les silanols détectés par ATG, qui sont souvent présents à la surface de la silice.

Les parties les moins régulières des grains semblent aussi révéler la présence de silice mal cristallisée. Cette hypothèse est appuyée par l'étude d'Aquino et al. [AQU-2001] où les images réalisées au MEB de grains d'opale dévoilent des défauts semblables et des bords tous irréguliers qu'il faut associer à l'état amorphe de cette silice (figure 8).

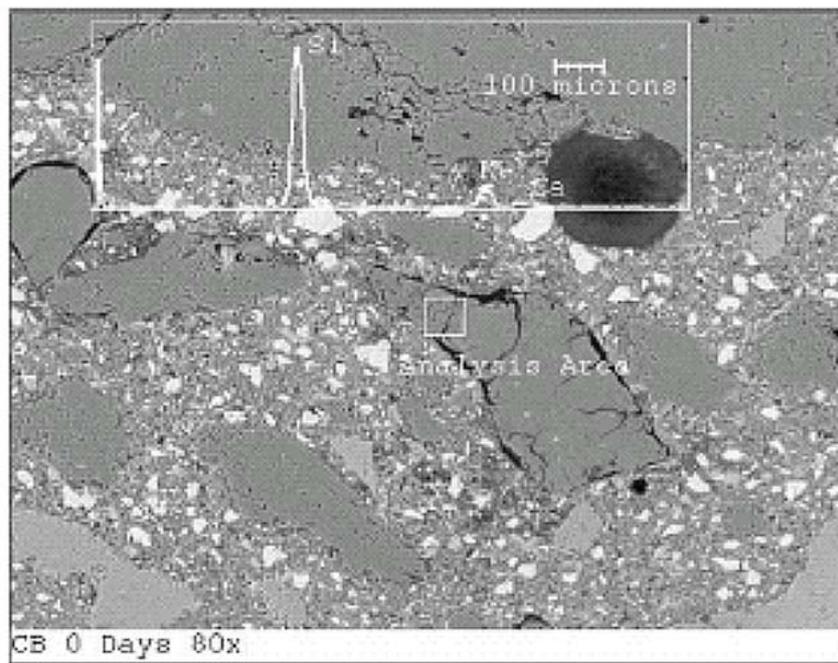


Figure 8 : Image de grains d'opale d'une barre de mortier non attaquée par la RAS [AQU-2001].

Le MEBE a dévoilé l'état de la cristallinité du silex dont la microstructure apparaît hétérogène. Grâce à la DRX, nous allons pouvoir mieux définir son degré de cristallinité. Cependant, il faut souligner l'atout offert par le MEBE qui permet d'observer directement chaque grain de silex pour en apprécier la microstructure. En comparaison, la DRX permet par certaines méthodes de quantifier la cristallinité d'une silice cristallisée, cependant le résultat obtenu est une moyenne. L'analyse de la microstructure des grains de silex grâce au MEBE est donc une étape importante qui sera essentielle à la compréhension des résultats de l'analyse de la structure du silex par DRX.

II.2- La structure du silex

II.2.1- Le diagramme de diffraction du silex

Les résultats de l'analyse par diffraction des rayons X sur monocristaux ont fourni quelques informations sur la structure de notre silex qui apparaît polycristallin. Face à l'importance de la minéralogie et de la structure cristallographique du granulat pour la RAS, nous avons été conduits à mieux déterminer sa structure grâce à la Diffraction des Rayons X sur poudre (DRX).

Notre granulat a été préparé conformément au protocole décrit dans le chapitre II. Les analyses ont été effectuées sur un diffractomètre à rayons X θ/θ de type Bruker (D8 Advance) équipé d'un tube à rayons X à anticathode en cobalt ($\lambda = 1,78897\text{\AA}$) et d'un détecteur linéaire PSD (Position Sensitive Detector) avec une ouverture de 4° . Les diagrammes présentés dans cette partie ont été collectés sur un intervalle angulaire compris entre 10 et 100° , avec un pas de $0,0073^\circ$ et un temps d'acquisition de 5s par point.

Pour réunir plus d'informations sur l'état de sa structure, le diagramme du silex a été comparé à celui d'un quartz α de référence (NIST, SRM 1878a) analysé dans les mêmes conditions (figure 9).

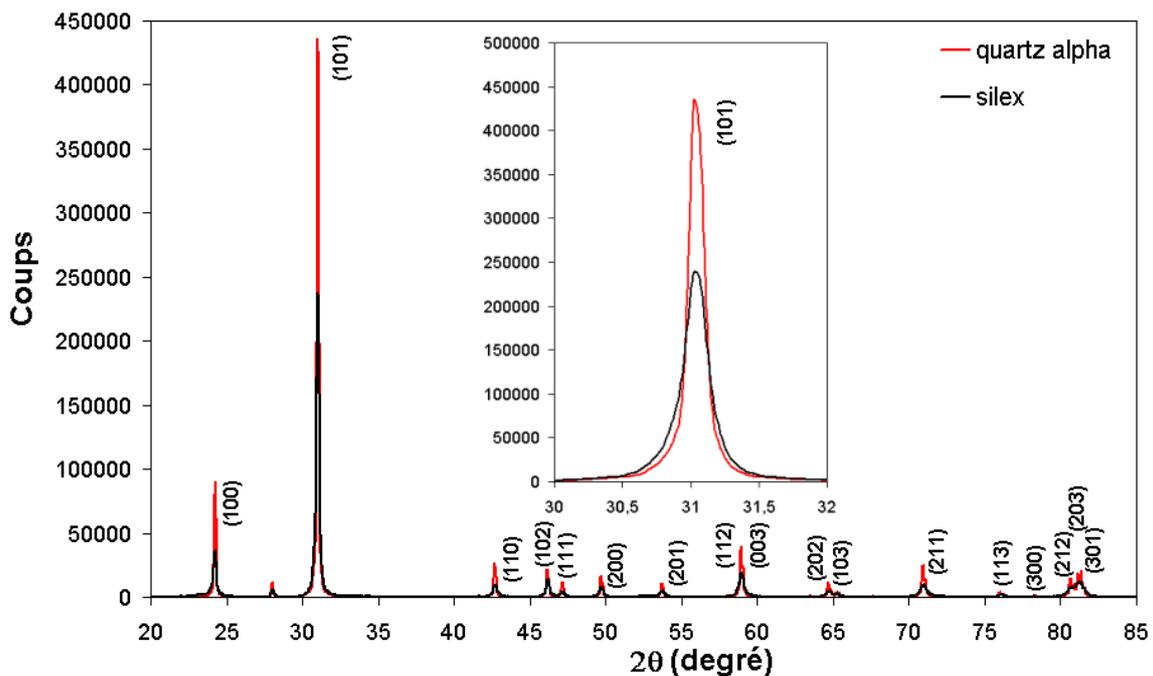


Figure 9 : Diagrammes de DRX du silex et du quartz α (NIST, SRM 1878a)

Les deux échantillons présentent des diagrammes similaires où leurs pics de diffractions concordent en position. Cependant, les profils de ces pics diffèrent. Les pics du silex sont plus larges et moins intenses que ceux du quartz.

Il apparaît que la taille des cristallites est inversement proportionnelle à la largeur à mi-hauteur β corrigée de la contribution instrumentale (chapitre II, p57). Or une cristallite ou un domaine cohérent sont généralement limités par des défauts tels que des surfaces, des dislocations ou encore des défauts d'empilements etc... La largeur plus importante des pics de diffraction du silex montre qualitativement que la taille de ces domaines cohérents est plus petite que celle du quartz et donc qu'il existe davantage de défauts dans sa structure.

Cette constatation corrobore déjà les résultats de l'observation des grains grâce au MEBE ; le silex possède des défauts structuraux à longue distance qui affectent son degré de cristallinité qui apparaît faible dans certaines zones.

L'étude de la structure à longue distance de la silice cristallisée du granulat revêt une grande importance, particulièrement si on est capable par la suite de relier l'évolution de sa structure cristallographique aux effets de la RAS. Dans ce but, nous avons étudié deux paramètres capables de caractériser la structure cristallographique du silex :

- la taille des cristallites
- l'index de cristallinité

Cette démarche nous a permis de corrélérer le degré de cristallinité du silex à sa réactivité.

II.2.2- La taille apparente des cristallites

L'une des contributions les plus notables à l'élargissement d'un pic de diffraction est due à l'effet de taille des domaines cohérents diffractants. Il existe également des contributions instrumentales (dispersion de longueur d'onde, géométrie non idéale, etc...) et d'autres liées à la présence de distorsions cristallographiques étendues dans l'échantillon (dislocations, défauts d'empilement, etc...). L'élargissement dû à la taille finie des cristallites d'un matériau n'est appréciable que pour des tailles inférieures à environ $0,1 \mu\text{m}$ ($\sim 100 \text{ nm}$). Il est d'autant plus important que le pic concerné se situe aux grands angles dans le diagramme de diffraction d'une poudre. Du fait de la présence de grains polycristallins dans une poudre, comme dans le cas du silex (cf. I.2.1.4), la taille des cristallites ne doit pas être confondue avec la taille des grains. La détermination de la taille des domaines cohérents est complexe, surtout lorsque l'élargissement des pics de diffraction résulte de plusieurs contributions. Alors, des méthodes numériques, telles que la méthode de Rietveld [MCC-

1999] et d'autres basées sur la déconvolution de ces différentes contributions, permettent d'accéder à leur valeur. Toutefois, dans le cas d'une poudre à taille de cristallites uniforme et aux cristaux non microdéformés, la formule de Scherrer (3.1) permet à elle seule d'accéder à la taille apparente des domaines cohérents grâce à un seul pic de diffraction [GUI-2002].

$$\beta_{\text{observé}}^2 = \left(\frac{\lambda}{D \cdot \cos(\theta)} \right)^2 + \beta_{\text{instrumental}}^2 \quad (3.1)$$

En première approximation, nous avons appliqué au silex la méthode basée sur la détermination de la largeur intégrale d'un pic de diffraction. Afin de corriger la largeur du pic de diffraction ($\beta_{\text{observé}}$) choisi, la largeur intégrale ajoutée par la contribution instrumentale ($\beta_{\text{instrumental}}$) a été déterminée grâce à une poudre de silicium pur selon la méthode de Cagliotti [MYK-1999] [GUI-2002]. La figure 10 montre la fonction de résolution de notre diffractomètre. Le protocole utilisé pour cette opération a été développé dans le chapitre II. Le quartz a aussi été soumis à cette analyse afin de comparer la taille de ses cristallites à celles du silex. Ainsi la caractérisation de la taille apparente des cristallites du silex est relative.

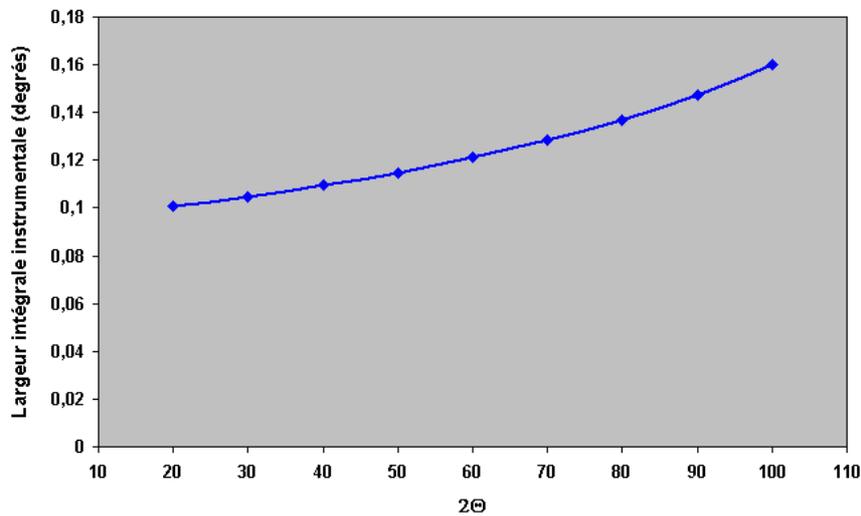


Figure 10: Fonction de résolution du diffractomètre utilisé pour notre étude (Co Kα, λ=1,788965 Å).

Pour ce calcul de la taille apparente des cristallites du silex et du quartz alpha, trois pics de diffraction ont été choisis. Ils sont situés à 31,04° (101), 58,95 ° (112) et 90,84° (302) en 2θ. La méthode de Cagliotti a permis de déterminer en fonction de l'angle de Bragg le comportement de la contribution instrumentale et de calculer sa valeur à la position des pics

étudiés. Grâce à la formule de Scherrer (3.1) et à la détermination de la contribution instrumentale ($0,105^\circ$ à $31,04^\circ$, $0,120$ à $58,95^\circ$ et $0,148^\circ$ à $90,84^\circ$), nous avons pu déterminer une moyenne de la taille apparente des cristallites qui est de 65 nm pour le silex, contre 266 nm pour le quartz (Annexe I).

Il apparaît que les domaines cohérents du silex sont beaucoup plus petits que ceux de notre référence. Ce résultat montre la faible cristallinité de notre granulat par rapport au quartz.

Avec la formule (3.1), nous avons évalué la taille apparente des cristaux du silex en supposant l'absence de distorsions cristallographiques. Or, la présence de tels défauts peut être responsable en diffraction d'un élargissement de pic semblable à celui engendré par l'effet de taille. Nous avons utilisé la Méthode de Murata et Norman [MUR-1976] afin de vérifier l'existence de distorsions cristallographiques dans notre granulat. Murata et Norman [MUR-1976] ont proposé une méthode qualitative de détermination du degré de cristallinité des silices cristallisées de type quartz. Afin d'évaluer le degré de cristallinité du silex, nous avons eu recours à la détermination de son Index de Cristallinité par cette méthode.

II.2.3- L'index de cristallinité du silex

Klug et Alexander [KLU-1959] ont montré que la détérioration de la qualité des pics de diffraction du quartz à grands angles est caractéristique d'une taille de cristallites très petites inférieures au micron. Ensuite, Murata et Norman [MUR-1976], qui ont étudié le quintuplet de pics situés à grands angles dans le diagramme de diffraction de silice cristallisée de type quartz, ont montré que la résolution de ces pics était aussi fonction du désordre de la structure cristallographique. Ces auteurs associent ce désordre à l'existence de distorsions cristallographiques qui peuvent être dues au processus de formation de certaines silices cristallisées, y compris celles formées naturellement comme notre silex.

II.2.3.1- La méthode

Aux grands angles, le diagramme de diffraction du quartz présente un quintuplet de pics constitués de trois pics dus à la réflexion de la raie $K\alpha_1$: (212) ou (122), (203) ou (023) et (301) ou (031), et deux pics dus à la réflexion de la raie $K\alpha_2$, associés aux pics (212) et (301). L'index de cristallinité du quartz et des silices cristallisées de type quartz est déterminable par le degré de séparation des contributions des radiations $K\alpha_1$ et $K\alpha_2$ au pic

(212). La méthode de Murata et Norman [MUR-1976] est basée sur l'observation expérimentale du degré de séparation des contributions des radiations $K\alpha_1$ et $K\alpha_2$ au premier pic du quintuplet de silices cristallisées de type quartz (Figure 11). Leur degré de cristallinité est alors déterminé par comparaison du degré de séparation des radiations $K\alpha_1$ et $K\alpha_2$ dans leur quintuplet et dans celui d'un quartz très bien cristallisé.

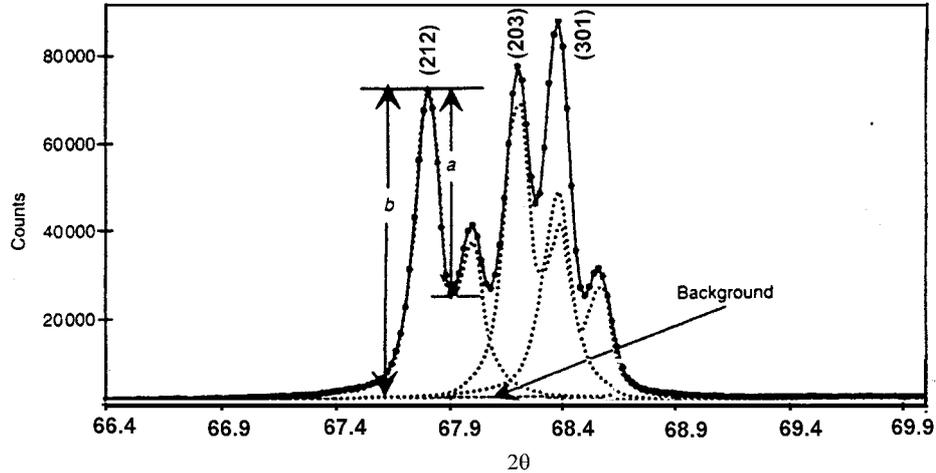


Figure 11 : Diagramme du quintuplet d'un quartz bien cristallisé. Apparaissent les grandeurs a et b nécessaires au calcul du CI (Cu $K\alpha$) [LIA-1997].

La formule $CI = \frac{10aF}{b}$ rend possible le calcul de l'index de cristallinité (CI). Les paramètres a et b sont déterminés grâce au premier pic du quintuplet, tandis que le facteur d'échelle F propre à chaque diffractomètre est déterminé grâce au quartz de référence, en prenant arbitrairement son CI égal à 10 [LIA-1997].

Sur le diagramme du quintuplet du silex, on observe clairement un degré de séparation des contributions des radiations $K\alpha_1$ et $K\alpha_2$ au pic (212) quasiment nul par rapport à notre quartz alpha (Figure 12).

Les paramètres a et b du quintuplet du quartz alpha de référence (NIST) et du silex ont été déterminés à l'aide du programme EVA. Deux diagrammes de diffraction ont été collectés pour chaque échantillon.

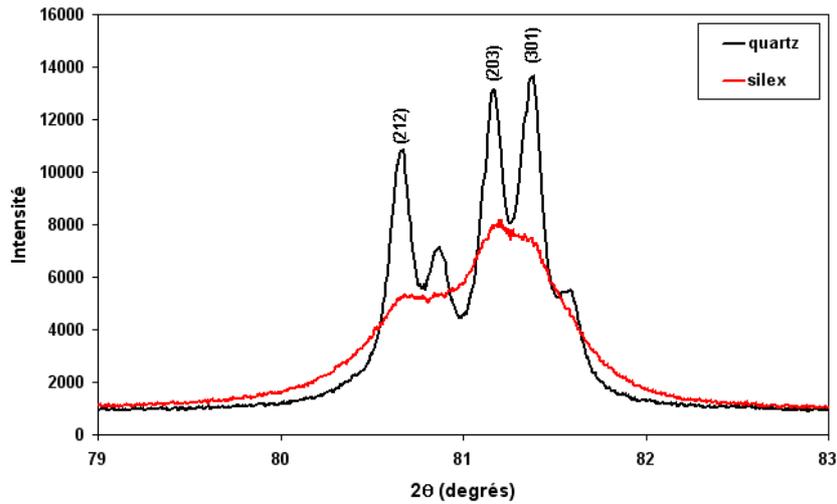


Figure 12 : Diagrammes des quintuplets du silex et du quartz alpha.

Dans le tableau 4, nous avons reporté les données obtenues grâce à l'application de cette méthode.

Echantillon	a/b	F	CI
Quartz 1	0,52	1,93	10 (arbitraire)
Quartz 2	0,53	1,90	10 (arbitraire)
-	-	F_{moyen} = 1,92	-
Silex 1	0,04	-	0,68
Silex 2	0,03	-	0,60
-	-	-	CI_{moyen} = 0,64

Tableau 4 : Données concernant le facteur d'échelle, les paramètres a et b et le CI déterminés par la méthode de Murata et Norman [MUR-1976].

Après calcul des différents paramètres, un facteur d'échelle moyen de 1,92 a été obtenu grâce aux diagrammes de diffraction du quartz. Ainsi, nous avons pu déterminer l'Index de Cristallinité du silex qui en moyenne est égal à 0,64 et qui est largement inférieur à celui du quartz alpha. Selon Klug et Alexander [KLU-1959], cette faible cristallinité peut être due à la taille de ses cristallites, ce qui est en accord avec les résultats obtenus grâce à la formule de Scherrer. Toutefois, d'après Murata et Norman [MUR-1976] l'existence de distorsions cristallographiques pourrait aussi expliquer la valeur de l'index de cristallinité du silex. Vu la différence importante qui existe entre le CI du quartz et celui du silex, il est vraisemblable que les processus à l'origine de la formation de ce matériau aient induit des distorsions cristallographiques dont l'effet s'ajoute à celui de la taille assez faible des cristallites du silex.

De sa microstructure à sa structure, le silex dévoile des défauts à ces différentes échelles. Sa silice cristallisée est caractérisée par sa polycristallinité et la taille très faible de ses cristallites. Par ailleurs, le MEBE a mis en évidence l'hétérogénéité de sa microstructure. Or, il convient de souligner que la mesure de la taille des cristallites du silex correspond à un calcul global et moyen sur la quantité de poudre analysée. Pour tenir compte des observations faites grâce au MEBE, il faut supposer qu'il existe des cristallites plus ou moins grandes par rapport à la taille calculée. Quoiqu'il en soit, le fait d'avoir montré que la taille des cristallites du silex est responsable en partie de son faible degré de cristallinité dévoile l'importance des défauts engendrés par les limites de ces domaines. L'augmentation du nombre de limites entre domaines cohérents, impliquée par la diminution de la taille des cristallites, est liée à l'importance du désordre observé dans le silex par rapport au quartz. Par ailleurs, du point de vue de la RAS, ces limites sont autant de défauts caractéristiques du désordre régnant dans la structure du silex, favorables à la diffusion d'espèces chimiques. Ce facteur apparaît particulièrement important pour caractériser la réactivité de notre granulat. Alors que la porosité observée au MEBE et les silanols détectés par ATG sont des facteurs qui influencent la rapidité de l'attaque, la taille des cristallites du granulat peut être considérée comme un facteur majeur pour justifier sa réactivité.

La RAS devant débiter par l'attaque des liaisons siloxanes, c'est à l'échelle de l'environnement local des atomes de silicium que nous avons poursuivi notre caractérisation. Grâce à la spectroscopie d'absorption des rayons X (XANES, EXAFS), les tétraèdres SiO_4 du silex ont été sondés.

III- De la structure à l'ordre local

Dans notre premier chapitre, la synthèse de la plupart des études réalisées sur la RAS, nous a permis de mettre en évidence le rôle de la structure du granulat. Grâce à cette constatation et à l'étude des différents modèles, nous avons proposé d'appliquer une démarche d'étude de la structure du granulat semblable au déroulement de la réaction : c'est à dire multi-échelle et par conséquent multi-technique. Après avoir analysé la microstructure puis l'ordre à longue distance (DRX) du silex, nous allons sonder son ordre à courte distance. C'est la Spectroscopie d'absorption des rayons X qui a été choisie. Puisqu'à l'étape d'initiation de la réaction, des liaisons Si-O-Si devraient être rompues, c'est que l'environnement local du silicium dans le granulat doit expliquer, tout ou en partie, comment de telles modifications

sont possibles. Soulignons également qu'il n'existe pas, dans la littérature concernant la RAS, d'étude de la structure à l'ordre local du granulat. Notre étude du silex est donc une nouveauté dans ce domaine.

III.1- EXAFS et XANES au seuil K du silicium

Dans le but d'étudier, par la suite, à l'échelle locale, la structure du silex durant la réaction, nous allons décrire son ordre à courte distance à l'état brut. Notre étude de l'ordre local débute par l'analyse des données du spectre XANES du silex et se poursuit par celle de son spectre EXAFS.

III.1.2- Le spectre XANES du silex

Le spectre XANES contient des informations sur l'organisation structurale locale des matériaux [LEV-2001] [TAI-2002]. Le spectre XANES est très sensible à cet ordre local et il permet d'obtenir des informations sur la structure électronique de l'atome absorbeur, à partir desquelles il s'avère possible de déduire sa valence [DIE-1993] [BEN-2002] [MIG-2001], et la symétrie de ses sites. Pour de nombreux matériaux mal cristallisés ou amorphes, lorsque les oscillations EXAFS ne sont pas observables, les spectres XANES apparaissent comme la source de données sur la structure atomique locale la plus intéressante [ILD-1995] [BUG-2001] [BEN-2002].

Dans le cas particulier de SiO₂, plusieurs études ont montré que le XANES permet de rendre compte de l'ordre de la structure à moyenne distance. Ce résultat a été montré d'une part expérimentalement par l'étude de silices cristallisées ou amorphes (Figure 13 [DIE-1994]) et d'autre part grâce aux travaux effectués sur la modélisation des spectres XANES du quartz et de la silice amorphe [ILD-1995] [CHA-1995] [LEV-2001].

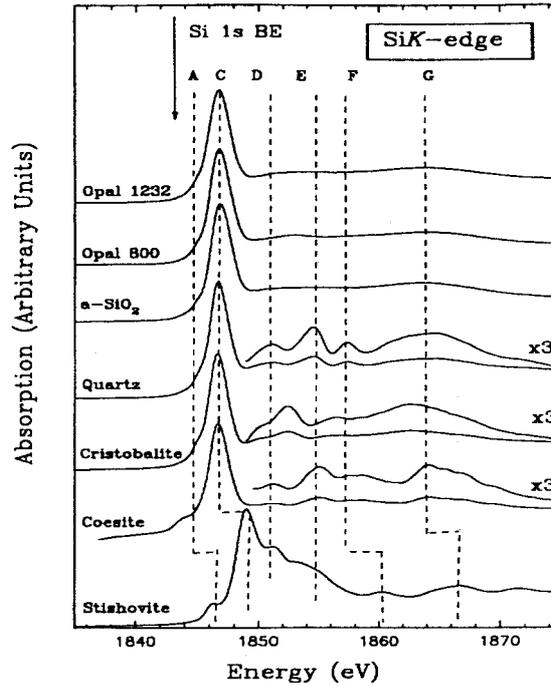


Figure 13 : Spectres XANES de silices possédant différents degrés de cristallinité et différents environnements autour des atomes de silicium [DIE-1994]

Ces différentes études se sont accordées pour mettre en évidence l'influence de la diffusion multiple dans l'apparition de certains pics de la structure fine du spectre XANES du quartz [DIE-1993]. Or, ces pics sont fortement perturbés en amplitude par l'existence de désordre à moyenne distance dans la structure de SiO_2 de type quartz [DIE-1994]. C'est pourquoi, pour ce matériau, le spectre XANES peut rendre compte de l'ordre structural à moyenne distance. De ce fait, nous pouvons utiliser cette caractéristique pour rendre compte de l'ordre à moyenne distance dans notre silex.

Dans les conditions expérimentales décrites au chapitre II, nous avons enregistré le spectre XANES du silex. Le spectre du quartz a été utilisé comme référence. Après normalisation des spectres grâce au programme Galaad (EXAFS pour le MAC [MIC-1997]), nous avons pu comparer les pics de la structure fine du spectre XANES du silex avec ceux du quartz. (Figure 14). Les pics des deux spectres ont été marqués par les lettres C, D, E, F et G, afin de pouvoir les comparer et discuter de leur signification.

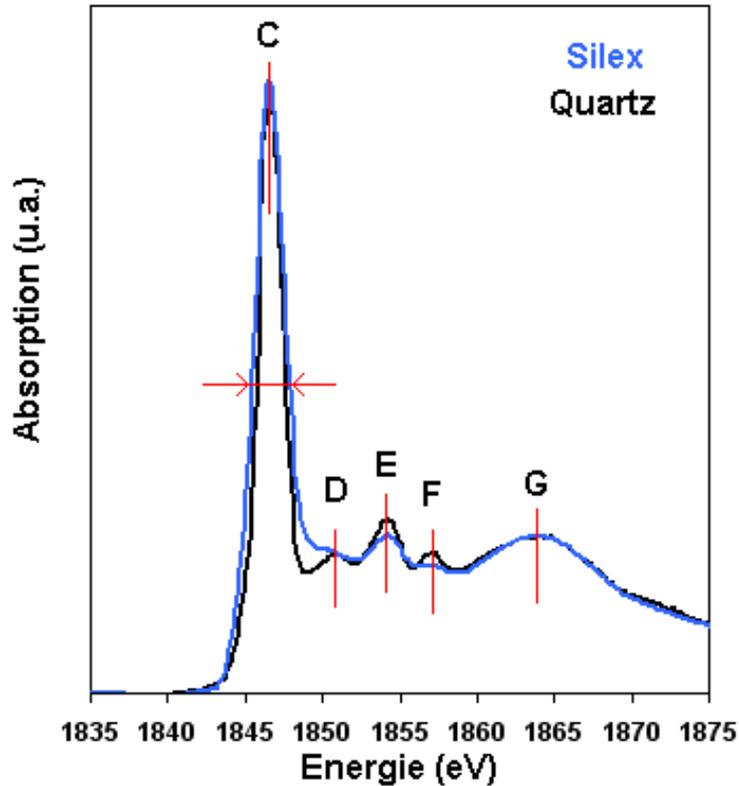


Figure 14 : Spectres XANES du silex et du quartz

Ces spectres présentent une allure similaire et ne se distinguent que par le profil des pics de la structure fine. Ce sont les pics D, E et F qui dévoilent le plus de différences. Dans le spectre XANES du silex, ils sont moins intenses et plus larges. Le pic C du spectre XANES du silex montre également un élargissement par rapport à celui du quartz. Quant aux pics G, ils sont semblables. Nous pouvons constater que les 5 pics sont situés à la même position dans les deux spectres.

Le spectre XANES du quartz dévoile l'environnement tétraédrique de ses atomes de silicium par la position de sa raie blanche (pic C à environ 1847eV) [BEN-2002] et par celles des pics F et G (figure 14). Le pic C est associé à des transitions électroniques d'un état 1s vers des états 3p ou 3s [TAI-2002] [DIE-1994] et il est toujours à la même position en énergie comme le pic G (transitions 1s vers 3p) dans la silice dont les atomes de silicium ont un environnement tétraédrique. Plusieurs études visant à modéliser le spectre XANES du quartz ont montré que les pics D, E, F n'apparaissent que lorsque le rayon du cluster utilisé pour la modélisation est supérieur ou égal à 7Å [CHA-1995] [DIE-1994] [KHO-2004].

De même, la modélisation du spectre XANES de la silice amorphe, où n'apparaissent que les pics C et G, montre qu'il est bien reproduit à partir d'un rayon de 5Å [CHA-1995] [LEV-2001]. De ce fait, les moyennes distances, révélées au moyen du spectre XANES, sont situées

dans un rayon inférieur à 1nm autour de l'atome absorbeur. Ces résultats ont montré ou confirmé la nature des parcours dont résultent ces structures : C et G sont dus à des parcours de diffusion simple et D, E et F sont dus à des parcours de diffusion multiple qui sont sensibles aux désordres à moyenne distance [ILD-1995][DIE-1994].

Le spectre XANES du silex montre par la position de sa raie blanche que l'environnement de ses atomes de silicium est tétraédrique. De plus, la position de l'ensemble de ses pics montrent qu'il est constitué de quartz, ce qui est en accord avec la DRX.

Nous pouvons associer la faible intensité des pics D, E et F à l'existence d'un désordre à moyenne distance. D'après les travaux de Bugaev et al. [BUG-2001], l'élargissement des pics de la structure fine du spectre XANES du silex peut être attribué à l'augmentation du facteur Debye-Waller à partir de la seconde sphère de coordination autour des atomes de silicium. Un accroissement de ce facteur, dans ces couches, montre également un accroissement du désordre. Le spectre XANES du silex semble donc témoigner de l'état désordonné de sa structure à l'ordre à moyenne distance.

III.1.3- Spectre EXAFS et module de la Transformée de Fourier (TF) du spectre EXAFS du silex

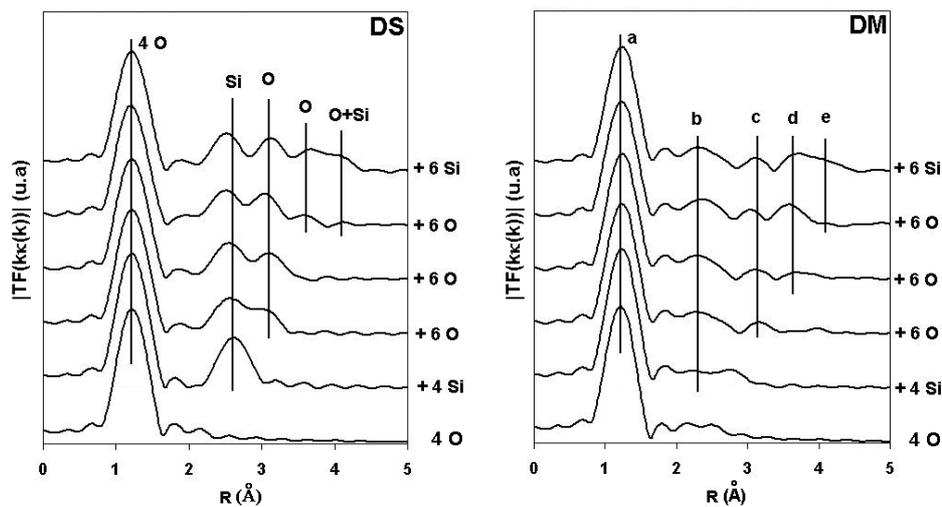
Les structures de la partie EXAFS du spectre d'absorption d'un matériau débutent environ à 50eV après le seuil d'absorption et s'étendent jusqu'à environ 1000eV après ce seuil. Grâce à l'analyse du spectre EXAFS, on peut déduire les caractéristiques (distances, nombre de voisins,...) des premières sphères de coordination autour de l'atome absorbeur.

L'analyse du spectre EXAFS du silex a été effectuée en utilisant celui du quartz comme référence. Afin de pouvoir assigner à chaque amplitude, du module de la TF du spectre EXAFS du quartz, un parcours du photoélectron entre l'atome absorbeur et un ou plusieurs atomes diffuseurs, nous l'avons modélisé à l'aide du programme de calcul ab initio FEFF6 [NEW-2001] [KHO-1996]. La méthode, qui a été choisie, consiste à ajouter les couches d'atomes les unes après les autres pour observer leur influence dans l'apparition des amplitudes du module de la TF.

III.1.3.1- Modélisation du spectre EXAFS du quartz

Cette modélisation a été effectuée tout d’abord pour des parcours de diffusion simple uniquement et ensuite pour des parcours de diffusion simple et multiple en nous limitant à des parcours à 2 atomes diffuseurs. L’un des objectifs de cette modélisation est de suivre la contribution de la diffusion multiple dans l’amplitude des voisins lointains. Le traitement appliqué aux spectres EXAFS générés grâce au programme FEFF6 est identique à celui des échantillons. Les données concernant les différentes couches d’atomes générées (tableau 5, Annexe III) ont été obtenues grâce au programme TKAtoms [NEW-2001], qui génère un fichier FEFF input à partir des données cristallographiques du quartz (tableau 6, Annexe III). Nous avons choisi de nous limiter à une distance d’environ 4 Å, car les structures qui pourraient apparaître grâce à des atomes plus lointains ne seraient pas observables expérimentalement. En effet, la température à laquelle sont réalisées les expériences (température ambiante) et les faibles amplitudes de rétrodiffusions des atomes de silicium et d’oxygène ne permettent pas d’obtenir des informations à ces distances.

Les modules des TF des spectres EXAFS obtenus avec et sans diffusion multiple, sont présentés sur la figure 15. Les spectres EXAFS ont été simulés avec une température de Debye égale à 1000 K [STR-1975] [MUS-2001] qui ne permet pas de reproduire les amplitudes expérimentales. Toutefois, n’ayant pas observé de modifications significatives dans les seconds voisins des spectres expérimentaux, nous avons décidé d’arrêter cette étude à ce stade. La modélisation des spectres EXAFS a été reprise dans le cadre de la thèse de F. Boinski qui poursuit ce travail.



Figures 15: TF des spectres EXAFS du quartz simulés couche par couche en diffusion simple (DS) et en diffusion multiple (DM)

Sur la figure 15 (DS), il est aisé d'associer les parcours de diffusion simples aux amplitudes correspondantes. Nous avons ainsi fait figurer sur chaque amplitude la nature des atomes diffuseurs mis en jeu. Dans le cas de la diffusion multiple (DM), aux amplitudes précédentes viennent s'ajouter celles dues à la diffusion multiple qui modifient le profil du module de la TF. Le tableau 7 présente ces différents parcours.

Amplitudes	Nature/Couche	Distance Å	Pourcentages
a	aucune	-	-
b	O /1 ^{ere}	2,91	12%
	O /1 ^{ere} & Si /2 ^{eme}	3,13	35%
c	aucune	-	-
d	O /3 ^{eme} & O /1 ^{ere}	3,87	7%
	O /4 ^{eme} & O /1 ^{ere}	4,07	12%
	O /3 ^{eme} & Si /2 ^{eme}	4,09	4%
	O /4 ^{eme} et O /1 ^{ere}	4,13	17%
	O /5 ^{eme} & O /1 ^{ere}	4,20	23%
e	Si /2 ^{eme} & O /1 ^{ere}	4,42	4%
	O /3 ^{eme} & O /1 ^{ere}	5,03	7%

Tableau 7 : Description des parcours de diffusion multiple à 2 atomes diffuseurs

Cette modélisation du module de la TF du quartz est intéressante et montre l'influence de la diffusion multiple sur les différentes amplitudes. La superposition de la diffusion multiple à la diffusion simple peut compliquer l'interprétation des modules des TF des spectres EXAFS. Cette modélisation nous a permis de mettre en évidence l'influence de la diffusion multiple dans le module de la TF du silex et de déterminer la nature des atomes contribuant aux deux premières amplitudes.

III.1.3.2- Spectres expérimentaux

Les spectres d'absorption au seuil K du silicium, les spectres EXAFS et les modules des TF correspondantes du silex et du quartz sont présentés sur les figures 16, 17 et 18.

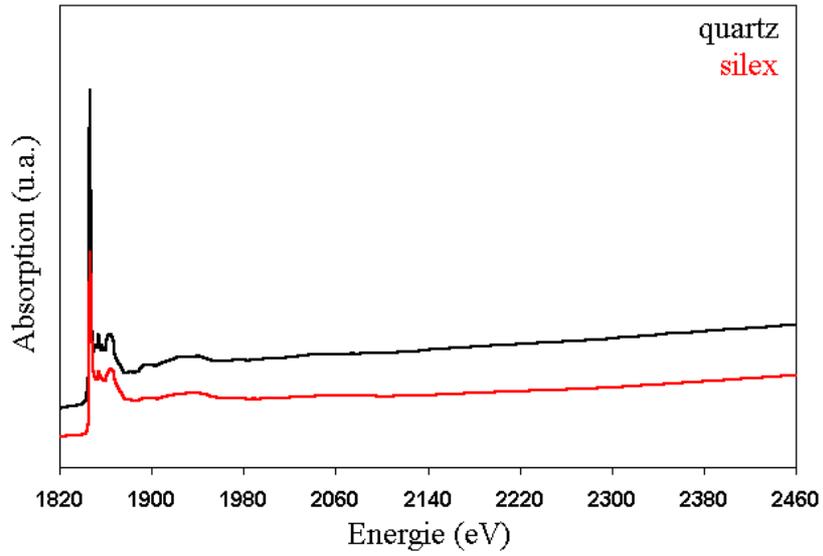


Figure 16 : Spectres d'absorptions du silex et du quartz

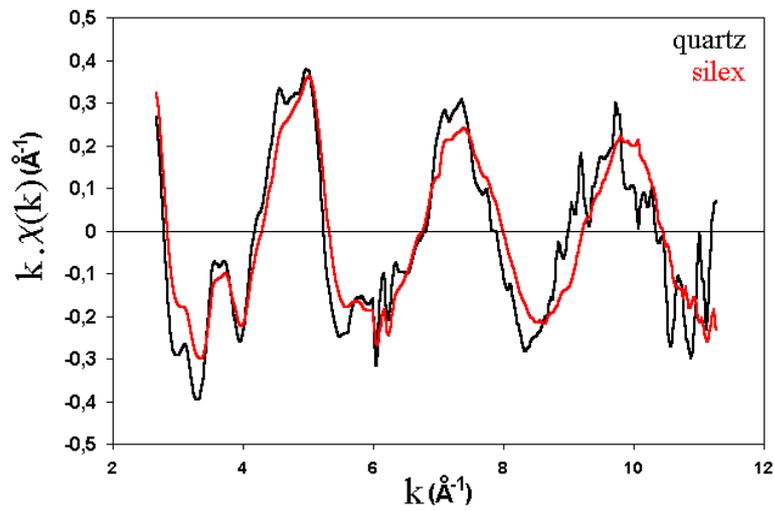
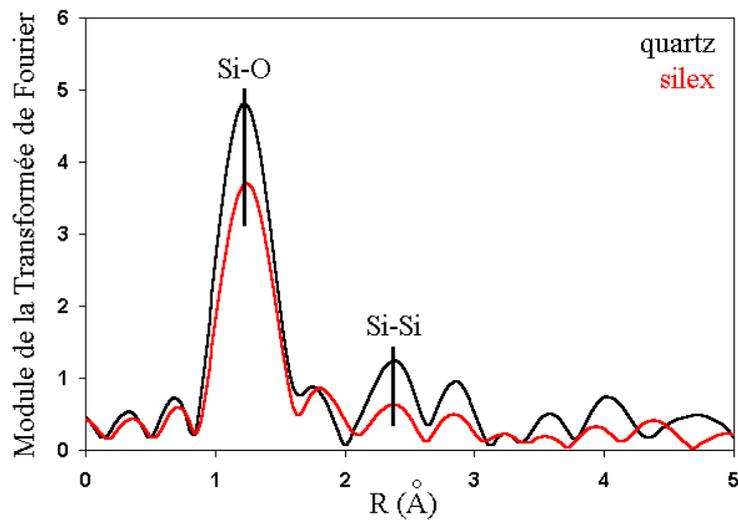


Figure 17 : Spectres EXAFS du silex et du quartz



Figures 18 : Module de la TF des spectres EXAFS du silex et du quartz

Les spectres EXAFS du silex et du quartz présentent des oscillations similaires surtout jusqu'à 8 \AA^{-1} . Par contre, les structures des différentes oscillations sont moins bien définies dans le spectre du silex surtout pour les vecteurs d'onde supérieurs à 8 \AA^{-1} .

Le module de la TF expérimentale du silex dévoile des amplitudes qui sont proches de celles obtenues par la modélisation de 4 couches d'atomes en diffusion simple (figure 19). Cela est surtout observable pour les trois premières amplitudes de ce spectre, c'est à dire jusqu'à environ 3 \AA . Ce résultat tend à montrer que la contribution de la diffusion multiple peut être négligée.

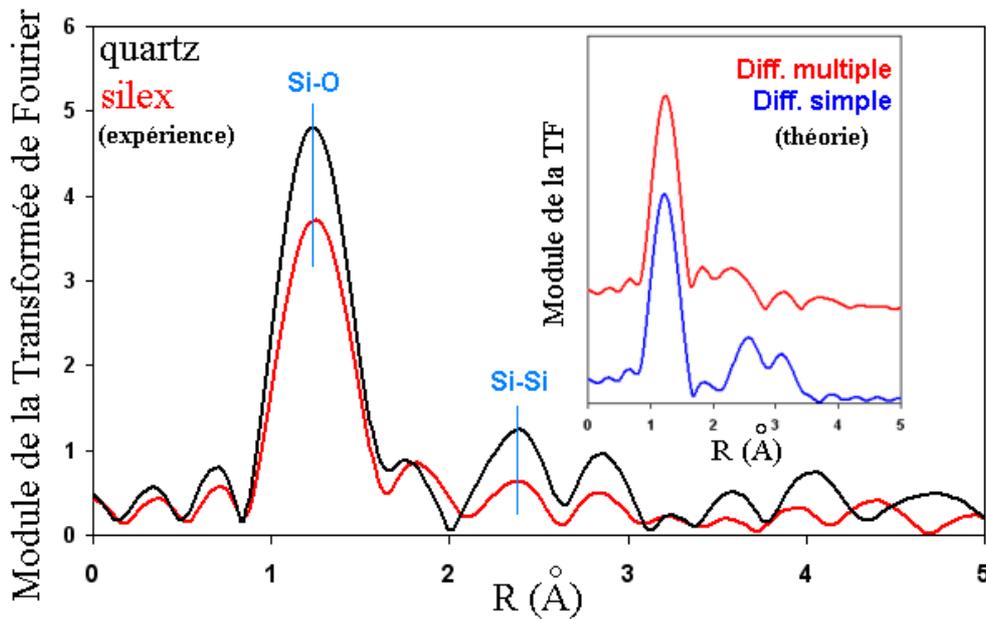


Figure 19 : Comparaison des spectres expérimentaux du quartz et du silex et des spectres obtenus grâce à la modélisation.

La première amplitude des spectres expérimentaux a pu être associée au trajet du photoélectron entre l'atome de silicium absorbant et les 4 atomes d'oxygène de la première couche. Ce sont donc les 4 atomes d'oxygène qui forment avec l'atome de silicium central le motif du quartz : le tétraèdre. La seconde amplitude quant à elle est associée aux 4 atomes de silicium de la seconde couche.

Le module de la TF du silex possède les mêmes amplitudes que le quartz jusqu'à environ 3 \AA . La différence majeure apparaît dans la hauteur des amplitudes du silex qui sont plus petites que celles du quartz. L'observation de cette différence d'amplitude peut être corrélée à deux phénomènes qui sont soit la diminution du nombre d'atomes par couches impliquées dans ces amplitudes, soit un accroissement du désordre dans les deux premières sphères de coordination du silex. Comme le spectre XANES du silex montre que l'environnement de ses

atomes de silicium est tétraédrique, c'est que la diminution d'amplitude doit être attribuée à l'existence de désordre dans la première couche. Il en va de même de la seconde couche, puisque cette atténuation concerne tout le spectre. Ce résultat est donc en accord avec le spectre XANES du silex qui dévoile un désordre à moyenne distance et dont l'élargissement de la raie blanche montrerait, selon Bugaev et al. [BUG-2001], un accroissement du facteur de Debye-Waller à partir de la seconde sphère de coordination. L'étude du spectre EXAFS du silex montre par ailleurs que le désordre règne déjà à l'échelle des tétraèdres et donc à l'ordre local. Par contre, ce désordre dans l'environnement local du silex est différent de celui d'un état amorphe.

Il est important de constater ici l'apport de l'analyse du spectre XANES de notre granulats qui est en accord avec nos résultats précédents et qui permet de caractériser son degré d'ordre par rapport au quartz. Le spectre XANES offre donc la possibilité de classer différentes silices en fonction du désordre à moyenne distance qui règne dans leurs structures. Ce point est particulièrement intéressant du point de vue de la RAS, car à ce jour, les tests visant à qualifier un granulats, par rapport à sa réactivité, sont macroscopiques alors que les étapes d'initiation de ce phénomène se déroulent à l'échelle d'investigation de la spectroscopie d'absorption des rayons X.

L'intérêt des techniques d'absorption X (XANES et EXAFS) est mis en évidence par leur faculté à fournir des informations structurales quel que soit l'état d'un matériau (bien cristallisé, désordonné ou amorphe). L'analyse de l'ordre local de notre silex dévoile la présence de désordre dans l'environnement de ses atomes de silicium. Ses tétraèdres et leur arrangement les uns par rapport aux autres apparaissent donc moins ordonnés que dans le quartz. Ce résultat est d'autant plus important que la RAS est initiée par des mécanismes qui se déroulent à l'échelle atomique et qu'un tel désordre offre une ouverture structurale locale plus importante pouvant favoriser l'attaque hydroxyle. De plus, grâce au spectre XANES de notre granulats, nous avons pu déterminer que l'environnement de ses atomes de silicium est tétraédrique. Grâce à ce résultat, nous pourrions vérifier par la suite l'hypothèse de Iler [ILE-1979] selon laquelle l'attaque par la RAS entraîne un accroissement du nombre de coordination des atomes de silicium visant à provoquer ensuite la dissolution de tétraèdres. Le résultat de cette analyse de l'environnement local des atomes de silicium du silex a pu fournir des informations moyennées sur l'ordre à courte distance. Afin de compléter ces résultats et appréhender les types d'environnement chimiques (Q_n) des atomes de silicium contribuant à l'existence de ce désordre à courte et moyenne distances, nous avons eu recours à la RMN ^{29}Si MAS. Cette technique est sensible à la présence de groupements hydroxyles

dans SiO₂, indépendamment de sa structure, par contre elle nécessite certaines précautions (chapitre II, p83) pour contrebalancer l'effet de la très faible abondance naturelle de l'isotope 29 du noyau de silicium naturel (4,7%) et son hétérogénéité.

III.2-RMN ²⁹Si MAS

L'analyse par ATG a permis de déduire la présence de silanols dans le silex dont la teneur a été évaluée en faisant l'hypothèse que les silanols n'étaient constitués que de Q₃. Afin de vérifier notre hypothèse et d'avoir un aperçu des différents environnements des noyaux de silicium 29, notre granulats a été analysé par RMN ²⁹Si MAS.

L'analyse a été effectuée à l'Ecole de Chimie de Mulhouse au Laboratoire de matériaux minéraux. Le spectromètre utilisé est un modèle commercialisé par la société Bruker : un spectromètre 300 MHz (Bruker MSL 300) dont le champ magnétique est de 7 T. La sonde utilisée est la sonde Bruker MAS BB 7 mm. Le spectre du silex a été accumulé durant 24 heures (1250 scans) à une fréquence de 59,631 MHz (Chapitre II, p83).

Le spectre RMN ²⁹Si MAS du silex est présenté sur la figure 22, où nous observons la présence de trois pics situés à -91, -99 et -107 ppm. Des études antérieures réalisées sur de la silice minérale ou organique [XIE-1999] [GEN-2003] montrent que les espèces Q₂, Q₃ et Q₄ possèdent des déplacements chimiques situés respectivement à environ -90 ppm, -100 ppm et entre -100 et -110 ppm. Selon les résultats de ces études et la figure 20, nous associons le pic situé à -90 ppm à des Q₂, celui situé à -100 ppm à des Q₃ et enfin celui situé à -107 ppm à des Q₄. Le principal pic de ce spectre est celui des espèces Q₄ situé à -107 ppm caractéristiques de la présence de tétraèdres SiO₂ de type quartz [FER-1992] (figure 21). Les tétraèdres sont prédominants dans notre granulats bien constitué de quartz en accord avec les résultats de la DRX.

La largeur de ce pic et son profil sont caractéristiques du silex comme le montre la figure 21 [FER-1992]. Ils sont également semblables à ceux de la calcédoine comme le montre à son tour la figure 22 [GRA-1994].

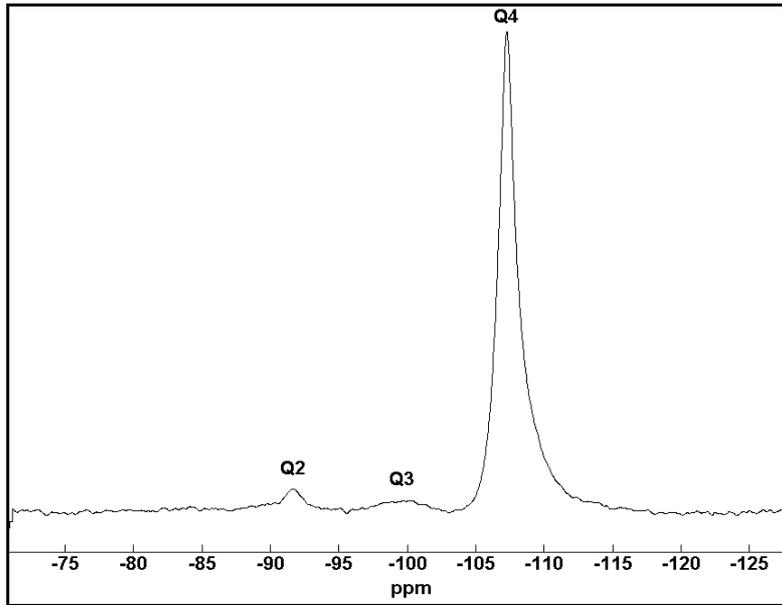


Figure 20: Spectre de RMN ^{29}Si MAS du silex

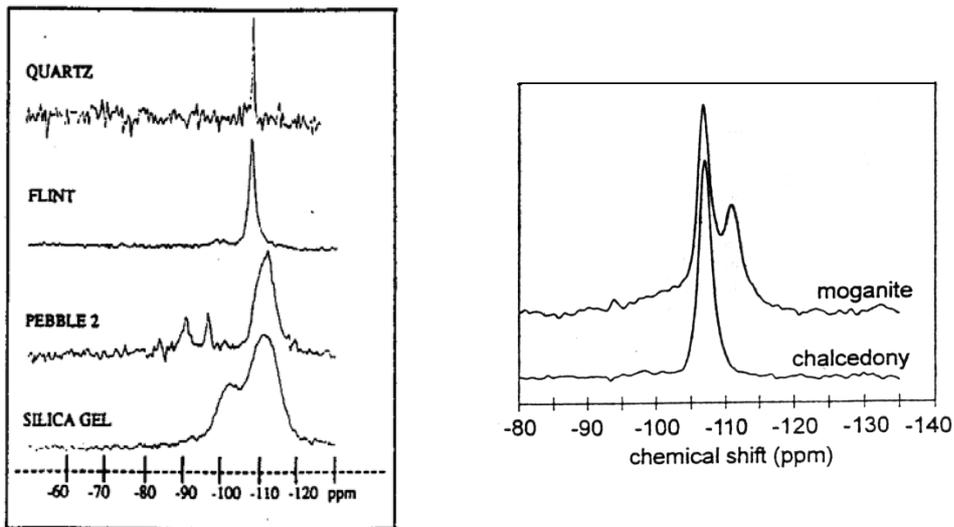


Figure 21 et 22 : Spectre RMN ^{29}Si MAS de différentes silices dont le silex (flint) à gauche et de la moganite et de la calcédoine à droite.

En RMN, il existe une relation entre la largeur à mi-hauteur (Full Width at Half Maximum) d'un pic et le degré de cristallinité de l'espèce correspondante [JON-2001]. Maciel [MAC-1998] montre que l'intervalle de FWHM des pics de Q_4 de différentes silices (étendu de 0,3 ppm pour le quartz à 8 ppm pour le verre de silice) représente un intervalle correspondant d'ordre ou de cristallinité. Plus le pic est large et plus la dispersion des valeurs des angles Si-O-Si est grande [HOE-2002]. La largeur du pic de Q_4 du quartz traduit un haut

degré d'ordre ou encore un état structural homogène caractéristique des véritables cristaux. Le pic de Q_4 de notre silex est large ; par conséquent, sa structure est désordonnée. Grâce au logiciel WINFIT, nous avons pu déterminer le FWHM du pic de Q_4 du silex qui est égal à environ 1,5 ppm. La figure 23 [GRA-1994] montre que la largeur de ce pic se situe entre celui de la cristobalite (silice bien cristallisée, $FWHM < 0,5$ ppm) et de la cristobalite désordonnée (2 ppm). La valeur obtenue pour le silex est plus proche de la structure désordonnée confirmant définitivement le désordre de sa structure à toutes échelles. En considérant, d'après les travaux de Maciel [MAC-1998], la largeur du pic de Q_4 du quartz comme étant égal à 0,3 ppm, le rapport des valeurs de la largeur du pic de Q_4 du quartz et du silex montre que le quartz constituant le silex est plus désordonné au niveau des angles Si-O-Si que le quartz bien cristallisé. Dans le silex, le désordre au niveau des angles Si-O-Si s'ajoute à celui qui règne en terme de distances comme l'a dévoilé l'EXAFS. Nous soulignons le fait que de grandes variations de l'angle Si-O-Si dans la silice correspondent généralement à un haut degré de désordre voire un état amorphe. Notre silex dévoile donc un désordre dans sa structure qui reste cristallisée mais qui est davantage ouverte que celle du quartz. Ce dernier point pourrait justifier la faisabilité de l'attaque hydroxyle dans le silex par rapport au quartz [MAC-1983].

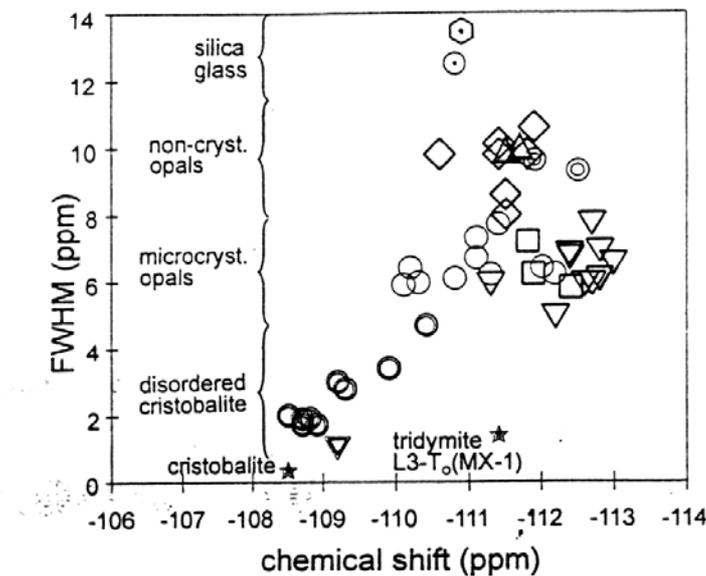


Figure 23 : Tracé du FWHM de pic Q_4 de différentes silices en fonction de leur déplacement chimique [GRA-1994].

La présence de Q_2 et de Q_3 dans notre spectre est due à l'existence de groupes silanols qui terminent généralement la structure bidimensionnelle de la silice [MAC-1998]. La faible

amplitude des pics relatifs à la présence de Q_2 et de Q_3 confirme le taux de silanols déterminé par l'ATG. Notre analyse par RMN ^{29}Si MAS étant quantitative, la surface d'un pic est proportionnelle à la teneur relative des espèces correspondantes dans l'échantillon. La largeur du pic de Q_3 montre la prédominance de cette espèce sur celle des Q_2 . Ce point valide le choix du calcul du taux de silanols par ATG en équivalent Q_3 .

Grâce à la RMN, c'est l'environnement chimique des noyaux de ^{29}Si qui a pu être caractérisé. L'analyse montre que l'environnement chimique de ces noyaux est constitué de Q_4 de type quartz, de Q_3 et en faible proportion de Q_2 . Par ailleurs, les résultats de la RMN étant fortement liés à l'état de la microstructure du matériau analysé, nous avons pu mettre en évidence le désordre de la structure du silex. Bien que la RMN ait permis de rendre compte de l'existence de défauts dans la structure du silex et de la présence de silanols majoritairement de type Q_3 , elle ne peut seule rendre compte correctement de l'état structural du granulat et de chacun des environnements chimiques présents dans ce matériau naturel fortement hétérogène. Par contre, l'observation de la largeur du pic de Q_4 du silex dévoile un désordre dans les angles Si-O-Si par rapport au quartz ; cette ouverture structurale est favorable à l'attaque des liaisons Si-O-Si lors de l'étape d'initiation de la RAS.

Dans ce chapitre, nous avons tenté de caractériser la structure de notre granulat qui apparaît fortement hétérogène comme le montrent directement la microscopie optique et le MEBE. Notre étude dévoile que le silex est constitué d'une silice naturelle polycristalline désordonnée à toutes échelles.

Tout d'abord, sa structure locale témoigne d'un désordre des atomes d'oxygène autour des atomes de silicium et entre les tétraèdres. La RMN montre en plus que ce sont les angles Si-O-Si qui offrent un intervalle tel que le pic de Q_4 du silex est élargi par rapport au quartz.

Du point de vue de la RAS et de l'étape d'initiation de la réaction, la structure du silex par son désordre local peut favoriser la coupure de liaisons Si-O-Si qui sont plus facilement accessibles. Parallèlement, la RMN et l'ATG montrent que la faible teneur en Q_3 ne peut justifier à elle seule la réactivité du granulat.

A l'ordre à grande distance, la DRX a permis de caractériser le degré de cristallinité du silex qui s'avère être largement moins cristallisé que le quartz. Ce faible degré de cristallinité a été relié à la faible taille des cristallites du silex. Ajoutons que la taille de ces domaines limités est responsable de la présence de défauts propres aux joints de grains et aux surfaces. Or ces défauts pourraient permettre d'expliquer la diffusion des différentes espèces chimiques vers l'intérieur du granulat durant la RAS.

Malgré ces résultats importants, il faut rappeler que le critère de cristallinité déterminé par DRX au moyen des pics de diffraction n'est pas suffisant pour établir la réactivité d'un granulats siliceux. Tong Liang et al. qui ont corrélé le FWHM de silices cristallisées réactives à leurs degrés d'expansion auraient dû prendre en compte le fait que lors de l'analyse d'un quartz et d'un mélange de quartz et de silice amorphe par DRX, les CI et les tailles des cristallites des deux échantillons sont identiques car c'est la phase cristallisée qui conditionne le profil des pics de diffraction. Or, la silice amorphe étant très réactive, les deux échantillons ne posséderont pas le même degré d'expansion. De ce fait, la DRX utilisée seule pour l'étude de la structure d'un granulats n'est pas suffisante pour caractériser sa réactivité.

Enfin, microscopiquement, outre l'hétérogénéité du silex, le MEBE dévoile des défauts tels que des pores, des cavités et des trous qui augmentent sa surface réactionnelle et qui sont susceptibles d'accueillir les défauts de type silanol.

Le désordre du granulats comme les effets de la RAS sont multi-échelle. Il nous apparaît que c'est cette caractéristique qui donne sa réactivité au granulats. La notion de degré d'ouverture de la structure d'une silice cristallisée est donc liée à son degré de désordre.

Les manifestations de la RAS semblent emprunter les caractéristiques multi-échelles des défauts de la silice réactive en présence de granulats possédant une structure cristalline. Par contre, pour des silices à désordre très élevé comme la silice amorphe et l'opale la dégradation de leur structure est tellement rapide que les observations de Dent Glasser et Kataoka n'ont pas permis de rendre compte de l'aspect multi-échelle de la RAS.

Notre caractérisation du silex montre de façon évidente, que seule l'analyse de la structure de granulats utilisés concrètement dans les bétons peut permettre de caractériser et d'étudier convenablement les effets de la RAS. Il apparaît déjà que tenter de passer outre la difficulté de l'étude structurale d'un matériau naturel fortement hétérogène qui est la cause du développement de la RAS, ne peut que détourner et fausser les résultats de l'étude de la RAS. De même, l'utilisation d'une seule technique de caractérisation ne permet pas non plus de mettre en évidence la réactivité du granulats.

BIBLIOGRAPHIE III

- [AQU-2001] W. Aquino, D.A. Lange, J. Olek, The influence of metakaolin and silica fume on the chemistry of alkali-silica reaction products, *Cement and Concrete Composite*, vol 23, pp 485-493, 2001.
- [BEN-2002] S. Bender, R. Franke, E. Hartmann, V. Lansmann, M. Jansen, J. Hormes, X-ray absorption and photoemission electron spectroscopic investigation of crystalline and amorphous barium silicates, *Journal of Non-Crystalline Solids*, Vol. 298, p 99-108, 2002.
- [BRO-1993] M. Brouxel, The alkali-aggregate reaction rim: Na₂O, SiO₂, K₂O and CaO chemical distribution, *Cement and Concrete Research*, Vol. 23, p 309-320, 1993.
- [BUG-2001] L.A. Bugaev, A.P. Sokolenko, H.V. Dmitrienko, A.-M. Flank, Fourier filtration of XANES as a source of quantitative information of interatomic distances and coordination numbers in crystalline minerals and amorphous compounds. *Physical Review B*, Vol. 65, p 024105-1 024105-8, 2001.
- [CAU-1988] P. Caussin, J. Nusinovici et D.W. Beard, *Advances in X-Ray Analysis*, Vol. 31, pp 423-430, 1988.
- [CHA-1995] J. Chaboy, M. Benfatto, I. Davoli, Theoretical analysis of x-ray absorption spectra at the silicon K and L_{2,3} edges of crystalline and amorphous SiO₂, *Physical Review B*, Vol. 52, No. 14, p 10 014-10 020, 1995.
- [CON-1993] X.-D. Cong, R. J. Kirkpatrick, S. Diamond, ²⁹Si MAS NMR spectroscopic investigation of alkali silica reaction product gels, *Cement and Concrete Research*, Vol. 23, p 811-823, 1993.
- [DEN-1981] L.S. Dent Glasser, N. Kataoka, The chemistry of Alkali-Aggregate Reaction. Proceedings of the 5th International Conference on Alkali-Aggregate Reaction, Cape Town (South Africa), National Building Research Institute of the CSIR, 1981, S252/23.
- [DIE-1993] Dien Li, G.M. Bancroft, M. Kasrai, M.E. Fleet, X.H. Feng, K.H. Tan, B.X. Yang, High-Resolution Si K- and L_{2,3}-edge XANES of α-quartz and stishovite, *Solid State Communications*, Vol. 87, No. 7, p 613-617, 1993.
- [DIE-1994] Dien Li, G.M. Bancroft, M. Kasrai, M.E. Fleet, R.A. Secco, X.H. Feng, K.H. Tan, B.X. Yang, *American Mineralogist*, Vol. 79, p 622-632, 1994.
- [FER-1992] L. Fernandez, H. Zanni, R. Couty, P. Barret, D. Bertrandie, Contribution of ²⁹Si high-resolution NMR to the study of concrete alkali-aggregates reaction. *J. Chym. Phys.*, Vol. 89, p 453-460, 1992.
- [GEN-2003] A. Gendron-Badou, T. Coradin, J. Maquet, F. Fröhlich, J. Livage, Spectroscopic characterization of biogenic silica, *Journal of Non-Crystalline Solids*, Vol. 316, p 331-337, 2003.

- [GIS-1997] S. R. Gislason, P. J. Heaney, E. H. Oelkers, J. Schott, Kinetic and thermodynamic properties of moganite, a novel silica polymorph, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Vol. 61, No. 6, p 1193-1204, 1997.
- [GRA-1994] H. Graetsch: Structural characteristics of opaline and microcrystalline silica minerals: In Heaney, P. J. (Editor), *Silica; physical behavior, geochemistry, and materials applications*. *Reviews in Mineralogy*, v. 29, 209-232 (1994).
- [GUI-2002] R. Guinebretière, *Diffraction des rayons X sur échantillons polycristallins*, Paris, Hermès Science Publications, 2002.
- [HOE-2002] E.R. van Hoek, R. Winter, Amorphous silica and the intergranular structure of nanocrystalline silica, *Phys. Chem. Glass*, 43C, 80, 2002.
- [ILD-1995] Ph. Ildephonse, G. Calas, A.M. Flank, P. Lagarde, Low Z elements (Mg, Al, and Si) K-edge absorption spectroscopy in minerals and disordered systems, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research*, B 97, p 172-175, 1995.
- [ILE-1979] R.K Iler, *The Chemistry of Silica: Solubility, Polymerization, Colloid and Surface Properties and Biochemistry of Silica*, John Wiley & Sons, New York (1979).
- [JON-2001] A.R. Jones, R. Winter, G.N. Greaves, I.H. Smith, MAS NMR study of soda-lime-silicate glasses with variable degree of polymerisation, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 293-295, p 87-92, 2001.
- [KHO-1996] L. Khouchaf, *Etude par spectroscopie d'absorption et d'émission des rayons X de nanostructures insérées dans des matériaux microporeux cristallisés*, Thèse de l'université de Haute Alsace, 1996.
- [KHO-2004] L. Khouchaf, J. Verstraete, R.J. Prado and M.H. Tuilier, «XANES, EXAFS and RMN contributions to follow the structural evolution induced by Alkali-Silica Reaction in SiO₂ aggregate», *Physica Scripta T115*, 552 (2005).
- [KLU-1959] H. P. Klug, L. E. Alexander, *X-Ray Diffraction Procedures For Polycrystalline and Amorphous Materials*. second printing, John Wiley & Sons, Inc. (1959).
- [LEV-2001] C. Levelut, D. Cabaret, M. Benoit, P. Jund, A.-M. Flank, Multiple scattering calculations of the XANES Si K-edge in amorphous silica, *Journal of Non-Crystalline solids*, 293-295, p 100-104, 2001.
- [LIA-1997] Tong Liang, Wang Meihua, Han Sufen, Tang Mingshu, *Advances in Cement Research*, vol 9, No 34, p 55-63, 1997.
- [MAC-1983] A.C. Mac Laren, R.F. Cook, S.T. Hyde, R.C. Tobin, The mechanisms of the Formation and growth of water bubbles and associated dislocation loops in synthetic quartz. *Phys. Chem. Minerals*, 9, p 79-94, 1983.
- [MAC-1998] G.E. Maciel, *Siloxane-based solids networks, from silicas to silicones*, *Solid-State NMR spectroscopy of inorganic materials* edited by John J. Fitzgerald, American Chemical Society Symposium series 717, Washington, D.C., 1998.

[MCC-1999] L.B. McCusker, R.B. Von Dreele, D.E. Cox, D. Louër, P. Scardi, Rietveld refinement guidelines, *J. Appl. Cryst.*, Vol.32, p 36-50, 1999.

[MIC-1997] A. Michalowicz, EXAFS pour le MAC : a new version of an EXAFS data analysis code for the macintosh, *J. Phys. FRANCE* 7, p235-236, 1997.

[MIG-2001] Yu.F. Migal, V.S.Kovaleva, Determination of parameters of valence states by using XANES. *J. Synchrotron Rad.*, Vol. 8, p 285-287, 2001.

[MUR-1976] K. J. Murata, M. B. Norman, *American Journal of Science*, Vol. 276, p 112-1130, 1976.

[MUS-2001] Martin H. Müser, Simulation of material properties below the Debye temperature: A path-integral molecular dynamics case study of quartz, *The Journal of Chemical Physics* Vol 114(14) p. 6364-6370, 2001.

[MYK-1999] O. O. Mykhaylyk and M. P. Gadzira, Arrangement of C atoms in the SiC±C solid solution, *Acta Cryst.*, B55, p 297-305, 1999.

[NEW-2001] M. Newville, IFEFFIT : interactive XAFS analysis and FEFF fitting, *J. Synchrotron Rad.* 8, p 322-324, 2001.

[RIV-2002] P.Rivard, Jean Pierre Olivier, Gérard Balivy, Characterization of the ASR rim Application of the Potsdam sandstone, *Cement and Concrete Research* 32 (2002) 1259-1267.

[SMI-1992] D. K. Smith, Evaluation of the detectability and quantification of respirable crystalline silica by X-ray powder diffraction methods, in *Issues and Controversy : the measurement of crystalline silica*, International Symposium, 20-21 août 1991, Cambridge MA.

[TAI-2002] M. Taillefumier, D. Cabaret, A.-M. Flanck, F. Mauri, X-ray absorption near-edge structure calculations with pseudopotentials. Application to K-edge in diamond and α -quartz. *Condensed Matter*,?, 2002.

[XIE-1999] X.-Q. Xie, S.V. Ranade, A.T. Dibenedetto, A solid state NMR study of polycarbonate oligomer grafted onto the surface of amorphous silica. *Polymer*, Vol. 40, p 6297-6306, 1999.

CHAPITRE IV

QUATRIEME CHAPITRE

Etude spatio-temporelle de la structure du granulat attaqué par la RAS

Dans le chapitre précédent l'étude de la structure du granulat, principale cause du développement de la RAS, nous a familiarisé avec ce matériau fortement hétérogène. La réactivité et l'hétérogénéité du silex peuvent être expliquées par sa structure faiblement cristallisée, aux multiples défauts.

Puisqu'à cette structure doivent être attribués les développements de la RAS, relatés dans notre premier chapitre, c'est tout naturellement que nous dédierons ce chapitre à l'étude de son évolution au cours de la réaction. Ajoutons que l'utilisation d'un milieu chimique modèle simulant l'environnement du granulat dans le béton est tout à fait favorable au développement normal de la RAS qui comme nous l'avons montré dépend fortement du granulat choisi. Ainsi pour mener cette étude de la structure de la silice du silex attaqué, nous avons analysé nos échantillons dans l'état 2.

Comme pour le silex non attaqué, nous étudierons en premier lieu la microstructure des échantillons puis leur structure. Une fois encore, l'association des techniques du MEBE et de la DRX se dévoilera essentielle à la mise en évidence puis à l'identification des modifications structurales complexes subies par le granulat. Par dissolution et par hydroxylation des ponts siloxanes, nous verrons que sa structure initiale de type quartz désordonnée devient un mélange allotropique de silices, d'une part amorphe et riche en Q_3 et d'autre part de type quartz avec un degré de cristallinité croissant.

Enfin, une fois l'état de la structure du silex au cours de l'attaque décrit, c'est l'environnement local de ses atomes de silicium qui sera étudié grâce aux spectres EXAFS et aux spectres XANES afin de tenter de mettre en évidence les mécanismes de la RAS.

I- De la microstructure à la structure

Grâce au MEBE, l'observation du silex a permis d'appréhender sa microstructure et de la relier ensuite à sa structure. C'est ce que nous avons souhaité réaliser avec les échantillons de silex attaqués. Les échantillons observés ont été attaqués par un mélange de chaux et de potasse. Grâce à un rinçage chimique et une attaque acide dont on a vérifié au chapitre II qu'elle ne modifiait pas la structure du granulat, les cations éventuellement liés à cette structure ont été remplacés par des protons.

L'analyse de la microstructure de ces échantillons suit les deux axes inspirés par celle du silex (c'est à dire la surface externe et l'intérieur des grains). De plus, une attention particulière est donnée à l'évolution des défauts qu'ils soient des pores, des cavités ou bien des fissures. Grâce au MEBE, nous pouvons suivre directement les effets de la réaction sur la morphologie des échantillons. Pour enrichir notre compréhension de ces modifications, l'analyse du granulat attaqué à la potasse seule est introduite dans cette partie.

Pour les observations au MEBE, les grains attaqués ont subi la même préparation que le silex brut. Dans le but de mettre en évidence leur microstructure, les observations ont été effectuées en électrons secondaires avec une pression de vapeur d'eau comprise entre 4 et 5 Torr destinée à accroître le gain en signaux de ces électrons. Seules quelques images réalisées à fort grossissement ont été enregistrées en électrons rétrodiffusés à 2 Torr afin de minimiser la phénomène de diffusion du faisceau primaire (Chapitre II, p42).

I.1- De la microstructure

I.1.1- Le silex attaqué durant 30 heures

Les images 1 à 3 de la figure 1 dévoilent les aspects caractéristiques du silex attaqué durant 30h.

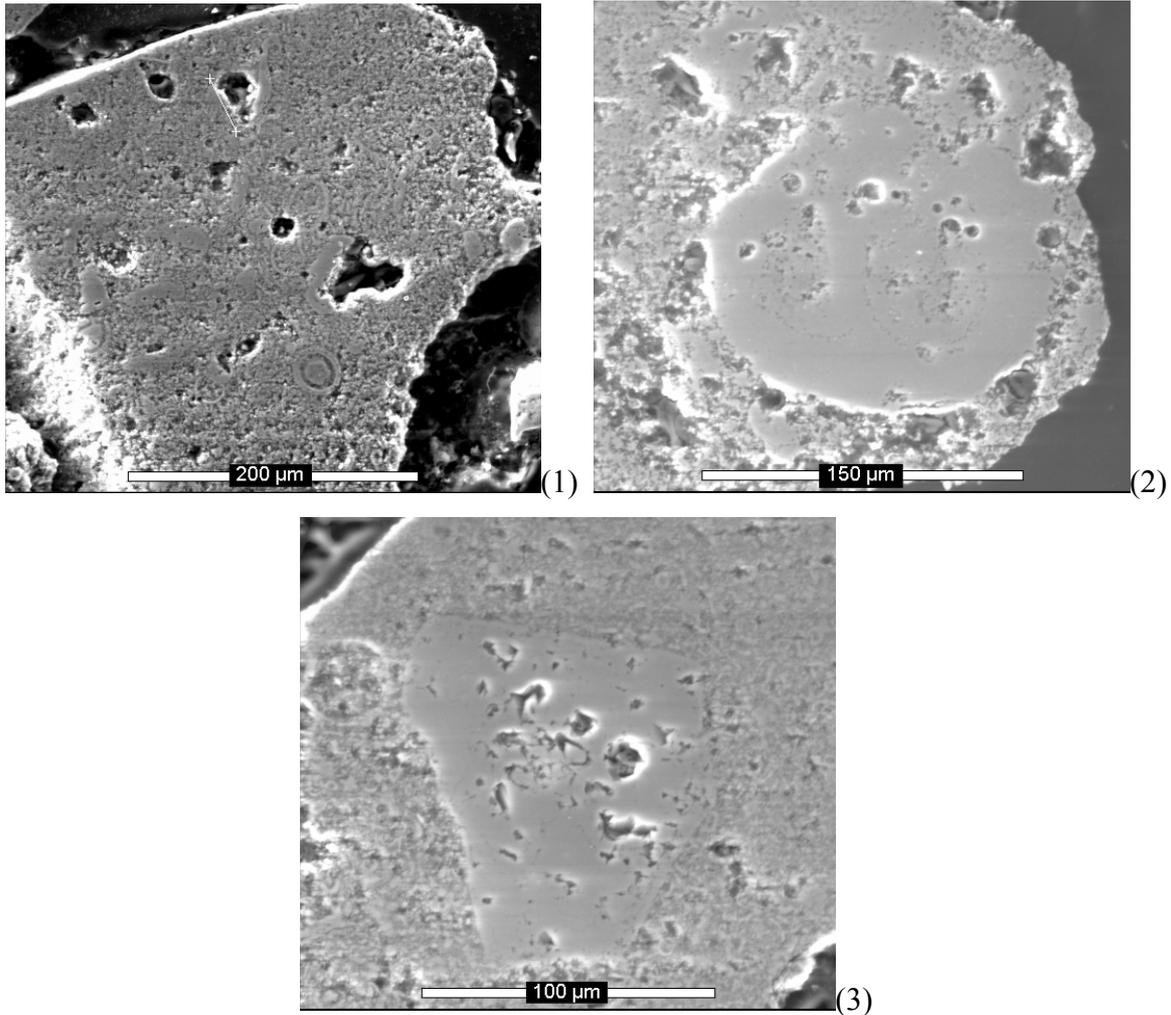


Figure 1: Images au MEBE du granulat attaqué par la RAS durant 30h.

La majorité des grains observés est semblable à ceux des images 1 à 3. Ils sont caractérisés par des bords irréguliers et une surface interne très dégradée. Les bords sont polygonaux et les surfaces internes sont constituées de nombreuses cavités très profondes et larges (jusqu'à 150 μm) entourées d'une silice à l'aspect similaire à celle du silex non attaqué.

De façon générale, les grains présentent quelques cavités de taille plus petite ($< 80 \mu\text{m}$) mais surtout une surface interne marquée par de nombreuses aspérités. Celles-ci semblent être dues à l'accroissement de la concentration de pores microscopiques.

La première image montre que des zones de faible dimension ($< 70 \mu\text{m}$) similaires à la silice du silex brut sont encore présentes. Elles sont, pour certains grains, très étendues (150 à $200\mu\text{m}$) mais toujours internes. Certaines de ces zones dévoilent des contours polygonaux (Image 3) et exhibent des pores et des cavités.

I.1.2- Le silex attaqué durant 72 heures

Après 72h d'attaque, les grains sont semblables à ceux que l'on peut observer sur les images 4 à 6 (figure 2).

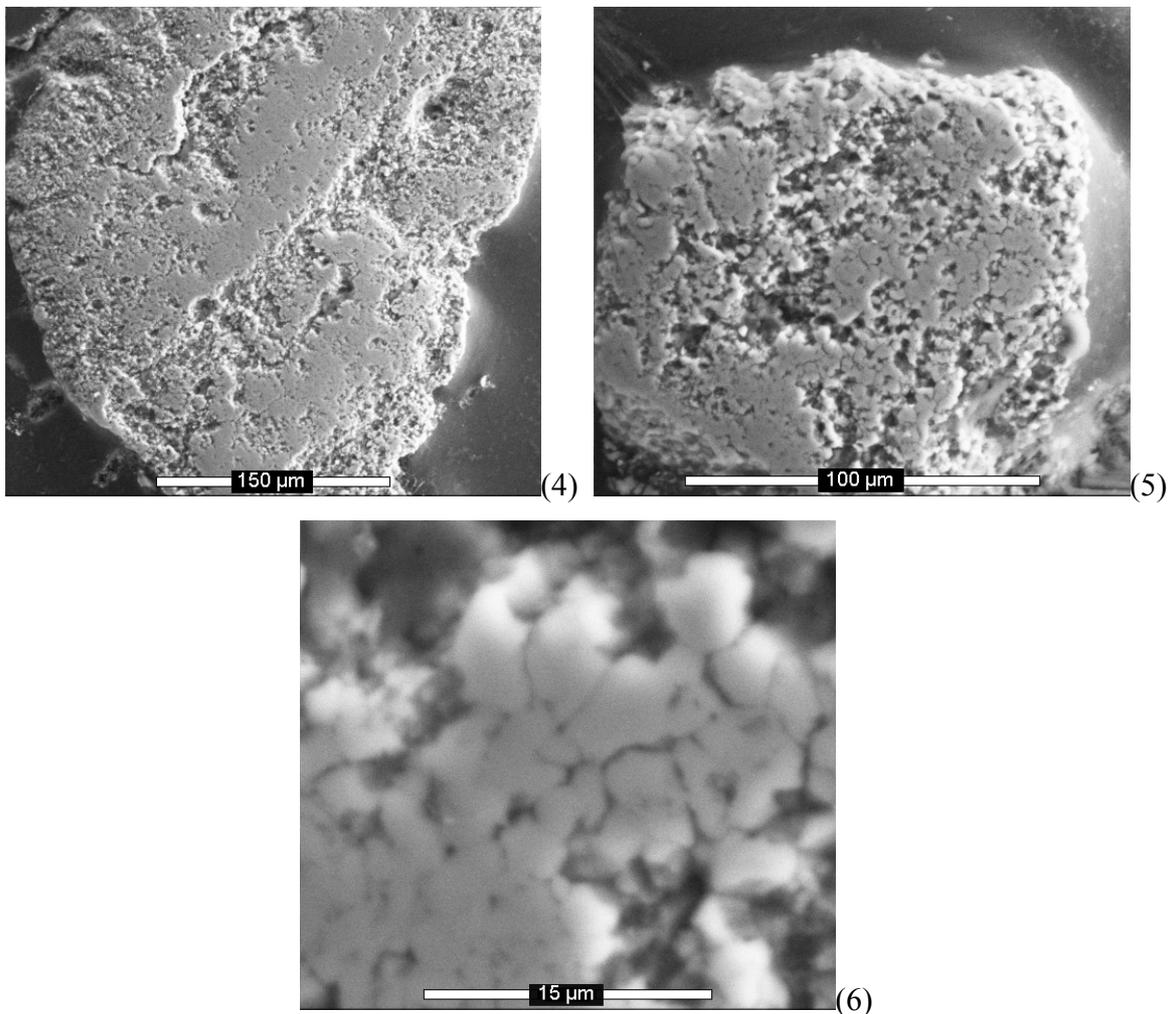


Figure 2: Images au MEBE du granulat attaqué par la RAS durant 72h.

Des zones très dégradées coexistent avec d'autres qui semblent davantage épargnées. Le niveau de dégradation est tel que l'on observe plus de cavité. La porosité des granulats est plus marquée qu'après 30h d'attaque. L'accumulation de ces pores apparaît responsable du niveau d'érosion des parties les plus dégradées des granulats.

A cette échéance, non seulement nous n'observons aucun bord régulier mais du point de vue du niveau de dégradation, les contours des granulats sont semblables à leur surface interne.

A plus fort grossissement (image 6), les zones moins érodées dévoilent des grains de formes irrégulières accolées. Quelques pores sont observables sur certains grains.

I.1.3- Le silex attaqué durant 168 heures

La morphologie du granulat est remarquablement modifiée après 168h d'attaque comme en témoignent les images 7 à 10 (figure 3).

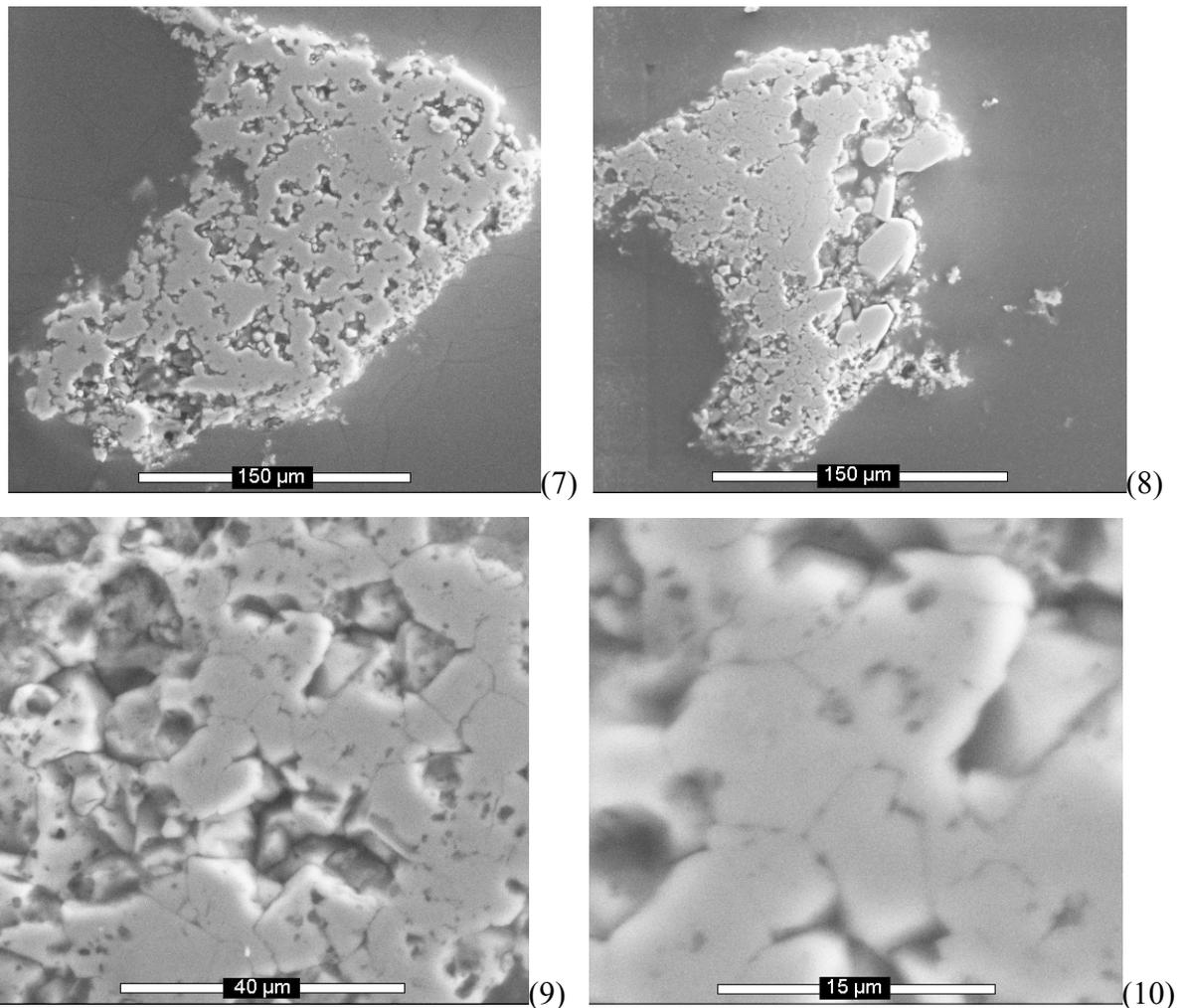


Figure 3 : Images au MEBE du granulat attaqué par la RAS durant 168h.

La dégradation est très avancée et les grains ont l'aspect des zones qui semblaient épargnées par l'érosion dans le granulat attaqué durant 72h. L'image 8 dévoile un grain dont le côté droit ne présente que des débris de silice non dissoute. L'image de ce grain témoigne du niveau d'érosion du silex.

A plus forts grossissements (images 9 et 10 de la figure 3), les images de la silice non dissoute révèlent des grains aux formes diverses, leur taille est en moyenne d'une dizaine de microns et les joints de grains sont bien marqués. La plupart de ces grains sont recouverts de pores de taille microscopique. Parmi ces grains, nous en observons avec des formes polygonales très marquées. L'image 10 dévoile un grain possédant une forme hexagonale et faisant apparaître des pores. Autour de ce grain, nous observons des grains aux formes très irrégulières.

Avec l'augmentation du temps d'attaque, c'est l'érosion des grains qui apparaît nettement par l'accroissement du nombre de pores et la disparition progressive de leurs bords. Par ces aspects transparaissent l'un des processus de la RAS, c'est à dire la dissolution de la silice du granulat.

Dés 30h d'attaque, nous observons les effets de ce processus. Seules quelques zones internes d'une centaine de microns résistent. La forme polygonale de certaines de ces zones tend à montrer que la résistance du granulat à l'attaque peut être attribuée à son degré de cristallinité. De plus, elles dévoilent le sens de progression de l'attaque évoluant de l'extérieur vers l'intérieur du granulat.

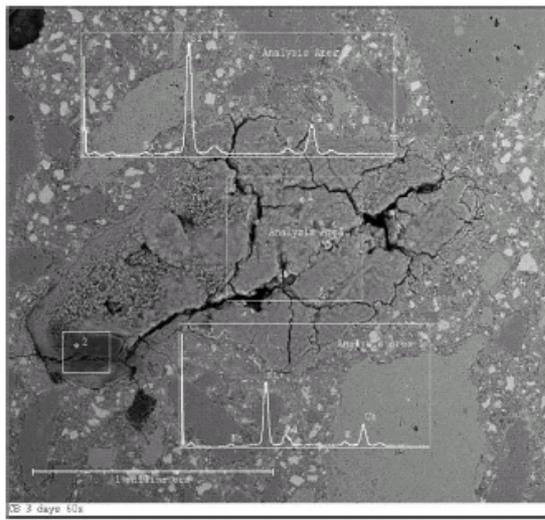
A partir de 72h et surtout après 168h de réaction, les granulats révèlent la présence de grains accolés. Les formes polygonales de certains de ces grains d'une dizaine de microns témoignent d'un certain degré de cristallinité. Toutes choses égales par ailleurs, les formes irrégulières impliquent un degré d'ordre bien inférieur. Quelle que soit leur forme, les grains présentent de nombreux pores microscopiques. Il s'agit d'un signe de poursuite de la réaction à l'échelle de ces grains. Avec l'avancement de la réaction, le granulat semble subir un fractionnement de ses grains en entités microscopiques où la réaction se poursuit, révélée par l'apparition de nouveaux pores. Ce résultat apparaît véritablement important, car si l'on se réfère aux travaux de Chengzhi Zhang et al. [ZHA-1999] la diminution de granulométrie résultant de ce fractionnement du granulat devrait accélérer la réaction et favoriser l'expansion du fait de l'accroissement de la surface réactionnelle.

La dissolution progressive de la silice du granulat qui l'érode et fait apparaître ces grains microscopiques est très bien observable au travers des images réalisées au MEBE.

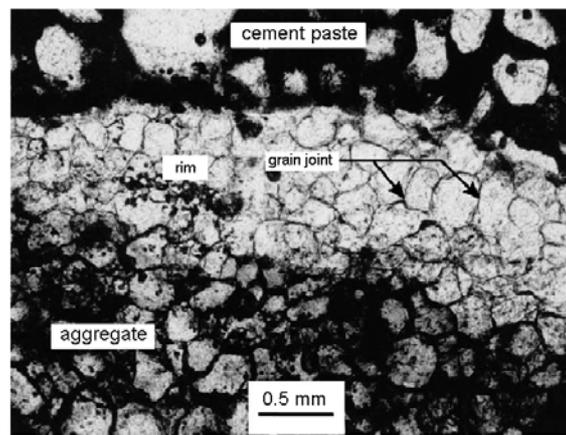
L'observation des changements de la microstructure du silex appuie l'aspect multi-échelle de l'attaque par la RAS, notamment par la réduction de granulométrie du silex et la poursuite de

l'attaque. Du granulat aux grains, l'attaque est caractérisée par la formation de pores qui sont autant de traces de la dissolution.

Ce fractionnement du granulat a déjà été observé par de nombreux auteurs, mais le granulat est toujours observé à l'échelle de l'image 8 (figure 3) et il apparaît dégradé comme le bord à droite de notre silex. Les figures 4 et 5 tirées respectivement des travaux de Aquino et al. [AQU-2001] et de Rivard et al. [RIV-2002] dévoilent les différents aspects de la dégradation que nous avons décrits précédemment.



(4)



(5)

Figure 4 : image MEB d'une opale attaquée par la RAS [AQU-2001];

Figure 5 : image MEB d'un gré attaqué par la RAS [RIV-2002]

Il est particulièrement intéressant de constater les similitudes existantes entre notre granulat attaqué en laboratoire et ces granulats attaqués dans des barres de mortier. D'un point de vue expérimental, encore une fois, notre préparation des échantillons est validée. D'autre part, la figure 4 dévoile le type d'image MEB de granulats attaqués que l'on trouve dans la plupart des études faites au MEB sur la RAS. En général, les études antérieures ne se sont pas attachées aux détails de la microstructure du granulat comme Rivard et al. [RIV-2002] et nous même l'avons effectué. Seul Rivard et al. [RIV-2002] se sont intéressés aux fractionnements et l'apparition de grains dans la périphérie du granulat dans la zone appelée auréole de réaction. La microanalyse X qu'ils réalisent dans cette zone dévoile pour eux le comportement sinusoïdal de la répartition des différents éléments chimiques de grain en grain (Figure 6).

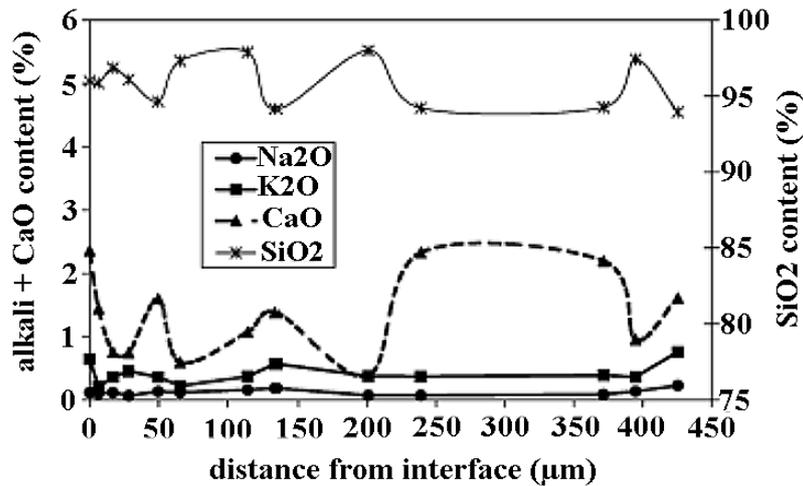


Figure 6 : Répartition des quantités d'alcalins, de chaux et de silice dans l'auréole de réaction constituée des grains microscopiques [RIV-2002].

Toutefois, ce qui nous apparaît être un des mécanismes de la réaction n'a pas été explicitement décrit dans cette étude. Si nous ajoutons à ces observations celles de notre silex, il apparaît clairement qu'avec l'avancement de la réaction les grains reproduisent à l'échelle microscopique ce que nous avons pu observer pour le granulat avant ce fractionnement.

De plus, le fractionnement du granulat accroît de façon significative sa surface réactionnelle. La concentration progressive des pores due à la dissolution et l'apparition de grains concourent à l'ouverture de la structure du granulat au cours de l'attaque. Compte tenu des facteurs favorisant la RAS, l'ouverture croissante de la structure de la silice non dissoute devrait accroître davantage sa réactivité. Par l'évolution de sa microstructure et son fractionnement en grains microscopiques, notre granulat réactif, par ses caractéristiques, semble favoriser la poursuite de la réaction après 168h d'attaque. En effet, au bout d'une attaque accélérée de 168h, il était attendu que la réaction soit terminée ou en cinétique décroissante. La structure du granulat réactif apparaît encore une fois un facteur primordial dans le déroulement de la réaction. Dans le cas de notre silex, à l'échelle microscopique, ce fractionnement des grains semble être un des mécanismes du déroulement de l'attaque.

Dans les profils effectués, par microanalyse X au MEB, par Rivard et al. [RIV-2002], le calcium semble davantage présent que les alcalins dans l'auréole de réaction. L'interprétation donnée par ces auteurs suggère que le calcium pénètre le premier dans le granulat, ce qui est en désaccord avec la plupart des études citées dans notre chapitre premier. Sachant que le calcium fait l'objet de nombreuses dissensions, nous avons observé des

granulats de silex attaqués sans calcium pour tenter de mettre en évidence l'influence de ce réactif dans les changements de microstructure dévoilés précédemment.

I.1.4- Comparaison des microstructures du granulat attaqué avec ou sans calcium

Les images du granulat attaqué 8h, 30h et 168h sans chaux sont présentées sur la figure 7.

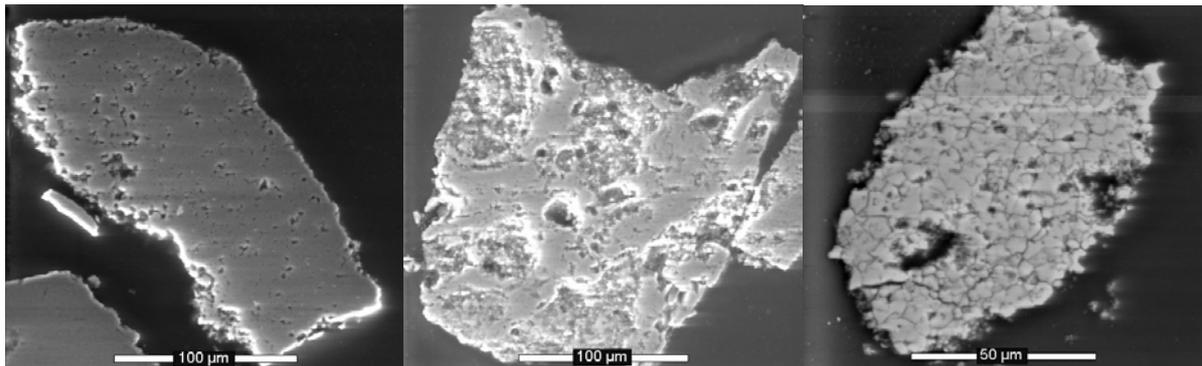


Figure 7 : Images au MEBE du granulat attaqué sans calcium durant 8h, 30h et 168h (de gauche à droite).

Ces trois images ont été comparées au granulat attaqué 30h, 72h et 168h (figure 8) dont nous venons de faire l'étude.

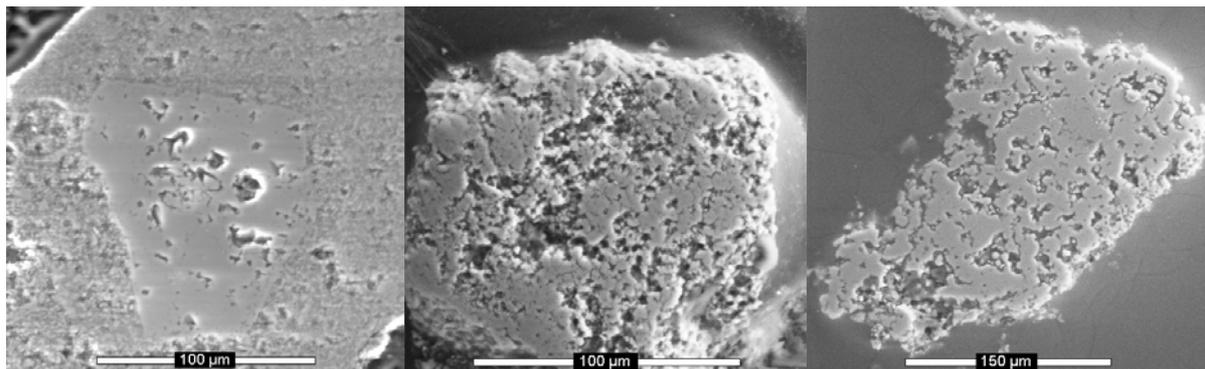


Figure 8 : Images au MEBE du granulat attaqué en présence de calcium durant 30h, 72h et 168h (de gauche à droite).

Lors de l'attaque menée sans chaux, après 8h de réaction, le processus de dissolution est déjà observable sur certains bords. Le reste de la silice ne dévoile que la présence de pores d'une

dizaine de microns. A l'instar de l'attaque en présence de chaux, toute la périphérie du silex n'est pas atteinte.

Le granulat qui a subi 30h de réaction dévoile une microstructure remarquable : la silice est davantage dégradée que celle observée en présence de chaux après 72h de réaction. Seules quelques zones peu érodées et dont on sait qu'elles présentent de nombreux grains, coexistent avec des zones où la porosité s'est densifiée. Comme pour 72h d'attaque en présence de chaux, à plus fort grossissement les grains commencent à apparaître (figure 9).

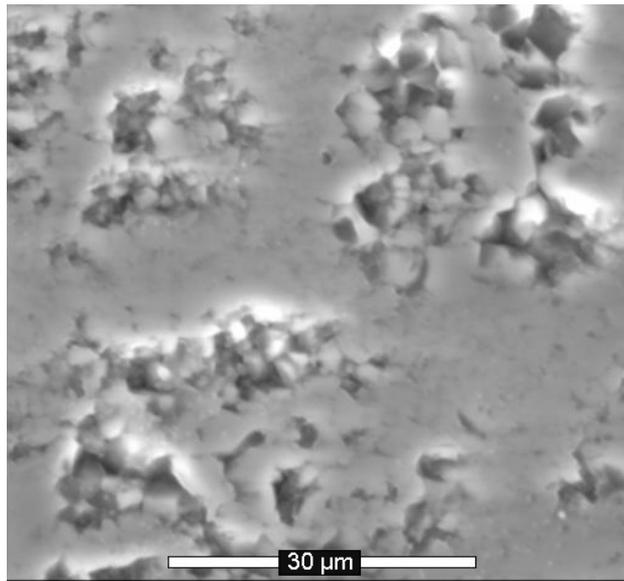


Figure 9 : Image du granulat attaqué à la potasse durant 30h.

De nos observations, l'image du granulat attaqué 168h sans chaux est la plus remarquable à cause de sa morphologie en « puzzle ». A cette étape, le granulat n'est constitué que de grains polygonaux d'une taille d'environ 5µm (figure 10 (a)). Ces grains accolés ne présentent quasiment pas de pores en comparaison des grains du silex attaqué 168h en présence de chaux. Les images a et b de la figure 10 montrent à la même échelle les grains des granulats attaqués avec (b) et sans chaux (a). Ces microstructures se différencient par la taille et la forme des grains. Nous remarquons aussi les joints de grains qui sont davantage marqués dans le cas de la réaction sans chaux. A 168h, les niveaux de dégradation entre les deux attaques sont différents. Par la taille de ses grains et l'absence de pores, c'est le granulat ayant réagi sans chaux qui semble être dans le stade le plus avancé.

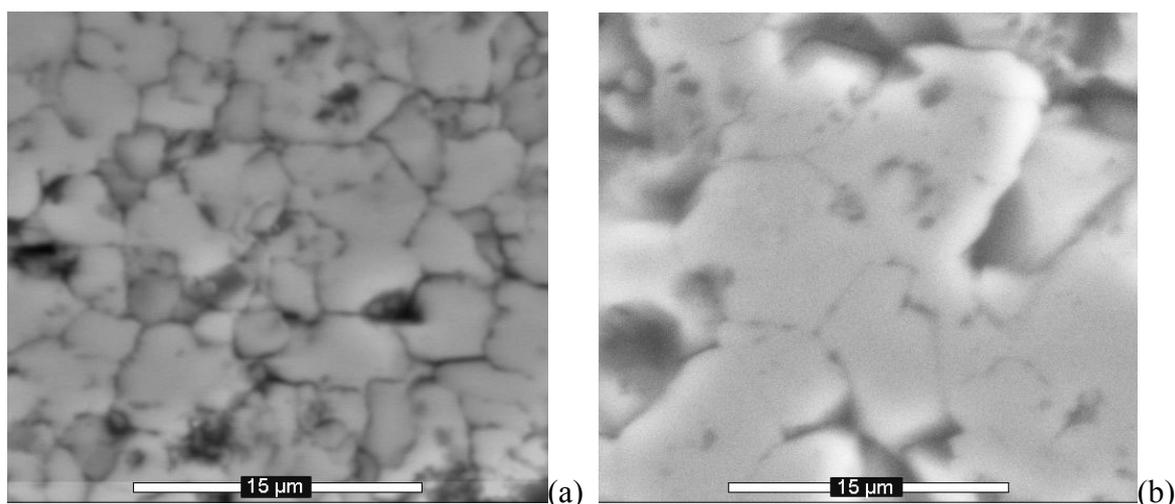


Figure 10 : Images au MEBE du granulat attaqué sans chaux (a), avec de la chaux (b).

L'attaque du silex menée à la potasse présente les mêmes caractéristiques que l'attaque en présence de chaux, c'est à dire un accroissement de la densité de pores dû à la dissolution de la silice qui aboutit au fractionnement du granulat en grains microscopiques. Par contre, les échantillons dévoilent un degré de dégradation plus important. Le silex attaqué 30h est déjà plus dégradé dans sa morphologie que celui attaqué 72h en présence de calcium. Après 168h de réaction sans calcium, les grains que nous observons sont deux fois plus petits qu'à la même échéance dans l'autre attaque. Par conséquent, la vitesse de modification de la microstructure du silex est plus élevée sans calcium. Par ailleurs, l'absence de pores sur les grains microscopiques laisse supposer que l'attaque est quasiment arrivée à terme. Le granulat constitué de grains polygonaux dévoilant un certain degré de cristallinité pourrait être l'état le plus avancé du silex attaqué à la potasse.

Iler [ILE-1979] puis d'autres auteurs ont montré que les hydroxydes d'alcalins sont responsables à haut pH de la dissolution de la silice. Nos observations sont en accord avec ces résultats et montrent bien l'hétérogénéité de la structure du silex dont toutes les parties ne sont pas attaquées de la même manière. La silice peu cristallisée ou amorphe est très sensible à l'attaque par les hydroxydes d'alcalins, tandis que le quartz et les silices bien cristallisées le sont beaucoup moins. Par conséquent, nous pouvons supposer que les grains observables après 168h d'attaque sont constitués de ce quartz microcristallin dont est constitué le silex. Inversement, les défauts de la silice cristallisée du silex dévoilés par la DRX, peuvent être attribués à cette silice qui a été dissoute pendant la réaction. L'apparition de grains dans le granulat peut donc être attribuée à l'action des hydroxydes d'alcalins.

Par comparaison de la microstructure des granulats attaqués avec ou sans chaux, il apparaît que la chaux, et par conséquent le calcium, ralenti la réaction de dissolution du granulat. Ce résultat est aussi en accord avec les études de Chatterji et al [CHA-1986,1988] et de Rodrigués et al [ROD-1999,2001] qui ont montré que la présence de la chaux diminue les effets de la RAS. Grâce au MEBE, il est important de souligner que ce résultat est prouvé par l'observation directe de la microstructure du silex attaqué. L'importance de la structure du granulat n'est plus seulement un facteur comme l'ont mis en avant les études antérieures mais c'est aussi le moyen par lequel les effets de la RAS peuvent être appréhendés.

Comme pour l'étude du silex brut, nous avons analysé par DRX ces échantillons attaqués avec et sans chaux. Le but est de relier les changements de leur microstructure à d'éventuelles modifications structurales.

I.2- La structure des échantillons

Le MEBE et la DRX sont deux techniques complémentaires qui nous ont permis de relier l'observation directe de la microstructure du silex à son degré d'ordre à grandes distances. Comme pour le silex brut, nous tenterons dans cette partie de caractériser la structure et le degré de cristallinité de la silice non dissoute du granulat après attaque. Afin de mettre en évidence le rôle du calcium dans les effets de la RAS, nous avons analysé les échantillons résultant d'une attaque du silex par la potasse seule. Pour les analyses, les échantillons ont été homogénéisés manuellement dans un mortier en agate. Ces analyses ont été effectuées dans les conditions expérimentales décrites au Chapitre II.

I.2.1- Les diagrammes de diffraction des échantillons

Les images réalisées au MEBE ont dévoilé l'évolution importante de la microstructure du silex attaqué à la chaux et à la potasse. Les principales constatations sont : la rapidité de la réaction sans chaux, l'ouverture graduelle de la structure du silex et l'apparition de grains de diverses formes. Par ces résultats, c'est le phénomène de dissolution de la silice qui a été directement mis en évidence, bien que la morphologie changeante du granulat au cours de l'attaque invite aussi à considérer l'existence de modifications structurales. De plus, après 168h d'attaque il nous est apparu que la réaction n'était pas terminée et c'est pourquoi un nouvel échantillon attaqué 312h a été préparé. Cet échantillon a été analysé avec les échantillons observés précédemment. Les divers échantillons de silex attaqués en présence de

calcium dans l'état 2 ont été analysés grâce au D8 et leurs diagrammes de diffraction ont été comparés à celui du silex brut.

Sur la figure 11, nous présentons quatre zones de ces diagrammes. Ce choix a été fait dans le but de pouvoir distinguer correctement les variations des profils des pics durant l'attaque. Les diagrammes de diffraction du silex et des échantillons 30h, 72h, 168h et 312h font apparaître différentes caractéristiques au niveau de leurs pics de diffraction et de leur bruit de fond.

Tout d'abord, les échantillons constitués de silex attaqués dévoilent encore une phase cristallisée dont les pics indiquent qu'il s'agit du même quartz (PDF-46-1045) que le silex. Parallèlement, nous observons une diminution générale de l'intensité de ces pics de diffraction durant l'attaque. Dès 30 heures d'attaque cette diminution est tout à fait notable.

Le profil des pics de diffraction de ces diagrammes montre aussi une modification continue et remarquable (figure 11, B, C et D). Du silex à 312 heures d'attaque, la largeur des pics de diffraction décroît (tableau 1). Nous avons mesuré la largeur (FWHM) de ces pics de diffraction grâce au logiciel EVA. Le tableau 1 dévoile le résultat de cette analyse pour le pic principal (101).

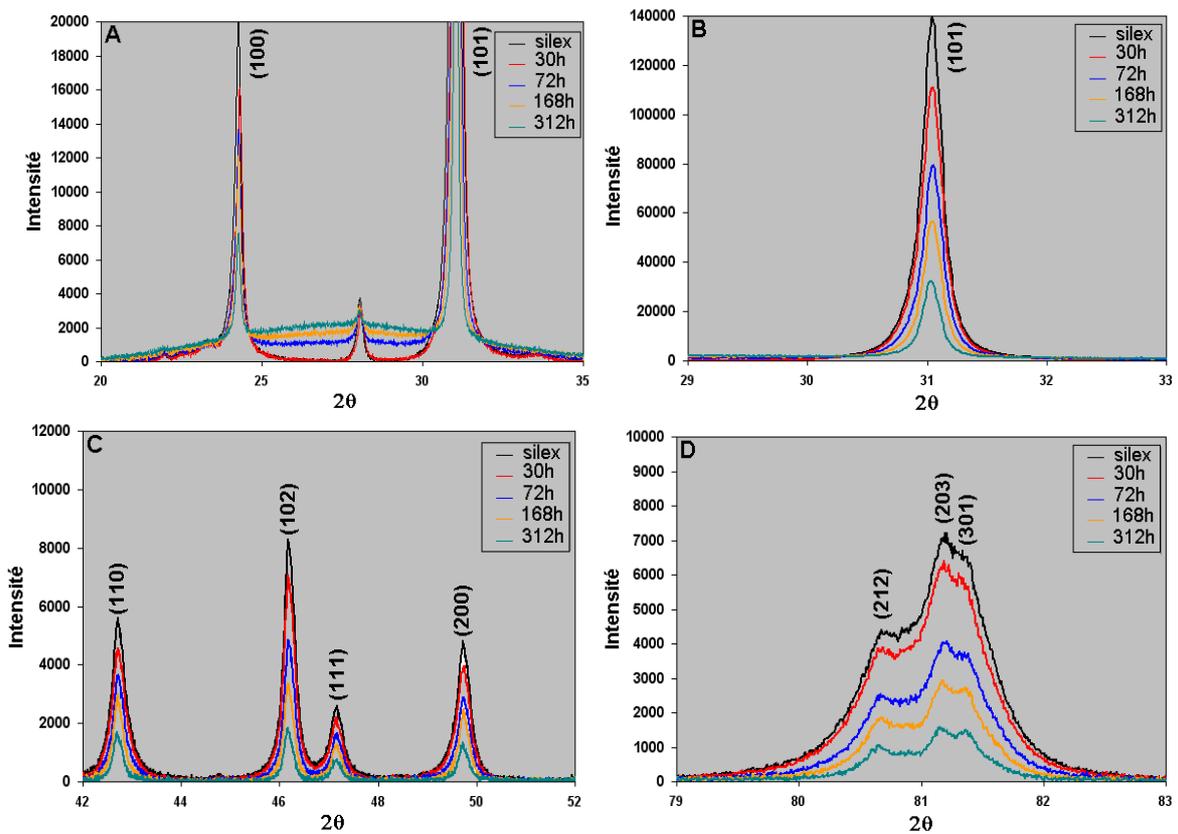


Figure 11 : Diagrammes du silex brut et du silex attaqué durant 30, 72, 168, 312 heures

Echantillons	FWHM (degrés)
Quartz	0,09
Silex	0,171
30 h	0,169
72 h	0,165
168 h	0,153
312 h	0,138

Tableau 1 : Largeur à mi-hauteur (FWHM) du pic principal (101) du silex et des échantillons.

Ces résultats mettent en évidence l’affinement des pics de diffraction des échantillons de silex attaqué. A partir de 72 heures d’attaque la largeur à mi-hauteur des pics de diffraction s’écarte notablement de celle du silex. La modification des profils des pics de diffraction montre clairement que la structure du silex est modifiée durant l’attaque. Qualitativement, selon la relation de Scherrer liant la largeur d’un pic de diffraction à la taille apparente des cristallites, cette diminution signifie aussi que la taille des cristallites des échantillons augmente durant l’attaque. Implicitement, la structure cristallographique du silex dévoile ainsi une diminution de son désordre. Toutefois même après 312h d’attaque, le FWHM du pic de diffraction (101) est encore supérieur à celui du quartz. L’observation de cette modification du profil des pics de diffraction, nous a conduit à analyser l’évolution de la taille apparente des cristallites des échantillons attaqués.

Parallèlement, nous observons la présence d’un halo, centré à environ 27° (2θ Co $K\alpha$), dont l’intensité croît avec le temps d’attaque (figure 11,A). Un tel halo est associé à la présence d’une phase amorphe dans le silex attaqué. Cet aspect des diagrammes de diffraction témoigne donc de l’amorphisation du silex au cours de la RAS. Ajoutons que l’intensité croissante de ce halo montre que la teneur de cette phase amorphe augmente durant la réaction [KLU-1959] [CYR-1998] [GUI-1956] (cf. Chapitre II, p65).

L’étude des diagrammes de diffraction du silex attaqué dévoile des modifications de la structure de notre granulat pendant l’attaque. D’une part, nous observons un accroissement d’ordre révélé par l’affinement des pics de diffraction. D’autre part, une phase amorphe semble croître au sein du silex attaqué. Ce produit amorphe témoigne quant à lui de l’apparition d’un désordre tel que la phase concernée ne contribue plus aux pics de diffraction. L’existence de ces deux phénomènes distincts et opposés, nous a amené à poursuivre notre étude par DRX. Afin de mieux appréhender ces modifications, nous avons tout d’abord

comparé ces diagrammes à ceux obtenus par l'analyse des échantillons de silex attaqué sans chaux.

I.2.2- Comparaison des diagrammes d'échantillons de silex attaqués avec ou sans chaux

Les diagrammes de diffraction des échantillons attaqués 30 et 168 heures avec et sans chaux sont présentés sur la figure 12. Les diagrammes de diffraction du silex attaqué sans chaux montrent de nettes différences avec les diagrammes étudiés précédemment. Tout d'abord, durant l'attaque nous observons un accroissement de l'intensité des pics de diffraction. Cet accroissement d'intensité est aussi accompagné d'un affinement des pics. Dans le tableau 2, nous avons comparé les FWHM du pic principal des diagrammes des différents échantillons. Parallèlement, nous pouvons noter l'absence totale de halo dans les diagrammes des échantillons de silex attaqué sans chaux (figure 12, A).

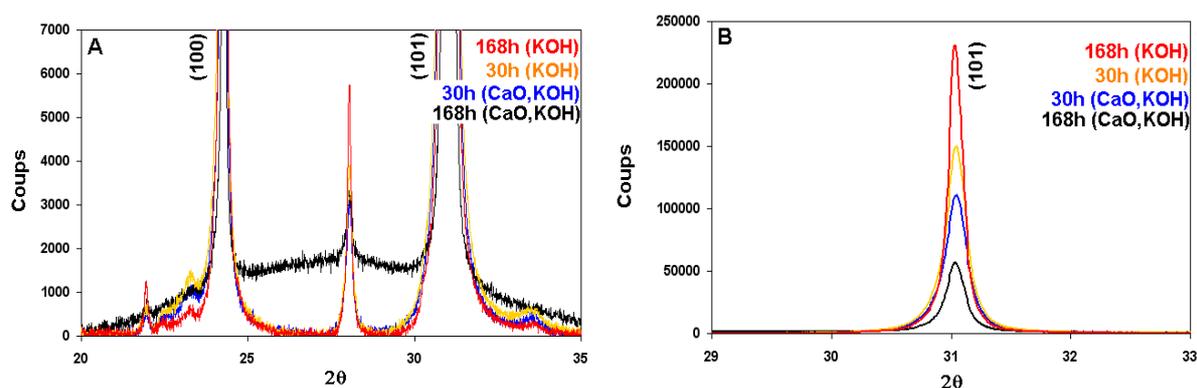


Figure 12 : comparaison des diagrammes de diffraction des échantillons de silex attaqués 30 et 168 heures avec et sans chaux.

	FWHM (degrés)		FWHM (degrés)
quartz	0,09°	quartz	0,09°
silex	0,171°	silex	0,171°
Echantillons (attaqués avec chaux)		Echantillons (attaqués sans chaux)	
30 h	0,169°	30 h	0,164°
168 h	0,153°	168 h	0,110°

Tableau 2 : Largeur à mi-hauteur (FWHM) du pic principal (101) du silex attaqué 30 et 168 heures avec et sans chaux

Les résultats de l'analyse des FWHM sont remarquables pour les valeurs obtenues avec le silex attaqué sans chaux qui dévoile un affinement plus important de ces pics de diffraction. Alors que les FWHM sont proches à 30 heures d'attaque, à 168 heures, sans chaux, la diminution de largeur du pic principal du silex correspond à une perte d'environ 35% (par rapport au silex brut) contre environ 10% en présence de chaux.

L'étude de l'évolution des diagrammes de diffraction du silex attaqué par la RAS (avec ou sans chaux) dévoile les effets de cette attaque sur la structure du granulat. Quel que soit le mode d'attaque, la structure de la silice cristallisée du silex semble dévoiler, au travers des FWHM des pics de diffraction, un meilleur ordre que celui régnant dans la structure du silex brut. Il faut remarquer que c'est en l'absence de chaux que l'évolution est la plus remarquable. Nous supposons de ce fait que c'est aux hydroxydes d'alcalins et aux ions OH⁻ qu'il faut accorder cet effet sur la structure cristalline du silex. Parallèlement, le développement d'une phase amorphe n'apparaît qu'en présence de chaux. Cette fois, c'est la présence du calcium qui doit être tenue responsable de ce phénomène. Ces modifications de la structure de la silice du silex durant l'attaque semblent être en relation avec celles observées grâce au MEBE :

-L'affinement des pics de diffraction, et donc de l'ordre de la structure de la silice cristallisée, est en accord avec l'apparition de grains microscopiques de forme polygonale quel que soit le mode d'attaque.

-En présence de chaux uniquement, l'apparition et l'accroissement d'un halo relatif à la présence d'une phase amorphe est en accord cette fois avec l'observation de grains microscopiques aux formes irrégulières.

-En l'absence de calcium, l'observation d'une diminution plus importante du FWHM des pics de diffraction et l'attaque plus rapide du granulat semblent aussi en accord. Incidemment, les modifications de la silice cristallisée du granulat apparaissent directement liées au phénomène de dissolution.

D'après ces résultats, en l'absence de calcium, le phénomène de dissolution de la silice mal cristallisée joue un rôle prépondérant sur la structure du granulat dont la silice cristallisée voit décroître son désordre. Alors que ce phénomène joue aussi un rôle lors de l'attaque en présence de calcium, il apparaît, avec la formation de la phase amorphe, qu'un autre phénomène doit intervenir.

Pour mieux caractériser les modifications de la structure de notre granulat, nous avons choisi d'étudier plus finement le silex attaqué durant 168h en présence de calcium. Comme pour le silex brut, la taille de ses cristallites et son index de cristallinité ont été déterminés pour décrire l'état de sa structure.

I.2.3- De la cristallinité du silex attaqué 168h

I.2.3.1- La taille apparente des cristallites

Lors de l'observation au MEBE du silex attaqué 168 heures nous avons pu observer l'apparition de grains d'environ 10 μm . Ce résultat a montré que la dissolution de la silice mal cristallisée opérait sur le granulat pour le réduire en grains accolés. Ces grains, lorsqu'ils sont constitués de silice cristallisée, c'est à dire ceux qui ont une forme polygonale, doivent être mieux ordonnés que le silex brut comme le suggère la DRX. Le profil des pics de diffraction du silex attaqué semble montrer, au travers de la diminution de leur FWHM, un accroissement de la taille de ses cristallites. Grâce aux méthodes utilisées dans le chapitre III pour le silex, nous avons déterminé la taille apparente des cristallites de la silice cristallisée du silex attaqué 168 heures. Du fait de la très faible intensité des pics de diffraction à ce stade de la réaction (figure 13), nous avons augmenté la précision de notre méthode en l'appliquant à 10 diagrammes de diffraction de cet échantillon. Ces 10 diagrammes mesurés successivement nous ont servi dans le chapitre II à établir la stabilité de notre diffractomètre (cf. chap. II, p54).

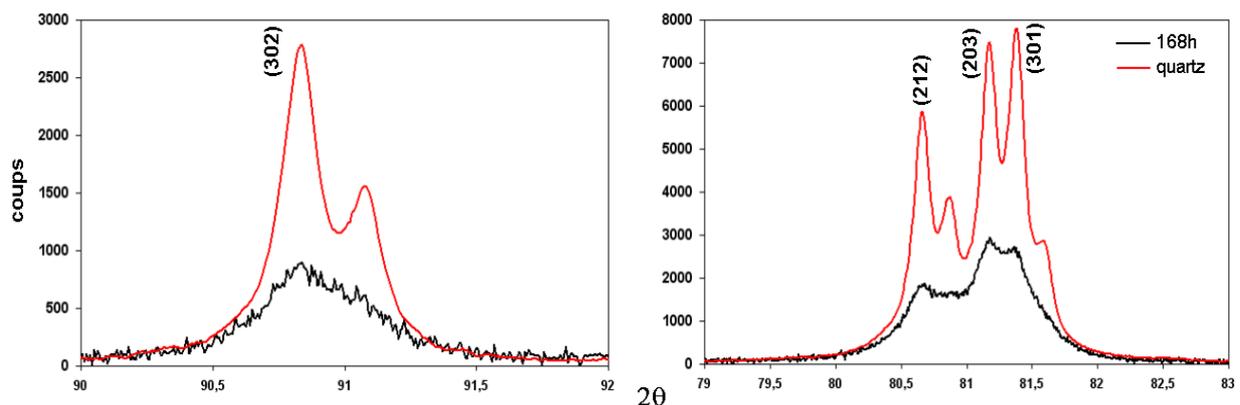


Figure 13 : Mise en évidence de la diminution d'intensité des pics de diffraction du silex attaqué 168h

Grâce à cette méthode et à l'analyse des pics (101), (112) et (302) situés à $31,04^\circ$, $58,95^\circ$ et $90,84^\circ$ dans ces diagrammes de diffraction, nous avons pu déterminer grâce à la méthode de Scherrer que la taille apparente des cristallites du silex attaqué est de 96 nm (annexe I.). De ce fait, du silex brut (65 nm) à cet échantillon, la taille apparente des cristallites de la silice cristallisée a augmenté. Par rapport à notre quartz de référence, dont la taille des cristallites est en moyenne égale à 266 nm, la taille des domaines cohérents diffractant de notre échantillon est encore une fois moins grande. Ce résultat montre un accroissement notable de la taille des cristallites du silex attaqué.

L'étude du silex a montré que ses cristallites possèdent une taille d'environ 65 nm. Ces cristallites sont constituées de quartz désordonné comme en ont témoigné les spectres XANES et EXAFS. A l'issue de 168h d'attaque, l'analyse par DRX a montré que la taille moyenne de ses cristallites a augmenté et qu'elle est égale à environ 96 nm. Parmi les hypothèses possibles, celles qui impliquent un processus de recristallisation de la silice du silex peuvent être exclues du fait même du déroulement de la RAS qui dégrade le granulat. Notamment, la dissolution a bien été mise en évidence grâce au MEBE. L'hypothèse qui nous apparaît alors la plus juste est celle qui implique au cours de l'attaque la révélation des cristallites de plus grande taille, c'est à dire de taille supérieure à 65 nm. En d'autres termes, nous supposons que le silex possède des cristallites de taille supérieure ou égale à 96 nm et d'autres plus petites dont la moyenne resterait égale à 65 nm (tableau 3). Ainsi, après 168h d'attaque, la taille moyenne des cristallites semblerait augmenter sous l'effet de la dissolution ou de l'amorphisation des cristallites mal cristallisées de plus petites tailles. Cette hypothèse implique par ailleurs que les cristallites de plus petites tailles soient plus désordonnées du point de vue cristallographique que les cristallites plus grandes, de taille supérieure ou égale à environ 96 nm. Or, les nanocristallites présentent souvent un désordre plus important que les cristallites de grandes tailles, cet effet correspond au fait que les distances interréticulaires varient entre le cœur et la surface de ces cristaux [GUI-2002]. L'une des principales conséquences de la dissolution des cristallites désordonnées et de la révélation des cristallites plus grandes et plus ordonnées devrait alors être l'accroissement de l'Index de Cristallinité (CI) de la silice du granulat attaqué. Afin de confirmer notre hypothèse, nous avons eu recours à la méthode de Murata et Norman [MUR-1976] pour déterminer le CI du silex attaqué 168h.

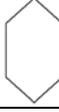
	<u>Techniques</u>		
Analyse Silex	DRX + XANES & EXAFS		Ø~65 nm – Quartz désordonné
Analyse 168h	DRX		Ø~96 nm – Quartz moins désordonné
Hypothèse :			
Silex :			
	Ø≤65 nm – Quartz désordonné	Ø≥96 nm – Quartz moins désordonné	
	A %	B %	
168 h :			
	Ø≤65 nm – Quartz désordonné	Ø≥96 nm – Quartz moins désordonné	
	C % << A %	B %	

Tableau 3: Résultats des analyses du silex brut et du silex attaqué 168h ; hypothèse concernant l'ordre à longue distance.

I.2.3.3- L'index de cristallinité

Les paramètres a et b nécessaires au calcul du CI et du facteur d'échelle F ont été déterminés grâce à la première raie du quintuplet du quartz et à celle de notre échantillon située vers 80,7°. Les paramètres a et b du quintuplet du quartz alpha de référence (NIST) et de celui du silex ont été déterminés à l'aide du programme EVA. Deux diagrammes de diffraction ont été collectés pour le quartz et 10 pour notre échantillon.

Sur la figure 15, nous pouvons observer le quintuplet du silex et celui du silex attaqué 168h. Déjà les pics de diffraction de l'échantillon attaqué dévoilent une légère augmentation de leur résolution. Ce premier constat corrobore notre hypothèse quant à l'accroissement de l'ordre de la structure de la silice cristallisée du granulat attaqué. Afin de quantifier cet accroissement, nous avons calculé son CI.

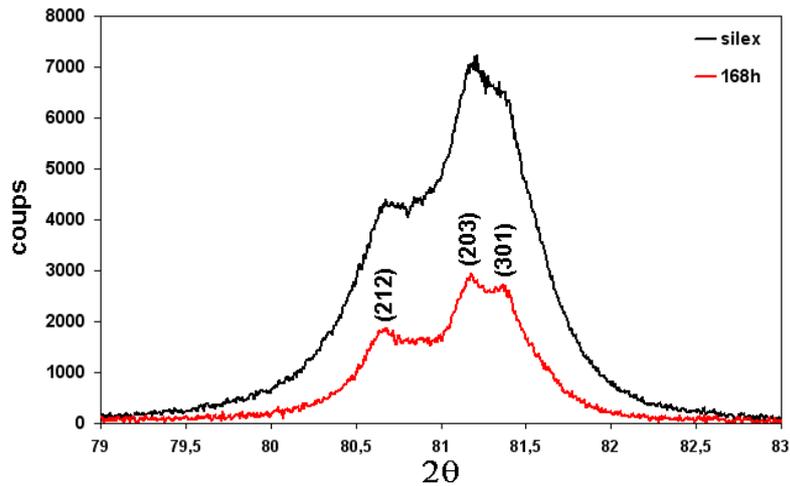


Figure 15 : Quintuplets du silex et du silex attaqué 168h

Le tableau 4 rassemble les données nécessaires au calcul du CI du granulat ayant subi la RAS. Encore une fois, le rapport a/b déterminé pour le quartz est quasiment égal à 0,5, ce qui montre la stabilité des mesures effectuées sur notre diffractomètre.

Echantillon	a/b	F	CI
Quartz 1	0,49	2,04	10 (arbitraire)
Quartz 2	0,51	1,96	10 (arbitraire)
-	-	$F_{\text{moyen}}=1,915$	-
168h 1	0,16	-	3,26
168h 2	-	-	-
-	-	-	$CI_{\text{moyen}}= 3,26$

Tableau 4 : Données concernant le facteur d'échelle, les paramètres a et b et le CI déterminés par la méthode de Murata et Norman [MUR-1976].

Le CI du silex attaqué, calculé grâce au quartz pris comme référence, a pour valeur moyenne 3,26. Le degré de cristallinité du silex attaqué est donc environ 3 fois moins élevé que celui du quartz. Par contre, la valeur du CI obtenue pour le silex brut étant égale à 0,64, ce résultat dévoile que la cristallinité de la silice attaquée a été multipliée par environ 5. Ces résultats ajoutés à ceux obtenus grâce à la détermination de la taille apparente des cristallites du silex attaqué, montrent que la RAS influe sans conteste sur la structure du granulat dont le degré de cristallinité croît durant l'attaque. Nous pouvons conclure qu'une partie des défauts détectés dans le silex brut ne contribuent plus à l'élargissement des pics de diffraction et à la perte de

résolution du pic (212). Ce résultat est valable dès 72h où l'affinement des pics de diffraction est appréciable.

L'existence même d'une phase amorphe, dont la teneur croît avec le temps d'attaque, confirme l'amorphisation de la silice mal cristallisée du silex durant la réaction. Ajoutons que ce raisonnement est en accord avec les observations de la microstructure des échantillons effectuées au MEBE qui montrent la présence de matériaux cristallisés sous forme de grains polygonaux et d'autres moins bien cristallisés ou amorphes sous forme de grains avec des formes quelconques.

Le rôle du calcium

Grâce au MEBE, nous avons mis en évidence le rôle du calcium qui ralentit la dissolution du granulat. Après 168 heures d'attaques en présence de chaux des grains polymorphes apparaissent, dont la taille est d'environ 10 μm . Dans les diagrammes de diffraction des échantillons, l'influence du calcium apparaît aussi et nous avons pu observer la formation d'une phase amorphe. La présence de ce produit explique la forme quelconque de certains grains observés.

Du fait, d'un affinement plus rapide des pics de diffraction et de l'absence de halo dans le cas de l'attaque menée à la potasse seule, nous pouvons conclure que l'intervention du calcium dans la RAS permet la formation d'une phase amorphe du point de vue de la DRX et réduit la vitesse de dissolution des défauts de la silice cristallisée. Ainsi, en présence de chaux l'affinement des pics de diffraction est moins important et la taille des grains à 168 heures est plus grande. Implicitement, le calcium acquiert par ces résultats un rôle opposé à celui que lui ont accordé des auteurs comme Poole [POO-1992] et Wang et Gillot [WAN-1991]. Le ralentissement de la dissolution des défauts de la silice cristallisée montre que le calcium ne favorise pas l'attaque en régénérant les alcalins, ou alors, l'effet de cette régénération est négligeable. Au contraire le calcium semble gêner l'action des hydroxydes d'alcalins et des ions OH^- . Le calcium ralentit le processus de dissolution du granulat comme on a pu l'observer grâce au MEBE et à la DRX. Par contre, le mécanisme par lequel la phase amorphe est formée en présence de calcium n'est pas expliqué. Nous pouvons supposer que le processus qui se déroule concomitamment à la dissolution de la silice, c'est à dire la formation de silanols, joue un rôle dans ce phénomène. A l'appui, considérons à nouveau les résultats de l'ATG effectuée sur les échantillons attaqués (chapitre II, p79). Alors qu'en présence de calcium, on observe l'augmentation du taux de silanols dans les échantillons, en

l'absence de ce réactif peu de silanols sont détectés [BUL-2000]. En tenant compte du processus de formation des silanols, nous pouvons supposer qu'en présence du calcium, les défauts de la silice ne sont pas tous dissouts mais ils sont attaqués de sorte qu'il se forme des silanols. La silice désordonnée du silex serait alors dégradée au point d'apparaître amorphe par la DRX. A ce titre, les produits contribuant au halo pourraient être amorphes ou nanocristallins. Ce dernier état pouvant résulter de la dégradation progressive des cristallites dont la taille pourrait être réduite de telle sorte que la DRX n'y serait plus sensible.

La structure du granulats

Du point de vue de la structure cristallographique, la RAS semble épurer la silice cristallisée du silex de ses défauts tandis qu'une phase amorphe ou nanocristallisée se développe. Il est important de souligner ce double processus que nous avons montré de façon directe (MEBE) et indirecte (DRX). La présence de gels dans le granulats a été supposée dans certains modèles de la RAS pour expliquer l'apparition de fissures dans le béton ayant pour origine le granulats. Grâce à l'étude structurale du silex attaqué par la RAS, nous confirmons la formation d'un produit à priori amorphe au sein même du granulats parmi des grains de silice cristallisée.

A ce stade de notre recherche, grâce à la caractérisation de notre granulats naturel fortement hétérogène et aux analyses du granulats attaqué effectuées par MEBE et par DRX, nous avons été en mesure d'obtenir des résultats importants et de faire plusieurs hypothèses que nous allons récapituler ci-après :

Résultats :

- Processus mis en évidence grâce au MEBE :
Fractionnement progressif du granulats durant l'attaque
- Processus mis en évidence grâce à la DRX :
Amorphisation du granulats
- Confirmation du rôle des ions OH^- et des cations alcalins dans le processus de dissolution de la silice réactive du granulats et la révélation de la silice bien cristallisée
- Mise en évidence du rôle du calcium qui ralentit la cinétique du processus cité ci-dessus et qui est responsable de l'accroissement d'un désordre dans la silice non dissoute

- La structure du silex est constituée de cristallites de quartz avec différents degrés de cristallinité et des tailles variables pouvant atteindre 96 nm
- La RAS révèle, grâce à la dissolution du granulat, les cristallites de grande taille et attaque préférentiellement les cristallites de petites tailles

Hypothèse :

Le processus à l'origine de la formation d'un produit amorphe dans le granulat peut être lié à la formation de silanols

Afin de vérifier l'hypothèse relative à l'implication du processus de formation des silanols dans l'apparition d'un produit amorphe, nous avons eu tout d'abord recours à la RMN ^{29}Si MAS. Le but de cette analyse est de décrire les différents environnements chimiques des noyaux ^{29}Si présents dans le silex attaqué. La distinction de ces différentes espèces nous permettra ensuite de sonder véritablement l'environnement local des atomes de silicium grâce à la technique d'absorption des rayons X au seuil K du silicium. Cette dernière technique devrait nous permettre de mettre en évidence les mécanismes mis en jeu dans la RAS à l'échelle des courtes distances, soit à l'échelle de la première étape de la RAS. Dans notre étude spatio-temporelle du déroulement de la RAS, l'absorption des rayons X au seuil K du silicium nous permettra d'accéder à l'ordre local, fort de notre connaissance de la microstructure et de la structure du granulat.

II- De la formation des silanols à l'amorphe

Précédemment, grâce à la DRX nous avons mis en évidence les modifications structurales que subit le granulat durant la RAS. Parallèlement à l'augmentation du degré de cristallinité de sa silice cristallisée, il apparaît une phase amorphe dans les échantillons dès 72h d'attaque. Nous avons supposé que les processus interatomiques de formation des silanols puissent être liés à la production d'une phase amorphe dans le granulat. Afin de mieux appréhender la nature de ce produit amorphe et d'avancer dans la compréhension de sa formation, nous avons choisi d'avoir recours à la RMN ^{29}Si MAS.

II.1-RMN ²⁹Si MAS

Nous allons décrire l'évolution des espèces chimiques au sein du granulat en fonction du temps d'attaque. Les conditions d'analyse sont semblables à celles utilisées lors de l'analyse du silex brut. L'aire de la surface de l'amplitude de chaque contribution est proportionnelle à la teneur de l'espèce correspondante dans l'échantillon.

La RMN ²⁹Si MAS a pour but, dans cette partie, de nous fournir des informations sur la nature de la phase amorphe. Ensuite, parce qu'elle est sensible à la microstructure d'un échantillon, elle devrait nous fournir des éléments permettant de faire le lien entre l'environnement chimique des noyaux ²⁹Si et les résultats de nos analyses de la structure et de la microstructure du silex attaqué.

II.1.1-Spectres RMN ²⁹Si MAS des échantillons de silex attaqué

Les spectres normalisés des échantillons de silex attaqués respectivement durant 30, 72, 168 et 312 heures à la chaux et à la potasse sont présentés sur la figure 16.

Ces spectres dévoilent la présence de 4 pics dont les amplitudes varient au cours du temps. Ces pics sont situés à -91, -101, -107 et -110 ppm. Remarquons que le pic situé à -107 ppm est le seul à être bien défini tandis que les autres pics sont relativement larges et forment des épaulements de part et d'autre de celui-ci. Des études antérieures réalisées sur différentes silices [MUR-1997] [GEN-2003] montrent que les espèces Q₂ correspondent au pic situé à -91 ppm, les espèces Q₃ à celui situé à -101 ppm et que des espèces Q₄ peuvent être associées aux pics situés à -107 et -110 ppm. Comme le montre la figure 17 [GRA-1994], le pic situé à -110 ppm peut être associé à la silice amorphe [GEN-2003] [FER-1992] [JUS-1998], alors que le pic situé à -107 ppm est caractéristique de la silice cristallisée de type quartz dont est constitué notre granulat.

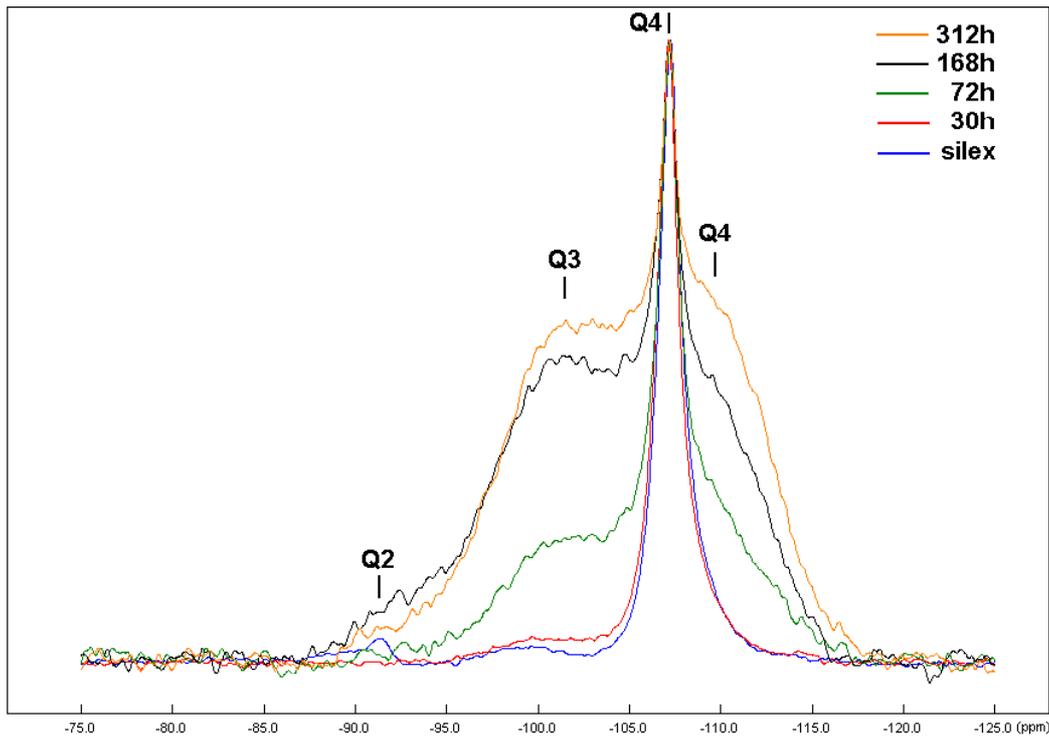


Figure 16 : Spectres RMN ^{29}Si MAS normalisés du silex brut et des silex attaqués

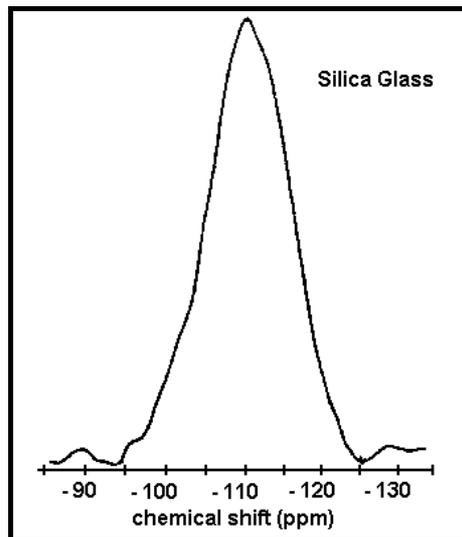


Figure 17 : Spectre RMN ^{29}Si MAS de la silice vitreuse [GRA-1994]

Avec l'accroissement du temps d'attaque, le pic des espèces Q_3 et celui de la silice amorphe ont une largeur et une amplitude de plus en plus importantes tandis que celles du pic de la silice cristallisée diminuent. Remarquons que le pic relatif aux espèces Q_2 évolue peu durant la réaction. La présence de Q_2 dans nos spectres est caractéristique de groupes silanols géminaux (cf. chapitre I, p20) qui terminent généralement la structure bidimensionnelle de la silice [MAC-1998].

Les variations des différents pics montrent que la proportion de chaque espèce est modifiée durant la réaction. Tandis que la quantité de silanols et de silice amorphe croît concomitamment, la quantité de silice cristallisée diminue. De plus, si on ajoute que la largeur d'un pic en RMN ^{29}Si MAS reflète le degré de cristallinité de l'espèce correspondante, nous déduisons de nos spectres, un accroissement du degré de cristallinité de la silice cristallisée (Q_4 à -107 ppm) des échantillons [HOE-2002] [JON-2001] [MAC-1998], alors que les autres espèces présentent un désordre croissant.

Les spectres de nos échantillons montrent donc qu'ils sont constitués d'un mélange de silice cristallisée de type quartz, de silice amorphe et de silanols. Avec l'accroissement du temps d'attaque, nous observons l'augmentation simultanée des quantités de silice amorphe et de silanols. Les silanols et la silice amorphe vont souvent de pair, en particulier dans les silices hydratées ou les gels de silice comme le montre la figure 18.

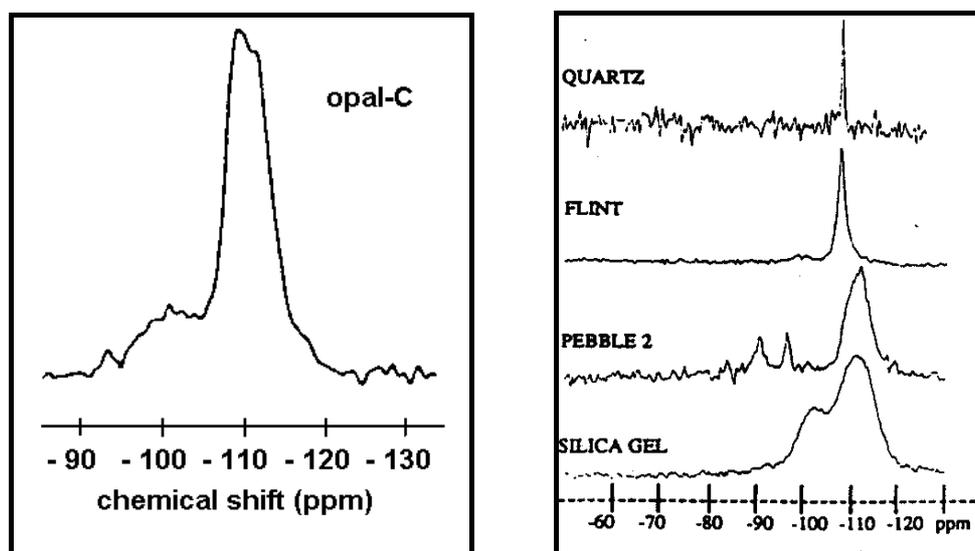


Figure 18 : Spectres RMN ^{29}Si MAS de l'opale-C [GRA-1994] et de différentes silices dont un gel de silice [FER-1992]

Nous pouvons conclure qu'il existe dans le granulat attaqué une phase amorphe constituée d'un mélange de silice amorphe et de silanols semblable au gel de silice (figure 18 [FER-1992]). La formation de silanols, due au processus de rupture de ponts siloxanes, qui fait partie de la première étape de la RAS, devrait être responsable de la formation de la silice amorphe dont la teneur croît parallèlement à celle des Q_3 . Afin de confirmer notre hypothèse, nous avons étudié un échantillon de silex attaqué à la potasse seule durant 72h.

II.1.3- Spectre du silex attaqué 72h sans calcium

Dans des conditions d'analyse semblables à celles réunies pour l'étude des échantillons précédents, nous avons obtenu le spectre du silex attaqué durant 72h sans chaux. Le spectre de cet échantillon est présenté sur la figure 19 où le spectre du silex brut est aussi tracé afin de permettre une comparaison.

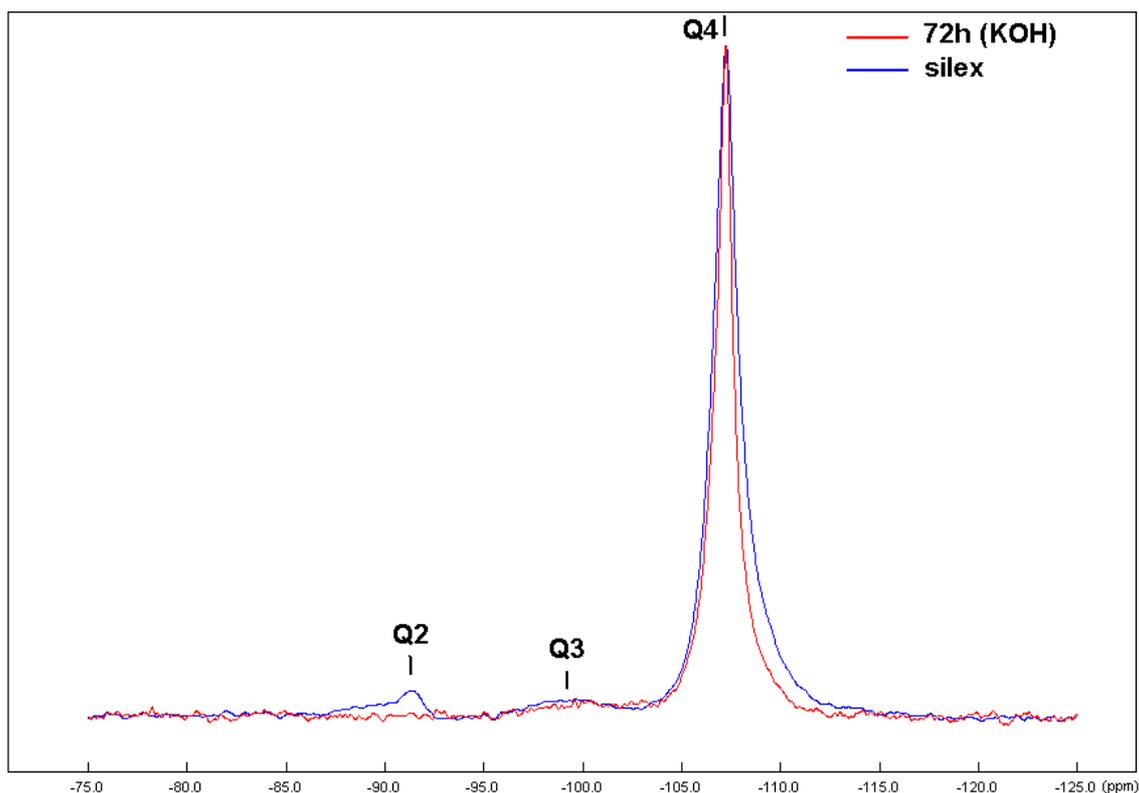


Figure 19 : Spectres RMN ^{29}Si MAS normalisés du silex brut et du silex attaqué 72h sans chaux

Le spectre du silex attaqué sans chaux durant 72h dévoile uniquement deux pics l'un de Q_4 à -107 ppm et l'autre de Q_3 à -101 ppm. Nous n'observons quasiment pas de pic de Q_2 . De même, aucune trace de silice amorphe n'est dévoilée.

Comparé au spectre du silex brut, cet échantillon fait apparaître de façon remarquable un affinement de son pic relatif à l'espèce Q_4 . Par contre, le pic de Q_3 ne montre pas de différence notable. Les échantillons de silex attaqué en présence de chaux ont dévoilé, précédemment, un pareil affinement de la largeur de leur pic relatif à la silice cristallisée. Cet accroissement du degré de cristallinité de la silice cristallisée dans le silex est encore plus marqué sur ce spectre.

Pour mettre en évidence la différence existant entre les résultats de l'attaque du silex avec ou sans chaux, les spectres du silex attaqué durant 72h ont été comparés sur la figure 20.

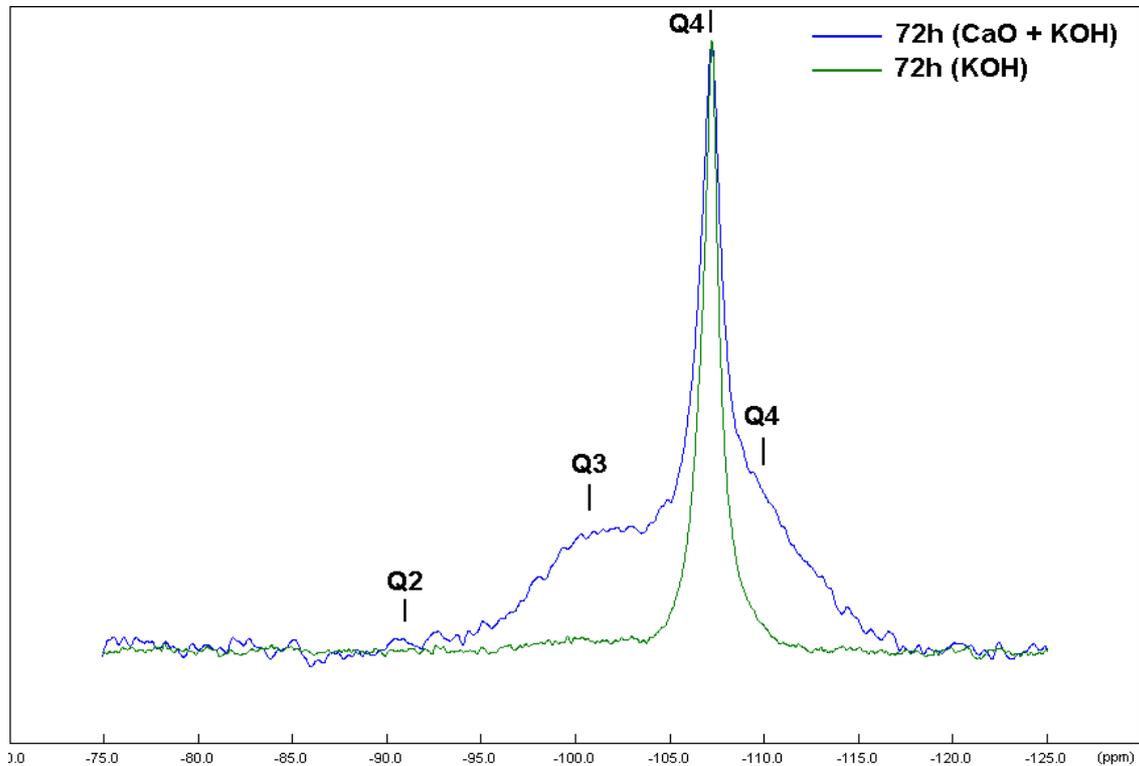


Figure 20 : Spectres RMN ^{29}Si MAS des silex attaqués avec et sans chaux

Le résultat de cette comparaison est remarquable tant les spectres sont différents. Le seul point commun à ces échantillons est la présence de silice cristallisée de type quartz. Par ailleurs, le silex attaqué sans chaux ne montre pas la présence de ce mélange de silanols et de silice amorphe. Ce résultat est encore en accord avec les différences observées entre les deux attaques par DRX et grâce au MEBE. Le silex attaqué à la potasse seule n'est constitué que de silice cristallisée dont le degré de cristallinité a augmenté durant l'attaque. La comparaison de cet échantillon avec le silex dévoile bien ce résultat et met en évidence la dissolution des défauts du granulat.

L'absence de silice amorphe et de silanols en teneur importante confirme notre hypothèse. La phase amorphe, des échantillons attaqués en présence de chaux, est constituée d'un mélange de silice amorphe et de silanols. Dans les échantillons, elle est semblable au gel de silice dont le spectre est présenté sur la figure 18. De ce fait, les résultats de la RMN ^{29}Si MAS montrent que la formation des silanols est le précurseur de la formation de silice amorphe dans le silex.

Grâce à la RMN, nous avons pu déterminer la présence de silice amorphe et de silanols dans le granulat. Ces espèces forment une phase amorphe semblable au gel de silice. Rappelons que dans l'état 2, celui-là même dans lequel nos échantillons sont étudiés, les protons remplacent d'éventuels cations qui auraient été liés à la silice du granulat comme le prévoient les différentes théories de la RAS. Ce produit amorphe, que nous avons détecté tout d'abord grâce à la DRX, corrobore l'existence de gels de réaction relatée dans les études ayant été réalisées sur la RAS. Ajoutons que dans notre cas, ces gels se forment à l'intérieur du granulat grâce à l'attaque de ses défauts de structure. Parallèlement, en accord avec les résultats de la DRX, l'ordre de la structure cristallisée de la silice du granulat apparaît augmentée par l'attaque. De plus, les résultats de la RMN confirment la dissolution et/ou l'amorphisation des cristallites de petites tailles présentes dans le silex. Jusqu'à ce stade de notre étude, la microstructure, la structure et l'environnement chimique des noyaux de silicium ²⁹ dévoilent de façon multi-échelle les effets de la RAS. Par ces différents résultats, nous avons établi la relation existant entre la formation des silanols et celle d'une phase amorphe et entre la dissolution du granulat et l'amélioration de sa structure cristallisée. Si ces deux processus interatomiques modifient pas à pas la structure du silex, l'absorption des rayons X en sondant l'ordre local des atomes de silicium doit à son tour permettre de le vérifier. Ajoutons que c'est cette fois à l'échelle de ces processus que l'étude sera menée. Enfin, si la présence de ce produit amorphe dans le granulat est responsable de gonflements, dans des conditions telles que celles décrites dans notre premier chapitre, alors ne devrait-on pas observer dans l'environnement local des atomes de silicium les manifestations de l'expansion ? Autrement dit, nous pouvons supposer que l'expansion des gels de réaction devrait entraîner un gonflement structural au sein du granulat et par conséquent modifier les distances interatomiques. C'est pourquoi l'absorption des rayons X est pour cette étude d'une grande importance.

III – De l'ordre local

III.1- Absorption des rayons X au seuil K du silicium

Grâce à l'étude de l'ordre local de la structure de la silice du silex, nous avons mis en évidence le désordre structural régnant autour des atomes de silicium. Ce désordre apparaît favorable à l'attaque des liaisons Si-O-Si [MAC-1983]. Dans le cas du silex attaqué, l'ensemble des résultats obtenus précédemment indique l'implication du processus de

dépolymérisation dans l'évolution de sa structure. Afin de tenter d'appréhender à l'ordre local les mécanismes par lesquels la rupture progressive des ponts siloxanes et la formation de silanols induisent de telles modifications structurales, les spectres XANES et EXAFS des échantillons ont été analysés.

III.1.1- Spectres XANES des échantillons de silex attaqué

Les spectres XANES du silex attaqué durant 30, 72, 168 et 312 heures sont présentés sur la figure 21. Lors de l'analyse du spectre XANES du silex, nous avons mis en évidence l'environnement tétraédrique de ses atomes de silicium ainsi que le désordre régnant à cette échelle dans sa structure. C'est à nouveau à cette échelle (<1nm), que les effets de la RAS sur ce granulat vont être caractérisés.

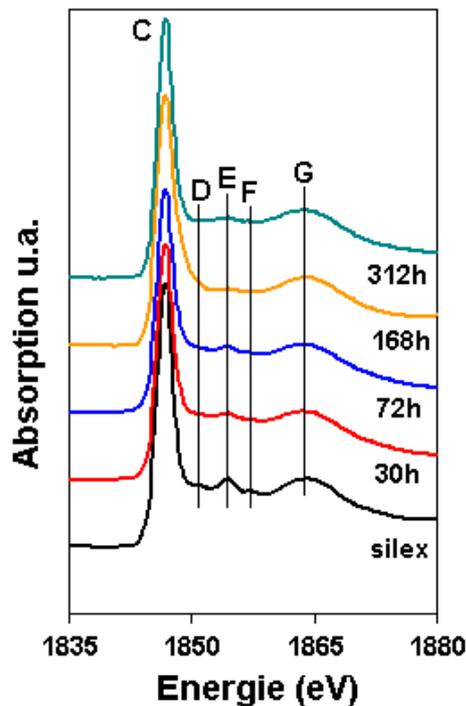


Figure 21 : Spectres XANES du silex brut et du silex attaqué durant 30, 72, 168 et 312 heures.

Les spectres XANES des échantillons dévoilent différents pics de structure fine semblables à ceux du spectre du silex. Tout d'abord, leur raie blanche (C) et les pics F et G sont situés aux mêmes positions que ceux du silex, ce qui montre que l'environnement des atomes de silicium est encore tétraédrique. Ce résultat est en accord avec la détection d'espèces de type Q_3 et Q_4

en RMN²⁹Si MAS. Les spectres XANES et les spectres RMN ²⁹Si MAS des échantillons ne montrent donc pas l'existence d'atomes de silicium avec un nombre de coordination supérieur à 4. Ce résultat témoigne de l'absence d'accroissement du nombre de coordination des atomes de silicium lors de l'attaque comme l'a proposé Iler [ILE-1979].

Les pics de structure fine D, E et F des échantillons montrent une importante atténuation de leurs amplitudes ainsi qu'un élargissement avec l'accroissement du temps d'attaque. Vers 168 heures, seule la structure E est encore observable. Ces différentes structures fines étant sensibles à l'ordre régnant dans la silice pour les moyennes distances, leur atténuation dévoile à cette échelle (<1nm) l'accroissement du désordre dans nos échantillons durant l'attaque [ILD-1995][DIE-1994]. A partir de 168 heures, les spectres XANES ont des structures semblables à celle de la silice amorphe.

A l'échelle des moyennes distances, la silice attaquée du silex montre un désordre qui croît durant l'attaque. Ce résultat est cohérent avec les résultats de la DRX et montre bien la formation d'une phase amorphe dans le granulat attaqué par la RAS. A l'ordre à moyenne distance, la phase amorphe est bien révélée tandis que l'accroissement de la cristallinité de la partie cristallisée du granulat n'apparaît pas. Dans le but d'établir à cette échelle l'influence du calcium dans le déroulement de la réaction, ce sont les spectres XANES des échantillons attaqués sans chaux qui ont été analysés (figure 22).

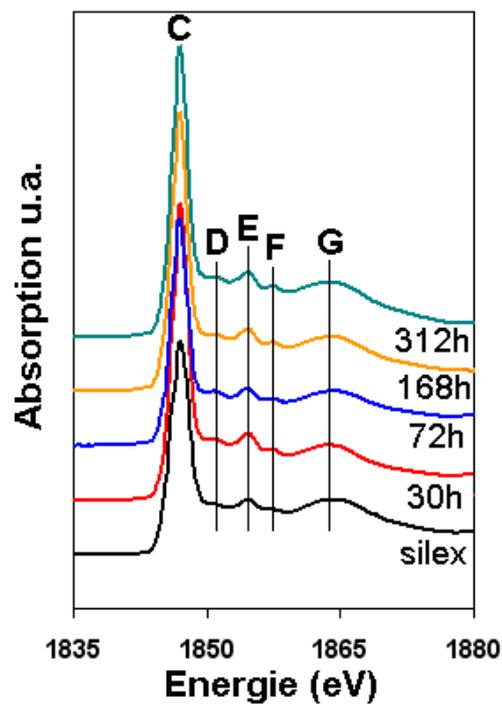


Figure 22 : Spectres XANES du silex brut et du silex attaqué 30, 72, 168 et 312h sans chaux.

Les spectres des échantillons de silex attaqués sans chaux dévoilent un accroissement de l'amplitude des pics D, E et F. Dès 30 heures d'attaque l'amélioration des amplitudes de ces trois pics est observable. Comme pour l'attaque menée en présence de chaux, leurs raies blanches (C) et les pics F et G témoignent de l'environnement tétraédrique régnant autour des atomes de silicium. Remarquons qu'indépendamment du mode d'attaque, l'environnement des atomes de silicium reste inchangé. De plus, dans le cas de l'attaque sans calcium, l'amélioration des structures des spectres XANES dévoile l'accroissement de l'ordre dans le granulat à moyenne distance. En outre, ces résultats montrent le rôle important du calcium dans l'accroissement du désordre dans la structure du silex, y compris à cette échelle. En sa présence l'attaque provoque une diminution de l'ordre à moyenne distance dans l'environnement des atomes de silicium. L'apparition et le développement d'une phase amorphe, constituée de silice amorphe et observée en DRX et en RMN, sont en parfait accord avec les résultats des spectres XANES.

Le XANES au seuil K du silicium est donc capable de caractériser les effets de la RAS par sa sensibilité face aux modifications d'ordre à moyenne distance dans le granulat. En particulier, il rend bien compte de la dégradation du granulat en témoignant de la formation d'une phase amorphe.

III.1.2- Spectres EXAFS des échantillons de silex attaqué

Les spectres EXAFS et les modules des TF correspondantes sont présentés sur les figures 23 et 24. Comme précédemment le spectre du silex est comparé à celui des échantillons pour pouvoir appréhender les modifications de l'ordre à courtes distances. A cette étape de notre étude, l'ordre sondé est celui-là même où se déroulent les ruptures de liaisons Si-O-Si.

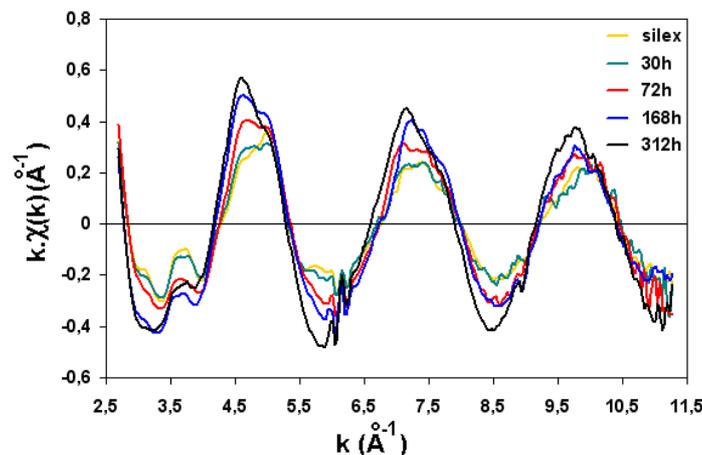


Figure 23 : Spectres EXAFS du silex et des silex attaqués

Ces spectres montrent une augmentation sensible des amplitudes des oscillations EXAFS avec l'accroissement du temps d'attaque. En général, ce phénomène est expliqué par l'accroissement du nombre de coordinations (N) autour des atomes absorbeur et/ou par l'augmentation du facteur de Debye-Waller (σ^2). Parallèlement, les structures propres à chaque oscillation semblent être atténuées par rapport à celles du silex jusqu'à 72h d'attaque, puis elles sont de plus en plus marquées.

Les modules des transformées de Fourier des spectres EXAFS sont présentés sur la figure 24. Les modules des TF ($|TF|$) des échantillons présentent des amplitudes semblables à celles du silex. Pour notre analyse, ce sont les deux premières amplitudes des spectres situées à environ 1,2 et 2,4 Å auxquelles nous nous intéressons. Celles-ci témoignent de l'état de l'environnement des atomes de silicium dans la première et la seconde sphère de coordination. Ces sphères représentent respectivement la présence d'atomes d'oxygènes (O) et d'atomes de silicium (Si). Leurs positions n'indiquent quasiment aucun changement dans les distances séparant les premiers et les seconds voisins des atomes de silicium.

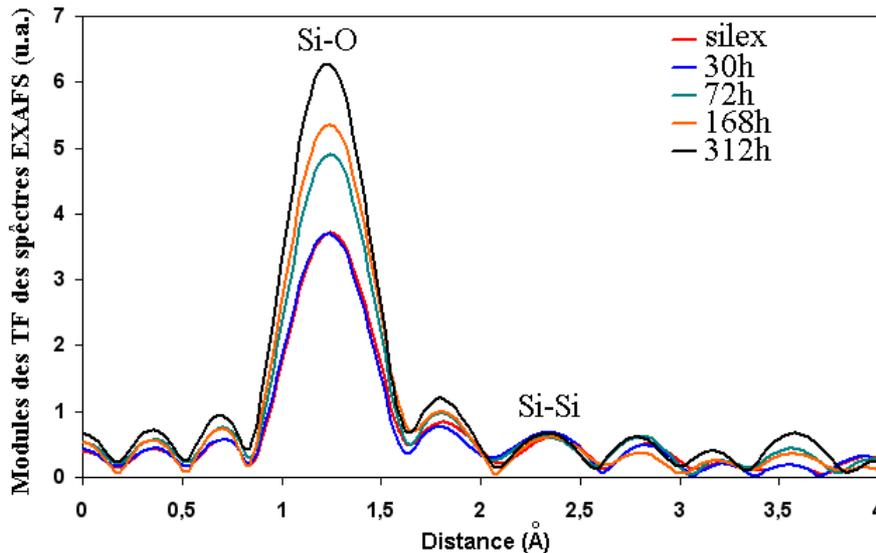


Figure 24 : Modules des transformées de Fourier des spectres EXAFS

Grâce au programme de simulation de Michalowicz [MIC-1997], ces distances ont pu être déterminées et elles sont égales à $1,60 \pm 0,02$ Å et $3,07 \pm 0,02$ Å respectivement pour les premiers et seconds voisins.

La principale et plus remarquable différence entre ces spectres apparaît au travers de l'amplitude des premiers voisins Si-O, alors que les seconds voisins ne semblent montrer aucune modification, ni en amplitude ni en distance.

Avec l'accroissement du temps d'attaque, l'amplitude des premiers voisins croît de façon importante. Nous pouvons souligner qu'elle est deux fois plus grande après 312 heures d'attaque que dans le silex. Par contre, il n'y a quasiment aucune modification d'amplitude après 30 heures d'attaque. Grâce aux résultats des spectres XANES, quel que soit le temps d'attaque, nous avons montré que l'environnement tétraédrique des atomes de silicium est conservé. De même, la RMN a montré que les échantillons sont constitués par trois types de tétraèdres (Q_4 quartz, Q_4 silice amorphe, Q_3). Aucun environnement chimique à plus de 4 atomes voisins n'a été détecté. Malgré la nature fortement hétérogène de nos échantillons et le fait que nos analyses décrivent en moyenne leur structure, il apparaît, à ce stade, que c'est à un accroissement de l'ordre dans cette sphère de coordination qu'il faut attribuer cette augmentation d'amplitude. Soulignons que l'importance des variations observées dans les amplitudes pourrait être due également aux effets de charges que nous avons cités au chapitre II.

Pour caractériser l'influence de l'ordre dans les tétraèdres de la silice cristallisée sur la première amplitude du module de la TF du spectre EXAFS de cette silice, nous avons modélisé, grâce au programme FEFF, les spectres EXAFS de trois silices cristallisées : le quartz α , la cristobalite α [PEA-1973] et la moganite [MIC-1992]. Le tableau 5 dévoile les paramètres structuraux à l'ordre local de ces silices cristallisées. Dans le cas de la moganite, ajoutons qu'il existe deux types de tétraèdres qui sont adjacents et qui s'alternent pour former son réseau. Nous avons tenu compte de cette alternance et nous avons obtenu deux TF pour la moganite. Elles se distinguent par le choix de l'atome de silicium central qui appartient à l'un ou l'autre des tétraèdres. Ensuite, sur la figure 25, les modules des TF des spectres EXAFS modélisés à partir de deux couches d'atomes (4 O et 4 Si), dans le cas de la diffusion simple, ont été tracés.

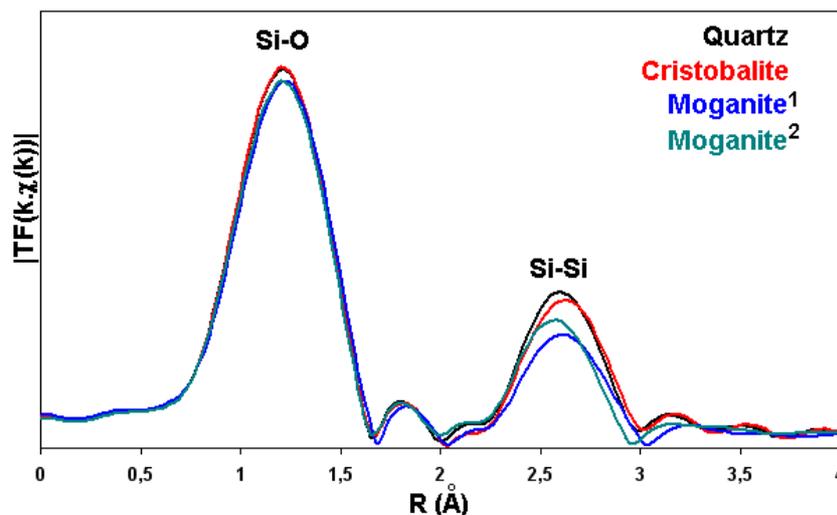


Figure 25: Modules des TF des spectres EXAFS (2 couches d'atomes) du quartz α , de la cristobalite α et de la moganite (2 sites).

	Quartz α	Cristobalite α	Moganite	
			Site 1	Site 2
Distances Si-O	2 x 1,616	2 x 1,608	2 x 1,626 2 x 1,630 Rmoyen = 1,628	1,583
	2 x 1,598	2 x 1,605		1,601
	Rmoyen = 1,607	Rmoyen = 1,607		1,622
				1,635
				Rmoyen = 1,610
Angles (O,Si,O)	110,25	111,65	2 x 115,13 2x 105,20	114,40
	110,24	2 x 110,06		113,33
	109,48	109,07		112,33
	109,19			108,53
Distances Si-Si	4 x 3,057	4 x 3,077	2 x 3,144	3,144
			2 x 3,040	3,040
			Rmoyen = 3,092	2 x 3,015
				Rmoyen = 3,053
Angles (Si,O,Si)	3 x 144,10	4 x 146,44	2 x 148,63	148,63
	144,09		2 x 142,74	142,74
			2 x 138,62	

Tableau 5: paramètres structuraux à l'ordre local du quartz α , de la cristobalite α et de la moganite (2 sites tétraédriques différents)

La modélisation des spectres EXAFS de ces silices montre, au travers de la figure 25, l'influence du degré de symétrie à l'ordre local sur l'amplitude des premiers et seconds voisins des atomes de silicium. Cet effet est particulièrement bien mis en évidence dans le cas de la moganite où l'existence de deux types de tétraèdres diminue l'ordre dans sa structure locale par rapport au quartz α et à la cristobalite α . D'après le tableau 5, pour chaque structure résultant de la contribution des voisins oxygène et silicium, les variations d'amplitudes peuvent être corrélées aux distributions d'angles et de distances dans une même sphère de coordination. Par exemple, une distance et un angle uniques dans la seconde sphère de coordination de la cristobalite α permettent l'obtention d'une amplitude supérieure à celle des autres silices. Cet effet est également observable dans la première sphère de coordination où le maximum d'amplitude est obtenue pour la cristobalite α et le quartz α . Notons que, même si l'effet est faible, l'amplitude des premiers voisins dans la cristobalite α est légèrement supérieure à celle du quartz α . Cette légère supériorité peut être attribuée à la très faible différence existant entre les deux types de distances Si-O dans la cristobalite α par rapport au quartz α . L'ordre local semble donc tributaire du degré de symétrie des sites tétraédriques. Ce résultat est d'autant plus important qu'il montre que les tétraèdres de l'échantillon attaqué en présence de chaux sont plus symétriques et donc plus ordonnés que dans le silex. A l'inverse des résultats du XANES, c'est le granulat attaqué qui possède un meilleur ordre local.

Durant l'attaque, les tétraèdres de la silice du silex apparaissent être modifiés. L'accroissement de l'ordre dans l'amplitude des premiers voisins montre que la symétrie régnant dans les tétraèdres augmente sans modification significative de la distance Si-O. Ceci est d'autant plus remarquable que la seconde sphère de coordination semble conserver le désordre du silex et qu'à moyenne distance ce désordre augmente.

→ Or un ordre à courte distance et un désordre à moyenne et grande distances sont caractéristiques de l'état amorphe.

Dans le cas de la silice, les tétraèdres de la silice amorphe devraient présenter plus de symétrie que ceux du quartz (cf. chapitre I, tableau 1). En effet, les tétraèdres du quartz présentent deux types de distances Si-O alors que la silice amorphe présente une seule distance Si-O. De ce fait, la silice vitreuse possède des tétraèdres bien symétriques, alors qu'ils sont la plupart du temps distordus dans les silices cristallisées [MAJ-1977]. Ainsi, l'accroissement progressif de l'amplitude des premiers voisins dans les |TF| des échantillons attaqués en présence de calcium peut être expliqué par la présence croissante d'un produit amorphe.

A l'ordre local dans les moyenne et courte distances, c'est donc le produit amorphe formé en présence de calcium qui influence majoritairement les caractéristiques du granulat. Par ailleurs, le changement d'ordre qui intervient brutalement entre la première et la seconde sphère de coordination permet de supposer que les silanols, qui sont des tétraèdres avec une liaison Si-O pendante, peuvent jouer un rôle dans ce phénomène semblable à une relaxation des distances Si-O dans les tétraèdres. Ensuite, l'absence de modification dans la seconde sphère de coordination pose également une autre interrogation en ne dévoilant aucun signe de gonflement structural qui aurait pu être traduit par l'augmentation des distances Si-Si. Ainsi, malgré la présence de Q_3 et donc de liaison Si-O-Si rompues, les distances Si-Si restent quasiment inchangées.

Afin d'évaluer l'influence du mode d'attaque par la RAS dans ce phénomène, les $|TF|$ des échantillons de silex attaqués 168h avec et sans chaux ont été comparés (figure 26).

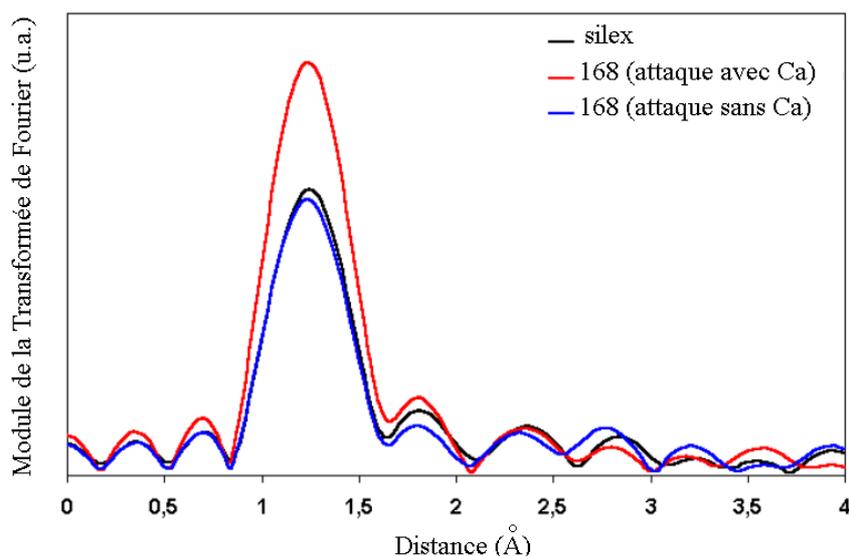


Figure 26: Modules des transformées de Fourier des signaux EXAFS des échantillons de silex attaqués 168h avec et sans chaux

Le module de la TF de l'échantillon de silex attaqué 168h sans chaux dévoile des structures quasiment semblables à celles du silex en position et en amplitude. Nous n'observons pas de différences dans l'amplitude des premiers voisins telles que celles qui apparaissent lors de l'attaque en présence de chaux. Ce résultat est très significatif car il montre un changement dans l'ordre des tétraèdres du silex uniquement lors de l'attaque en présence de chaux.

Dans le cas de l'attaque menée à la chaux et à la potasse, nous avons observé à l'ordre à grande distance la formation d'une phase amorphe dans le granulat au cours de l'attaque ainsi

qu'un accroissement du degré de cristallinité de sa silice cristallisée. Ensuite, à l'ordre à moyenne distance, les spectres XANES ont dévoilé l'augmentation de désordre autour des atomes de silicium. A l'ordre à courte distance, les seconds voisins du silicium ne subissent quasiment aucune modifications durant l'attaque et sont donc aussi désordonnés que ceux du silex tandis que les premiers voisins semblent montrer un ordre croissant.

Dans le cas de l'attaque sans calcium, de l'ordre à grande distance à celui à moyenne distance, nous avons observé l'augmentation de l'ordre dans la structure du silex. Par contre, les deux premières sphères de coordination autour des atomes de silicium ne dévoilent aucune modifications et sont donc semblables à celles du silex.

La présence de phase amorphe constituée de silanols et de silice amorphe est la différence majeure entre les échantillons attaqués avec et sans calcium (cf. figure 20, p161). C'est donc à cette phase que nous pouvons attribuer les modifications de l'ordre local dans le granulat. En outre, le mécanisme de formation de cette phase, que nous avons lié à celle des silanols, est avéré par ce changement de l'ordre à courte distance. Les processus responsables du développement de la RAS mettent donc en jeu des mécanismes locaux du point de vue structural. Du fait de l'absence de modification de l'ordre à courte distance en l'absence de calcium, il apparaît que c'est à cet élément et à son effet sur le déroulement de la RAS que doit être attribué l'existence de ces mécanismes.

BIBLIOGRAPHIE IV

[AQU-2001] W. Aquino, D.A. Lange, J. Olek, The influence of metakaolin and silica fume on the chemistry of alkali-silica reaction products, *Cement and Concrete Composite*, vol 23, pp 485-493, 2001.

[CHA-1986] S. Chatterji, A.D. Jensen, N. Thaulow, P. Christensen, Studies of alkali-silica reaction. Part 3. Mechanisms by which NaCl and Ca(OH)₂ affect the reaction. *Cement and Concrete Research*, Vol. 16, p. 246-254, 1986.

[CHA-1988] Chatterji S., Thaulow N., A. D. Jensen, Study of Alkali-Silica Reaction, Part6. Practical implications of a proposed reaction mechanism. *Cement and Concrete Research*, Vol. 18, p 363-366, 1988.

[CON-1993] X.-D. Cong, R. J. Kirkpatrick, S. Diamond, ²⁹Si MAS NMR spectroscopic investigation of alkali silica reaction product gels, *Cement and Concrete Research*, Vol. 23, p 811-823, 1993.

[CYR-1998] M. Cyr, B. Husson, A. Carles-Gibergues : Détermination, par diffraction des rayons X, de la teneur en phase amorphe de certains matériaux minéraux. *J.Phys. IV France* 8, 23-30 (1998).

[FER-1992] L. Fernandez, H. Zanni, R. Couty, P. Barret, D. Bertrandie, Contribution of ²⁹Si high-resolution NMR to the study of concrete alkali-aggregates reaction. *J. Chym. Phys.*, Vol.89, p 453-460, 1992.

[GEN-2003] A. Gendron-Badou, T. Coradin, J. Maquet, F. Fröhlich, J. Livage, Spectroscopic characterization of biogenic silica, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 316, p331-337, 2003.

[GRA-1994] H. Graetsch: Structural characteristics of opaline and microcrystalline silica minerals: In Heaney, P. J. (Editor), *Silica; physical behavior, geochemistry, and materials applications*. *Reviews in Mineralogy*, v. 29, 209-232 (1994).

[GUI-1956] A. Guinier, *Théorie et Technique de la Radiocristallographie*, troisième édition, Dunod Paris, 1956.

[GUI-2002] R. Guinebretière, *Diffraction des rayons X sur échantillons polycristallins*, Paris, Hermès Science Publications, 2002.

[HOE-2002] E.R. van Hoek, R. Winter, Amorphous silica and the intergranular structure of nanocrystalline silica, *Phys. Chem. Glass*, 43C, 80, 2002.

[ILD-1995] Ph. Ildephonse, G. Calas, A.M. Flank, P. Lagarde, Low Z elements (Mg, Al, and Si) K-edge absorption spectroscopy in minerals and disordered systems, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research*, B 97, p 172-175, 1995.

[ILE-1979] R.K Iler, *The Chemistry of Silica: Solubility, Polymerization, Colloid and Surface Properties and Biochemistry of Silica*, John Wiley & Sons, New York (1979).

[JON-2001] A.R. Jones, R. Winter, G.N. Greaves, I.H. Smith, MAS NMR study of soda-lime-silicate glasses with variable degree of polymerisation, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 293-295, p 87-92, 2001.

* [JUS-1998] H. Justnes. Kinetics of reaction in cementitious pastes containing silica fume as studied by ²⁹Si MAS NMR, p245.

- [KLU-1959] H. P. Klug, L. E. Alexander, X-Ray Diffraction Procedures For Polycrystalline and Amorphous Materials. second printing, John Wiley & Sons, Inc. (1959).
- [MAC-1983] A.C. Mac Laren, R.F. Cook, S.T. Hyde, R.C. Tobin, The mechanisms of the Formation and growth of water bubbles and associated dislocation loops in synthetic quartz. *Phys. Chem. Minerals*, 9, p 79-94, 1983.
- [MAC-1998] G.E. Maciel, Siloxane-based solids networks, from silicas to silicones, Solid-State NMR spectroscopy of inorganic materials edited by John J. Fitzgerald, American Chemical Society Symposium series 717, Washington, D.C., 1998.
- [MAJ-1977] O. Majerus, Etudes structurales de verres d'oxyde en conditions de haute température ou de haute pression, Thèse de doctorat de l'université de paris 6, 1977.
- [MIC-1992] G. Miche, H. Graetsch, *Eur. J. Mineral.*, 4, p 693-706, 1992.
- [MIC-1997] A. Michalowicz, EXAFS pour le MAC : a new version of an EXAFS data analysis code for the macintosh, *J. Phys. FRANCE* 7, p235-236, 1997.
- [MUR-1976] K. J. Murata, M. B. Norman, *American Journal of Science*, Vol. 276, p 112-1130, 1976.
- [MUR-1997] Masaaki Muroya, Kazuhiko Yaguchi. Correlation between the average particle diameter of porous silicas and ^{29}Si NMR spectra. *Progress in Organic Coating* 31 (1997) 153-156.
- [PEA-1973] Donald R. Peacor, *Z. Kristallogr.*, 138, 274-298, 1973.
- [POO-1992] A.B. Poole, Introduction to alkali-aggregate reaction in concrete. The alkali silica reaction in concrete / SWAMY R.N. - 1992, (1992), p. 1-28.
- [RIV-2002] P.Rivard, Jean Pierre Olivier, Gérard Balivy, Characterization of the ASR rim Application of the Potsdam sandstone, *Cement and Concrete Research* 32 (2002) 1259-1267.
- [ROD-1999] F.A. Rodrigues, P.J.M. Monteiro, G. Sposito, The alkali-silica reaction: the surface charge density of silica and its effect on expansive pressure. *Cement and Concrete Research*, Vol 29, p. 527-530, 1999.
- [ROD-2001] F.A. Rodrigues, P.J.M. Monteiro, G. Sposito, The alkali-silica reaction: the effect of monovalent and bivalent cations on the surface charge of opal. *Cement and Concrete Research*, Vol. 31, p. 1549-1552, 2001.
- [WAN-1991] H. Wang, J.E. Gillot, Mechanism of Alkali-Silica Reaction and the significance of calcium hydroxide, *Cement and Concrete Research*, vol 21, pp 647-654, 1991.
- [ZHA-1999] Chengzi Zhang, Aiqin Wang, Mingshu Tang, Bingquin Wu, Ningsheng Zhang, *Cement and Concrete Research*, vol 29, pp 1393-1396, 1999.

* Article extrait de:

Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy of Cement-Based Materials, P. Colombet, A.-R. Grimmer, H. Zanni, P. Sozzani (eds.), Berlin; Heidelberg; New York; Barcelona; Budapest; Hong Kong; London; Milan; Paris; Santa Clara; Singapore; Tokio; Springer, 1998.

CHAPITRE V

CINQUIEME CHAPITRE

Synthèse des résultats

Les chapitres précédents ont permis de révéler l'influence majeure de la structure du granulat sur le développement de la RAS, puis nous avons pu étudier et caractériser les modifications multi-échelles provoquées par l'altération structurale du silex (Annexe IV).

Ce dernier chapitre a pour objectif d'établir une synthèse de ces résultats et de proposer un schéma du déroulement de la RAS du point de vue structural. Cette synthèse souligne le rôle majeur des techniques physiques choisies (EXAFS, XANES, RMN, DRX et MEBE) qui ont permis de sonder de façon multi-échelle la structure hétérogène de notre granulat.

La principale modification apportée au granulat par l'attaque étant la formation d'un produit amorphe interne, nous avons proposé une méthode de quantification de cette phase amorphe par l'analyse par DRX. Cette méthode doit permettre de caractériser puis quantifier l'évolution de l'attaque du granulat par la RAS. Nous montrerons la validité de cette méthode, dont les résultats seront corrélés à l'évolution du taux de sites Q_3 formés.

L'ensemble de notre étude, réalisée sur la silice non dissoute du silex, aura montré que la RAS agit sur la silice mal cristallisée du granulat dont la structure est hydroxylée puis amorphisée pour former des produits de la réaction.

Pour finir, nous confronterons nos conclusions à quelques modèles existants du déroulement de la RAS car, par l'étude du silex attaqué avec ou sans chaux, nous avons pu mettre en évidence le rôle du calcium et confirmer celui des alcalins au cours de l'attaque.

I- Les Mécanismes structuraux de la RAS

Notre étude a débuté par l'analyse de l'évolution de la microstructure du granulat au cours de la réaction pour finir par l'analyse de sa structure à l'ordre local. Nous avons donc d'abord étudié la Réaction Alkali-Silice d'un point de vue aussi large que celui par lequel les études antérieures l'avaient réalisé. Tandis que les études antérieures réalisées à l'échelle macro et microscopique n'ont révélé que de nombreuses contradictions, nos analyses des modifications structurales provoquées par la réaction à plus petite échelle, nous ont permis de montrer que l'attaque par la RAS met en jeu des nano-mécanismes que seule l'étude de l'ordre local peut dévoiler. Ce résultat est d'autant plus important qu'il a permis d'établir la démarche à suivre pour étudier les mécanismes structuraux provoqués par la réaction au sein du granulat. Afin d'effectuer notre synthèse des résultats, nous avons choisi de débiter à l'échelle locale. Cet ordre suit celui selon lequel la RAS est supposée se développer (5.1).



I.1- Le mécanisme modificateur de l'ordre local

I.1.1- Ordre à courte distance

Grâce à l'analyse des modules des TF des spectres EXAFS et des spectres XANES des grains de silex attaqués (figure 1), nous avons pu mettre en évidence l'existence de modifications de l'ordre à courtes distances. Avec la progression de l'attaque, dans la première sphère de coordination des atomes de silicium du silex, il apparaît un accroissement d'ordre. Dans les tétraèdres SiO_2 ce phénomène est semblable à une relaxation des distances Si-O vers une valeur uniforme.

Cette relaxation des distances interatomiques Si-O est en relation directe avec le processus décrit par l'équation (5.1). Ce processus, constituant la première étape de la réaction, a été mis en évidence directement par la RMN ^{29}Si MAS et indirectement par l'ATG au travers de l'accroissement de la teneur en espèce Q_3 durant la réaction. Ainsi, le processus de dégradation qui débute par l'attaque des ponts siloxanes du silex a pour effet d'accroître la symétrie des tétraèdres sans modification apparente dans la seconde sphère de coordination.

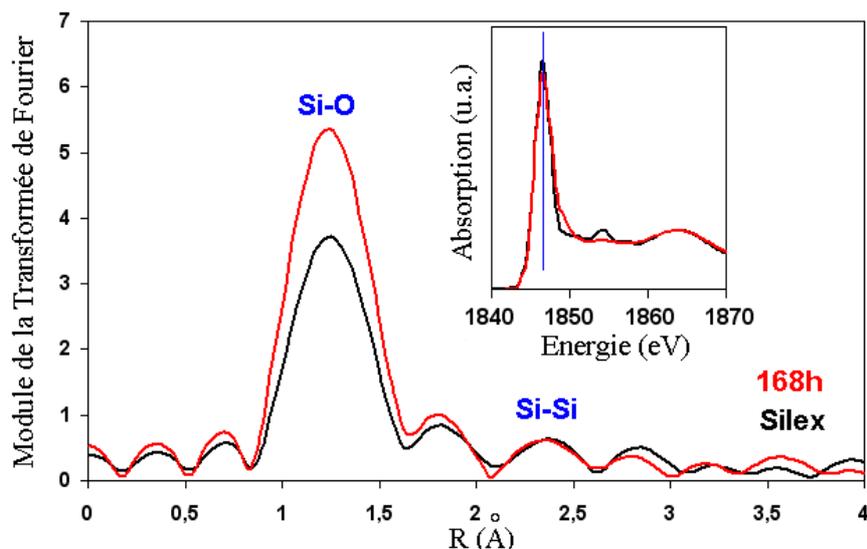


Figure 1: Modules des transformées de Fourier des spectres EXAFS et spectres XANES (en insert) du silex brut et attaqué 168h

Ce processus de rupture d'une liaison Si-O-Si devrait être provoqué en milieu basique par l'introduction d'un groupe OH⁻. Il ne s'agit donc pas uniquement de couper des liaisons chimiques comme il a souvent été supposé. Dans le cas simple de la coupure d'un pont siloxane, comme le rappelle la figure 2, la structure du silex doit s'accommoder de l'existence d'un atome d'oxygène supplémentaire. Or, ni les spectres XANES, ni les résultats de l'EXAFS ne laissent apparaître de modifications soit dans le nombre de coordination des atomes de silicium soit dans les distances Si-Si qui pourraient être sensibles à l'ajout d'un atome d'oxygène supplémentaire. Nos résultats expérimentaux obtenus à l'ordre local grâce à l'EXAFS et au XANES sont par ailleurs en accord avec les travaux de McLaren et al. [MAC-1983]. Dans ces travaux concernant la formation des bulles d'eau dans le quartz synthétique, l'auteur suggère qu'il est probablement impossible d'introduire des atomes d'oxygène supplémentaires dans la structure des silicates.

Il apparaît alors que le mécanisme schématisé par l'équation (5.1) pourrait ne pas correspondre complètement au déroulement réel de la réaction. Pour apporter des éléments de réponse supplémentaires à cette interrogation, les résultats obtenus aux autres échelles de la structure du silex attaqué ont été déterminants.

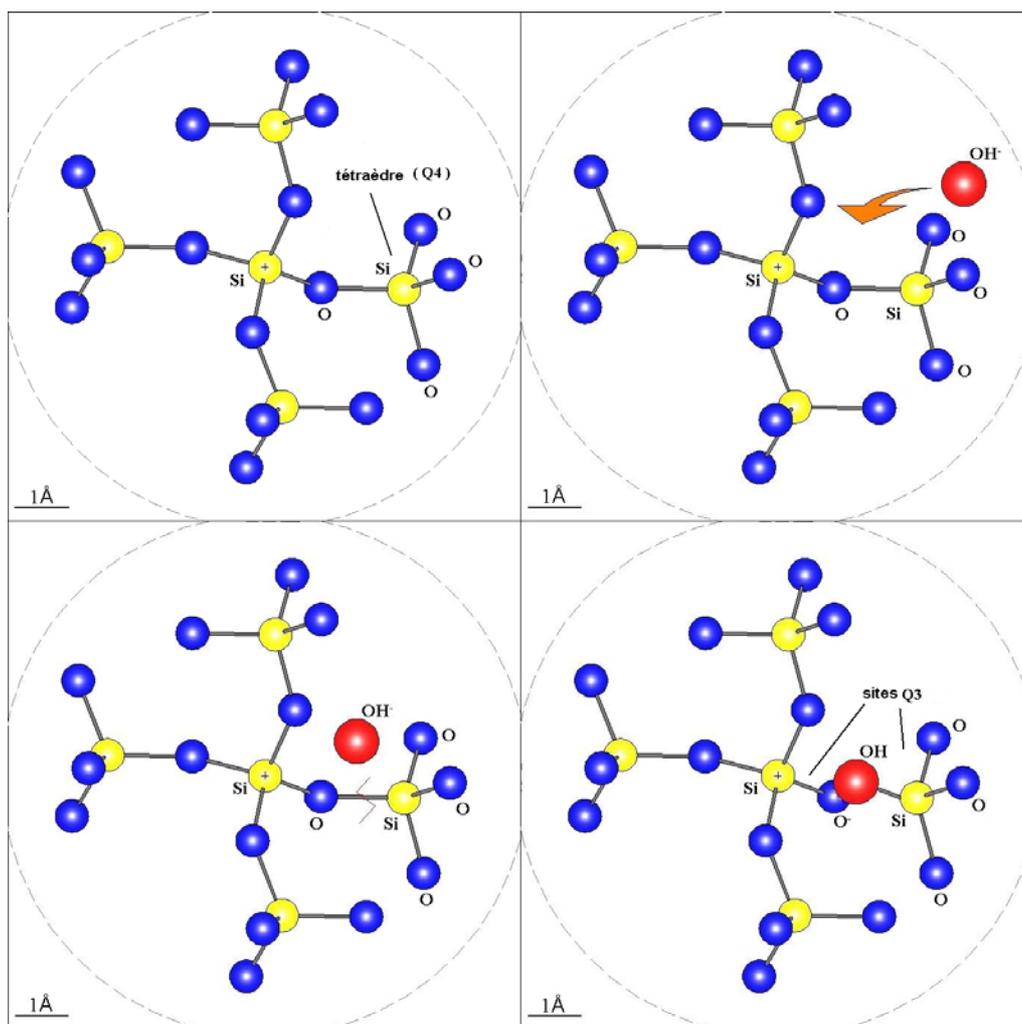


Figure 2: Représentation schématique de la rupture d'une liaison Si-O-Si et de l'introduction d'un groupe OH⁻ dans la silice cristallisée de type quartz

I.1.2- Ordre à moyenne distance

Parallèlement à la progression du processus de rupture de liaisons Si-O-Si, de la formation de silanols et de leur effet sur l'ordre des tétraèdres, l'étude des spectres XANES des granulats attaqués a dévoilé une atténuation croissante de leurs pics de structure fine (figure 3). Dans le cas particulier de la silice au motif SiO₂ tétraédrique, des études ont montré la sensibilité du spectre XANES à l'ordre à moyenne distance. Avec l'augmentation du temps de réaction, à l'opposé des modifications observées dans la première sphère de coordination des atomes de silicium, nous avons pu mettre en évidence que l'ordre à moyenne distance dans le silex attaqué décroît.

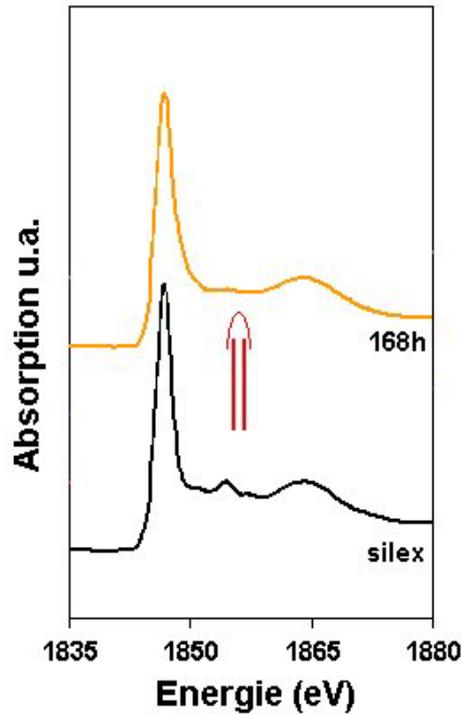
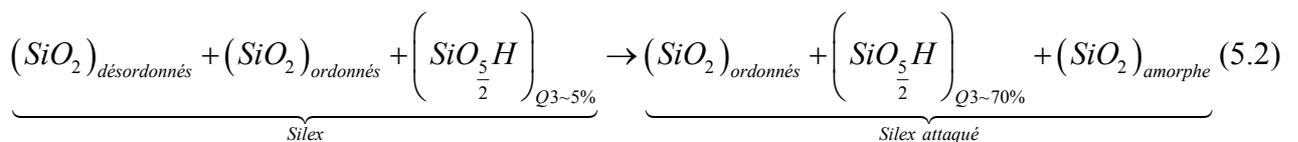


Figure 3: Spectres XANES du silex brut et attaqué 168h

A moyenne distance, ce résultat apparaît être l'effet de la relaxation des tétraèdres du silex attaqué. Les résultats de la RMN ^{29}Si MAS sont en accord avec l'existence d'un tel effet. Ils dévoilent un accroissement des espèces Q_3 et une augmentation progressive d'une espèce Q_4 de type silice amorphe caractérisée par une large distribution des angles Si-O-Si. Ces modifications montrent que les effets de la relaxation des tétraèdres du silex se propagent à plus grandes distances ($<1\text{nm}$).

L'étude de l'ordre à courte et moyenne distances dévoile donc un double processus local visant à modifier des tétraèdres du silex, d'une part au niveau interne par un accroissement de symétrie dans les positions des atomes d'oxygène autour des atomes de silicium et d'autre part dans l'arrangement des tétraèdres les uns par rapport aux autres au niveau des angles Si-O-Si. On peut alors schématiser les différents types de tétraèdres présents avant et après l'attaque comme suit (5.2) :



I.2- La formation de la phase amorphe

Avec la poursuite du processus de dégradation, on peut observer la formation d'une phase amorphe révélée par la DRX à travers l'apparition d'un halo. L'intensité de ce halo qui augmente durant l'attaque, témoigne à son tour de l'accroissement de la teneur en produit amorphe dans le silex. Parallèlement, la silice cristallisée du granulats voit sa teneur décroître alors que son degré de cristallinité augmente.

Le désordre apparu aux moyennes distances semble se propager aux grandes distances. De plus, avec l'accroissement du temps d'attaque, nos analyses montrent que la quantité de matériau désordonné est supérieure à celle de silice cristallisée. Dans notre milieu réactionnel fermé, ce phénomène a révélé une transformation de phase.

Grâce à la RMN ^{29}Si MAS qui dévoile la présence d'un mélange de plus en plus riche en silanols et en silice amorphe, nous avons pu mettre en évidence la nature des matériaux amorphes détectés au travers du halo en DRX. La poursuite de la formation de silanols, qui s'accompagne d'un accroissement du désordre à moyenne et à grande distances, conduit à la formation progressive dans le granulats d'un produit amorphe constitué de silice et de silanols. La RMN ^{29}Si MAS met bien en évidence ce résultat au travers du spectre du granulats attaqué 168h, où les pics des espèces Q_3 et Q_4 (amorphe) montrent des similitudes avec ceux du gel de silice (figure 4). Ce résultat permet de confirmer l'influence du processus de rupture de liaisons Si-O-Si, mis en évidence par l'accroissement des sites Q_3 , dans les modifications structurales qui se déroulent dans le granulats.

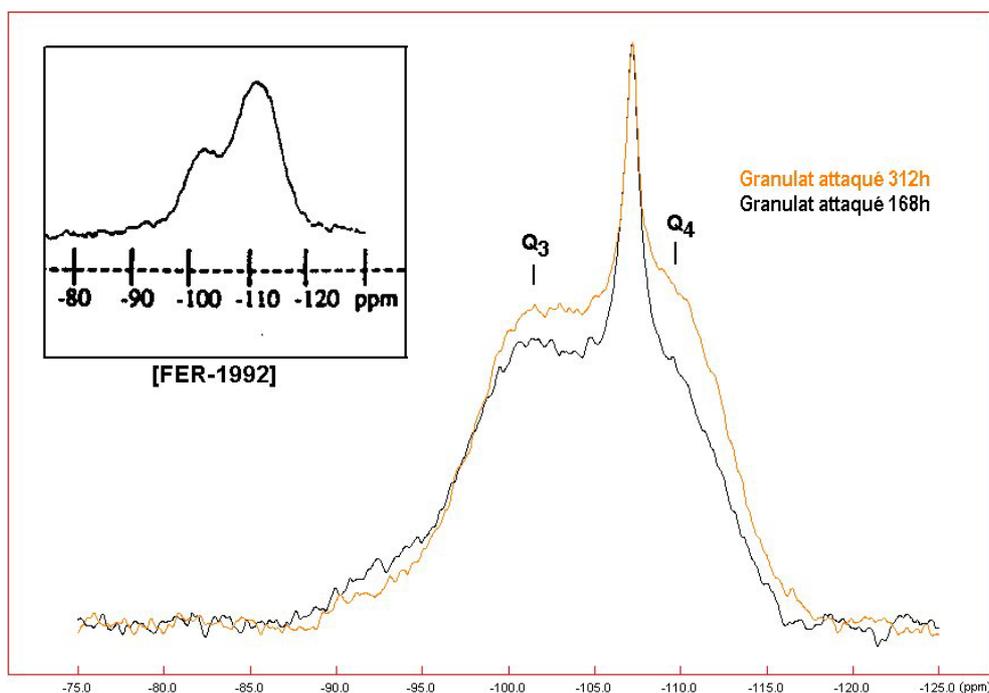


Figure 4: Spectres RMN ^{29}Si MAS du granulat attaqué 168 et 312h et d'un gel de silice [FER-1992]

L'étude du silex non attaqué a permis de conclure que c'est la silice mal cristallisée, qui le compose, qui participe à la formation de ce produit de la RAS. Plus précisément, l'analyse de la taille apparente des cristallites du silex non attaqué et attaqué 168h révèle que les cristallites de petites tailles doivent subir préférentiellement ces modifications de structures. Celles-ci conduisent à l'apparition du produit amorphe et qui permettent de révéler davantage la silice bien cristallisée.

I.3- Le mécanisme de dissolution

La formation d'un produit amorphe dans le granulat attaqué met en évidence la propagation des effets de l'attaque des liaisons Si-O-Si par les ions hydroxyles, de l'ordre local à l'ordre à grande distances.

Parallèlement, l'étude des échantillons, grâce au MEBE, a révélé une modification de la microstructure du granulat attaqué. Avec l'avancement de la réaction, nous avons pu observer directement la dissolution de la silice mal cristallisée du silex. Rappelons qu'après 168h de réaction environ 50% du granulat a été dissout et mis en solution (figure 5). Le résultat majeur de ce processus de dissolution est l'apparition de grains microscopiques dont les formes ont révélé la présence de phases cristallisées et amorphes (figure 5).

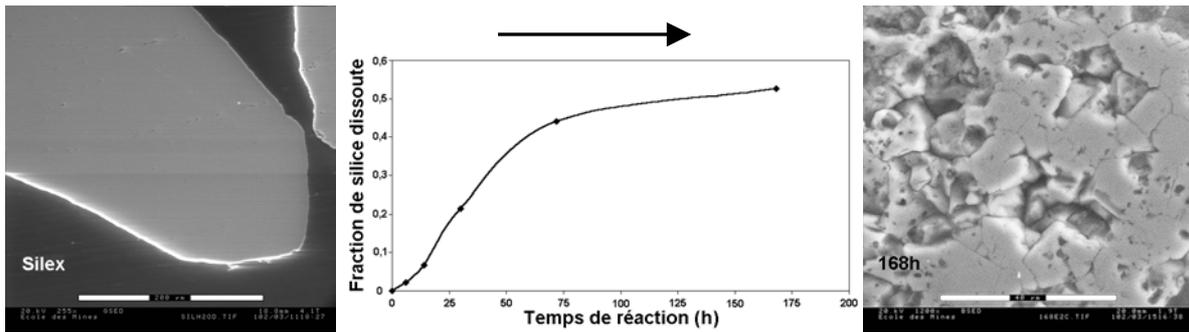
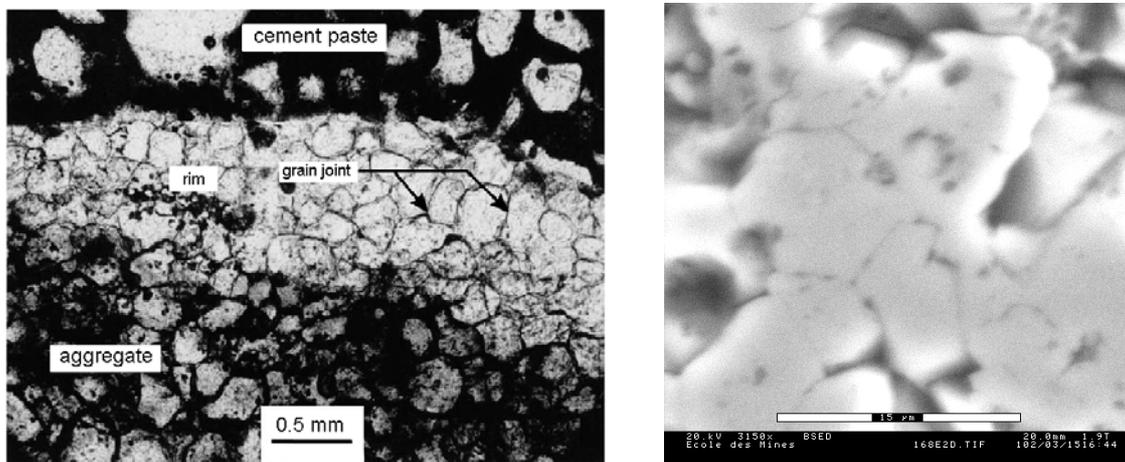


Figure 5: Evolution de la microstructure du granulat durant la RAS

La réduction de la taille des grains, du granulat brut aux échantillons attaqués, a mis en évidence le rôle de la dissolution dans l'accroissement de leur surface spécifique.

Le MEBE a donc permis de dévoiler l'influence du processus de dissolution qui accroît la surface interne du granulat au cours de l'attaque. Or, nos grains attaqués de façon accélérée ont, après 168h de réaction, une morphologie semblable à l'auréole de réaction présente autour des granulats attaqués dans les bétons (figures 6). D'après Brouxel [BRO-1993] 75% des variations chimiques se déroulent durant la RAS dans l'auréole de réaction. Grâce au MEBE, nous avons donc pu montrer le rôle de la dissolution dans l'accroissement de la surface réactionnelle du granulat ainsi que le comportement de la réaction qui reproduit sur les grains microscopiques l'attaque subie préalablement par le granulat.



Figures 6: Image au MEB d'un grain de grés attaqué par la RAS [RIV-2002] et image au MEBE du silex attaqué 168h

L'observation d'un tel comportement du granulat face à la RAS, renforce notre démarche d'étude multi-échelle. Nous pouvons supposer que dans ces grains microscopiques l'attaque se poursuit à l'échelle des cristallites. Par ailleurs, la figure 6 qui montre les traces de l'attaque dans les grains microscopiques du silex attaqué 168h appuie cette hypothèse.

Précédemment, nous avons souligné l'absence de modifications apparentes de l'ordre local à partir de la seconde sphère de coordination autour des atomes de silicium malgré la rupture des liaisons Si-O-Si et l'introduction supposée de groupes OH⁻. De plus, l'ensemble de notre étude a mis en évidence la dualité du processus de coupure de liaisons Si-O-Si qui intervient dans le phénomène de dissolution et dans la création des silanols. C'est pourquoi, il nous apparaît que la clef de l'absence des modifications attendues doit se trouver dans le déroulement même de ce processus.

La démarche d'étude multi-technique a permis de mettre en évidence les modifications structurales qui s'opèrent dans le granulats et qui se propagent de l'ordre à courtes distances à l'ordre à grandes distances. Parallèlement, le mécanisme de dissolution de la silice tient un rôle majeur dans ces transformations et il a pu être observé directement grâce au MEBE.

II. Méthode d'évaluation des effets de la RAS

Par notre nouvelle approche de l'étude de la RAS, de nombreux résultats fondamentaux permettant de mieux comprendre ce phénomène ont été obtenus.

Toutes nos observations et toutes nos analyses présentent un intérêt important pour la recherche des mécanismes de cette réaction.

Loin de nous limiter à l'aspect théorique de ce phénomène, nous souhaitons montrer que ce travail peut encore apporter des moyens concrets dans le domaine de l'expertise que requièrent les ouvrages pouvant être atteints par cette pathologie. L'apparition de dégâts dans un édifice en béton, non récemment construit, conduit en général à tenter d'en déterminer les causes. La réaction alcali-silice n'étant pas l'unique processus de dégradation du béton, il faut donc reconnaître la réaction alcali-silice puis permettre d'établir son degré d'avancement ainsi que les risques encourus par l'édifice atteint.

Lors de la réaction, nous avons confirmé au niveau de la structure du granulats la formation de silanols. Ce résultat est en accord avec l'usage de l'ATG, pour en déterminer le taux lors de la réaction. Toutefois, l'utilisation seule de cette technique n'apparaît pas suffisante, car il est difficile de rendre compte du type de silanols formés et de la structure de la silice analysée. Or, nous avons montré que de la silice amorphe apparaît lors de l'attaque du granulats. Soulignons que cette silice constitue, associée aux silanols, le produit de la réaction dans le granulats.

La RMN ^{29}Si MAS est alors une technique utile, qui est capable de faire la distinction entre les silanols et la silice amorphe. Cependant, l'abondance naturelle du ^{29}Si ainsi que la complexité de cette technique ne peuvent en faire un moyen d'analyse standard de la dégradation d'un granulat.

Au contraire, la DRX permet de détecter l'ensemble des produits amorphes à travers la présence d'un halo. De plus, nous avons pu mettre en évidence, sur des étalons internes, sa capacité à déterminer la teneur en produits amorphes grâce à l'intensité intégrale du halo (chapitre II). Ainsi, la détermination de la teneur en produits amorphes permet de traduire l'avancement de la réaction et/ou simplement son existence. Pour bien mettre en évidence ce résultat, notre méthode de quantification de la phase amorphe sera comparée aux résultats de l'ATG effectuée sur notre granulat.

II.1- La quantification de la phase amorphe dans le silex attaqué par la RAS

Pour que la quantification de la phase amorphe soit utilisable de façon standard dans le domaine du Génie Civil, nous avons choisi de proposer une méthode simple et rapide avec une précision correcte.

Afin de quantifier la teneur en phase amorphe dans nos échantillons de silex attaqué par la RAS, nous avons eu recours à deux méthodes (Chapitre II, p65) :

- La méthode des surfaces
- La méthode de l'étalon externe

Les tests effectués sur les deux méthodes (Chapitre II, p68) que nous avons choisies ont montré qu'elles sont complémentaires. La méthode de l'étalon externe semble plus précise lorsqu'elle est appliquée à une phase bien cristallisée alors que la méthode des surfaces semble peu influencée par la structure de l'échantillon analysé. Grâce à ces résultats nous avons pu appliquer les deux méthodes à nos échantillons de silex attaqué.

II.2- Teneur en phase amorphe dans les échantillons

Nous avons montré tout au long de ce chapitre, les modifications structurales provoquées par la RAS dans notre silex. En particulier, grâce à la DRX, nous avons pu détecter l'accroissement de la teneur en phase amorphe dans nos échantillons. La présence de tétraèdres de type Q_3 et de type Q_4 (silice amorphe) ont permis de dévoiler la nature de cette

phase amorphe. La présence de ce produit est en accord avec les gels de silice dont la formation a été relatée dans les études antérieures sur la RAS.

Du fait de la préparation de nos échantillons qui ont été lavés de tout cation alcalin et calcium, notre étude de ce produit de la réaction est simplifiée. Ainsi, nous pouvons tenter de quantifier ces gels dans le silex attaqué grâce à des méthodes de quantification de phase amorphe. Dans le tableau 1, nous avons rassemblé pour les deux méthodes citées précédemment, les résultats de la quantification de la phase amorphe dans nos échantillons. Les erreurs relatives moyennes calculées grâce à nos étalons ont été conservées et sont utilisées pour indiquer la précision de ces méthodes. Avec l'avancement de la réaction, nous constatons, comme à travers l'intensité du halo, l'augmentation la teneur en phase amorphe dans les échantillons qui croît pour atteindre environ 84% après 312h d'attaque.

Méthodes →	Méthodes des surfaces	Méthodes de l'étalon externe	
<i>Echantillons (durée d'attaque)</i>	<i>Valeur moyenne (± 4%)</i>	<i>Valeur moyenne (± 3%)</i>	<i>Ecart entre les méthodes (%)</i>
30h	22	29	7
72h	59	53	6
168h	72	68	4
312h	84	83	1

Tableau 1 : Résultats de la méthode des surfaces et de la méthode de l'étalon externe sur les échantillons de silex attaqués

Sur la figure 7, nous avons tracé les courbes obtenues grâce aux deux méthodes. Nous pouvons remarquer que l'écart entre les résultats des méthodes diminue avec l'accroissement de la teneur en phase amorphe. Cette observation confirme notre hypothèse quant à l'influence du degré de cristallinité des échantillons sur les résultats de la quantification. De plus, à cet effet s'ajoute celui observé pour le silex (chapitre II, tableau 10, p72) où l'accroissement de la teneur en phase amorphe atténue l'écart entre les deux méthodes. En outre, avant 30h d'attaque, du fait de la mauvaise cristallinité des échantillons, la méthode de l'étalon externe semble surestimer le taux d'amorphe alors que la tendance s'inverse ensuite.

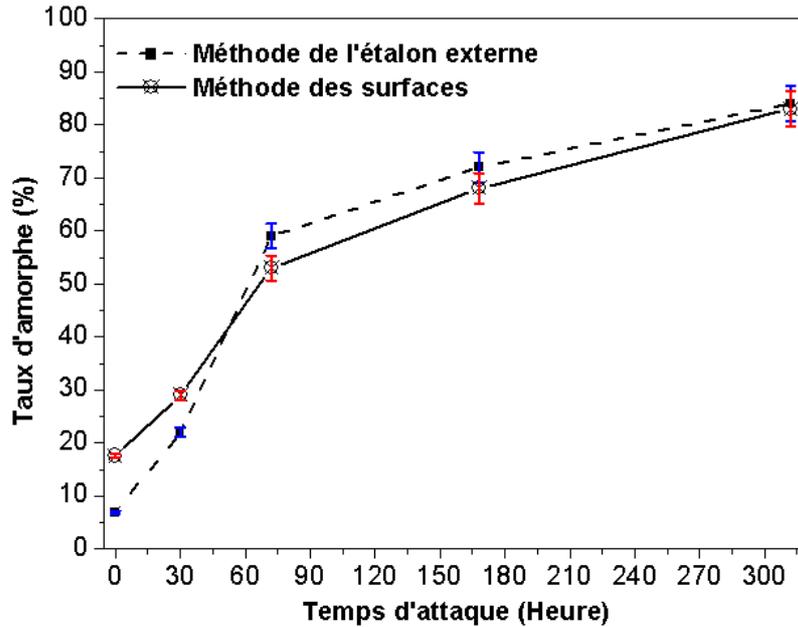


Figure 7 : Résultats de la quantification de la phase amorphe par les deux méthodes

Du point de vue de l'attaque par la RAS, la quantification de la phase amorphe permet de rendre compte de l'altération structurale du granulat. De plus, les courbes, quelle que soit la méthode, montrent des changements d'allure vers 30h et 72h d'attaque. En particulier, nous pouvons remarquer, qu'entre 30h et 72h de réaction, le taux d'amorphe croît le plus rapidement. Avant cette zone, l'évolution du taux d'amorphe semble traduire le démarrage de la réaction qui est suivi par une accélération de la formation de la phase amorphe. Enfin, après 72h d'attaque, la réaction se poursuit et le taux de phase amorphe continue d'augmenter.

Ce résultat est important et montre que la quantification de la phase amorphe, dans le granulat attaqué, peut permettre d'en évaluer le degré d'altération structurale et donc le degré d'avancement de la réaction.

Pour aller plus loin dans l'interprétation de ces résultats et mettre en évidence nos conclusions quant à l'implication du mécanisme de formation des silanols dans le développement de la réaction et la formation de la phase amorphe dans le granulat, nous avons tenté de corréler les teneurs en silanols aux taux d'amorphe dans les échantillons. La figure 8 dévoile le graphique obtenu en traçant pour chaque échantillon sa teneur en phase amorphe en fonction de son taux de silanols déterminé par l'ATG. Pour le silex et l'échantillon attaqué durant 30h, ce sont les résultats de la méthode des surfaces qui ont été utilisés, du fait de leur faible degré de cristallinité. L'échantillon attaqué 312h ayant subi une dissolution importante, la quantité d'échantillon recueilli après attaque a été préservée de l'aspect destructif de l'ATG. C'est

pourquoi son taux de silanols n'a pas été déterminé. Cet échantillon n'est pas représenté sur la figure 8.

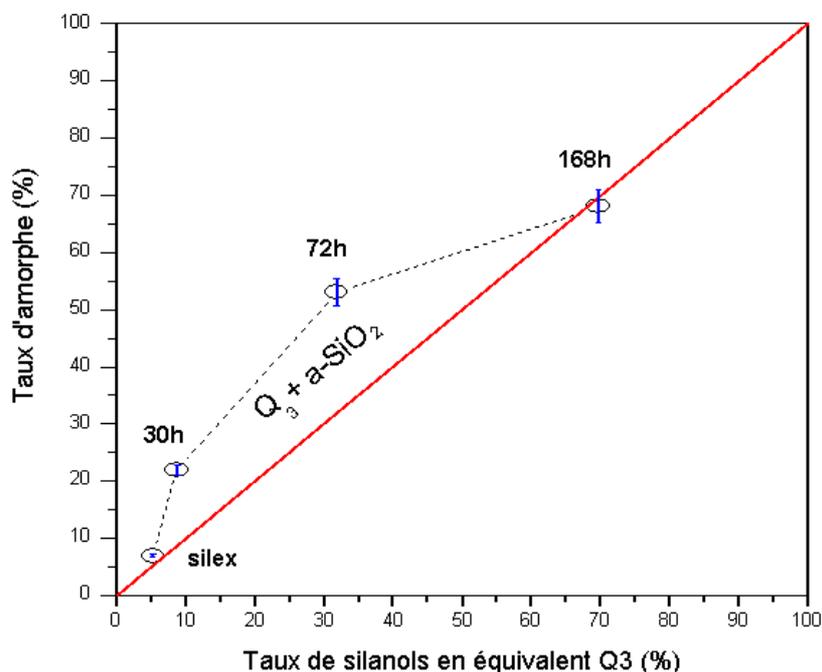


Figure 8 : Relation entre l'évolution du taux de silanols et celle du taux de phase amorphe

La figure 8 dévoile l'évolution du taux de phase amorphe dans le granulat en fonction de son taux de silanols. Etant donné que la formation des silanols résulte de l'étape d'initiation de la RAS, l'augmentation du taux de phase amorphe, en parallèle avec celle des silanols, semble confirmer le rôle des silanols dans la formation de la phase amorphe durant la RAS.

Dans ce graphique, nous avons également tracé la droite d'équation $y=x$. Les points représentatifs du silex et de l'échantillon de silex attaqué 168h en sont assez proches. La position du point représentatif du silex pourrait montrer que le taux de phase amorphe calculé par DRX est lié directement à la présence des silanols. Ce résultat est en accord avec celui de la RMN ^{29}Si MAS qui a montré l'absence de silice amorphe dans cet échantillon. De même, la position des points représentatifs des échantillons de silex attaqué 30 et 72h sont en accord avec la nature du produit amorphe (silanols et silice amorphe). Ces premiers résultats mettent en évidence l'intérêt de cette tentative de corrélation. Dans le cas des échantillons de silex attaqués moins de 168h, il est important de souligner que la détermination du taux de silanols seul ne semble pas pouvoir rendre compte complètement de l'évolution de l'altération structurale du granulat. Or, la figure 7 a permis de montrer, grâce à la DRX, que jusqu'à 72h d'attaque l'altération du granulat est la plus importante. Quant à l'échantillon de silex attaqué

168h, il semble que le taux de silanols ait été surestimé. A ce stade de l'étude de l'altération structural du granulat durant la RAS, nous pouvons uniquement supposer que la réduction de la granulométrie des échantillons durant la réaction joue un rôle dans ce résultat. Avec l'accroissement de la surface réactionnelle (cf chapitre IV, p139), le nombre de silanols habituellement présent à la surface de la silice pourrait venir renforcer celui des silanols contribuant à l'apparition du produit amorphe.

Grâce à cette quantification de la phase amorphe dans le granulat, nous avons pu établir une méthode de détermination du degré d'avancement de la réaction basée sur l'évolution structurale du granulat. La validité de cette méthode est non seulement avérée par la bonne corrélation qui existe entre l'évolution du taux de silanols et celle du taux d'amorphe jusqu'à 72h, mais aussi par les résultats de la RMN et du XANES. Concernant le XANES, il est important de souligner que les spectres ont montré la présence croissante de phase amorphe. Cela signifie que le XANES a témoigné de la teneur importante des échantillons en phase amorphe et donc qu'il y est quantitativement sensible.

A travers notre étude de la RAS, il apparaît que la structure du granulat, qui joue un rôle important, est également un bon indicateur de l'évolution de la réaction.

III. Des résultats révélant le comportement des réactifs

Après avoir exposé le déroulement des modifications structurales subi par le silice, nous avons dégagé les rôles des divers réactifs impliqués durant la réaction. Les comportements des diverses espèces chimiques correspondent au cas de l'attaque menée en présence de chaux et de potasse, qui doit simuler la RAS dans le béton.

III.1- Le rôle des ions hydroxydes

La première étape de la RAS a été décrite par l'ensemble des spécialistes comme résultant de l'attaque des ponts siloxanes et des groupements hydroxydes de la silice réactive du granulat par les ions OH^- . Cette attaque menée à pH très basique doit conduire à l'accroissement de la densité de charge à la surface du granulat.

Notre étude a confirmé ce processus grâce à l'ATG et à la RMN qui ont dévoilé l'augmentation du nombre de silanols qui, dans notre granulat, est équivalent au nombre de sites $\text{SiO}_{5/2}^-$ formés par la réaction.

A la différence des études antérieures, notre démarche multi-technique a permis de dévoiler le rôle de la formation des silanols, soutenue par le processus de dissolution, dans la formation d'un produit interne au granulat. Par conséquent, la formation des silanols entraîne effectivement une dégradation de la silice réactive par la formation de silanols. Toutefois, le processus de dégradation doit être considéré comme un processus de propagation d'un désordre structural des moyennes aux grandes distances, aboutissant à l'amorphisation de la partie mal cristallisée du granulat.

Nos résultats sont en accord avec les résultats de Prince et Perami. [PRI-1993] quant au rôle des ions OH⁻ dans le processus de dégradation de la silice réactive. Par contre, les spectres XANES du silex attaqué n'ont pas révélé de modifications de l'environnement tétraédrique des atomes de silicium susceptibles d'appuyer l'existence d'un accroissement du nombre de coordination de ces atomes. De plus, le mécanisme exact par lequel les ions OH⁻ provoquent le départ en solution de ces ions n'est pas expliqué. Quoi qu'il en soit, l'équation (5.1) ne semble pas suffire pour décrire complètement le processus à l'origine de la dégradation du silex.

III.2- Le rôle des hydroxydes d'alcalins

Grâce aux analyses des échantillons attaqués à la potasse seule effectuées au MEBE et en DRX, nous avons mis en évidence le rôle des hydroxydes alcalins dans le phénomène de dissolution des défauts de la silice du granulat. Parallèlement, grâce à la RMN nous avons observé l'absence de la formation de silanols, comme en présence de chaux, lors de l'attaque. Ces observations ont montré que les hydroxydes d'alcalins étaient directement liés au phénomène de dissolution de la silice réactive. De plus, le phénomène de dissolution apparaît mettre en jeu l'association des actions des ions OH⁻ et des ions alcalins qui forment une solution caustique capable d'altérer la structure du silex [POW-1955]. Par ailleurs, la vitesse de dissolution de la silice dans une solution électrolytique est généralement corrélée à la concentration en électrolytes, comme K⁺ dans notre cas, qui détermine le pH et la force ionique de la solution [CHA-2000][ROD-1999,2001].

III.3- Le rôle du calcium

Nous avons montré lors de notre étude l'action du calcium dans la réaction qui ralentit les effets de la dissolution du silex par les hydroxydes alcalins. Ce résultat est en accord avec

les études de Chatterji et al [CHA-1986,1988] et de Rodrigués et al [ROD-1999,2001] qui ont montré que la présence de la chaux diminue les effets de la RAS. Implicitement, le calcium acquiert par ces résultats un rôle opposé à celui que lui ont accordé des auteurs comme Poole [POO-1992] et Wang et Gillot [WAN-1991]. Le ralentissement de la dissolution des défauts de la silice cristallisée montre que le calcium ne favorise pas l'attaque en régénérant les alcalins, ou alors, l'effet de cette régénération est négligeable. De ce fait, le calcium n'agit pas directement dans le processus de dépolymérisation de la silice. Ce point est particulièrement important car il permet une meilleure compréhension des résultats de l'étude de Rivard et al. [RIV-2002]. En effet, l'auréole de réaction des granulats de Rivard dévoile des grains semblables à ceux du silex attaqué 168h. Ceux-ci résultent donc de l'attaque par les alcalins et les ions hydroxydes. Par conséquent, le calcium que ces auteurs détectent par microanalyse X ne peut être le premier élément à diffuser dans le granulat. Par contre, après l'action des hydroxydes d'alcalins, la présence de calcium peut corroborer les études de Wang et Gillot [WAN-1991] et Poole [POO-1992] où le calcium diffuse dans le granulat lorsque l'attaque est avancée pour se substituer, dans la silice ayant réagi, aux alcalins qui poursuivent l'attaque. Il apparaît que c'est de cette façon que les résultats de Rivard doivent être interprétés.

La présence de calcium durant la RAS apparaît être liée aux modifications d'ordre multi-échelle apparues dans le silex. Les processus responsables du développement de la RAS en présence de calcium mettent en évidence des mécanismes locaux du point de vue structural. Du fait de l'absence de ces modifications en l'absence de calcium, il apparaît que c'est à cet élément et à son effet sur le déroulement de la RAS que doivent être attribués l'existence de ces mécanismes locaux.

De plus, l'action du calcium aboutit dans le silex à la formation d'une phase amorphe qui, au travers des résultats de la RMN, semble similaire au gel de silice. La formation d'un tel produit dans le granulat tend à confirmer les travaux de Chatterji [CHA-1986, 1988, 2000]. Et donc, en plus de ralentir le phénomène de dissolution, le calcium pourrait empêcher la diffusion des espèces dissoutes hors du granulat et donc promouvoir la formation d'un produit interne. Par ailleurs, l'absence de produit amorphe interne dans le silex, dans le cas de l'attaque sans chaux, confirme aussi les travaux de Diamond [DIA-1997,2000] et peut montrer que, sans calcium, les produits formés se dissolvent dans la solution interstitielle car la présence du calcium sous la forme de Ca(OH)_2 a pour rôle de « stabiliser » les gels.

BIBLIOGRAPHIE V

- [BRO-1993] M. Brouxel, The alkali-aggregate reaction rim: Na₂O, SiO₂, K₂O and CaO chemical distribution, *Cement and Concrete Research*, vol 23, pp 309-320, 1993.
- [CHA-1986] S. Chatterji, A.D. Jensen, N. Thaulow, P. Christensen, Studies of alkali-silica reaction. Part 3. Mechanisms by which NaCl and Ca(OH)₂ affect the reaction. *Cement and Concrete Research*, Vol. 16, p. 246-254, 1986.
- [CHA-1988] Chatterji S., Thaulow N., A. D. Jensen, Study of Alkali-Silica Reaction, Part6. Practical implications of a proposed reaction mechanism. *Cement and Concrete Research*, Vol. 18, p 363-366, 1988.
- [CHA-2000] Chatterji S., Thaulow N., Some Fundamental aspects of alkali-silica reaction, proceedings of the 11th international conference on alkali-aggregate reaction, Quebec 2000, M.A. bérubé, B. Fournier, B. Durand, pp 21-29.
- [DIA-1997] S. Diamond, Alkali Silica Reaction – Some Paradoxes. *Cement and Concrete Composites*. Vol. 19, p. 391-401, 1997.
- [DIA-2000] S. Diamond, Chemistry and other characteristics of ASR gels, Proceedings of the 11th International Conference on Alkali-Aggregate Reaction in Concrete, Quebec (Canada), in M.A. Berube et all (Ed.) (2000) 31-40.
- [FER-1992] L. Fernandez, H. Zanni, R. Couty, P. Barret, D. Bertrandie, Contribution of 29Si high-resolution NMR to the study of concrete alkali-aggregates reaction. *J. Chym. Phys.*, Vol.89, p 453-460, 1992.
- [ILE-1979] R.K Iler, *The Chemistry of Silica: Solubility, Polymerization, Colloid and Surface Properties and Biochemistry of Silica*, John Wiley & Sons, New York (1979).
- [POO-1992] A.B. Poole, Introduction to alkali-aggregate reaction in concrete. *The alkali silica reaction in concrete / SWAMY R.N. - 1992, (1992)*, p. 1-28.
- [POW-1955a] T.C. Powers and H.H. Steinour, An interpretation of some published researches on the alkali-aggregate reaction. Part 1-The chemical reactions and mechanism of expansion. *Journal of the American Concrete Institute*, Vol. 26, No. 6, p. 497-516, 1955.
- [PRI-1993] W. Prince, R. Perami, *Cement and Concrete Research*, Vol. 23, p. 1121-1129, 1993.
- [RIV-2002] P.Rivard, Jean Pierre Olivier, Gérard Balivy, Characterization of the ASR rim Application of the Potsdam sandstone, *Cement and Concrete Research* 32 (2002) 1259-1267.
- [ROD-1999] F.A. Rodrigues, P.J.M. Monteiro, G. Sposito, The alkali-silica reaction: the surface charge density of silica and its effect on expansive pressure. *Cement and Concrete Research*, Vol 29, p. 527-530, 1999.

[ROD-2001] F.A. Rodrigues, P.J.M. Monteiro, G. Sposito, The alkali-silica reaction: the effect of monovalent and bivalent cations on the surface charge of opal. *Cement and Concrete Research*, Vol. 31, p. 1549-1552, 2001.

[WAN-1991] H. Wang, J.E. Gillot, Mechanism of Alkali-Silica Reaction and the significance of calcium hydroxide, *Cement and Concrete Research*, vol 21, pp 647-654, 1991.

CONCLUSION GENERALE

Dans notre étude, nous avons initié une démarche d'étude multi-technique et multi-échelle des propriétés structurales des matériaux hétérogènes. Pour mener à bien ce projet, il a été nécessaire de relier deux axes de recherches qui sont l'étude de la structure des matériaux hétérogènes et l'étude des relations qui lient les propriétés des matériaux à leur structure. La mise en œuvre de notre démarche s'est appuyée sur l'étude d'un granulats siliceux naturel fortement hétérogène attaqué par la Réaction Alkali-Silice (RAS).

Ainsi pour palier à l'hétérogénéité de nos échantillons constitués soit de granulats bruts et soit de granulats attaqués, nous avons mis en place l'étude multi-technique et multi-échelle. En outre, le Microscope Electronique à Balayage Environnemental (MEBE) a été utilisé pour analyser la microstructure des échantillons alors que la Diffraction des Rayons X (DRX) a permis de caractériser leur ordre à longue distance. Ensuite, l'ordre à moyenne et courte distances a été possible grâce à la spectroscopie d'absorption des rayons X (XANES et EXAFS) avec le concours de la Résonance Magnétique Nucléaire (RMN). En premier lieu, cette approche a permis de caractériser de façon multi-échelle la structure hétérogène du granulats brut. Dans un deuxième temps, les corrélations qui ont été effectuées entre les résultats de la DRX et du MEBE et entre ceux du XANES, de l'EXAFS et de la RMN ont permis de relier la structure de ce matériau à ces propriétés largement impliquées dans le développement de la RAS.

Dans ce cadre, nous avons été amenés à adapter et à optimiser d'une part ces techniques physiques dédiées à l'étude structurale des matériaux et d'autre part la préparation des échantillons. Pour l'étude des échantillons au MEBE, nous nous sommes appuyés sur la particularité de cette technique qui consiste à l'observation d'échantillons isolants ou hydratés sans métallisation. Cette particularité s'est avérée spécifiquement intéressante pour notre étude de la microstructure des échantillons. Par contre, la présence de vapeur d'eau dans la chambre d'analyse du MEBE a des conséquences néfastes sur les résultats de la microanalyse X et sur l'imagerie. Cela est dû au phénomène de diffusion du faisceau d'électrons primaires. C'est pourquoi, dans le but d'optimiser l'observation de nos échantillons dans la vapeur

d'eau, nous avons présenté l'étude de l'influence de la nature du gaz dans la chambre d'analyse sur la qualité des images et sur les résultats de la microanalyse X. Cette étude a montré qu'un gaz inerte, tel que l'hélium, qui possède une faible section efficace, permet l'obtention d'images avec un meilleur rapport signal sur bruit et permet de faire varier la pression lors de l'analyse, en gardant une résolution spatiale constante pour la microanalyse X. Ensuite, avec l'intention de corréler la microstructure des échantillons à leur structure grâce à la DRX, nous avons testé puis optimisé des méthodes de caractérisation du degré de cristallinité ainsi que des méthodes de quantification de la phase amorphe. Dans ce but, des étalons constitués de mélanges allotropiques de silice ont été utilisés. Concernant les méthodes de dosage de la phase amorphe basées sur l'intensité intégrale du halo, nos tests ont montré que la plage angulaire choisie afin de calculer l'intensité intégrale du halo devait être étendue à tout le diagramme de diffraction. De plus, dans les méthodes basées sur des pics de diffraction, nous avons montré que la proximité de ces pics par rapport au halo améliore le résultat de la quantification. Enfin, il est préférable de recourir aux méthodes basées sur le halo lorsque la cristallinité des autres phases cristallisées est faible.

Pour les techniques d'absorption des rayons X, de RMN Si^{29} MAS et aussi pour la DRX, nous avons réalisé une étude sur les effets du broyage sur les résultats des analyses. Du fait de la forte hétérogénéité de la structure de nos échantillons, nous avons montré qu'il était préférable d'éviter de les broyer. Pour la technique très puissante d'absorption des rayons X, qui permet de caractériser l'environnement local d'un type d'atome sondé, le broyage des échantillons a provoqué des perturbations dans les amplitudes des premiers et seconds voisins en mode transmission. C'est pourquoi, nous avons choisi d'opter pour le mode de détection des électrons afin d'éviter d'induire des erreurs dans le calcul du nombre de voisins autour des atomes sondés.

Lors de notre étude nous avons montré que notre démarche est efficace dans la caractérisation structurale d'un matériau naturel fortement hétérogène. De plus, elle a permis de mettre en évidence le désordre qui règne dans sa structure. Ce point est d'autant plus important que les termes de « structure ouverte », qualifiant jusqu'à lors ce type de matériau, ont été enfin remplacés par une description multi-échelle de son désordre structural.

Grâce à la spectroscopie d'absorption des rayons X (EXAFS, XANES), la structure du silex a pu être caractérisée, à l'ordre local, par un désordre au niveau des atomes d'oxygènes autour des atomes de silicium. La RMN, en accord avec la spectroscopie XANES, a montré également l'existence de désordre au niveau des tétraèdres (large distribution d'angles Si-O-

Si). Alors que, la faible teneur en Q_3 dévoilée par la RMN et l'ATG ne peut justifier à elle seule la réactivité du granulat, la structure du silex, par son désordre local, peut justifier l'initiation de cette réaction.

A l'ordre à grande distance, le MEBE et la DRX ont révélé que le degré de cristallinité, de la silice polycristalline du silex, s'avère être largement moins élevé que celui du quartz. Ce faible degré de cristallinité a été relié à la faible taille des cristallites du silex et donc à la présence de défauts tels que des joints de grains et des surfaces internes (pores, trous et cavités).

Malgré ces résultats importants, il faut rappeler que le critère de cristallinité déterminé par DRX, au moyen des pics de diffraction, n'est pas suffisant pour établir la réactivité d'un granulat siliceux comme des études antérieures ont tenté de le montrer. En effet, le désordre du granulat comme les effets de la RAS sont multi-échelles. Il nous apparaît que c'est cette caractéristique qui donne sa réactivité au granulat. La notion de degré d'ouverture de la structure d'une silice cristallisée est donc fortement liée à son degré de désordre.

Notre approche a également permis de suivre, dans le temps, l'évolution de la structure de ce granulat soumis à ce processus physico-chimique. Les résultats obtenus ont permis d'apporter des éléments concrets pouvant permettre de mieux comprendre ce processus. Après avoir permis de relier les propriétés du granulat à sa structure, notre méthode apparaît donc pouvoir relier les modifications de cette structure, soumise à ce processus complexe, aux caractéristiques mêmes de celui-ci. Ainsi, l'étude à l'ordre à courte et à moyenne distances dans le silex attaqué a montré que le déroulement de la première étape de la RAS, proposé ultérieurement, ne suffit pas pour décrire complètement l'étape d'initiation de la RAS. L'hypothèse, selon laquelle les liaisons Si-O-Si seraient rompues par l'action d'un ion OH⁻ qui viendrait se placer en plus de l'oxygène déjà présent entre des atomes de silicium pour créer deux entités du type Si-OH, apparaît peu probable. En effet, la spectroscopie XANES n'a pas dévoilé de changement de coordination des atomes de silicium et la spectroscopie EXAFS n'a montré aucune modification des distances Si-Si.

Parallèlement, nous avons mis en évidence la formation d'un produit amorphe dans le granulat, au cours de l'attaque, qui a été révélé à l'ordre à grande et à moyenne distances. Grâce à une méthode de quantification de la phase amorphe par DRX, nous avons pu corrélérer la formation de ce produit à celui des silanols. D'autre part, le rôle du calcium dans la formation de ce produit et des silanols a été montré de façon multi-échelle. Ce réactif est

responsable de la formation, dans le granulat, de la phase amorphe qui apparaît résulter de l'altération structurale de la silice réactive.

Dans le but d'apporter plus d'éléments permettant d'établir un véritable mécanisme structural du déroulement de l'attaque du granulat au cours de la RAS, notre approche multi-technique et multi-échelle sera étoffée par des techniques ponctuelles. Il apparaît essentiel de passer d'une étude moyenne de la structure hétérogène du granulat à une étude ponctuelle. Dans le cadre des travaux de thèse de M. Boinski, les techniques en micro-faisceau seront utilisées pour affiner cette étude. Parallèlement, une étude sera conduite, en Microscopie Electronique à Transmission, afin de réduire les échelles des observations effectuées lors de notre analyse couplée au MEBE et en DRX. Dans le cadre de ce travail, l'optimisation de la préparation des échantillons, notamment en MEBE, est encore poursuivie.

ANNEXES

ANNEXE I.

DRX : Tableaux de données

1. Polynôme de Cagliotti

2 Θ (°)	(h,k,l)	Largeur intégrale (°)	Θ (rad)	tan(Θ)	(Largeur intégrale) ²
33,159	(111)	0,106	0,289	0,297	0,011
55,544	(220)	0,119	0,485	0,526	0,014
66,237	(311)	0,124	0,578	0,652	0,015
82,438	(400)	0,140	0,719	0,876	0,019
91,784	(331)	0,149	0,801	1,031	0,022

Données extraites du diagramme de diffraction du silicium pur et utilisées pour déterminer les coefficients du polynôme de Cagliotti

Coefficients du polynôme de Cagliotti :

U=0,0065	V=0,0064	W=0,0088
----------	----------	----------

2. Fonction de résolution du diffractomètre

2 Θ (°)	Θ (rad)	tan(Θ)	(Largeur intégrale) ² _Cagliotti_	Largeur intégrale _Cagliotti_
20	0,175	0,176	0,0101	0,101
30	0,262	0,267	0,011	0,105
40	0,349	0,363	0,012	0,110
50	0,436	0,466	0,013	0,115
60	0,524	0,577	0,014	0,121
70	0,611	0,700	0,016	0,128
80	0,698	0,839	0,018	0,137
90	0,785	1	0,022	0,147
100	0,873	1,191	0,025	0,160

Largeur intégrale instrumentale (degré) calculée

3. Calcul de la taille apparente moyenne des cristallites du Quartz (SRM 1878a)

2θ	θ (rad)	largeur intégrale moyenne (°)	Largeur intégrale <u>Cagliotti</u> (°)	largeur corrigée (°)	largeur corrigée (rad)	Taille apparente de cristallite (nm)
31,04	0,2709	0,134	0,105	0,029	0,0005	3700
58,957	0,5145	0,179	0,120	0,059	0,0010	2018
90,841	0,7927	0,212	0,148	0,064	0,0011	2291
Moyenne :						2670

4. Calcul de la taille apparente moyenne des cristallites du silex

2θ	θ (rad)	largeur intégrale moyenne (°)	Largeur intégrale <u>Cagliotti</u> (°)	largeur corrigée (°)	largeur corrigée (rad)	Taille apparente de cristallite (nm)
31,029	0,2708	0,238	0,105	0,133	0,0023	801
58,937	0,5143	0,347	0,120	0,227	0,0039	519
90,847	0,7928	0,373	0,148	0,225	0,0039	649
Moyenne :						656

5. Calcul de la taille apparente moyenne des cristallites du silex attaqué 168h

2θ	θ (rad)	largeur intégrale moyenne (°)	Largeur intégrale <u>Cagliotti</u> (°)	largeur corrigée (°)	largeur corrigée (rad)	Taille apparente de cristallite (nm)
31,045	0,2709	0,21	0,105	0,105	0,0018	1015
58,956	0,5145	0,263	0,120	0,143	0,0024	825
90,848	0,7928	0,287	0,148	0,139	0,0024	1052
Moyenne :						964

ANNEXE II.

Calcul de l'épaisseur sondée en DRX

Le coefficient d'absorption linéaire d'un matériau est défini par l'équation (1.1):

$$\mu = \frac{1}{x} \ln \left(\frac{I_0}{I} \right) \quad (1.1)$$

où : μ est le coefficient d'absorption linéaire (cm^{-1})
 x est l'épaisseur sondée
 I_0 est l'intensité diffractée en surface
 I est l'intensité diffractée à la distance x de la surface

Afin d'appliquer cette équation (1.1) pour déterminer de l'épaisseur sondée en DRX, il est nécessaire de connaître le coefficient d'absorption linéaire (μ) de son matériau.

Dans le cas d'un matériau cristallisé, il est possible de calculer μ grâce à l'équation (1.2):

$$\mu = \frac{z}{V \cdot 10^{-24}} \sum_i (\text{coefficient d'absorption atomique pour un cristal})_i \quad (1.2)$$

où : μ est le coefficient d'absorption linéaire (cm^{-1})
 V est le volume de la maille (\AA)
 z est le nombre d'atomes par maille
Les coefficients d'absorption atomique sont disponibles sur le site Internet :
<http://lipro.msl.titech.ac.jp/abcoeff/abcoeff2.html>

Dans le cas de composés amorphes comme celui présent dans nos échantillons, il est préférable d'utiliser l'équation (1.3):

$$\mu = d \sum_i p_i \left(\frac{\mu}{\rho} \right)_i \quad (1.3)$$

où : μ est le coefficient d'absorption linéaire (cm^{-1})
 d est la densité du composé (g.cm^{-3})
 p_i est la part en fraction du $i^{\text{ème}}$ élément dans le composé
Les coefficients d'absorption massique $\left(\frac{\mu}{\rho} \right)_i$ sont disponibles sur le site Internet :
<http://lipro.msl.titech.ac.jp/abcoeff/abcoeff2.html>

Dans le cas de la silice SiO₂, nous avons calculé μ grâce à l'équation (1.3) et aux grandeurs listées ci-dessous :

- $d_{\text{SiO}_2} = 2,66 \text{ g.cm}^{-3}$,
- Calcul des p_i :

Eléments	Poids atomique	p_i
Si x 1	28	$\frac{28}{60}$
O x 2	32	$\frac{32}{60}$
total	60	1

- $\left(\frac{\mu}{\rho}\right)_O$ à la longueur d'onde du Cobalt (raie K α , 1,788965 Å) = $0,170\text{E}^{+02} \text{ cm}^2.\text{g}^{-1}$
- $\left(\frac{\mu}{\rho}\right)_{Si}$ à la longueur d'onde du Cobalt (raie K α , 1,788965 Å) = $0,952\text{E}^{+02} \text{ cm}^2.\text{g}^{-1}$

Nous obtenons $\mu = 142,26 \text{ cm}^{-1}$.

L'intensité du faisceau après avoir parcouru une distance x dans l'échantillon est :

$$\begin{aligned} I(x) &= I_0 \cdot \exp(-\mu \cdot x) \\ &= I_0 \cdot \exp(-142,26 \cdot x) \end{aligned}$$

En supposant que l'intensité devient négligeable lorsqu'elle est inférieure au dixième de l'intensité diffractée en surface, le faisceau parcourt au maximum une distance x_{max} telle que :

$$\frac{I(x_{\text{max}})}{I_0} = \exp(-142,26 \cdot x_{\text{max}}) = 0,1$$

soit : $x_{\text{max}} = 162 \mu\text{m}$

ANNEXE III.

Tableaux de données concernant le spectre EXAFS théorique du quartz

COUCHE	ATOME	X	Y	Z	DISTANCE (Å)
	Si	0	0	0	0
1 ^{ère} couche	O	1,37811	-0,52163	0,64216	1,60737
	O	0,23731	1,45429	-0,64216	1,60737
	O	-1,11497	0,07363	1,15958	1,61034
	O	-0,49372	-1,00241	-1,15958	1,61034
2 ^{ème} couche	Si	-0,25641	2,4567	-1,80172	3,05734
	Si	-0,25641	-2,4567	-1,80172	3,05734
	Si	-2,25577	1,00629	1,80175	3,05736
	Si	1,99936	-1,45041	1,80175	3,05736
3 ^{ème} couche	O	0,85856	-2,38307	2,44389	3,51977
	O	-1,63452	1,93507	-2,44389	3,51977
	O	-2,87702	1,93507	0,64216	3,5262
	O	0,23731	-3,45911	-0,64216	3,5262
	O	0,85856	2,53033	2,44389	3,62109
	O	2,62061	-0,52163	-2,44389	3,62109
4 ^{ème} couche	O	-1,63452	1,93507	2,96131	3,89686
	O	0,85856	-2,38307	-2,96131	3,89686
	O	2,62061	-0,52163	2,96131	3,98861
	O	0,85856	2,53033	-2,96131	3,98861
	O	3,14016	-2,38307	1,15958	4,10904
	O	-0,49372	3,91099	-1,15958	4,10904

Tableau 5 : Description des couches utilisées pour générer les différents spectres EXAFS théorique du quartz

This atoms input file was generated by TkAtoms 3.0beta7					
space = p 32 2 1			core = Si edge = K		
a=4,9140Å	b=4,9140Å	c=5,4050Å	alpha=90,0°	beta=90,0°	gamma=120,0°
element	x	y	z	target	occupancy
Si	0,4698	0,0000	0,6667	Si	1,0000
O	0,4145	0,2662	0,7856	O	1,0000

Tableau 6 : Données cristallographiques nécessaires pour générer par TkAtoms le fichier Feff input du quartz

Techniques

Granulat	EXAFS (seuil K Si)		XANES (seuil K Si)		RMN ²⁹ Si MAS		DRX		MEBE	
	Silicex	Silicex A *	Silicex	Silicex A *	Silicex	Silicex A *	Silicex	Silicex A *	Silicex	Silicex A *
Ordre à courte distance	Désordre	Accroissement d'ordre dans les tétraèdres .aucun changement pour les seconds voisins (Si)	Environnement tétraédrique .Désordre		Espèces chimiques : Q4 (quartz), Q3 et Q2		Espèces chimiques : Q4 (quartz), Q4 (amorphe), Q3 (majoritaires) et Q2			
Ordre à moyenne distance		Formation des silanols	Environnement tétraédrique conservé .Désordre croissant	Environnement tétraédrique conservé .Désordre croissant	Q4 (quartz) : ordre croissant	Q4 (quartz) : désordre	Attaque de la silice mal cristallisée			
Ordre à longue distance							Attaque de la silice mal cristallisée		Meilleure cristallinité : Cristallinité de ~100 nm Produit amorphe : ~70%	
Microstructure							Formation d'un produit amorphe dans le granulat		Faible degré de cristallinité : Cristallinité de ~70 nm	
							Réaction Alcailli-Silice		Défauts : Pores, trous, fissures. Aspect dégradé : Porosité densifiée Grains accolés : Microscopiques .Formes queiconques ou polygonales	

* = attaqué 168h

Echelles

RESUME

Une approche multi-technique et multi-échelle a été élaborée pour l'étude des propriétés structurales des matériaux hétérogènes. Différentes techniques ont été utilisées parmi lesquelles nous pouvons citer : La microscopie Electronique à Balayage Environnementale équipé en microanalyse X, la Diffraction des Rayons X, la spectroscopie d'absorption X (EXAFS et XANES) et la Résonance Magnétique Nucléaire. La corrélation entre les résultats obtenus à différentes échelles (grandes, moyennes et courtes distances) nous a permis d'avancer dans la compréhension des mécanismes de l'altération structurale d'un granulat SiO_2 soumis à la réaction Alkali-Silice. A grandes distances, les changements structuraux apparaissent par la réduction de la taille des grains et par la formation d'une phase amorphe, accompagnée d'un accroissement de la cristallinité de la phase cristallisée. Cela a permis de montrer que l'attaque se déroule préférentiellement dans les zones amorphes et/ou mal cristallisées. D'après la RMN, la phase amorphe formée durant la réaction est constituée d'un mélange de silanols et de silice amorphe. Ce produit, à la composition variable en fonction du temps de réaction, apparaît favorable à la formation de gels de type CSH dans le granulat. A courtes distances, la première couche de coordination autour des atomes de silicium montre un accroissement de l'ordre dans les tétraèdres. Ce phénomène pourrait être dû à la relaxation des liaisons Si-O. Ce résultat est en accord avec la présence de silice amorphe, et le phénomène pourrait être accentué par la présence de silanols. La deuxième couche de coordination autour du silicium demeure presque inchangée. Ces résultats permettent de relancer la discussion sur la validité du déroulement de l'étape d'initiation de la réaction.

MOTS-CLEFS : hétérogénéité structurale, silice naturelle, réaction alcali-silice, multi-échelle, multi-technique, MEBE, DRX, RMN, EXAFS, XANES.

ABSTRACT

A multi-technique and multi-scale approach was developed in order to study the structural properties of heterogeneous materials. Different techniques were used among which we can quote: Environmental Scanning Electron Microscopy, X-Ray Diffraction, X-ray absorption spectroscopy (EXAFS and XANES) and Nuclear Magnetic Resonance. Correlations between the results obtained at different scales (long, medium and short range order) enabled us to advance in the comprehension of the mechanisms of the structural deterioration of an aggregate SiO_2 submitted to the Alkali-Silica Reaction. At the long-range order the structural changes appear towards the reduction of the size of the grains and the formation of an amorphous phase followed by an increase of the crystallinity of the crystallized phase. Those phenomena show that the attack proceeds preferentially in the amorphous and/or badly crystallized zones. According to the NMR the amorphous phase formed during the reaction consists of a mixture of silanols and amorphous silica. This product that have a random composition along the reaction process could be likely to cause formation of expansive product in the aggregate. At the short-range order the first coordination shell around silicon atoms shows an increase in the order within tetrahedrons. That phenomenon could be due to the relaxation of the Si-O bonds. This result is in agreement with the presence of amorphous silica and it could be accentuated by the presence of silanols. The second coordination shell around silicon atoms remains unchanged. Those results make it essential to start again the study of the initiation process of the reaction.

KEY WORDS: structural heterogeneity, natural silica, alkali-silica reaction, multi-scale, multi-technique, ESEM, XRD, NMR, EXFAS, XANES.
