HAL
open science

Etude de l'atténuation des efflorescences sur les matériaux cimentaires au moyen de produits pouzzolaniques

Stéphanie Delair

To cite this version:

Stéphanie Delair. Etude de l'atténuation des efflorescences sur les matériaux cimentaires au moyen de produits pouzzolaniques. Sciences de l'ingénieur [physics]. Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne, 2008. Français. NNT : . tel-00348870

HAL Id: tel-00348870

https://theses.hal.science/tel-00348870v1

Submitted on 22 Dec 2008

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.

Ecole Nationale Supérieure des Mines
SAINT-ETIENNE

N°d'ordre : 491 GP

THÈSE

Présentée par

Stéphanie DELAIR

Pour obtenir le grade de Docteur
de l'École Nationale Supérieure des Mines de Saint-Étienne

Spécialité : Génie des Procédés

ÉTUDE DE L'ATTÉNUATION DES EFFLORESCENCES SUR LES MATÉRIAUX CIMENTAIRES AU MOYEN DE PRODUITS POUZZOLANIQUES

Soutenue à Saint-Étienne le 2 Octobre 2008

Membres du jury

M. FANTOZZI	Professeur	MATEIS - INSA de Lyon	*Président*
M. BONNET	Professeur	GEMH - ENSCI - Limoges	*Rapporteur*
M. GARCIA-DIAZ	Professeur	École des Mines de Douai	*Rapporteur*
M. GUYONNET	Directeur de Recherche	SPIN - ENSM de Saint-Étienne	*Examinateur*
M. GOVIN	Ingénieur de Recherche	SPIN - ENSM de Saint-Étienne	*Examinateur*
M. GUILHOT	Directeur de Recherche	SPIN - ENSM de Saint-Étienne	*Examinateur*

Thèse préparée au Centre Sciences des Processus Industriels et Naturels (SPIN)

▫ Spécialités doctorales : **Responsables :**

SCIENCES ET GÉNIE DES MATÉRIAUX	J. DRIVER – Directeur de recherche – Centre SMS
MÉCANIQUE ET INGÉNIERIE	A. VAUTRIN – Professeur – Centre SMS
GÉNIE DES PROCÉDÉS	G. THOMAS – Professeur – Centre SPIN
SCIENCES DE LA TERRE	B. GUY – Maître de recherche – Centre SPIN
SCIENCES ET GÉNIE DE L'ENVIRONNEMENT	J. BOURGOIS – Professeur – Centre SITE
MATHÉMATIQUES APPLIQUÉES	E. TOUBOUL – Ingénieur – Centre G2I
INFORMATIQUE	O. BOISSIER – Professeur – Centre G2I
IMAGE, VISION, SIGNAL	JC. PINOLI – Professeur – Centre CIS
GÉNIE INDUSTRIEL	P. BURLAT – Professeur – Centre G2I
MICROÉLECTRONIQUE	Ph. COLLOT – Professeur – Centre CMP

▫ Enseignants-chercheurs et chercheurs autorisés à diriger des thèses de doctorat (titulaires d'un doctorat d'Etat ou d'une HDR)

AVRIL	Stéphane	MA	Mécanique & Ingénierie	CIS
BATTON-HUBERT	Mireille	MA	Sciences & Génie de l'Environnement	SITE
BENABEN	Patrick	PR 2	Sciences & Génie des Matériaux	CMP
BERNACHE-ASSOLANT	Didier	PR 1	Génie des Procédés	CIS
BIGOT	Jean-Pierre	MR	Génie des Procédés	SPIN
BILAL	Essaïd	DR	Sciences de la Terre	SPIN
BOISSIER	Olivier	PR 2	Informatique	G2I
BOUCHER	Xavier	MA	Génie Industriel	G2I
BOUDAREL	Marie-Reine	MA	Sciences de l'inform. & com.	DF
BOURGOIS	Jacques	PR 1	Sciences & Génie de l'Environnement	SITE
BRODHAG	Christian	MR	Sciences & Génie de l'Environnement	SITE
BURLAT	Patrick	PR 2	Génie industriel	G2I
CARRARO	Laurent	PR 1	Mathématiques Appliquées	G2I
COLLOT	Philippe	PR 1	Microélectronique	CMP
COURNIL	Michel	PR 1	Génie des Procédés	SPIN
DAUZERE-PERES	Stéphane	PR 1	Génie industriel	CMP
DARRIEULAT	Michel	ICM	Sciences & Génie des Matériaux	SMS
DECHOMETS	Roland	PR 1	Sciences & Génie de l'Environnement	SITE
DESRAYAUD	Christophe	MA	Mécanique & Ingénierie	SMS
DELAFOSSE	David	PR 1	Sciences & Génie des Matériaux	SMS
DOLGUI	Alexandre	PR 1	Génie Industriel	G2I
DRAPIER	Sylvain	PR 2	Mécanique & Ingénierie	CIS
DRIVER	Julian	DR	Sciences & Génie des Matériaux	SMS
FOREST	Bernard	PR 1	Sciences & Génie des Matériaux	CIS
FORMISYN	Pascal	PR 1	Sciences & Génie de l'Environnement	SITE
FORTUNIER	Roland	PR 1	Sciences & Génie des Matériaux	CMP
FRACZKIEWICZ	Anna	MR	Sciences & Génie des Matériaux	SMS
GARCIA	Daniel	CR	Génie des Procédés	SPIN
GIRARDOT	Jean-Jacques	MR	Informatique	G2I
GOEURIOT	Dominique	MR	Sciences & Génie des Matériaux	SMS
GOEURIOT	Patrice	MR	Sciences & Génie des Matériaux	SMS
GRAILLOT	Didier	DR	Sciences & Génie de l'Environnement	SITE
GROSSEAU	Philippe	MR	Génie des Procédés	SPIN
GRUY	Frédéric	MR	Génie des Procédés	SPIN
GUILHOT	Bernard	DR	Génie des Procédés	CIS
GUY	Bernard	MR	Sciences de la Terre	SPIN
GUYONNET	René	DR	Génie des Procédés	SPIN
HERRI	Jean-Michel	PR 2	Génie des Procédés	SPIN
KLÖCKER	Helmut	MR	Sciences & Génie des Matériaux	SMS
LAFOREST	Valérie	CR	Sciences & Génie de l'Environnement	SITE
LI	Jean-Michel	EC (CCI MP)	Microélectronique	CMP
LONDICHE	Henry	MR	Sciences & Génie de l'Environnement	SITE
MOLIMARD	Jérôme	MA	Sciences & Génie des Matériaux	SMS
MONTHEILLET	Frank	DR 1 CNRS	Sciences & Génie des Matériaux	SMS
PERIER-CAMBY	Laurent	PR 1	Génie des Procédés	SPIN
PIJOLAT	Christophe	PR 1	Génie des Procédés	SPIN
PIJOLAT	Michèle	PR 1	Génie des Procédés	SPIN
PINOLI	Jean-Charles	PR 1	Image, Vision, Signal	CIS
STOLARZ	Jacques	CR	Sciences & Génie des Matériaux	SMS
SZAFNICKI	Konrad	CR	Sciences de la Terre	SITE
THOMAS	Gérard	PR 1	Génie des Procédés	SPIN
VALDIVIESO	François	MA	Sciences & Génie des Matériaux	SMS
VAUTRIN	Alain	PR 1	Mécanique & Ingénierie	SMS
VIRICELLE	Jean-Paul	MR	Génie des procédés	SPIN
WOLSKI	Krzysztof	CR	Sciences & Génie des Matériaux	SMS
XIE	Xiaolan	PR 1	Génie industriel	CIS

Glossaire :

PR 1	Professeur 1ère catégorie
PR 2	Professeur 2ème catégorie
MA (MDC)	Maître assistant
DR (DR1)	Directeur de recherche
Ing.	Ingénieur
MR (DR2)	Maître de recherche
CR	Chargé de recherche
EC	Enseignant-chercheur
ICM	Ingénieur en chef des mines

Centres :

SMS	Sciences des Matériaux et des Structures
SPIN	Sciences des Processus Industriels et Naturels
SITE	Sciences Information et Technologies pour l'Environnement
G2I	Génie Industriel et Informatique
CMP	Centre de Microélectronique de Provence
CIS	Centre Ingénierie et Santé

Ecole Nationale Supérieure des Mines
SAINT-ETIENNE

N°d'ordre : 491 GP

THÈSE

Présentée par

Stéphanie DELAIR

Pour obtenir le grade de Docteur
de l'École Nationale Supérieure des Mines de Saint-Étienne

Spécialité : Génie des Procédés

ÉTUDE DE L'ATTÉNUATION DES EFFLORESCENCES SUR LES MATÉRIAUX CIMENTAIRES AU MOYEN DE PRODUITS POUZZOLANIQUES

Soutenue à Saint-Étienne le 2 Octobre 2008

Membres du jury

M. FANTOZZI	Professeur	MATEIS - INSA de Lyon	*Président*
M. BONNET	Professeur	GEMH - ENSCI - Limoges	*Rapporteur*
M. GARCIA-DIAZ	Professeur	École des Mines de Douai	*Rapporteur*
M. GUYONNET	Directeur de Recherche	SPIN - ENSM de Saint-Étienne	*Examinateur*
M. GOVIN	Ingénieur de Recherche	SPIN - ENSM de Saint-Étienne	*Examinateur*
M. GUILHOT	Directeur de Recherche	SPIN - ENSM de Saint-Étienne	*Examinateur*

Thèse préparée au Centre Sciences des Processus Industriels et Naturels (SPIN)

À ma famille

Remerciements

Je tiens tout d'abord à remercier Messieurs René GUYONNET et Philippe GROSSEAU, pour leur accueil au sein de l'équipe Poudres et Matériaux Multi Composants (PMMC) du centre Sciences des Processus Industriels et Naturels (SPIN) de l'École Nationale Supérieure des Mines de Saint-Étienne.

Je remercie vivement les membres de mon jury pour avoir accepté d'examiner mon travail. Je remercie Gilbert FANTOZZI, Professeur au laboratoire MATEIS de l'INSA de Lyon pour avoir participé à mon jury de thèse en tant qu'examinateur et président du jury, Jean-Pierre BONNET, Professeur au GEMH de l'ENSCI de Limoges et Éric GARCIA-DIAZ, Professeur au Département Génie-Civil de l'École des Mines de Douai, qui m'ont fait l'honneur de juger ce travail en qualité de rapporteur. Je remercie également Bernard GUILHOT, Directeur de Recherche à l'École des Mines de Saint-Étienne pour avoir participé à ce projet ainsi qu'à mon jury de thèse en tant qu'examinateur.

Je tiens à exprimer ma profonde gratitude à mes encadrants de thèse René GUYONNET et Alexandre GOVIN, pour leur soutien et la confiance qu'ils m'ont accordée tout au long de cette thèse. Ils ont su me transmettre leur expérience et leurs connaissances, qui m'ont permis d'aller jusqu'au bout de ce projet.

Le sujet de cette thèse a été initié par des préoccupations industrielles qui entravent périodiquement l'activité de la société Socarel, représentée pour ce projet par Dominique DUCOURTIOUX. Il nous a alors remis entre les mains cette étude complexe, qui ne semblait pas l'être autant au premier abord. Je le remercie pour sa collaboration à ce projet et le sujet passionnant qu'il nous a confié. Je remercie aussi Pascal BOISSON de la société AGS et Olivier GRUGET de la société Faveyrol qui m'ont gracieusement fourni des métakaolins et m'ont, par la même occasion, fait partager leur connaissance de ce matériau, ce qui a constitué pour moi une source d'informations précieuses.

Je remercie Annie MALCHÈRE et Sandrine MAXIMILIEN de l'INSA de Lyon pour leur collaboration dans l'utilisation du microscope électronique à balayage environnemental CYME.

Je remercie également Paul JOUFFREY pour son aide précieuse pour l'utilisation des microscopes électroniques à balayage disponibles à l'École des Mines. Je remercie Johan DEBAYLE de m'avoir initié au logiciel Aphelion et permis d'élaborer une macro simple mais efficace.

Je tiens à remercier chaleureusement l'équipe technique du centre SPIN pour leur aide, leurs conseils sur les différentes techniques de caractérisation, les appareillages et les montages en tout genre que j'ai utilisé tout au long de ce projet. J'adresse donc mes remerciements à Jean-Pierre POYET, Olivier VALFORT, Marc ROUVIÈRE, Frédéric GALLICE, Jean-Claude MARCHAND et Éric SERRIS. Je remercie plus particulièrement Marie-Claude BARTHOLIN et Henri BESSET pour leur disponibilité et leur gentillesse.

Mes remerciements vont également à l'ensemble du personnel de PMMC pour la bonne ambiance dans laquelle il est toujours plus agréable de travailler. Merci aux "thésards" croisés pendant ces années passées à PMMC pour l'entraide et pour leur soutien lors des périodes inévitables d'une thèse où rien ne fonctionne correctement : les "anciens", Daria et Vincent mes co-buros pour un temps, Élodie et Frédéric ; et les plus "jeunes", JC, Laetitia, Virginie ma co-buro et Marthe (même si tu n'es pas PMMC !).

Enfin, je teins à remercier un ensemble de personnes qui ont contribué à leur manière à ce projet, en me permettant de positiver face aux difficultés rencontrées. Je remercie aussi les hockeyeurs Jérôme, Geoffroy, Sorina et Tof pour le défoulement hebdomadaire, mes amis Stéphanois Arnaud, Lettsimen, Sandrine et Hervé pour les soirées poker, et Yasmina et Vincent pour les soirées ciné/DVD.

Pour finir, un grand merci à ma famille, entre autres, pour l'envie qu'ils m'ont donnée d'aller jusqu'au bout de ce projet. Merci à mes parents, mon frère Éric et ma tante Thérèse.

Table des matières

Liste des figures xvii
Liste des tableaux xxiii
Notations xxv
Introduction 1

PARTIE 1 : Étude bibliographique et méthodologies expérimentales 5

Chapitre I : Étude bibliographique 7
I. Le ciment 7
I.1 Composition chimique 7
I.2 Mécanismes d'hydratation 8
I.2.1 Hydratation des phases pures : silicates, aluminates 9
I.2.2 Hydratation du ciment 13
II. Les efflorescences 14
II.1 Généralités 14
II.1.1 Efflorescences primaires 14
II.1.2 Efflorescences secondaires 14
II.2 Processus d'apparition des efflorescences primaires 15
II.3 Paramètres contrôlant l'apparition des efflorescences 16
II.3.1 Mise en solution des ions nécessaires à la formation des efflorescences 17
II.3.2 Précipitation 21
II.3.3 Diffusion et transport des ions 22
II.3.4 Récapitulatif sur les paramètres contrôlant l'apparition des efflorescences 28
II.4 Atténuation des efflorescences 29
II.5 Conclusion 31
III. La réaction pouzzolanique 32
III.1 Pouzzolane - Définition 32
III.2 Préparation d'une pouzzolane artificielle : le métakaolin 32
III.2.1 Kaolin 32
III.2.2 Transformation kaolin-métakaolin 35
III.2.3 Structure chimique du métakaolin 36
III.3 Réaction et réactivité pouzzolanique - Généralités 37
III.4 Réaction pouzzolanique - Cas d'un système CH-MK 38
III.4.1 Dissolution 38

III.4.2 Précipitation 40
III.4.3 Aspect cinétique de la réaction pouzzolanique 41
III.4.4 Hydrates formés 42
III.5 Réaction pouzzolanique - Cas d'un système CIM-MK 45
III.5.1 Réaction précoce et tardive 46
III.5.2 Cinétique de réaction du système CIM-MK en milieu aqueux 48
III.5.3 Hydrates formés 49
III.6 Influence des caractéristiques du kaolin et/ou métakaolin sur la réactivité pouzzolanique 50
III.7 Effet du métakaolin sur la pâte de ciment 52
III.7.1 Effet sur l'hydratation du ciment 52
III.7.2 Porosité de la pâte ciment-métakaolin 53
III.7.3 Effet sur les efflorescences 54
III.8 Conclusion 55

Chapitre II : Matériels et méthodes - Application au ciment 57
I. Suivi de réactions en solution 57
I.1 Conductimétrie 57
I.1.1 Suivi conductimétrique de l'hydratation d'un ciment 58
I.1.2 Suivi conductimétrique de la réaction pouzzolanique 60
I.2 Chromatographie ionique 61
II. Caractérisation des matériaux 62
II.1 Analyses chimiques 62
II.1.1 Fluorescence X 62
II.1.2 Diffraction des rayons X 63
II.1.3 Spectrométrie infrarouge à transformée de FOURIER 64
II.2 Analyses physiques 68
II.2.1 Granulométrie laser 68
II.2.2 Analyse morphologique 69
III. Caractérisation de la pâte de ciment 71
III.1 Préparation des échantillons 71
III.2 Stoppage de l'hydratation 71
III.3 Analyse thermique 71
III.4 Porosimétrie mercure 74
IV. Quantification des efflorescences 77
IV.1 Choix de la méthode de quantification 77
IV.2 Mesure de la couleur 78
IV.2.1 Illuminant 80
IV.2.2 Observateur 80
IV.2.3 Géométrie de mesure 80
IV.3 Méthodologie de mesure et d'analyse 80
IV.4 Lien entre clarté et quantité d'efflorescences formées 81
IV.4.1 Calcul de la clarté d'un mélange de couleurs 81
IV.4.2 Calcul de la fraction surfacique de carbonate de calcium 83

PARTIE 2 : APPARITION ARTIFICIELLE ET CARACTÉRISATION DES EFFLORESCENCES *85*

CHAPITRE III : PROTOCOLE OPÉRATOIRE D'APPARITION DES EFFLORESCENCES 87

I. RÉALISATION DES ÉCHANTILLONS DE CIMENT 87
II. MISE AU POINT DU PROTOCOLE 88
II.1 ESSAIS PRÉLIMINAIRES 88
II.1.1 CARBONATATION ACCÉLÉRÉE 88
II.1.2 ESSAIS SOUS CONDITIONS CLIMATIQUES NATURELLES 89
II.2 ESSAIS EN ENCEINTE CLIMATIQUE 90
II.2.1 INFLUENCE DES PARAMÈTRES IMPOSÉS DANS L'ENCEINTE CLIMATIQUE 92
II.2.2 INFLUENCE DE LA NATURE DE L'ATMOSPHÈRE PENDANT LA PÉRIODE DE CURE 96
II.2.3 INFLUENCE DE LA DURÉE D'HYDRATATION DU CIMENT 97
II.3 CONCLUSION 99

CHAPITRE IV : CARACTÉRISATION DES EFFLORESCENCES 101

I. CARACTÉRISATION STRUCTURALE 101
I.1 SPECTROMÉTRIE IRTF 101
I.2 DIFFRACTION DES RAYONS X 102
I.3 POROSIMÉTRIE MERCURE 105
II. MORPHOLOGIE DU DÉPÔT D'EFFLORESCENCES 107
III. FORMATION DES EFFLORESCENCES 108
III.1 PRÉPARATION DES ÉCHANTILLONS 108
III.2 PROTOCOLE D'APPARITION DES EFFLORESCENCES ET OBSERVATIONS MEBE 109
III.3 OBSERVATION DES ÉCHANTILLONS 109
III.3.1 OBSERVATION DE L'ÉCHANTILLON ① : HYDRATATION = 6 H 109
III.3.2 OBSERVATION DE L'ÉCHANTILLON ③ : APRÈS LE TEST D'EFFLORESCENCES 111
III.3.3 OBSERVATION DE L'ÉCHANTILLON ② 112
III.4 CONCLUSION SUR LA FORMATION DES EFFLORESCENCES 115
IV. CONCLUSION 115

PARTIE 3 : ATTÉNUATION DES EFFLORESCENCES *117*

INTRODUCTION À LA PARTIE 3 119

CHAPITRE V : INFLUENCE DES PRODUITS ÉTUDIÉS SUR L'ATTÉNUATION DES EFFLORESCENCES 121

I. PRÉSENTATION DES PRODUITS TESTÉS 121
II. PRÉPARATION DES ÉCHANTILLONS 121
III. RÉSULTATS DU TEST D'EFFLORESCENCES 122

CHAPITRE VI : CARACTÉRISATION DES PRODUITS POUZZOLANIQUES 125
I. CARACTÉRISATION DES KAOLINS 125
I.1 PRÉSENTATION DES KAOLINS 125
I.2 ANALYSE MINÉRALOGIQUE 125
I.2.1 SPECTROMÉTRIE IRTF 125
I.2.2 DIFFRACTION DES RAYONS X 126
I.2.3 FLUORESCENCE X 128
I.2.4 COMPOSITION MINÉRALOGIQUE APPROCHÉE DES KAOLINS 128
I.2.5 LIEN ENTRE LA COMPOSITION MINÉRALOGIQUE DES KAOLINS ET L'ATTÉNUATION DES EFFLORESCENCES 129
I.3 ANALYSE DES PARAMÈTRES PHYSIQUES 129
I.3.1 DISTRIBUTION GRANULOMÉTRIQUE 129
I.3.2 MORPHOLOGIE DES PARTICULES 131
I.3.3 SURFACE SPÉCIFIQUE BET 132
I.3.4 LIEN ENTRE LES CARACTÉRISTIQUES PHYSIQUES DU KAOLIN ET L'ATTÉNUATION DES EFFLORESCENCES 132
I.4 ÉTUDE DE LA CRISTALLINITÉ DES KAOLINS 133
I.4.1 PRÉSENTATION DES TESTS ET INDICES DE CRISTALLINITÉ 133
I.4.2 RÉSULTATS DES TESTS ET DE LA MESURE DES INDICES DE CRISTALLINITÉ 138
I.4.3 RÉCAPITULATIF ET REMARQUE SUR LA CRISTALLINITÉ DES KAOLINS ÉTUDIÉS 139
I.4.4 LIEN ENTRE LES DIFFÉRENTES CARACTÉRISTIQUES DES KAOLINS ET LEUR CRISTALLINITÉ 139
I.5 RELATION ENTRE LES CARACTÉRISTIQUES DES KAOLINS ET L'ATTÉNUATION DES EFFLORESCENCES 140
II. CARACTÉRISATION DES MÉTAKAOLINS MK0, MK1 ET MK2 141
II.1 MODE DE CALCINATION DES KAOLINS 141
II.1.1 CALCINATION DE K0 141
II.1.2 CALCINATION DE K1 ET K2 141
II.2 ANALYSE MINÉRALOGIQUE 142
II.2.1 SPECTROMÉTRIE IRTF 142
II.2.2 DIFFRACTION DES RAYONS X 143
II.2.3 FLUORESCENCE X 146
II.2.4 COMPOSITION APPROCHÉE DES MÉTAKAOLINS 146
II.3 ANALYSE DES PARAMÈTRES PHYSIQUES 146
II.3.1 DISTRIBUTION GRANULOMÉTRIQUE 146
II.3.2 MORPHOLOGIE DES PARTICULES 147
II.3.3 SURFACE SPÉCIFIQUE BET 149
II.4 RELATION ENTRE LES CARACTÉRISTIQUES DES MÉTAKAOLINS MK0, MK1 ET MK2 ET L'ATTÉNUATION DES EFFLORESCENCES 149
III. CARACTÉRISATION DES PRODUITS COMMERCIAUX MK3, MK4 ET AE 150
III.1 ANALYSE MINÉRALOGIQUE 150
III.1.1 SPECTROMÉTRIE IRTF 150
III.1.2 DIFFRACTION DES RAYONS X 151
III.1.3 FLUORESCENCE X 153
III.1.4 COMPOSITION APPROCHÉE DES PRODUITS 153

III.2 Analyse des paramètres physiques 154
III.2.1 Distribution granulométrique 154
III.2.2 Morphologie des particules 155
III.2.3 Surface spécifique BET 156
IV. Bilan de la caractérisation des produits pouzzolaniques 157

Chapitre VII : Compréhension des mécanismes de réduction des efflorescences 159
I. Caractérisation de la réactivité pouzzolanique et des pâtes de ciment 159
I.1 Caractérisation de la réaction pouzzolanique en milieu dilué 160
I.1.1 Système CH-MK 160
I.1.2 Système CIM-MK 169
I.1.3 Conclusion 171
I.2 Caractérisation des pâtes de ciment-MK 172
I.2.1 Détermination de la teneur en portlandite 172
I.2.2 Analyse thermique 174
I.2.3 Diffraction des rayons X 174
I.2.4 Porosimétrie mercure 175
I.2.5 Conclusion 178
I.3 Relation entre la réactivité pouzzolanique, les caractéristiques des pâtes de ciment et l'atténuation des efflorescences 179
II. Étude de l'influence des caractéristiques du kaolin et du mode de calcination 180
II.1 Démarche de l'étude 180
II.1.1 Étude de kaolins distincts calcinés de manière identique 180
II.1.2 Étude de chaque kaolin calciné selon des modes de calcination distincts 180
II.1.3 Analyses réalisées 181
II.2 Étude de kaolins distincts calcinés de manière identique 181
II.2.1 Analyse thermique et surface spécifique BET 181
II.2.2 Conductimétrie 181
II.2.3 Test d'efflorescences 183
II.3 Étude de chaque kaolin calciné selon des modes de calcination distincts 183
II.3.1 Comparaison des métakaolins obtenus par différentes calcinations de K0 183
II.3.2 Comparaison des métakaolins obtenus par différentes calcinations de K1 185
II.3.3 Comparaison des métakaolins obtenus par différentes calcinations de K2 186
II.4 Relation entre les caractéristiques du kaolin, le mode de calcination et l'atténuation des efflorescences 188
III. Conclusion sur les mécanismes de réduction des efflorescences 189
III.1 Mécanismes de réduction des efflorescences 189
III.2 Influence des caractéristiques du produit pouzzolanique et de sa préparation 189
III.2.1 Influence des caractéristiques du produit 189
III.2.2 Influence du mode de calcination 190
III.2.3 Récapitulatif : profil physico-chimique du métakaolin le plus efficace 190

Conclusion générale 195

Références bibliographiques 203

Annexes 221

Annexe 1 : Lois régissant les phénomènes capillaires A1

Annexe 2 : Techniques expérimentales - Compléments A6

Annexe 3 : Mise au point du protocole - Résultats de la spectrocolorimétrie A11

Annexe 4 : Calcul de la profondeur de pénétration des rayons X sous faible incidence A13

Annexe 5 : La microscopie électronique à balayage environnementale A15

Annexe 6 : Calcul de la composition minéralogique approchée des kaolins et métakaolins A16

Annexe 7 : Transformations thermiques des kaolins et métakaolins A22

Annexe 8 : Principe de la calcination en four flash A31

Annexe 9 : Analyse du système CH-MK A32

Annexe 10 : Analyse par DRX des pâtes de ciment substituées A34

Annexe 11 : Séparation des effets chimiques et physiques A36

Annexe 12 : Influence du kaolin et du mode de calcination - Résultats de la spectrocolorimétrie A41

Annexe 13 : Compléments d'études A43

Annexe 14 : Compléments d'études - Efflorescences sur les bétons de bois A50

Annexe 15 : Structure du bois A56

Annexe 16 : Analyse d'image A58

Liste des figures

Figure 1 : Diagramme "chaux-silice" montrant l'évolution de la composition de la solution interstitielle lors de l'hydratation du C_3S [GAR-98] 10
Figure 2 : Les différentes stœchiométries des CSH en fonction de [$Ca(OH)_2$] [LEC-93] 11
Figure 3 : Rapport C/S des CSH en fonction de [$Ca(OH)_2$] [LEC-93] 11
Figure 4 : Éclaircissement du matériau et obturation des pores [EFF-95] 15
Figure 5 : Emplacement du dépôt de carbonate de calcium, en fonction des conditions de séchage - Influence sur l'aspect du béton [EFF-95] 16
Figure 6 : Fraction molaire des espèces H_2CO_3, HCO_3^-, CO_3^{2-} en fonction du pH (à 20°C et à l'équilibre) [THI-05] 19
Figure 7 : Espèce en solution selon le pH 19
Figure 8 : Transferts d'humidité [BAR-94] 24
Figure 9 : Mouvements hydriques dans les capillaires d'un matériau en cours de séchage d'après [EFF-95] 27
Figure 10 : (a) Structure de la kaolinite (b) Forme des plaquettes 33
Figure 11 : Analyse thermique d'un kaolin 35
Figure 12 : Proposition de mécanisme de dissolution [URH-87] 39
Figure 13 : Schéma réactionnel [GAR-95] 40
Figure 14 : Zones réactionnelles pour un grain de pouzzolane 41
Figure 15 : Schéma réactionnel pour différents types de ciment 48
Figure 16 : Surface totale, interne et externe des plaquettes de métakaolin 51
Figure 17 : Appareillage de conductimétrie 58
Figure 18 : Suivi conductimétrique de l'hydratation d'un ciment 59
Figure 19 : Suivi conductimétrique de la réaction pouzzolanique lorsqu'un produit pouzzolanique est introduit dans une solution d'hydroxyde de calcium 60
Figure 20 : Méthode de préparation des échantillons pour les analyses de chromatographie ionique 61
Figure 21 : Diffractogramme du ciment anhydre 63
Figure 22 : Spectre IR d'échantillons de ciment anhydre et hydraté 65
Figure 23 : Spectre IR d'un kaolin (K0) 66

Figure 24 : Distribution granulométrique de la taille des particules de ciment 68
Figure 25 : Morphologie du ciment 70
Figure 26 : Courbes d'ATG du ciment au cours de son hydratation 72
Figure 27 : Géométrie des pores d'une pâte de ciment 75
Figure 28 : Distribution du diamètre d'entrée des pores de pâtes de ciment pour différents E/C et durées d'hydratation 76
Figure 29 : (a) Diagramme de chromaticité a^* b^* (b) Représentation du solide des couleurs pour l'espace couleur L^* a^* b^* [ANA-03] 79
Figure 30 : Chromaticité et clarté [ANA-03] 79
Figure 31 : Surface recouverte d'efflorescences 81
Figure 32 : Courbe $\Delta L_{th}^* = f(s_{CaCO_3})$ 83
Figure 33 : Échantillons sans efflorescence - (a) Rouge (b) Gris 87
Figure 34 : (a) Échantillon carbonaté imprégné de phénolphtaléine (b) Échantillon carbonaté 89
Figure 35 : (a) Échantillon avec efflorescences naturelles (b) Relevé climatique correspondant 90
Figure 36 : (a) Échantillon avec efflorescences artificielles (b) Protocole de référence 91
Figure 37 : Influence de la valeur de l'humidité relative du palier sur la fraction surfacique 92
Figure 38 : Condensation d'eau à la surface d'un échantillon après 14 h dans l'enceinte climatique (palier d'HR à 100 %) 92
Figure 39 : Influence de la durée du palier sur la fraction surfacique 93
Figure 40 : Influence de la durée de séchage sur la fraction surfacique 94
Figure 41 : Influence de la température sur la fraction surfacique 95
Figure 42 : Influence de la nature de l'atmosphère pendant la cure sur la clarté des échantillons avant le test d'efflorescences (a) sur le résultat du test d'efflorescences (b) 96
Figure 43 : Influence du type d'atmosphère sur la formation des efflorescences 97
Figure 44 : Influence de la durée d'hydratation sur la fraction surfacique 97
Figure 45 : Évolution de la distribution du diamètre d'entrée des pores avec l'hydratation 98
Figure 46 : Spectre IR d'efflorescences artificielles 101
Figure 47 : Diffractogramme de la surface d'un échantillon avec efflorescences 103
Figure 48 : Diffractogramme d'un échantillon hydraté 48 h 103

Figure 49 : Diffractogrammes de la surface d'un échantillon avec efflorescences, réalisés sous faible incidence 104
Figure 50 : Profondeur de pénétration des rayons X dans la calcite en fonction de l'angle d'analyse α 105
Figure 51 : Distribution du diamètre d'entrée des pores (a) zoom (b) 105
Figure 52 : Image du dépôt au MEB - (a) Conditions artificielles (b) Conditions naturelles 107
Figure 53 : Prélèvement des échantillons à différents stades du test d'efflorescences 109
Figure 54 : Observation de l'échantillon ① : hydratation = 6 h 110
Figure 55 : Diffractogramme du ciment hydraté 6 h 111
Figure 56 : Observation de l'échantillon ③ : après le test d'efflorescences 112
Figure 57 : Observation de la surface de l'échantillon ② : après 17 h en enceinte climatique 113
Figure 58 : Observation de l'intérieur de l'échantillon ② 114
Figure 59 : Influence de la teneur en produit pouzzolanique sur l'apparition des efflorescences 122
Figure 60 : Spectre IR des kaolins K0, K1 et K2 126
Figure 61 : Diffractogramme de K0, K1 et K2 127
Figure 62 : Distribution granulométrique des kaolins 130
Figure 63 : Morphologie de K0 - (a) Face hexagonale (b) Structure en feuillet 131
Figure 64 : Morphologie de K1 - (a) Agglomérat (b) Face hexagonale (c) Structure en feuillet 131
Figure 65 : Morphologie de K2 - (a) Agglomérats (b) Face hexagonale (c) Structure en feuillet 132
Figure 66 : Test HI de HINCKLEY 133
Figure 67 : Test R_2 de LIÉTARD 134
Figure 68 : Détermination des indices l_{001} et l_{002} 134
Figure 69 : Zoom du spectre IR des kaolins autour de 3650 cm^{-1} 136
Figure 70 : Zoom du spectre IR des kaolins autour de 1000 cm^{-1} 136
Figure 71 : Test SR [CAS-82] 137
Figure 72 : Spectre IR des métakaolins MK0, MK1 et MK2 142
Figure 73 : Diffractogramme des métakaolins MK0, MK1 et MK2 144
Figure 74 : Analyse thermique de l'illite de l'Illinois [CAI-63] 145
Figure 75 : Distribution granulométrique des métakaolins MK0, MK1 et MK2 147

Figure 76 : Morphologie de MK0 - (a) Face hexagonale (b) Structure en feuillet 148
Figure 77 : Morphologie de MK1 - (a) Agglomérat (b) Structure hexagonale en feuillet 148
Figure 78 : Morphologie de MK2 - (a) Agglomérats (b) Structure hexagonale en feuillet 148
Figure 79 : Spectre IR des produits MK3, MK4 et AE 151
Figure 80 : Diffractogramme des produits MK3, MK4 et AE 152
Figure 81 : Distribution granulométrique des produits MK3, MK4 et AE 154
Figure 82 : Morphologie de MK3 - (a) Agglomérats (b) Deux morphologies 155
Figure 83 : Morphologie de MK4 - (a) Agglomérat (b) Structure hexagonale 155
Figure 84 : Morphologie de AE - (a) Particule de silice (b) Structure hexagonale 156
Figure 85 : Suivi de la conductivité ionique d'une solution CH avec ajout de pouzzolane - (a) L/S = 20 (b) L/S = 50 160
Figure 86 : Suivi de la conductivité ionique d'une solution d'eau mQ avec ajout de pouzzolane 162
Figure 87 : Évolution des concentrations des ions calcium (a) hydroxydes (b) 163
Figure 88 : Prélèvement des résidus 164
Figure 89 : Analyse thermique des résidus issus de la réaction CH-MK0 165
Figure 90 : Analyse thermique des résidus issus de la réaction CH-MK2 166
Figure 91 : Analyse thermique des résidus issus de la réaction CH-MK1 167
Figure 92 : Suivi conductimétrique en milieu dilué (L/C = 50) 170
Figure 93 : Évolution de la teneur en portlandite en fonction de la durée d'hydratation 172
Figure 94 : Analyse thermique de pâtes de ciment à 6 h (a) 21 j (b) 174
Figure 95 : Distribution du diamètre d'entrée des pores (a) zoom (b) 175
Figure 96 : Distribution du diamètre d'entrée des pores en fonction du taux de substitution - (a) 5 % (b) 10 % 177
Figure 97 : Thermogramme des kaolins calcinés selon FT830-10 h - (a) Perte de masse (b) Flux de chaleur 181
Figure 98 : Suivi conductimétrique de kaolins calcinés selon FT830-10 h - (a) Zoom (b) Suivi long 182
Figure 99 : Effet de kaolins distincts calcinés de manière identique sur la fraction surfacique 183
Figure 100 : Suivi conductimétrique de K0 calciné en four tubulaire 184
Figure 101 : Influence du mode de calcination de K0 sur la fraction surfacique 184
Figure 102 : Suivi conductimétrique de K1 calciné selon différents modes 185
Figure 103 : Influence du mode de calcination de K1 sur la fraction surfacique 186

Figure 104 : Suivi conductimétrique de K2 calciné selon différents modes 186
Figure 105 : Influence du mode de calcination de K2 sur la fraction surfacique 187
Figure A1.1 : Angle de contact à l'équilibre dans le cas d'un mouillage partiel A1
Figure A1.2 : Ménisque formé à l'interface liquide-phase gazeuse A1
Figure A1.3 : Montée d'un liquide dans un capillaire A3
Figure A2.1 : Schéma du montage BRAGG-BRENTANO θ, 2 θ A6
Figure A2.2 : Diffraction des rayons X sous faible incidence A7
Figure A2.3 : Dispositif ATR A8
Figure A2.4 : Schéma simplifié du pycnomètre A9
Figure A3.1 : Influence de la valeur de l'humidité relative du palier sur la formation des efflorescences A11
Figure A3.2 : Influence de la durée du palier sur la formation des efflorescences A11
Figure A3.3 : Influence de la durée du séchage sur la formation des efflorescences A12
Figure A3.4 : Influence de la température sur la formation des efflorescences A12
Figure A3.5 : Influence de la durée d'hydratation sur la formation des efflorescences A12
Figure A5.1 : Diagramme de phase de H_2O [QUA-04] A15
Figure A7.1 : Analyse thermique de K0 (a) de MK0 (b) A23
Figure A7.2 : Analyse thermique de K1 (a) de MK1 (b) A23
Figure A7.3 : Analyse thermique de K2 (a) de MK2 (b) A24
Figure A7.4 : Comparaison des analyses thermiques des kaolins - (a) Perte de masse (b) Flux de chaleur A24
Figure A7.5 : Analyse thermique de MK3 (a) de MK4 (b) de AE (c) et comparaison des flux de chaleur (d) A25
Figure A7.6 : Diffractogrammes réalisés à "haute température" de MK0, MK1 et MK2 A29
Figure A7.7 : Diffractogrammes réalisés à "haute température" de AE A30
Figure A9.1 : Suivi long de la conductivité ionique de suspensions CH-MK A32
Figure A9.2 : Spectre IR des résidus issus de la réaction CH-MK2 A32
Figure A9.3 : Diffractogramme des résidus issus des réactions CH-MK A33
Figure A10.1 : Diffractogramme des pâtes de ciment pures et des pâtes de ciment substituées C20MK0 A34
Figure A10.2 : Diffractogramme des pâtes de ciment substituées C20MK1 et C20MK2 A35
Figure A11.1 : Épaisseur des pastilles suivant la force exercée A37
Figure A11.2 : Distribution du diamètre d'entrée des pores de pastilles de ciment anhydre A38

Figure A11.3 : Résultat du test d'efflorescences sur pastilles de ciment anhydre A39
Figure A11.4 : Distribution du diamètre d'entrée des pores de pastilles de ciment hydraté - (a) 6 h (b) 24 h A39
Figure A11.5 : Résultat du test d'efflorescences sur pastilles de ciment hydraté - (a) 6 h (b) 24 h A40
Figure A12.1 : Effet de kaolins distincts calcinés de manière identique A41
Figure A12.2 : Mesure de ΔL^* - Influence du mode de calcination de K0 A41
Figure A12.3 : Mesure de ΔL^* - Influence du mode de calcination de K1 A42
Figure A12.4 : Mesure de ΔL^* - Influence du mode de calcination de K2 A42
Figure A13.1 : Suivi conductimétrique de K2 calciné sous air humidifié A44
Figure A13.2 : Suivi conductimétrique de K2 calciné humidifié A45
Figure A13.3 : Influence de l'humidité de K2 lors de sa calcination sur la formation des efflorescences - (a) Fraction surfacique (b) ΔL^* A46
Figure A13.4 : Suivi conductimétrique de MK2 recuit à 300°C en présence de vapeur d'eau A47
Figure A13.5 : Suivi conductimétrique de MK2 recuit à 300°C et 800°C A48
Figure A13.6 : Test d'efflorescences sur MK2 recuit - (a) Fraction surfacique (b) ΔL^* A49
Figure A14.1 : Béton de bois sans efflorescence A51
Figure A14.2 : Ajouts séparés - (a) Composite ciment/granulat (b) Composite ciment/bois (c) Composite ciment/bois/granulat A52
Figure A14.3 : Efflorescences sur bétons de bois, observées sur site A52
Figure A14.4 : Adaptation de B/C A54
Figure A14.5 : Influence du rapport B/C sur la fraction surfacique A54
Figure A14.6 : Influence de la durée d'hydratation sur la fraction surfacique A54
Figure A14.7 : Influence de la teneur en produit pouzzolanique sur la fraction surfacique A55
Figure A15.1 : Coupe transversale d'un tronc d'arbre A56
Figure A15.2 : (a) Anatomie des résineux (b) Anatomie des feuillus A57
Figure A16.1 : Décomposition d'une image dans sa composante bleue A58
Figure A16.2 : Amélioration du contraste A59
Figure A16.3 : Zone segmentée en blanc A59
Figure A16.4 : Image avec zones présentant les efflorescences colorées en blanc A60
Figure A16.5 : Macro aphelion A63

Liste des tableaux

Tableau 1 : Composition en oxydes du clinker 7
Tableau 2 : Notations cimentières 8
Tableau 3 : Composition chimique d'un ciment Portland 8
Tableau 4 : Principaux hydrates formés lors de l'hydratation du ciment 9
Tableau 5 : Structures chimiques des atomes d'aluminium et de silicium 36
Tableau 6 : Hydrates formés en fonction du rapport CH/AS_2 44
Tableau 7 : Hydrates formés en fonction du temps 44
Tableau 8 : Hydrates formés pour le système C_3S-AS_2 50
Tableau 9 : Valeur de la conductivité équivalente de quelques ions à 25°C 58
Tableau 10 : Teneur en oxydes du ciment anhydre (teneur moyenne en masse) 62
Tableau 11 : Formules de BOGUE [TAY-90a] 62
Tableau 12 : Composition du ciment anhydre obtenue à partir des formules de BOGUE 63
Tableau 13 : Composition du ciment anhydre obtenue avec la méthode de RIETVELD 64
Tableau 14 : Analyse du spectre IR du ciment anhydre 65
Tableau 15 : Analyse du spectre IR du ciment hydraté 28 j 66
Tableau 16 : Analyse du spectre IR d'un kaolin (K0) 67
Tableau 17 : Analyse de la granulométrie du ciment anhydre 69
Tableau 18 : Fraction surfacique des couleurs 1 et 2 82
Tableau 19 : Analyse du spectre IR d'efflorescences artificielles 102
Tableau 20 : Porosité ouverte totale en fonction de la formation des efflorescences 106
Tableau 21 : Notation désignant les produits testés 121
Tableau 22 : Phases détectées par DRX dans les kaolins 126
Tableau 23 : Teneur en oxydes des kaolins (teneur moyenne en masse (%)) 128
Tableau 24 : Composition approchée des kaolins (teneurs moyennes en masse (%)) 129
Tableau 25 : Analyse de la granulométrie des kaolins 130
Tableau 26 : Surface spécifique BET des kaolins 132
Tableau 27 : Récapitulatif des types de défauts étudiés dans la kaolinite 137
Tableau 28 : Récapitulatif des résultats des tests et de la mesure des indices de cristallinité 138

Tableau 29 : Analyse du spectre IR de MK1 143
Tableau 30 : Phases détectées par DRX dans les métakaolins 143
Tableau 31 : Teneur en oxydes des trois métakaolins (teneur moyenne en masse (%)) 146
Tableau 32 : Composition approchée des métakaolins (teneurs moyennes en masse (%)) 146
Tableau 33 : Analyse de la granulométrie des métakaolins MK0, MK1 et MK2 147
Tableau 34 : Surface spécifique BET des métakaolins 149
Tableau 35 : Phases détectées par DRX dans les produits 151
Tableau 36 : Teneur en oxydes des produits (teneur moyenne en masse (%)) 153
Tableau 37 : Composition approchée des produits MK3, MK4 et AE (teneurs moyennes en masse (%)) 153
Tableau 38 : Analyse de la granulométrie des produits MK3, MK4 et AE 154
Tableau 39 : Surface spécifique BET des produits MK3, MK4 et AE 156
Tableau 40 : Teneur approchée en métakaolinite des produits (teneur moyenne en masse (%)) 157
Tableau 41 : Analyse de la granulométrie des produits 157
Tableau 42 : Surface spécifique BET des produits (m^2/g) 157
Tableau 43 : Temps nécessaire à la précipitation de CH en milieu dilué, en fonction du produit pouzzolanique ajouté (PZ/C = 0,05) 170
Tableau 44 : Diamètre moyen d'entrée des pores capillaires des pâtes de ciment substituées (µm) 175
Tableau 45 : Porosité totale à 6 h d'hydratation pour 20 % de substitution 178
Tableau 46 : Surface spécifique BET des kaolins calcinés FT830-10 h 181
Tableau 47 : Profil physico-chimique du métakaolin le plus efficace 190
Tableau A6.1 : Phases cristallisées détectées par DRX dans les produits étudiés A16
Tableau A6.2 : Composition de la phase cristallisée de AE obtenue avec la méthode de RIETVELD A20
Tableau A7.1 : Enthalpie et température de "recristallisation" de la métakaolinite A26
Tableau A13.1 : Surface spécifique BET de K2 calciné FT830-10 h sous air humidifié A44
Tableau A13.2 : Baisse de conductivité en fonction des paramètres de calcination de K2 en four flash pilote A45
Tableau A13.3 : Surface spécifique BET de MK2 recuit FT300-10 h sous air humidifié A48
Tableau A14.1 : Composition du composite pour une humidité du bois de 70 % A51

Notations

Notations cimentières

C	CaO	F	Fe_2O_3
S	SiO_2	$\bar{S}$	SO_3
A	Al_2O_3	H	H_2O

Phases du ciment anhydres

C_3S	$(CaO)_3SiO_2$	Silicate tricalcique
C_2S	$(CaO)_2SiO_2$	Silicate dicalcique
C_3A	$(CaO)_3Al_2O_3$	Aluminate tricalcique
C_4AF	$(CaO)_4Al_2O_3Fe_2O_3$	Aluminoferrite tétracalcique
$C\bar{S}H_2$	$CaSO_4(H_2O)_2$	Gypse
AS_2	$Al_2O_3(SiO_2)_2$	Métakaolinite

Phases cimentaires hydratées

CH	$Ca(OH)_2$	Portlandite ou hydroxyde de calcium
CSH	$(CaO)_xSiO_2(H_2O)_y$	Silicate de calcium hydraté
$C_3A(C\bar{S})_3H_{32}$	$[Ca_3Al(OH)_6]_2$, $3SO_4$, $26H_2O$	TSA ou ettringite
$C_3AC\bar{S}H_{12}$	$[Ca_2Al(OH)_6]_2$, SO_4, $6H_2O$	MSA
C_2AH_8	$(CaO)_2Al_2O_3(H_2O)_8$	Aluminate dicalcique hydraté
C_3AH_6	$(CaO)_3Al_2O_3(H_2O)_6$	Hydrogrenat
C_4AH_{13}	$(CaO)_4Al_2O_3(H_2O)_{13}$	Aluminate tétracalcique hydraté
C_2ASH_8	$(CaO)_2Al_2O_3SiO_2(H_2O)_8$	Gehlénite hydratée ou strätlingite

Abréviations relatives aux équations bilans de réactions

R_{DC3S}	Dissolution du C_3S
R_{CSH}	Précipitation des CSH
R_P	Précipitation de la portlandite
R_{HC2S}	Hydratation du C_2S
R_{HC3A1}	Hydratation du C_3A
R_{HC3A2}	Hydratation du C_3A
R_{DC3A}	Dissolution du C_3A
R_{DGypse}	Dissolution du gypse
R_{TSA}	Précipitation du TSA
R_{MSA}	Précipitation du MSA
R_{HC4AF1}	Hydratation du C_4AF
R_{HC4AF2}	Hydratation du C_4AF
R_{DCO2}	Équilibre de dissolution du CO_2 gazeux
R_H	Équilibre entre le CO_2 dissous et l'acide carbonique
R_1	Équilibre entre l'acide carbonique et l'ion bicarbonate
R_2	Équilibre entre l'ion bicarbonate et l'ion carbonate
R_E	Autoprotolyse de l'eau
R_{DP}	Équilibre entre la dissolution et la précipitation de la portlandite
R_{CaCO3}	Équilibre entre la précipitation et la dissolution du carbonate de calcium
R_{DhK}	Déshydroxylation de la kaolinite
R_{RMK}	"Recristallisation" de la métakaolinite
R_{DMK}	Dissolution de la métakaolinite
R_{P1} - R_{P8}	Réaction pouzzolanique dans un système CH-MK
R_{P9}	Réaction pouzzolanique dans un système CIM-MK
R_{DhP}	Déshydroxylation de la portlandite
$R_{DcCaCO3}$	Décarbonatation du carbonate de calcium

Introduction

Introduction

Les constructions, bâtiments, ouvrages d'art, sont soumis à diverses dégradations au cours de leur durée de vie (attaques biologiques, pollution atmosphérique, conditions climatiques), qu'elles soient physiques ou esthétiques. Le résultat de ces détériorations peut se traduire par l'apparition de défauts, comme les variations de teinte, qui altèrent l'esthétique d'une façade. Ces variations de teintes sont dues, entre autres, à la formation d'un dépôt de sels à la surface du matériau. Ce dépôt est désigné sous le terme d'efflorescences, ou encore d'exsudations. Le sel composant ce dépôt peut avoir une composition chimique et une provenance différentes, selon le matériau sur lequel le dépôt apparaît : maçonneries de terre cuite, constructions en béton… Il est alors nécessaire de préciser la nature chimique du sel étudié, ainsi que le type de matériau support. Nous nous intéressons dans ce manuscrit aux efflorescences de carbonate de calcium qui apparaissent sur les matériaux cimentaires. Dans le cas de ce matériau, il existe deux types d'efflorescences, les primaires et les secondaires. Nous nous proposons d'étudier les efflorescences primaires, qui interviennent alors que le ciment est en cours d'hydratation, au jeune âge. Les secondaires se forment, quant à elles, sur des matériaux plus âgés.

L'apparition de ces efflorescences est le résultat de phénomènes chimiques et physiques complexes, et dépend, notamment, des conditions climatiques. Ce phénomène est saisonnier. Il a lieu principalement au printemps et à l'automne.

La présente étude a été initiée pour répondre à un problème rencontré par un fabricant de murs antibruits, la société Socarel, partenaire de notre étude. Les murs antibruits produits par Socarel sont des bétons de bois. L'intérêt de ce matériau réside dans ses propriétés acoustiques intéressantes. Ce matériau se compose de ciment, de granulats minéraux, de copeaux de bois et d'un pigment, qui le colore dans la masse. Ces murs, après fabrication, sont stockés en extérieur et soumis à des conditions climatiques qui peuvent provoquer l'apparition des efflorescences.

Ce dépôt occasionne des hétérogénéités de teinte d'autant plus perceptibles que la surface atteinte est sombre. Face à cette dégradation esthétique, les clients refusent la réception des produits. Les litiges alors créés entre fabricants et clients sont sources de problèmes économiques importants pour le fabricant.

Il existe des approches industrielles pour atténuer l'apparition des efflorescences. Elles consistent à utiliser un produit pouzzolanique, comme le métakaolin, en substitution d'une partie du ciment. Cependant la réduction des efflorescences par ce moyen relève plus pour l'instant du savoir faire industriel, et elle est principalement mise en application dans le cas des bétons.

Cette méthode semble être une bonne option, mais souffre d'un manque de connaissances pour utiliser ces produits d'une manière optimale. En effet, l'ajout d'un tel produit, plus onéreux que le ciment, engendre un surcoût et a pour effet d'éclaircir la teinte. Ce coût est rentabilisé par l'absence de litiges, pour un chantier court. Cependant, dans le cas d'un chantier s'étalant sur une longue période durant laquelle alternent les conditions favorables et défavorables aux efflorescences, le produit doit être utilisé sur l'ensemble du chantier, par souci de conservation de la teinte, même lors des périodes non propices aux efflorescences.

Il est nécessaire d'avoir une meilleure compréhension du mécanisme d'apparition des efflorescences et du rôle du produit pouzzolanique dans leur atténuation pour adapter et optimiser son utilisation en fonction du matériau. C'est ce que nous nous proposons de réaliser dans cette étude. Nos objectifs sont doubles :

- *Approfondir la compréhension du mécanisme d'apparition des efflorescences primaires.*
- *Atténuer l'apparition des efflorescences de manière optimale et adaptée.*

Pour cela, et du fait que ce phénomène apparaît lors de conditions climatiques bien particulières, notre démarche a consisté, tout d'abord, à mettre au point un protocole d'apparition des efflorescences primaires. Ce protocole devait permettre d'obtenir ces efflorescences de manière artificielle dans des conditions contrôlées en laboratoire, afin que leur formation soit reproductible. Pour évaluer l'intensité des efflorescences formées, une

méthode colorimétrique a été associée à notre protocole. Nous avons travaillé sur des pâtes de ciment pures pour mieux comprendre les mécanismes intervenant dans l'apparition des efflorescences. Enfin, nous avons étudié l'effet de plusieurs produits pouzzolaniques, de provenance ou de préparation différente, l'objectif étant de déterminer les caractéristiques du produit qui permettent d'atténuer le plus efficacement les efflorescences, lorsque ce dernier est substitué au ciment.

Ce mémoire est divisé en trois parties.

La première, **Étude bibliographique et méthodes expérimentales,** sera répartie en deux chapitres. Le *Chapitre I* sera consacré à une présentation des données bibliographiques portant sur le ciment et son hydratation au jeune âge, les mécanismes d'apparition des efflorescences primaires, et enfin la réaction pouzzolanique qui a lieu lorsqu'une partie du ciment est remplacée par une pouzzolane.

Le *Chapitre II* présente les matériels utilisés et les méthodes employées pour réaliser ce travail. Nous détaillerons notamment la méthodologie développée permettant l'évaluation de l'intensité du phénomène d'apparition des efflorescences.

La deuxième partie, **Apparition artificielle et caractérisation des efflorescences**, débutera par le *Chapitre III*, dans lequel nous exposerons la mise au point du protocole opératoire d'apparition artificielle des efflorescences. À cette occasion, nous pourrons approfondir les connaissances du mécanisme régissant l'apparition des efflorescences. La caractérisation des efflorescences obtenues sera ensuite développée dans le *Chapitre IV*.

Dans la dernière partie, **Atténuation des efflorescences**, nous nous attacherons à étudier dans le *Chapitre V* l'influence d'un panel de produits pouzzolaniques sur l'apparition des efflorescences. Ensuite, le *Chapitre VI* traitera de la caractérisation des produits étudiés. La détermination des paramètres les plus influents sur l'atténuation sera exposée dans le *Chapitre VII*.

Ainsi, l'identification des propriétés clés des produits pouzzolaniques qui conduisent à une atténuation maximale des efflorescences permettra aussi, en fonction de l'application, d'orienter le choix sur le produit le plus adapté, d'optimiser sa préparation et de l'employer en faible quantité.

Enfin, nous conclurons ce mémoire par un rappel des principaux résultats. Les suites et les perspectives à donner à ce travail seront finalement abordées.

PARTIE 1 : Étude bibliographique et méthodologies expérimentales

Chapitre I : Étude bibliographique
Chapitre II : Matériels et méthodes - Application au ciment

Chapitre I : Étude bibliographique

Nous nous proposons, dans ce premier chapitre de présenter, tout d'abord, le matériau sur lequel va porter l'étude de l'apparition des efflorescences, la matrice cimentaire en cours d'hydratation. Nous nous intéresserons ensuite aux efflorescences primaires, aux mécanismes qui conduisent à leur apparition et aux moyens connus pour limiter leur formation.

Enfin, nous détaillerons une méthode permettant d'atténuer les efflorescences. Elle correspond à celle que nous avons choisi d'étudier dans la suite de ce manuscrit : la substitution du ciment par un produit pouzzolanique.

I. Le ciment

Le ciment est un liant hydraulique. Il est défini selon la norme NF P 15-301 comme étant une fine mouture inorganique qui, gâchée avec de l'eau, forme une pâte, fait prise et durcit. Après durcissement, cette pâte conserve, même sous l'eau, sa résistance et sa stabilité.

I.1 Composition chimique

Le ciment Portland est fabriqué à partir d'un cru obtenu en mélangeant et en broyant du calcaire (80 %) et des minéraux riches en silice et en alumine (argile ou kaolin) (20 %). Ce mélange est ensuite calciné à 1 450°C pour obtenir le clinker, ce dernier se présente sous la forme de nodules durs. Le clinker doit répondre à certains critères de composition chimique répertoriés dans le *Tableau 1* :

Oxyde	CaO	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	MgO	$K_2O + Na_2O$	SO_3
Teneur limite (%)	60-69	18-24	4-8	1-8	< 5	< 2	< 3

Tableau 1 : Composition en oxydes du clinker

Le clinker est ensuite broyé finement et mélangé avec environ 5 % d'une source de sulfates (gypse ou anhydrite) et d'éventuels minéraux complémentaires pour constituer le ciment.

Une notation abrégée, couramment employée dans l'industrie cimentière, est utilisée dans ce manuscrit (*Tableau 2*).

Élément	CaO	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	SO_3	H_2O
Notation cimentière	C	S	A	F	$\bar{S}$	H

Tableau 2 : Notations cimentières

Le ciment se compose d'oxydes qui associés forment quatre phases anhydres :

- L'alite (silicate tricalcique), notée C3S.
- La bélite (silicate dicalcique), notée C_2S.
- L'aluminate tricalcique, notée C_3A.
- L'aluminoferrite tétracalcique, notée C_4AF.

Ces phases représentent plus de 95 % du ciment Portland (*Tableau 3*).

Constituant	Formule chimique	Notation cimentière	Teneur (%)
Silicate tricalcique	$(CaO)_3SiO_2$	C_3S	50-65
Silicate dicalcique	$(CaO)_2SiO_2$	C_2S	15-20
Aluminate tricalcique	$(CaO)_3Al_2O_3$	C_3A	8-10
Aluminoferrite tétracalcique	$(CaO)_4(Al_2O_3)(Fe_2O_3)$	C_4AF	7-10
Gypse	$CaSO_4(H_2O)_2$	$C\bar{S}H_2$	5

Tableau 3 : Composition chimique d'un ciment Portland

I.2 MÉCANISMES D'HYDRATATION

La notion d'hydratation regroupe la totalité des réactions chimiques mises en jeu entre le ciment et l'eau. Le processus est initié dès le contact de l'eau avec les phases anhydres. Toutes les phases anhydres du ciment vont réagir, suivant des vitesses différentes, pour former plusieurs hydrates (*Tableau 4*).

Hydrate	Formule chimique	Notation
Portlandite	$Ca(OH)_2$	CH
Silicate de calcium hydraté	$(CaO)_xSiO_2(H_2O)_y$	CSH
Trisulfoaluminate de calcium hydraté ou ettringite	$[Ca_3Al(OH)_6]_2$, 3 SO_4, 26 H_2O	$C_3A(C\bar{S})_3H_{32}$
Monosulfoaluminate de calcium hydraté	$[Ca_2Al(OH)_6]_2$, SO_4, 6 H_2O	$C_3AC\bar{S}H_{12}$
Aluminate dicalcique hydraté	$(CaO)_2Al_2O_3(H_2O)_8$	C_2AH_8
Hydrogrenat	$(CaO)_3Al_2O_3(H_2O)_6$	C_3AH_6
Aluminate tétracalcique hydraté	$(CaO)_4Al_2O_3(H_2O)_{13}$	C_4AH_{13}

Tableau 4 : Principaux hydrates formés lors de l'hydratation du ciment

Les mécanismes fondamentaux de l'hydratation du ciment ont été décrits par Henri LE CHATELIER (1887) en trois étapes successives :

- La dissolution des constituants du ciment.
- La formation de solutions sursaturées par rapport aux différents hydrates.
- La précipitation et la cristallisation de ces hydrates dans les vides intergranulaires.

Il existe différentes théories sur les mécanismes d'hydratation développées après LE CHATELIER. Toutes ne reprennent pas son idée selon laquelle la sursaturation de la solution est le moteur de l'hydratation. Cependant, les travaux sur la compréhension du mécanisme de l'hydratation du C_3S de ces dernières décennies semblent valider sa théorie [BAR-88] [VAN-94] [GAR-98]. Ainsi, seul le mécanisme reposant sur la théorie défendue par LE CHATELIER sera présenté.

I.2.1 Hydratation des phases pures : silicates, aluminates

Hydratation des phases silicates

Le silicate tricalcique C_3S est la phase majoritaire dans la composition du ciment. Il joue un rôle important sur la prise et le durcissement de la pâte. Les principaux travaux ont été réalisés sur l'hydratation de cette phase. Elle peut être décrite en trois étapes [BAR-86].

- *La dissolution des constituants du ciment*

Dès que le C_3S est mis en suspension, il se dissout selon l'équation bilan R_{DC3S}.

$$Ca_3SiO_5 + 3\ H_2O \rightarrow 3\ Ca^{2+} + 4\ OH^- + H_2SiO_4^{2-} \qquad (R_{DC3S})$$

Après diffusion des ions, la solution interstitielle, riche en ions silicates, calcium et hydroxydes, devient rapidement saturée, puis sursaturée par rapport aux hydrates. La dissolution entraîne donc une variation de la concentration des espèces ioniques en solution. L'évolution de celle-ci peut être présentée sur un diagramme "chaux-silice" (*Figure 1*). Les courbes de solubilité des anhydres initialement présents sont indiquées sur ce diagramme.

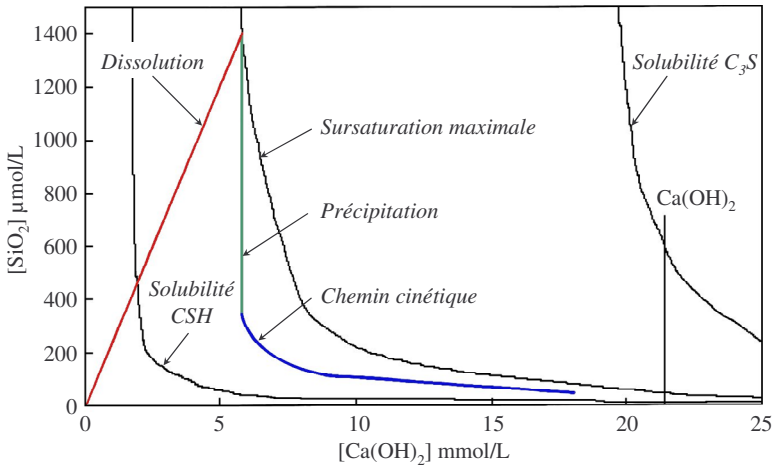


Figure 1 : Diagramme "chaux-silice" montrant l'évolution de la composition de la solution interstitielle lors de l'hydratation du C_3S [GAR-98]

▹ *La sursaturation, germination puis croissance des hydrates*

Au cours de la dissolution du C_3S, le système atteint la sursaturation maximale par rapport aux CSH qui précipitent alors rapidement. Cette étape de germination primaire s'écrit (C/S étant le rapport stœchiométrique CaO/SiO_2 des CSH) :

$$C/S\ Ca^{2+} + 2(C/S - 1)\ OH^- + H_2SiO_4^{2-} \rightarrow (CaO)_{C/S}(SiO_2)(H_2O)_y \qquad (R_{CSH})$$

À partir de cet instant, la dissolution du C_3S et la précipitation des CSH (germination secondaire et croissance des CSH) ont lieu simultanément. Dès la germination primaire terminée, et ceci quelle que soit la cinétique d'hydratation, les concentrations en hydroxyde de calcium et en silicates évoluent selon une courbe appelée chemin cinétique [BAR-86]. Ce chemin cinétique se positionne entre deux limites thermodynamiques : la courbe de solubilité des CSH et celle de C_3S (*Figure 1*). Le système se rapproche toujours de ce chemin cinétique car il résulte d'une autorégulation de la vitesse d'hydratation. En effet, les vitesses de dissolution du C_3S et de précipitation des CSH tendent à s'égaliser. Ceci est la conséquence des influences contraires de la dissolution du C_3S et de la précipitation des CSH sur la concentration des ions en solution (calcium, silicates et hydroxydes). La dissolution augmente

ces concentrations, alors que la précipitation les diminue. Cependant, les vitesses de ces réactions restent proportionnelles à l'écart à l'équilibre. Par exemple, si la vitesse de dissolution de C_3S augmente, la composition de la solution varie. Elle se rapproche de l'équilibre de solubilité de C_3S, et s'éloigne de celui des CSH. En réponse à cette variation de composition, la vitesse de précipitation tend à augmenter, et la vitesse de dissolution à diminuer. La régulation de la vitesse d'hydratation est donc la conséquence des effets simultanés et opposés de la variation de composition de la phase liquide sur la vitesse de dissolution de C_3S et de précipitation des CSH [BAR-86] [BAR-88].

On peut noter que trois rapports stœchiométriques C/S du CSH sont identifiés, en fonction de la concentration de l'hydroxyde de calcium en solution [LEC-93] (*Figure 2* et *Figure 3*).

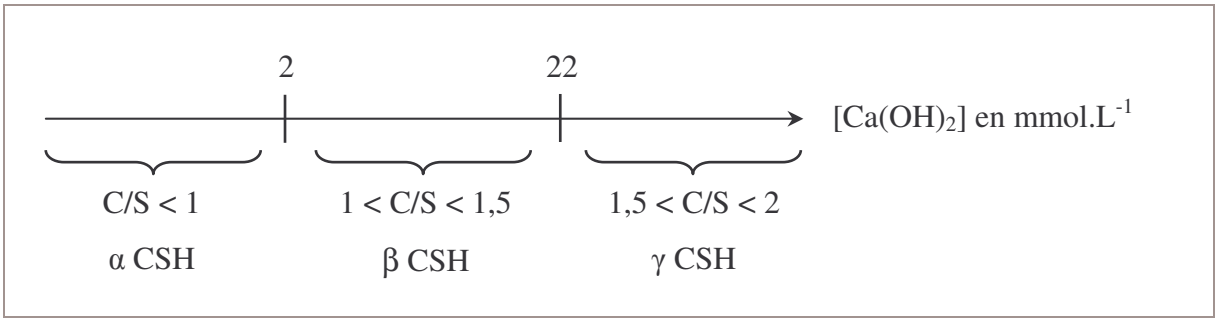


Figure 2 : Les différentes stœchiométries des CSH en fonction de $[Ca(OH)_2]$ [LEC-93]

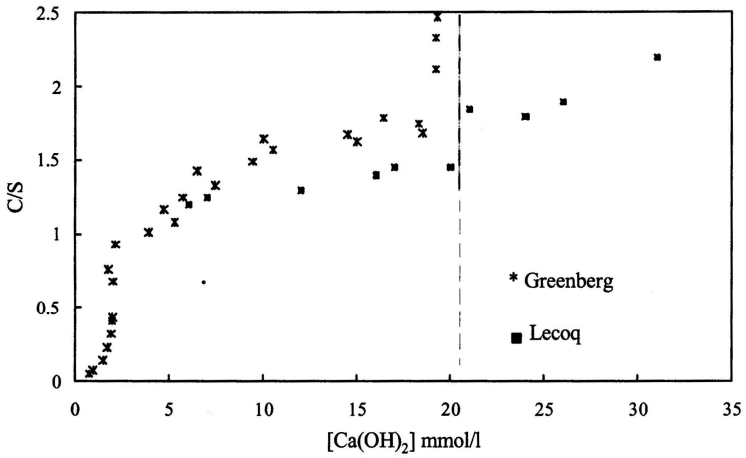


Figure 3 : Rapport C/S des CSH en fonction de $[Ca(OH)_2]$ [LEC-93]

▹ *La précipitation de la portlandite*

La concentration en ions calcium et hydroxydes continuant d'augmenter, la solution devient par la suite sursaturée par rapport à la portlandite. Il y a alors précipitation de celle-ci :

$$Ca^{2+} + 2\ OH^- \rightarrow Ca(OH)_2 \qquad (R_P)$$

La précipitation agit sur le système comme une "pompe à calcium". Ce phénomène entraîne une nouvelle dissolution d'ions calcium qui participeront à la précipitation des CSH et de CH. Ce mécanisme est cyclique et auto-entretenu jusqu'à la disparition des espèces.

Le gel de silicate de calcium hydraté et les cristaux de portlandite s'enchevêtrent dans les espaces intergranulaires, provoquant un durcissement important de la pâte. Les réactions d'hydratation se poursuivent pendant plusieurs jours. On considère qu'à 28 j, le matériau a atteint 95 % de sa résistance finale.

Les mécanismes et les produits d'hydratation du silicate dicalcique C_2S sont similaires à ceux détaillés précédemment pour le C_3S. En revanche, l'hydratation du C_2S, représentée par l'équation bilan R_{HC2S}, est généralement plus lente et la teneur en portlandite formée est plus faible.

$$C_2S + (2 - C/S + y)\ H \rightarrow C_{C/S}SH_y + (2 - C/S)\ CH \qquad (R_{HC2S})$$

Hydratation des phases aluminates

▹ *L'aluminate tricalcique*

L'aluminate tricalcique est une phase très réactive au contact de l'eau, et elle est responsable du phénomène de "prise éclair". L'hydratation du C_3A conduit à la formation d'hydroaluminates (hydrates hexagonaux) métastables qui disparaissent au profit de l'hydrogrenat C_3AH_6 (hydrate cubique). Elle peut être représentée par les équations bilans R_{HC3A1} [BRE-76] et R_{HC3A2} [RAM-95a].

$$2\ C_3A + 27\ H \rightarrow C_2AH_8 + C_4AH_{19} \rightarrow 2\ C_3AH_6 + 15\ H \qquad (R_{HC3A1})$$

$$2\ C_3A + 21\ H \rightarrow C_2AH_8 + C_4AH_{13} \rightarrow 2\ C_3AH_6 + 9\ H \qquad (R_{HC3A2})$$

Le rôle du gypse, ajouté au clinker, est de réguler la prise pour éviter ce phénomène. Le C_3A réagit avec le gypse pour former différents intermédiaires relativement stables : le TriSulfoAluminate de calcium (TSA), dénommé également ettringite, et le MonoSulfoAluminate de calcium (MSA).

Le C_3A et le gypse sont rapidement dissous pendant la gâchée (R_{DC3A}, R_{DGypse}). La solution est très vite sursaturée par rapport aux hydrates. Les ions se combinent pour former l'ettringite (R_{TSA}) [BRE-76] :

$$C_3A + 2\ H \rightarrow 3\ Ca^{2+} + 4\ OH^- + 2\ AlO_2^- \qquad (R_{DC3A})$$

$$C\overline{S}\ H_2 \rightarrow Ca^{2+} + SO_4^{2-} + 2\ H \qquad (R_{DGypse})$$

$$30\ H + 6\ Ca^{2+} + 2\ AlO_2^- + 3\ SO_4^{2-} + 4\ OH^- \rightarrow C_3A(C\overline{S})_3H_{32} \qquad (R_{TSA})$$

Lorsque le gypse est épuisé, la solution s'appauvrit en ions sulfates et devient sous-saturée par rapport à l'ettringite. Cette dernière va alors se dissoudre et libérer des ions sulfates pour former avec le C_3A excédentaire le MSA (R_{MSA}). Il y a alors compétition de germination-croissance entre l'ettringite et le MSA.

$$2\ C_3A + C_3A(C\overline{S})_3H_{32} + 4\ H \rightarrow 3\ (C_3AC\overline{S}H_{12}) \qquad (R_{MSA})$$

S'il reste du C_3A au terme de ces réactions, il va réagir avec le MSA pour former des composés de moins en moins riches en sulfates.

▹ *La phase ferritique*

La phase ferritique (C_4AF) est en réalité une solution solide dont la composition répond à la formule $C_2(A_x,F_{1-x})$ pour x compris entre 0 et 0,7 [RAM-95a].

La phase C_4AF adopte le même mécanisme d'hydratation que la phase C_3A. Les réactions sont cependant plus lentes. En présence d'eau, le C_4AF réagit de la manière suivante (avec $(A,F) = (A_x,F_{1-x})$) :

$$C_4AF + 16\ H \rightarrow 2\ C_2(A,F)H_8 \qquad (R_{HC4AF1})$$

$$C_4AF + 16\ H \rightarrow C_4(A,F)H_{13} + (A,F)H_3 \qquad (R_{HC4AF2})$$

D'une manière analogue au C_3A, il y a formation d'hydrates hexagonaux ($C_2(A,F)H_8$ et $C_4(A,F)H_{13}$), puis d'une phase thermodynamiquement stable $C_3(A,F)H_6$. En présence de gypse, l'hydratation du C_4AF est plus efficacement retardée que celle du C_3A. Il y a formation d'intermédiaires analogues à l'ettringite (Aft) et au MSA (Afm) [FUK-81].

I.2.2 Hydratation du ciment

Les deux phases actives au "jeune âge" sont le C_3A et le C_3S. L'hydratation du ciment présente les mêmes étapes que celles des phases seules. Elles sont cependant plus complexes car des interactions chimiques et thermiques se produisent entre les différents composés au cours du processus d'hydratation.

En résumé, après la dissolution des différentes espèces, la germination des premiers hydrates a lieu. Les CSH et l'ettringite se forment. Durant cette période la vitesse de la réaction d'hydratation diminue. La précipitation de la portlandite provoque l'accélération de l'hydratation. Les hydrates formés sont alors : la portlandite, les CSH et l'ettringite. Après épuisement du gypse, l'ettringite se dissout pour libérer des ions sulfates qui vont réagir avec l'excès de C_3A et former le MSA.

II. Les efflorescences

II.1 Généralités

Le terme efflorescences désigne un dépôt de sels observé à la surface de divers matériaux de construction (ciment, béton, brique…). Les sels, constituant ce dépôt, présentent des compositions chimiques variées, telles que : le sulfate de sodium, le carbonate de sodium, le silicate de sodium, le sulfate de potassium, le sulfate de calcium, ou encore, le carbonate de calcium [RIT-61]. La présente étude bibliographique s'intéresse au cas des dépôts blancs de carbonate de calcium à la surface d'une matrice cimentaire.

Ce phénomène, naturel et fortement lié aux conditions climatiques, est provoqué par le transport des ions calcium à la surface du béton, à travers les pores remplis d'eau. Après évaporation et au contact du dioxyde de carbone contenu dans l'air, des cristaux blancs de carbonate de calcium se forment en surface [BOL-04]. Les efflorescences ne modifient pas les résistances mécaniques et la porosité du béton [BOL-04]. Elles affectent uniquement son aspect. Il en résulte des hétérogénéités de teinte d'autant plus perceptibles que la surface du béton est sombre et qu'elle est hétérogène.

Deux types d'efflorescences peuvent être observés : les efflorescences primaires et secondaires.

II.1.1 Efflorescences primaires

Les efflorescences primaires apparaissent sur les bétons et mortiers au "jeune âge" (quelques heures à quelques jours après le gâchage) [BOL-04]. Dans ce cas, l'eau contenue dans les pores et permettant le transport des ions calcium à la surface, provient de l'eau de gâchage. Ces efflorescences sont observées lorsque la construction est effectuée par temps froid et humide (températures inférieures à 8°C en présence d'une forte hygrométrie à la surface du matériau), ou lorsque ces conditions se trouvent réunies dans les heures ou les jours suivants la réalisation [CER-93].

II.1.2 Efflorescences secondaires

Les efflorescences secondaires se forment sur des matériaux plus âgés (bétons durcis à structure relativement ouverte). L'eau responsable de ce phénomène provient de l'extérieur (pluie, neige, brouillard…). Cette eau stagne dans le matériau et dissout l'hydroxyde de calcium formé au cours de l'hydratation [BOL-04].

La préoccupation de cette étude concerne l'apparition des efflorescences primaires. Dans la suite de cette étude bibliographique, nous nous focaliserons donc uniquement sur ces dernières.

II.2 Processus d'apparition des efflorescences primaires

Le phénomène d'efflorescences engendre la formation de carbonate de calcium. Mais, les efflorescences ne doivent pas être confondues avec la carbonatation d'un matériau cimentaire. Cette dernière est un phénomène de dégradation lente des hydrates du ciment, elle n'entraîne aucun changement d'aspect, alors que les efflorescences se forment à la surface du matériau, provoquant un dépôt visible.

Le processus a lieu lorsque le ciment est en cours d'hydratation. Les phases anhydres du ciment se dissolvent dans l'eau de gâchage qui remplit les pores. Les ions peuvent diffuser à travers le réseau des pores capillaires. À ce stade, un front d'évaporation s'établit à la surface du matériau. Le front d'évaporation représente la surface délimitant l'eau présente dans les pores et la zone de diffusion de vapeur. Au niveau de la surface de contact entre l'air et l'eau, intervient la dissolution du CO_2 de l'air dans l'eau, se dissociant ensuite en ions carbonates.

Dans la plupart des cas, lorsque le front d'évaporation se retire lors du séchage, le carbonate de calcium, très peu soluble, précipite à l'embouchure et sur les parois des pores. Ce phénomène conduit à l'éclaircissement du matériau et à l'obturation des pores (*Figure 4*).

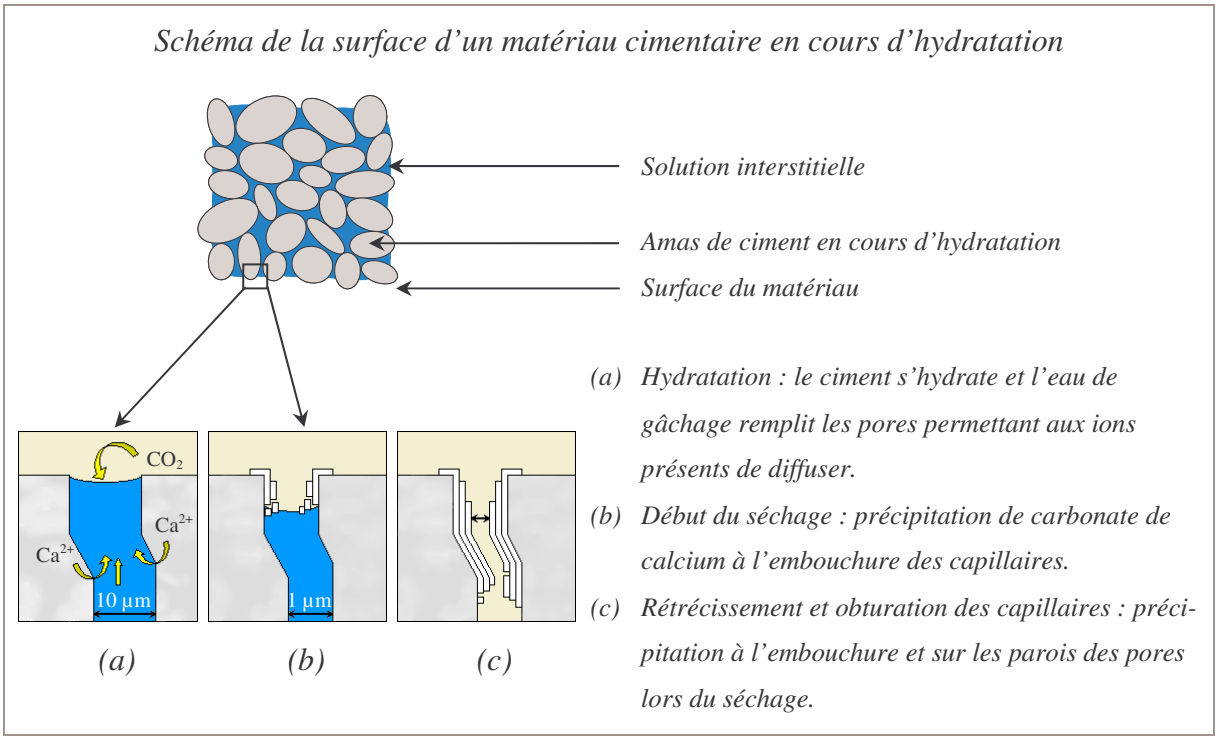
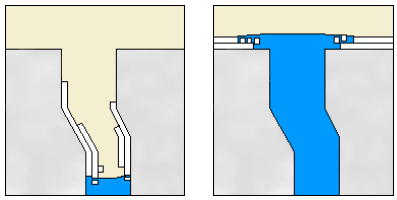


Figure 4 : Éclaircissement du matériau et obturation des pores [EFF-95]

Pour que les efflorescences apparaissent sur toute la surface du matériau et en quantité importante, des conditions climatiques bien particulières sont nécessaires. Dans le cas d'un séchage brutal (*Figure 5.a*), le front d'évaporation pénètre rapidement à l'intérieur du matériau et le carbonate de calcium précipite sur les parois des pores. En revanche, un temps frais associé à une forte hygrométrie permet de condenser de l'eau à la surface du matériau, et de maintenir cet état. Les ions peuvent alors diffuser dans la couche d'eau formée. Lors du séchage, la précipitation pourra avoir lieu sur la surface entière (*Figure 5.b*).



(a) Béton jeune, séchant rapidement → dépôt à l'intérieur des capillaires → aspect foncé.

(b) Film d'eau sur du béton jeune → dépôt en surface → efflorescences.

Figure 5 : Emplacement du dépôt de carbonate de calcium, en fonction des conditions de séchage - Influence sur l'aspect du béton [EFF-95]

Le processus d'apparition des efflorescences peut alors se décomposer en trois étapes principales :

- Dissolution des phases anhydres du ciment libérant des ions calcium. Dissolution du CO_2 à la surface, source des ions carbonates.
- Transport des ions calcium en surface.
- Précipitation du carbonate de calcium.

Différents paramètres gouvernent chacune de ces étapes : température, humidité relative, propriétés du matériau… Dans l'optique de réduire l'intensité des efflorescences, il est nécessaire de mieux comprendre l'impact de ces paramètres sur les étapes de formation des efflorescences.

II.3 Paramètres contrôlant l'apparition des efflorescences

La mise en solution des ions nécessaires à la précipitation du carbonate de calcium, le transport de ces ions du cœur à la surface de l'échantillon et l'étape de précipitation sont décrits et détaillés dans ce paragraphe pour mettre en évidence les paramètres qui pilotent ces étapes.

II.3.1 Mise en solution des ions nécessaires à la formation des efflorescences

II.3.1.1 Dioxyde de carbone en solution aqueuse

La précipitation de carbonate de calcium nécessite la présence en solution d'ions carbonates. Ces ions proviennent de la dissolution du dioxyde de carbone. En assimilant le CO_2 de l'air à un gaz parfait, sa concentration gazeuse (en mol/L) est donnée par l'équation *1* :

$$[CO_2]_g = \alpha_{CO_2} \frac{p_{atm}}{RT} \qquad (1)$$

Avec :

α_{CO_2} *: fraction volumique en CO_2 dans l'atmosphère*

p_{atm} *: pression atmosphérique (atm)*

R *: constante des gaz parfaits (0,082 $L.atm.K^{-1}.mol^{-1}$)*

T *: température absolue (K)*

Lors de la formation des efflorescences, l'humidité relative de l'air peut varier, et ainsi modifier les fractions volumiques des autres gaz présents. Les travaux de CHAUSSADENT démontrent que l'humidité relative de l'air a peu d'influence sur la fraction volumique de CO_2 dans le mélange gazeux [CHA-99]. Le dioxyde de carbone contenu dans l'atmosphère est d'abord dissous dans l'eau, selon un mécanisme complexe qui va être explicité. Lorsqu'une solution est soumise à une pression partielle de CO_2, le gaz se dissout selon l'équation bilan R_{DCO2}.

$$CO_2\,(g) \rightleftarrows CO_2\,(aq) \qquad (R_{DCO2})$$

À l'équilibre, la loi de HENRY exprime la concentration en CO_2 dissous dans la solution (mol/L) sous forme moléculaire en fonction de la pression partielle en CO_2, notée p_{CO_2}, (équation *2*).

$$[CO_2]_{aq} = \frac{p_{CO_2}}{k_H} \qquad (2)$$

Avec :

k_H *: constante de Henry pour le CO_2 ($atm.mol^{-1}.L$)*

p_{CO_2} *: pression partielle en CO_2 (atm),* $p_{CO_2} = \alpha_{CO_2} p_{atm}$

En combinant les équations *1* et *2*, la loi de HENRY peut aussi s'écrire selon l'équation *3* :

$$[CO_2]_{aq} = \frac{RT}{k_H}[CO_2]_g \qquad (3)$$

La constante de HENRY dépend de la nature de l'électrolyte étudié et de la température. Pour une solution diluée, DANCKWERTS a montré que k_H diffère peu de la constante de HENRY de l'eau pure k_{H0} [DAN-70]. Selon les résultats de CHAUSSADENT la solubilité du CO_2 sous pression atmosphérique, décroît lorsque la température augmente [CHA-98]. Un équilibre s'établit entre le CO_2 dissous et l'acide carbonique H_2CO_3 selon l'équation bilan R_H.

$$CO_2\,(aq) + H_2O \rightleftarrows H_2CO_3 \qquad (R_H)$$

D'après DOW et GLASSER, cette réaction est très lente et, à l'équilibre, seule une fraction du CO_2 dissous est convertie en H_2CO_3 selon l'équation *4* [DOW-03].

$$K_H = \frac{[H_2CO_3]}{[CO_2]_{aq}} \qquad (4)$$

En fait, H_2CO_3 et CO_2 (aq) sont le plus souvent non distingués. La somme de leur concentration sera alors notée sous la forme : $[CO_2^*] = [CO_2]_{aq} + [H_2CO_3]$. Dans l'eau, l'acide carbonique H_2CO_3 se comporte comme un diacide faible dont la dissociation a lieu en deux phases (R_1 et R_2) :

$$H_2CO_3 + H_2O \rightleftarrows HCO_3^- + H_3O^+ \qquad (R_1)$$

$$HCO_3^- + H_2O \rightleftarrows CO_3^{2-} + H_3O^+ \qquad (R_2)$$

Chacune de ces réactions est caractérisée par une constante d'équilibre (équations *5* et *6*) établie en considérant que l'activité chimique des ions est égale à leur concentration. Cette hypothèse est acceptable lorsque la solution est suffisamment diluée. Selon USDOWSKI, ceci est vérifié pour un système CO_2-H_2O avec une pression partielle en CO_2 inférieure à 10^5 Pa [USD-82]. Les coefficients d'activité $\gamma_i = a_i/[i]$ (a_i : activité chimique, [i] : concentration de l'espèce i) sont donc proches de l'unité.

$$K_1 = \frac{[HCO_3^-][H_3O^+]}{[H_2CO_3]} \qquad (5)$$

$$K_2 = \frac{[CO_3^{2-}][H_3O^+]}{[HCO_3^-]} \qquad (6)$$

En général la relation *7* est la plus souvent utilisée :

$$K_1^* = \frac{[HCO_3^-][H_3O^+]}{[CO_2^*]} = \frac{K_1}{1+\frac{1}{K_H}} \qquad (7)$$

On peut ainsi introduire k^*_H, défini par l'équation *8* :

$$k_H^* = \frac{p_{CO_2}}{[CO_2^*]} = \frac{k_H}{1+K_H} \qquad (8)$$

À chacune de ces deux réactions de dissociation (R_1 et R_2) correspond une acidité de H_2CO_3 : l'ion bicarbonate HCO_3^- et l'ion carbonate CO_3^{2-}. À l'équilibre, ces deux acidités ont des domaines de prédominance disjoints (*Figure 6*). À 20°C, pour un pH supérieur à 10,3 c'est l'ion CO_3^{2-} qui prédomine et pour un pH compris entre 6,4 et 10,3 c'est l'ion HCO_3^-.

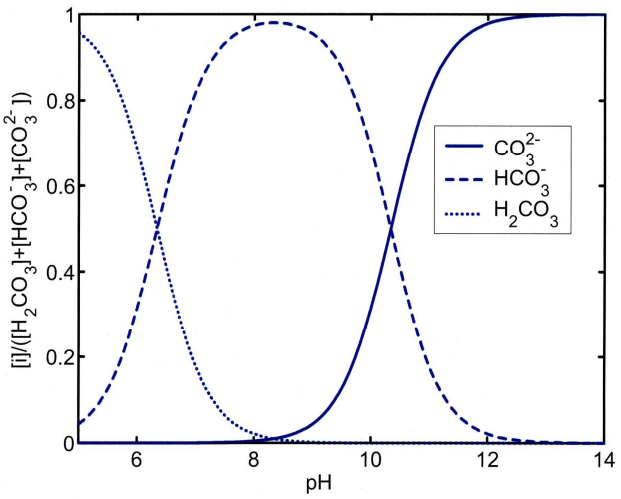


Figure 6 : Fraction molaire des espèces H_2CO_3, HCO_3^-, CO_3^{2-} en fonction du pH (à 20°C et à l'équilibre) [THI-05]

Lors de l'hydratation du ciment, la solubilité du CO_2 dans l'eau de gâchage varie en fonction des concentrations des différents ions présents dans l'eau [DOW-03]. Le pH varie également au cours de l'hydratation. Il est très vite supérieur à 12, domaine de prédominance de l'ion carbonate (*Figure 7*).

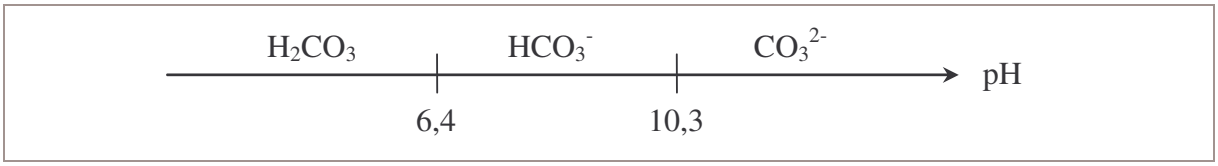


Figure 7 : Espèce en solution selon le pH

L'équation bilan R_E traduit l'autoprotolyse de l'eau et l'équation *9* est l'équation d'équilibre associée.

$$2\,H_2O \rightleftarrows OH^- + H_3O^+ \qquad (R_E)$$

$$K_E = [OH^-][H_3O^+] \qquad (9)$$

Comme CHAUSSADENT, DOW et GLASSER observent que la solubilité du CO_2 augmente avec une baisse de température [DOW-03]. Ils montrent qu'elle augmente également avec la présence d'alcalins. Dans ces conditions, l'apparition des efflorescences est intensifiée.

II.3.1.2 Mise en solution des ions calcium et hydroxydes

D'après BOLTE et DIENEMANN, dans le processus de formation des efflorescences, les ions calcium et hydroxydes proviennent de la dissolution de la portlandite [BOL-04] :

$$Ca(OH)_2 \rightleftarrows Ca^{2+} + 2OH^- \qquad (R_{DP})$$

$$K_{DP} = [Ca^{2+}][OH^-]^2 \qquad (10)$$

Cependant, au jeune âge, la dissolution des phases anhydres est importante. Ce phénomène conduit à une forte concentration en ions calcium et hydroxydes. Pour le C_3S, la réaction suivante a lieu (paragraphe *I.2.1*) :

$$Ca_3SiO_5 + 3H_2O \rightarrow 3Ca^{2+} + 4OH^- + H_2SiO_4^{2-} \qquad (R_{DC3S})$$

Dans le cas des efflorescences primaires, la provenance des ions calcium et hydroxydes n'est donc pas limitée à la dissolution de la portlandite. Tant que des phases anhydres sont présentes, leur dissolution et la précipitation des différents hydrates, dont la portlandite, ont lieu simultanément. Il est donc plus correct de dire que les ions proviennent de la solution interstitielle.

Dans le cas des efflorescences secondaires, l'affirmation de BOLTE et DIENEMANN peut être vérifiée puisqu'il ne reste quasiment plus de phases anhydres. Les ions calcium, nécessaires à la précipitation du carbonate de calcium, sont, dans ce cas, issus de la dissolution de la portlandite. En effet, selon HUET, lorsque la portlandite a précipité, l'équilibre R_{DP} fixe la concentration en calcium (22 mmol/L) et le pH (pH = 12,45) (hors présence d'alcalins) [HUE-05].

II.3.2 Précipitation

Les ions calcium issus de la dissolution du ciment et les ions carbonates dissous dans l'eau réagissent pour former du carbonate de calcium. Lorsque la limite de solubilité est atteinte, ce dernier précipite. D'une manière générale, la réaction suivante peut être prise en compte :

$$Ca^{2+} + CO_3^{2-} \rightleftarrows CaCO_3\,(s) \qquad (R_{CaCO3})$$

$$K_C = [\,Ca^{2+}\,][\,CO_3^{2-}\,] \qquad (11)$$

Nous nous demandons quel sera le facteur limitant de la réaction de précipitation du carbonate de calcium. Est-ce les ions calcium ou carbonates ? La concentration, en phase gazeuse, de CO_2 pour laquelle le système $Ca(OH)_2$-CO_2-$CaCO_3$-H_2O est à l'équilibre, peut alors être calculée. Il faut associer aux équations d'équilibre *6*, *7* et *8* de dissolution-dissociation du CO_2 en phase aqueuse, les équations d'équilibre *10* de dissolution de $Ca(OH)_2$ et *11* de précipitation du carbonate de calcium. Il en découle l'équation *12* :

$$[\,CO_2\,]_g = \frac{K_C K_E^2 k_H^*}{K_1^* K_2 K_{DP} RT} \qquad (12)$$

Constantes d'équilibre à 25°C :

$K_C = 3{,}31.10^{-9}$	→	$pK_C = 8{,}48$	$K^*_1 = 4{,}27.10^{-7}$	→	$pK^*_1 = 6{,}37$
$K_E = 10^{-14}$	→	$pK_E = 14$	$K_1 = 2{,}63.10^{-4}$	→	$pK_1 = 3{,}58$
$K_H = 1{,}7.10^{-3}$	→	$pK_H = 2{,}77$	$K_2 = 5{,}61.10^{-11}$	→	$pK_2 = 10{,}25$
$k^*_H = 29{,}71$ atm/(mol/L)			$K_{DP} = 6{,}31.10^{-6}$	→	$pK_{DP} = 5{,}2$

À 25°C, nous calculons : $[CO_2]_g = 2{,}66.10^{-15}$ mol/L et $p_{CO_2} = 6{,}51.10^{-14}$ atm = $6{,}59.10^{-9}$ Pa. Soit une fraction volumique $\alpha_{CO_2} = 6{,}51.10^{-14}$ à la pression atmosphérique.

Cette valeur est largement inférieure aux concentrations minimales qui sont mesurables dans l'atmosphère ($\alpha_{CO_2} = 3.10^{-4}$). Par ailleurs, bien que la réaction R_H (conversion de CO_2 (aq) en acide carbonique) soit lente, la vitesse de cette réaction est augmentée en présence d'ions OH^- [DOW-03]. Lors de l'hydratation du ciment, ces ions sont présents dans la solution interstitielle. De ce fait, dans les conditions normales, la teneur en CO_2 de la solution ne sera jamais le facteur limitant à la formation du carbonate de calcium.

La solubilité du carbonate de calcium dépend de la température. Nous cherchons l'influence que cela a sur la formation des efflorescences, en se replaçant dans le contexte d'un matériau cimentaire dont la surface est recouverte d'une pellicule d'eau. Le carbonate de

calcium a une solubilité qui augmente lorsque la température baisse [POR-05]. Cela implique que pour de basses températures, le carbonate de calcium est en concentration supérieure dans la couche d'eau. La précipitation est alors abondante lors du séchage.

Nous nous intéressons maintenant à localiser, en fonction des conditions hygrométriques, le lieu où les ions calcium et carbonates vont réagir pour former le carbonate de calcium : à l'intérieur ou à la surface du matériau.

II.3.3 Diffusion et transport des ions

II.3.3.1 Diffusion du CO_2 en phase gazeuse et des ions carbonates

Le coefficient de diffusion du CO_2 gazeux est 10^4 fois supérieur à celui des espèces dérivées en phase liquide [THI-04]. Ainsi, la progression du CO_2 en phase gazeuse à l'intérieur du matériau est stoppée par la présence d'eau, notamment si celle-ci remplit tous les pores du matériau. Étant donné que l'eau sature les pores lors de l'hydratation, les ions carbonates restent au niveau du front d'évaporation. La précipitation du carbonate de calcium se produira à cet endroit.

II.3.3.2 Diffusion et transport des ions calcium en phase liquide

Les ions peuvent se déplacer dans le réseau poreux du ciment, soit par diffusion due à la présence d'un gradient de concentration dans la phase liquide, soit grâce aux mouvements hydriques.

Existence d'un gradient de concentration (pour une eau immobile)

La précipitation du carbonate de calcium à la surface du matériau conduit à la consommation des ions calcium à l'embouchure des pores. Il en résulte une diminution locale de la concentration en sels dans la solution. Un gradient de concentration provoque alors, au sein du pore, la diffusion des sels solubles en surface.

La diffusion ionique est régie par la loi de FICK qui exprime la proportionnalité entre le flux de l'espèce ionique considérée en solution et le gradient de concentration de cette espèce. En supposant qu'il s'agisse d'un transfert à une dimension, cette loi s'écrit [CAR-03] :

$$J_e = -D_e \frac{\partial C}{\partial x} \qquad (13)$$

Avec :

J_e *: flux de l'espèce ionique considérée*

D_e *: coefficient de diffusion de l'espèce ionique*

C *: concentration de l'espèce ionique*

Lorsque les éléments sont des ions, il faut également prendre en compte la loi de NERNST-PLANCK, c'est-à-dire l'action électronique des ions en mouvement. De plus, pour NOKKEN *et al.* D_e varie en fonction du temps [NOK-06]. Cela est dû à l'hydratation du ciment. Avec le temps, les ions sont consommés ce qui induit une variation de concentration au cours du déplacement des ions. D'autre part, les pores sont progressivement obstrués par les produits de l'hydratation, limitant la progression des ions.

$$D(t) = D_{réf}\left(\frac{t_{réf}}{t}\right)^m \qquad (14)$$

Avec :

D(t) : coefficient de diffusion de l'espèce au temps t

$D_{réf}$ *: coefficient de diffusion de l'espèce au temps de référence* $t_{réf}$

m : constante dépendant des proportions du mélange

La diffusion des ions calcium est stoppée lorsque l'embouchure des pores est close : les ions ne peuvent alors plus atteindre la surface [VIC-96] [HEN-01].

Transport par mouvements hydriques

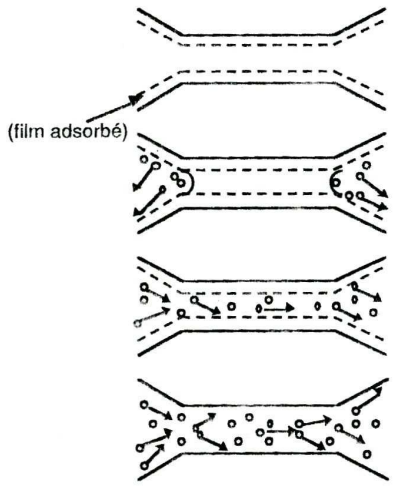
Le transfert des ions par le mouvement des molécules d'eau est considéré comme le paramètre le plus important sur la mobilité des ions calcium [VIC-96] [PEL-04] (par rapport à la diffusion). Nous allons donc détailler à présent ce phénomène.

Les mouvements hydriques sont créés lors du séchage du ciment. En effet, la quantité d'eau utilisée pour obtenir une pâte de ciment maniable est souvent supérieure à celle strictement nécessaire à l'hydratation [BAR-94]. De ce fait, la pâte de ciment contient un surplus d'eau de gâchage qui, en s'évaporant, provoque un assèchement du matériau. Ce processus de séchage commence dès le démoulage, lorsque la surface de l'échantillon se trouve brusquement en déséquilibre hygrométrique avec le milieu ambiant. Le séchage naturel du ciment est complexe, mais on peut décrire son principe de base ainsi : l'eau liquide, se trouvant au voisinage d'une humidité relative inférieure à celle du matériau, se vaporise. La différence d'hygrométrie qui apparaît alors immédiatement entre le cœur de la structure (quasiment saturé) et la surface (à environ 70 % d'humidité relative) induit un transfert d'humidité de l'intérieur vers l'extérieur du ciment [BAR-94].

Durant le transfert de l'humidité dans un pore cylindrique, et dans des conditions normales de température et d'humidité, on distingue les mécanismes fondamentaux suivants :

- Diffusion en phase gazeuse décrite par la loi de FICK.
- Migration des molécules d'eau adsorbées sur la surface solide.
- Écoulement en phase liquide.

Lors du séchage d'une pâte de ciment, on observe, à l'échelle d'un pore cylindrique, quatre configurations caractéristiques. Au cours de ces dernières interviennent, successivement ou simultanément, les différents mécanismes évoqués précédemment (*Figure 8*).



1. Saturation ou phase "capillaire" continue - Écoulement dans la phase condensée.

2. Phase "capillaire" dispersée - Évaporation-condensation - Écoulement dans la phase condensée - Diffusion gazeuse.

3. Adsorption multimoléculaire - Diffusion gazeuse et surfacique.

4. Adsorption monomoléculaire - Diffusion gazeuse.

Figure 8 : Transferts d'humidité [BAR-94]

♦ **Pour les fortes humidités relatives** (*Figure 8 - configuration 1*)

À saturation, tout le réseau, constitué principalement de pores capillaires, est rempli d'eau liquide qualifiée de phase "capillaire" par BAROGHEL-BOUNY [BAR-94]. Cette phase est alors continue. Cependant, la pâte de ciment devient rapidement non saturée par autodessiccation, engendrée par la formation des hydrates. Dès que les pores ne sont plus saturés à la surface du matériau, un écoulement de l'eau liquide, due à la pression capillaire, s'établit depuis l'intérieur vers l'extérieur du système poreux. Ainsi, lors du séchage, tant que la phase "capillaire" reste continue et que la perméabilité à l'eau liquide est encore suffisante, les mouvements d'eau sont provoqués par la pression capillaire : celle-ci pilote le transport des ions en phase liquide (*Annexe 1*).

♦ **Pour les humidités relatives intermédiaires** (*Figure 8 - configuration 2*)

C'est le domaine d'humidité relative où il y a coexistence entre la phase gazeuse et la phase liquide. À mesure que l'humidité relative diminue, les pores se vident et la phase liquide devient discontinue. On assiste alors à un phénomène d'évaporation et donc à un transfert de l'humidité par diffusion gazeuse. De l'eau "capillaire" reste présente dans le réseau mais elle remplit uniquement les pores les plus fins. Cette phase capillaire est donc dispersée. Les mouvements hydriques, dans les pores où il subsiste de l'eau, ne sont alors assurés que par un échange avec la phase gazeuse par évaporation-condensation, de part et d'autre des ménisques. Puisqu'il n'existe plus de chemin continu d'eau entre ces pores, le flux liquide macroscopique est nul ($J_l = 0$, on dit que la perméabilité s'annule). La totalité des mouvements doit alors être affectée à la diffusion gazeuse. Le transport des ions n'est alors plus possible.

♦ **Pour les très faibles humidités relatives** (*Figure 8 - configurations 3 et 4*)

Le transfert en phase gazeuse est prédominant, avec des effets KNUDSEN plus ou moins importants. Le processus de KNUDSEN intervient lorsque le transfert des molécules d'eau prend place dans des pores dont les dimensions sont très petites par rapport au libre parcours moyen des molécules, celles-ci ne peuvent alors pas diffuser librement, c'est le domaine de l'effusion. Si l'humidité relative est suffisante, un film liquide, de quelques molécules d'épaisseur, peut être adsorbé sur la surface du pore. En plus de la diffusion gazeuse, de la diffusion surfacique va intervenir dans les mouvements hydriques. Aux humidités relatives les plus basses, l'eau condensée disparaît. Il ne reste plus qu'une couche monomoléculaire adsorbée. Dans ce cas, seule la diffusion en phase gazeuse est possible.

Le transfert des ions est assuré seulement en présence d'une phase liquide continue. L'existence de cette configuration dépend notamment de deux paramètres : l'humidité relative dont l'influence vient d'être explicitée, et la pression capillaire, et donc la forme du réseau poreux. Le rôle des forces capillaires va alors être détaillé.

Pour comprendre l'influence des forces capillaires dans un réseau saturé en eau, on se place tout d'abord dans le cas d'un réseau non saturé. Lorsqu'un matériau poreux est au contact de l'eau, celle-ci est absorbée et se répand dans le matériau sous l'influence des forces capillaires des pores suffisamment fins ($d < 10$ µm) (loi de LAPLACE, *Annexe 1*). Elle atteint une hauteur d'ascension capillaire plus élevée que pour des capillaires larges (loi de JURIN, *Annexe 1*).

En raison de plus grandes forces capillaires, les pores plus étroits absorbent l'eau des plus larges. Cela conduit à des teneurs en eau inégales dans le matériau et aux interfaces avec un autre matériau, de taille de pores différente.

Par ailleurs, on peut préciser que l'absorption d'eau par capillarité fait intervenir la perméabilité à l'eau liquide du matériau [BAR-94]. La perméabilité à l'eau exprime la facilité avec laquelle l'eau sous pression se déplace dans un matériau poreux et saturé en eau. Le coefficient de perméabilité, caractéristique d'un matériau, est déterminé expérimentalement et s'exprime en m/s.

La remontée capillaire dans le béton en fonction du liquide est régie par la loi suivante [BAR-96] :

$$h = \sqrt{\frac{\gamma_{l/g} \cos\theta}{2\mu}} \cdot \sqrt{r}\sqrt{t} \qquad (15)$$

Avec :

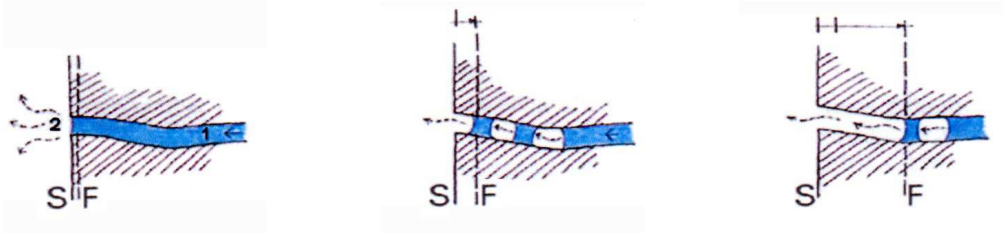
h	*: remontée capillaire*	θ	*: angle de mouillabilité*
r	*: rayon du capillaire*	μ	*: coefficient de viscosité du liquide*
$\gamma_{l/g}$	*: tension superficielle*	t	*: temps*

Cette loi exprime, pour un rayon capillaire donné, le fait que la remontée capillaire est proportionnelle à l'inverse de la racine carrée du coefficient de viscosité du liquide. Ainsi, plus le liquide est visqueux, plus la montée capillaire est ralentie.

Selon PEL *et al.*, la présence de sels, dans la solution interstitielle, intervient sur sa viscosité mais aussi sur les forces capillaires et la perméabilité, et donc sur la diffusion de l'humidité [PEL-04]. Cependant, les études de MARTYS et FERRARIS montrent qu'il n'y a pas de différences significatives entre l'absorption capillaire d'eau et l'absorption capillaire d'une solution saturée en hydroxyde de calcium [MAR-97]. D'après ces auteurs, la concentration de ce sel influerait peu sur l'absorption de l'eau dans les pores. L'influence de la présence d'hydroxyde de calcium dans la solution interstitielle pourra donc être négligée.

Nous nous replaçons désormais dans le cas d'un matériau saturé en eau dans les conditions normales de température, de pression et d'humidité. Lors du séchage, il va progressivement passer d'un stade saturé en eau à un stade non saturé (précédemment décrit). L'évaporation initiale se situe à la surface du matériau (dénommée face d'évaporation) : comme l'absorption capillaire génère des forces très importantes *(Annexe 1),* l'eau ne ressort qu'à l'état de vapeur. Le transfert d'humidité s'effectue alors par mouvements hydriques et diffusion gazeuse

(*Figure 9*). L'évaporation produit un écoulement d'eau vers la surface à travers les capillaires. Si leur diamètre est petit, cela ne suffit plus à compenser la déperdition d'humidité dans l'atmosphère. Il y a alors arrêt de l'écoulement d'eau aux abords de la surface et le transport d'humidité se fait par diffusion gazeuse.



1 : transport d'eau (liquide)

2 : diffusion gazeuse

S : face d'évaporation

F : front d'évaporation

Figure 9 : Mouvements hydriques dans les capillaires d'un matériau en cours de séchage d'après [EFF-95]

Entre la zone de diffusion en phase vapeur et la zone de transport en phase liquide, une zone étroite intermédiaire, appelée front d'évaporation, recule lentement dans le matériau.

Conséquence sur la formation des efflorescences

Dans un matériau à larges capillaires, le séchage est rapide car le front d'évaporation reste au niveau de la face externe et la surface d'évaporation est importante. Au moment où le front recule, la majeure partie de l'humidité a été évacuée. Ces pores ne sont pas favorables aux efflorescences [EFF-95]. Pour les micropores, la surface d'évaporation est limitée et les forces capillaires élevées. L'évaporation est donc lente mais le front d'évaporation se retire dans le matériau, il ne se forme pas d'efflorescences visibles en surface. Entre ces deux extrêmes, il existe une catégorie de pores de taille intermédiaire pour lesquels l'arrivée en surface de l'eau par capillarité et son départ par évaporation se compensent. Ces pores sont favorables aux efflorescences. BARON et SAUTEREY précisent que la taille de ces pores est comprise entre 0,1 et 1 µm [BAR-96].

Ainsi, la position du front d'évaporation est un paramètre très important, car les sels dissous apportés par les mouvements hydriques, précipitent à son niveau. Il est donc important de connaître la forme du réseau poreux du matériau étudié (distribution du diamètre d'entrée des pores capillaires), afin de savoir si le matériau présente des pores dont la taille sera favorable ou non à la formation des efflorescences.

Conclusion sur les deux modes possibles de transfert des ions calcium

▹ **La diffusion** intervient avant le séchage et les mouvements hydriques. La surface est alors recouverte par un film d'eau [EFF-95] [DOW-03]. Pour une durée suffisamment longue, les ions calcium de la solution interstitielle diffusent jusqu'au film d'eau. Les ions carbonates étant présents, la précipitation du carbonate de calcium est déclenchée par la sursaturation engendrée par le séchage.

▹ **Les mouvements hydriques** précédemment décrits interviennent dès que le séchage du matériau débute. Ceux-ci permettent alors le transfert des ions calcium de la solution interstitielle, du cœur du matériau jusqu'en surface.

Une condition nécessaire se dégage pour que le transfert des ions calcium soit possible dans ces deux cas : le réseau poreux doit être saturé en eau.

II.3.4 Récapitulatif sur les paramètres contrôlant l'apparition des efflorescences

Les paramètres importants qui interviennent sur la formation des efflorescences, lors des différentes étapes qui ont été décrites précédemment, sont récapitulés ci-dessous.

▹ **Les conditions atmosphériques** (température et humidité relative). Elles interviennent sur la dissolution et le transfert des espèces. Les configurations favorables sont :

- *Une humidité relative élevée*. Elle permet d'avoir une phase liquide continue dans le réseau poreux, favorable aux transferts des ions calcium, ainsi que de maintenir une pellicule d'eau en surface.
- *Une période suffisamment longue durant laquelle l'humidité relative reste élevée*, permettant la diffusion des ions sur toute la surface à travers la pellicule d'eau.
- *Une température basse*, permettant une solubilité importante du $CaCO_3$.

▹ **Les propriétés du matériau :**

- *La porosité et la perméabilité* du matériau dépendent de la géométrie du réseau capillaire (diamètre et densité des pores), elle-même liée au rapport eau/ciment (E/C) : la porosité augmente avec ce rapport. La géométrie intervient sur les mouvements hydriques qui contrôlent le transfert des ions jusqu'en surface. Les pores les plus favorables aux efflorescences ont une taille comprise entre 0,1-1 µm.
- *La formulation du ciment* intervient sur la composition de la solution interstitielle. La présence d'alcalins augmente la solubilité du CO_2. La teneur en ions calcium dans la pâte de ciment peut être réduite par des additifs.

II.4 ATTÉNUATION DES EFFLORESCENCES

Afin d'atténuer l'intensité des efflorescences, il est donc possible d'agir sur les paramètres précédemment énumérés. Nous allons préciser comment procéder.

Maîtrise des conditions de cure

Il est préconisé de protéger les mortiers fraîchement maçonnés, pendant la durée nécessaire au matériau pour développer, lors de son hydratation, une structure capillaire suffisamment fine. Ceci afin d'éviter qu'un film d'eau se forme en surface avant que les pores aient une taille inférieure à la taille critique, favorable aux efflorescences [EFF-95].

Traitement de surface

Un traitement de surface, comme une couche de peinture hydrofuge, permet de bloquer l'accès des ions calcium à la surface du matériau, ou peut être utilisée après l'apparition des efflorescences pour les masquer.

Par ailleurs, un brevet déposé par la société Rohm & Haas évoque l'utilisation d'un revêtement polymère [HSU-98]. Ce revêtement colmate l'orifice des pores et semble ainsi efficace pour limiter les efflorescences. Cependant, dans le cas de certaines applications, par exemple les murs antibruits, la porosité est une propriété nécessaire à la fonction du produit et ne doit pas être supprimée. Cette solution n'est donc pas adaptée de manière générale.

Diminution de la perméabilité et de la porosité

Diminuer la perméabilité du matériau permet de réduire l'intensité des efflorescences, puisque les mouvements hydriques sont ainsi limités. Il est possible d'optimiser la compacité du béton en réduisant la quantité d'eau de gâchage ou en utilisant des adjuvants adaptés (polysaccharides) [RAM-95b]. Cependant, une certaine perméabilité est nécessaire pour une bonne résistance au gel du ciment [BAR-96].

Modification de la concentration en ions de la solution interstitielle

- DOW et GLASSER préconisent de limiter la teneur en alcalins (sodium et potassium) dans les ciments, car ceux-ci favorisent la solubilité du CO_2 [DOW-03].
- BREDY rapporte que le métakaolin (argile traitée thermiquement), améliore l'aspect de surface, dans le cas d'un mur fabriqué avec des blocs de béton, en contribuant à la disparition des efflorescences [BRE-90].

L'utilisation, en substitution du ciment, d'un produit à base de métakaolin est devenue une approche industrielle pour atténuer l'intensité des efflorescences. Cependant leur réduction par ce moyen relève encore uniquement du savoir faire industriel.

De nombreuses études, portant sur l'influence de l'emploi du métakaolin sur la porosité de la pâte du ciment, montrent que le métakaolin conduit à une réduction de la taille des pores de la pâte. Le phénomène qui en est à l'origine est une réaction, dénommée réaction pouzzolanique, entre le métakaolin, les ions calcium et les ions hydroxydes présents dans la solution interstitielle [KHA-96] [FRI-00b] [SAB-01] [ROJ-05]. Cette réaction semble être la cause de la baisse de l'intensité des efflorescences, en agissant de manière bénéfique sur deux des paramètres principaux contrôlant les efflorescences : porosité du matériau et composition de la solution interstitielle.

Cette réaction peut être obtenue soit en utilisant un adjuvant ayant des propriétés pouzzolaniques (comme le métakaolin, la fumée de silice, les cendres volantes ou encore le laitier de haut fourneau), soit un ciment contenant déjà des pouzzolanes (ciment de type CEM II, IV ou V).

II.5 Conclusion

▹ Le mécanisme d'apparition des efflorescences primaires est complexe. Ce processus se déroule de la manière suivante :

- Dissolution des phases anhydres du ciment, libérant des ions calcium, et dissolution du gaz carbonique dans l'eau, produisant des ions carbonates.
- Diffusion des ions calcium en surface.
- Précipitation du carbonate de calcium.

▹ Ces étapes sont contrôlées par les paramètres principaux cités ci-dessous.

- Paramètres physiques :
  - Température.
  - Humidité relative.
- Propriétés du matériau :
  - Composition de la solution interstitielle.
  - Porosité et perméabilité du matériau, et plus précisément, géométrie du réseau capillaire.

▹ L'atténuation des efflorescences est réalisable de différentes manières. L'une des solutions consiste à remplacer une partie du ciment par un produit pouzzolanique. Ce produit engendre une réaction pouzzolanique avec le ciment qui semble jouer sur deux des principaux paramètres contrôlant l'apparition des efflorescences. Cette approche étant une piste intéressante pour la réduction des efflorescences, nous avons donc choisi de travailler avec les métakaolins. Aussi, la réaction pouzzolanique va être détaillée dans le paragraphe *III*.

III. La réaction pouzzolanique

III.1 Pouzzolane - Définition

Une pouzzolane est un matériau riche en silice et en alumine, ayant peu ou pas de propriété liante. Cependant, sous forme pulvérulente et en milieux aqueux, elle a la propriété de réagir, aux températures ambiantes, avec l'hydroxyde de calcium pour former des hydrates analogues à ceux du ciment.

Les pouzzolanes peuvent être classées en deux catégories suivant leur origine : naturelles ou artificielles. Les premières résultent d'éruptions volcaniques et doivent leur nom à la ville de Pouzzoles près du Vésuve. Elles n'ont pas forcément, dans leur état naturel, de propriétés pouzzolaniques et sont utilisées comme granulat pour la confection de bétons légers. Des exemples de ce type de matériau sont les cendres et les tufs volcaniques. Les pouzzolanes artificielles sont des matériaux fins ou broyés, dont les propriétés chimiques sont activées par un traitement thermique approprié (750 à 850°C). Ce traitement provoque une déshydratation et modifie la structure du matériau. Ces pouzzolanes sont utilisées notamment comme constituants secondaires des ciments. Un exemple de ce type de matériau est le métakaolin qui est obtenu à partir de la cuisson du kaolin.

III.2 Préparation d'une pouzzolane artificielle : le métakaolin

Nous allons nous intéresser à la préparation du métakaolin, aussi nous présentons dans un premier temps le matériau avant traitement thermique : le kaolin.

III.2.1 Kaolin

III.2.1.1 Définition

Le kaolin est une roche argileuse caractérisée par une teneur significative en minéraux de la famille de la kaolinite. La kaolinite ($Al_2Si_2O_5(OH)_4$) appartient évidement à cette famille, de même que ses structures polymorphes : la dickite et la nacrite ainsi que la métahalloysite [CAI-63]. Ce sont des minéraux argileux appartenant à la famille des phyllosilicates dioctaédriques.

III.2.1.2 Structure cristalline de la kaolinite

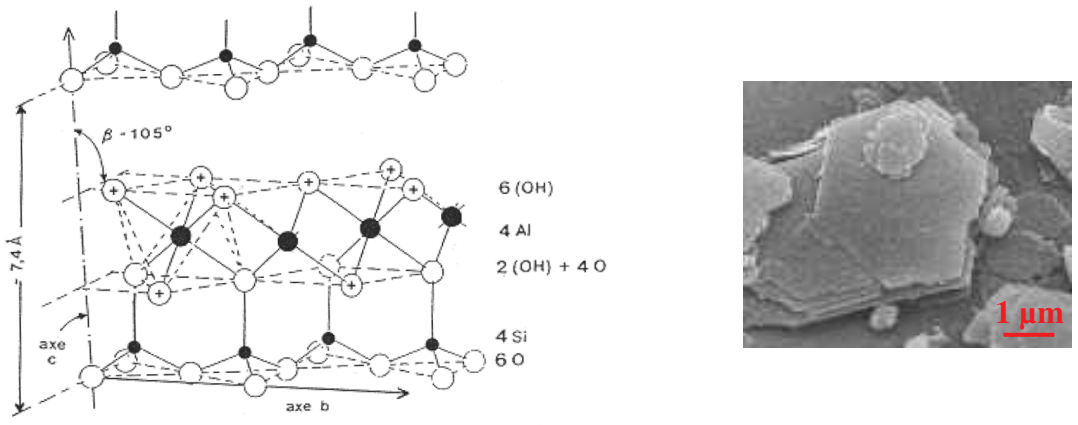
Les phyllosilicates ont une structure en feuillets dont l'épaisseur est un des critères permettant leur classement [JOU-90]. Les minéraux appartenant à la famille de la kaolinite présentent des feuillets élémentaires d'une épaisseur d'environ 7 Å.

Ces feuillets sont constitués par l'association de deux couches (*Figure 10.a*) :

- Une couche tétraédrique constituée de tétraèdres SiO_4.
- Une couche octaédrique, dont les sites octaédriques, non équivalents, sont au nombre de trois et notés A, B et C : deux sur trois sont occupés par des Al (sites A et B), le site C est vacant.

Les groupements hydroxyles occupent certains sommets des octaèdres :

- Trois hydroxyles sur quatre occupent des positions au bord des feuillets et sont appelés hydroxyles externes.
- Un hydroxyle sur quatre est situé entre le plan des atomes de silicium et le plan des atomes d'aluminium et il est appelé hydroxyle interne.



(a) *(b)*

Figure 10 : (a) Structure de la kaolinite (b) Forme des plaquettes

La cohésion entre feuillets est assurée par des liaisons hydrogènes. Le proton, des hydroxyles externes constituant le plan supérieur d'un feuillet, est situé dans le voisinage immédiat des atomes d'oxygène du plan inférieur du feuillet suivant. Il subit alors l'attraction des atomes d'oxygène des deux couches. Cet assemblage peut se faire suivant différentes positions des deux plans, entraînant des déplacements relatifs des feuillets. La position des feuillets détermine le système cristallin du minéral. Ainsi, la kaolinite est caractérisée par

l'ordonnance parfaite des couches qui la composent, les feuillets se retrouvant identiquement placés les uns par rapport aux autres. La maille est alors constituée d'un seul feuillet (*Figure 10.a*) [JOU-90].

La kaolinite cristallise dans le système triclinique, dont les paramètres de mailles sont :

$\alpha = 91°8$	a = 5,14 Å
$\beta = 104°5$	b = 8,93 Å
$\gamma = 90°$	c = 7,37 Å

La kaolinite se présente sous la forme de plaquettes hexagonales (*Figure 10.b)* de dimensions variables : leur diamètre étant d'environ 0,3 µm à 10 µm (diamètre du cercle adjacent) et leur épaisseur allant de 0,05 µm à 2 µm [JOU-90].

III.2.1.3 Défauts présents dans la kaolinite

Comme la plupart des minéraux argileux, la kaolinite peut présenter différents types de défauts cristallins :

- Fautes d'empilement, dans le plan des feuillets ($\vec{a}, \vec{b}$), relatives à des translations entre feuillets successifs ou à un changement de position du site octaédrique vacant, de la position C vers la position B.
- Distorsions de l'épaisseur de l'empilement selon l'axe ($\vec{c}$), perpendiculaire aux feuillets.
- Défauts de surface.

Ainsi, suivant sa provenance, la kaolinite naturelle se présentera sous une forme allant de bien cristallisée à très désordonnée [CAS-82] [CHM-02].

III.2.1.4 Gisements

Deux types de gisement dont sont issus les kaolins peuvent être distingués, primaires et secondaires. Les gisements primaires proviennent de l'altération, sur place, de roches granitiques. La kaolinite qui en résulte est relativement pure, avec peu d'inclusions d'éléments, comme le fer, le potassium, le chrome. Un gisement secondaire est obtenu après transport et dépôt de kaolin, postérieur au processus de kaolinisation. Le kaolin est alors plus riche en kaolinite et présente une distribution granulométrique plus fine. Les plaquettes de la kaolinite sont mal cristallisées et enrichies en fer structural [CAS-82].

III.2.2 Transformation kaolin-métakaolin

Le métakaolin s'obtient par calcination d'un kaolin. Il s'agit d'un traitement thermique sur corps solide qui intervient dans une gamme de température allant de 600°C à 800°C. Ce traitement entraîne la déshydroxylation de la kaolinite dont l'équation bilan est la suivante :

$$Al_2O_3(SiO_2)_2(H_2O)_2 \rightarrow Al_2O_3(SiO_2)_2 + 2\ H_2O \qquad (R_{DhK})$$

[kaolinite] [métakaolinite]

Le métakaolin obtenu est un matériau amorphe. Si le matériau est chauffé à une température supérieure à 975°C, une réaction, souvent appelée "recristallisation", a lieu suivant l'équation bilan :

$$3\ Al_2O_3(SiO_2)_2 \rightarrow (Al_2O_3)_3(SiO_2)_2 + 4\ SiO_2 \qquad (R_{RMK})$$

[métakaolinite] [mullite] [silice amorphe]

Ainsi, pour obtenir du métakaolin, il faut se placer dans une gamme de température restreinte pour ne pas "recristalliser" le produit de départ.

Il est possible de suivre ces différentes étapes de transformation de la kaolinite par analyse thermique (*Figure 11*).

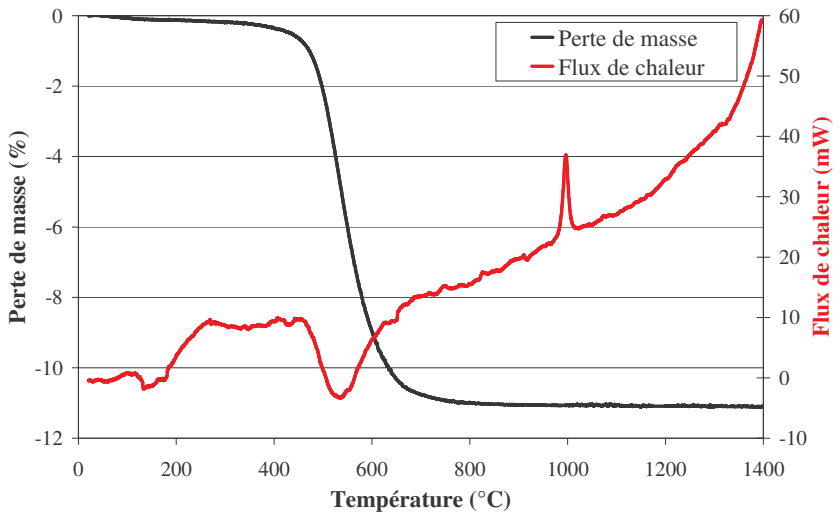


Figure 11 : Analyse thermique d'un kaolin

Les étapes observées sont les suivantes :

▹ Vers 450°C, on note un départ d'eau de constitution (perte de masse) associé à un signal endothermique, maximal vers 550-600°C. Cette décomposition thermique correspond à la déshydroxylation de la kaolinite en métakaolinite (R_{DhK}). Il en résulte un solide désorganisé, le métakaolin [JOU-90].

▹ Autour de 980°C un phénomène exothermique brutal et un autre moins prononcé vers 1250°C, caractérisent la transformation de la métakaolinite en mullite et silice amorphe (R_{RMK}). La métakaolinite a alors subi un réarrangement structural. Ces deux pics exothermiques illustrent le mécanisme complexe de "recristallisation" de la métakaolinite en phases hautes températures. Cependant, le deuxième pic n'est pas toujours clairement observé (*Figure 11*).

III.2.3 Structure chimique du métakaolin

La déshydroxylation a provoqué une désorganisation du feuillet de la kaolinite. La métakaolinite est amorphe, néanmoins, la structure en feuillet est encore présente. La distance interfeuillet de la métakaolinite est inférieure à celle de la kaolinite.

BICH présente dans son étude bibliographique les différents environnements chimiques des atomes d'aluminium et de silicium qui sont présents dans la métakaolinite. Ces données ont été obtenues par spectroscopie RMN-MAS (*Tableau 5*) [BIC-05].

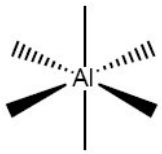
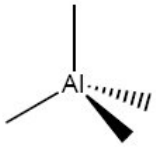
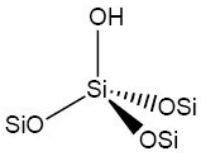
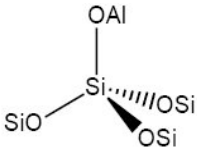
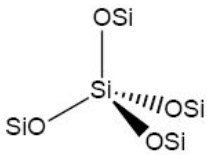
Dénomination	Al (VI)	Al (V)	Al (IV)
Structure			
Dénomination	Q_4	Q_4 (1 Al)	Q_3
Structure			

Tableau 5 : Structures chimiques des atomes d'aluminium et de silicium

Ainsi, l'atome d'aluminium est présent sous forme d'un mélange d'atomes tétravalents, pentavalents et hexavalents. Le silicium se trouve, soit sous forme de silice amorphe (site Q_4), soit constituant une structure mixte, les tétraèdres étant reliés à 1 ou 2 atomes d'aluminium (site Q_4 (1 Al)). Quelques atomes de silicium possèdent encore une liaison hydroxyle (site Q_3) [BIC-05].

III.3 Réaction et réactivité pouzzolanique - Généralités

Un liant hydraulique est un matériau qui fait prise en présence d'eau. Un liant pouzzolanique est un matériau qui ne peut faire prise qu'en présence d'eau et d'hydroxyde de calcium. La réactivité pouzzolanique se définit comme degré d'avancement de la réaction, à température ambiante, entre pouzzolane, hydroxyde de calcium et eau, ou bien entre pouzzolane, eau et un matériau produisant de l'hydroxyde de calcium en présence d'eau [TAK-80]. L'hydroxyde de calcium réagit avec les composés siliceux et/ou alumineux de la pouzzolane pour former des silicates et des aluminates de calcium. Des hydrates solides se forment, conduisant à l'obtention d'un matériau dur et compact.

La réaction pouzzolanique est une réaction de dissolution-précipitation en milieu aqueux [URH-87] [GAR-95] [PRI-01]. GARCIA-DIAZ la décrit en quatre étapes [GAR-95] :

- Dissolution par réaction hydroxylique de la pouzzolane en milieu basique. Cette dissolution est assurée par les ions hydroxydes provenant de la dissolution des phases anhydres du ciment ou d'une solution d'hydroxyde de calcium. Elle conduit à la formation d'anions, $Al(OH)_4^-$ et $H_2SiO_4^{2-}$, en solution.
- Sursaturation de la solution en ions aluminates, silicates et calcium.
- Germination et précipitation d'hydrates tels que CSH, C_2ASH_8 ...
- Croissance des hydrates.

Toujours d'après GARCIA-DIAZ, deux cas limites peuvent être distingués lors de l'étude d'un système hydroxyde de calcium-pouzzolane-eau :

▹ **Excès en hydroxyde de calcium** : la solution est sursaturée en calcium et le pH est constant. Ce dernier est imposé par le produit de solubilité de l'hydroxyde de calcium. La sursaturation en ions par rapport aux hydrates est rapidement atteinte et la vitesse de précipitation des hydrates est supérieure à la vitesse de dissolution de la pouzzolane. Ainsi, des hydrates silico et alumino-calciques précipitent sur les grains de pouzzolane. Ces hydrates se présentent, soit sous forme de cristaux, soit sous forme de gels avec des stœchiométries relativement constantes [DE-93]. À terme, les hydrates qui précipitent sur les grains de pouzzolane forment une couche qui "isole" le grain de pouzzolane de la solution, et conduit à un blocage cinétique de la réaction si cette couche n'est pas éliminée [DRO-93].

▹ **Excès de pouzzolane** et sous saturation en hydroxyde de calcium : le pH diminue rapidement, bloquant la dissolution de la pouzzolane. En effet, la dissolution de la pouzzolane engendre une consommation des ions hydroxydes. La précipitation des hydrates consomme également des ions hydroxydes et des ions calcium [URH-87]. Les produits néoformés seront donc des gels de silicates et d'aluminates de calcium hydratés avec des stœchiométries très variables, contenant moins de calcium que les produits formés en excès d'hydroxyde de calcium [DE-93].

Dans la suite de cette étude bibliographique, nous nous intéressons plus précisément au cas du métakaolin ($Al_2O_3(SiO_2)_2$, AS_2 en notation cimentière). Pour décrire la réaction pouzzolanique, on se place dans la configuration la plus favorable, qui est l'excès en hydroxyde de calcium. Dans un premier temps, le cas du système hydroxyde de calcium-métakaolin, noté CH-MK, est abordé, suivi de l'étude du système ciment-métakaolin, noté CIM-MK.

III.4 Réaction pouzzolanique - Cas d'un système CH-MK

La réaction chimique en milieu aqueux entre de l'hydroxyde de calcium et une pouzzolane, ici le métakaolin, se fait selon un processus de dissolution-précipitation. Ce processus va être décrit plus précisément.

III.4.1 Dissolution

La mise en solution d'une pouzzolane n'est pas une dissolution dans le sens classique du terme. Il s'agit en fait d'une dissolution par réaction hydroxylique de la pouzzolane. Celle-ci a lieu en milieu basique, et est assurée par les ions hydroxydes provenant de la dissolution de l'hydroxyde de calcium. Dans la suite du manuscrit on utilisera, dans le cas d'une pouzzolane, le terme dissolution dans ce sens.

La dissolution de la silice contenue dans une pouzzolane a été décrite par plusieurs auteurs [DEN-81] [URH-87] [WAN-91] [DRO-92] [BUL-02]. D'après ces auteurs, une réaction topochimique a lieu à la surface de la pouzzolane. Elle serait provoquée par une augmentation du nombre de coordination de l'atome de silicium à la surface, par l'adsorption d'OH^-. Ceci affaiblirait la liaison oxygène de cet atome. Cette réaction conduirait à la rupture de liaisons siloxanes et à la formation de groupes silanols (transformation des atomes de silicium de structure chimique Q_4 en Q_3) (*Figure 12*).

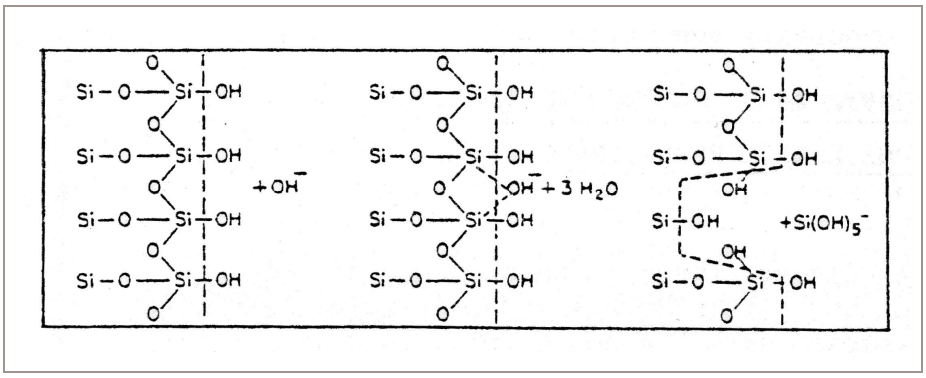


Figure 12 : Proposition de mécanisme de dissolution [URH-87]

La ligne en tirets représente l'interface entre la pouzzolane et l'eau

La réaction en solution entre les hydroxydes et les ions silicates se poursuit jusqu'à la formation des ions $H_2SiO_4^{2-}$ [BUL-02]. Les paramètres contrôlant cette dissolution sont les suivants :

- **Le pH**

Plus le pH augmente et plus la solubilité de la silice augmente. D'après URHAN et PRINCE *et al.*, en dessous d'un pH de 10, la silice est très peu soluble [URH-87] [PRI-01]. D'autre part, la diffusion des hydroxydes dans le grain de pouzzolane augmente avec le pH et la force ionique de la solution [BUL-02].

- **La température**

URHAN a montré qu'une température élevée augmente la solubilité de la silice [URH-87].

- **La structure cristalline**

Les pouzzolanes contenant de la silice faiblement cristallisée sont particulièrement réactives lors de l'attaque hydroxylique [DEN-81]. UBBRIACO et TASSELLI ont montré que les pouzzolanes ayant les teneurs les plus élevées en silice et en alumine vitreuses et/ou semi-amorphes présentent une réactivité pouzzolanique plus élevée [UBB-98].

- **Les caractéristiques morphologiques de la poudre**

La surface spécifique du métakaolin, l'indice d'agglomération et la morphologie du grain influent sur la dissolution du métakaolin [WEN-05]. De plus, la solubilité de la silice augmente lorsque la taille des grains s'affine [URH-87].

- **L'absorption des hydroxydes** à la surface de la pouzzolane [BUL-02].

L'alumine, de manière générale, est, quant à elle, très soluble dans les environnements acides (pH < 4) ou très basiques (pH > 11), mais n'est que légèrement soluble dans la gamme de pH de l'eau (4 < pH < 11) [PRI-01].

L'équation bilan globale de la dissolution de la métakaolinite dans le système CH-MK est la suivante :

$$Al_2O_3(SiO_2)_2 + 6\ OH^- + 3\ H_2O \rightarrow 2\ Al(OH)_4^- + 2\ H_2SiO_4^{2-} \qquad (R_{DMK})$$

Cette réaction ne met en jeu que les ions hydroxydes du réactif hydroxyde de calcium.

III.4.2 Précipitation

GARCIA-DIAZ propose un mécanisme de dissolution-précipitation en accord avec les résultats des études menées par DRON et BRIVOT et par URHAN [DRO-93] [URH-87].

Un schéma réactionnel est d'abord défini selon cinq zones réactionnelles (*Figure 13*) :

- I : Zone de volume diphasique correspondant à une solution saturée en hydroxyde de calcium. Dans cette zone, les concentrations en Ca^{2+} et OH^- sont constantes.
- II : Zone de volume monophasique correspondant à la métakaolinite.
- III : Zone interfaciale diphasique, où se déroule la dissolution.
- IV : Zone de volume monophasique qui correspond à une couche limite de transfert, où s'instaurent des gradients de concentration.
- V : Zone de réaction volumique de précipitation.

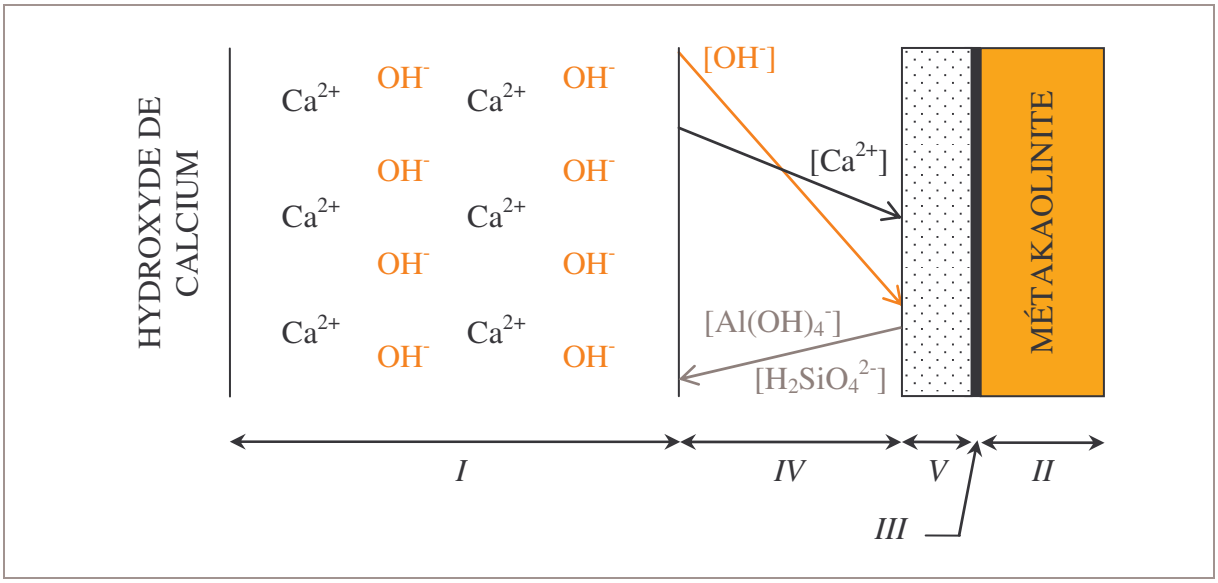


Figure 13 : Schéma réactionnel [GAR-95]

Le mécanisme peut alors être décrit comme suit : dans la couche limite de transfert (IV), et à une certaine distance de l'interface (où se déroule la dissolution), les concentrations en $H_2SiO_4^{2-}$ et $Al(OH)_4^-$ sont telles que le produit de solubilité d'un ou de plusieurs hydrates du système C-S-A-H est vérifié. Au processus de dissolution se superpose une précipitation qui conduit à l'apparition de la zone de réaction volumique V.

Si la couche d'hydrates est suffisamment poreuse pour que les espèces puissent diffuser à travers, le mécanisme de croissance de la couche d'hydrates envisagé, est une croissance à développement interne. À partir de l'interface, la couche d'hydrates progresse au détriment de la zone de volume de la métakaolinite. Les produits néoformés, pour les systèmes en excès d'hydroxyde de calcium, sont des silicates et aluminates de calcium hydratés qui précipitent au contact des particules de pouzzolane [DRO-93].

III.4.3 Aspect cinétique de la réaction pouzzolanique

Une couche d'hydrates se forme à la surface des grains de pouzzolane et finit par la recouvrir entièrement. Cette couche ralentit la diffusion des espèces jusqu'à l'interface III où se déroule la dissolution (*Figure 14*).

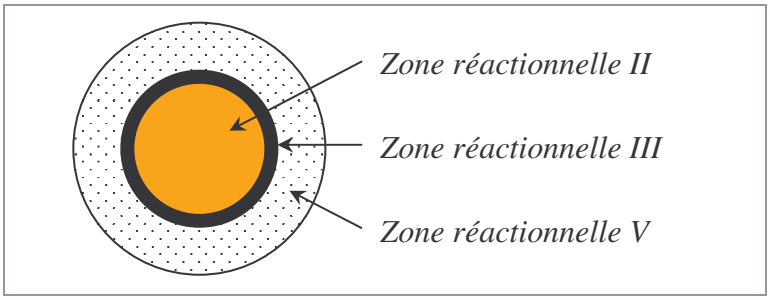


Figure 14 : Zones réactionnelles pour un grain de pouzzolane

Plusieurs travaux rapportent que la réaction n'est pas totale, même si la réaction pouzzolanique a été effectuée dans des conditions favorables (excès en hydroxyde de calcium et agitation) [GAR-95] [URH-87]. D'après GARCIA-DIAZ, ce phénomène provient d'un blocage cinétique de la réaction, dû à la couche formée autour du grain de métakaolinite. Celle-ci bloque, à terme, le processus de dissolution.

La cinétique de la réaction pouzzolanique sera ainsi contrôlée par l'aptitude que possède l'ion OH^- à atteindre la zone réactionnelle III et donc par des phénomènes de diffusion. CABRERA et ROJAS montrent d'ailleurs que la cinétique de cette réaction peut être modélisée jusqu'à 120 h par une équation de diffusion, établie avec l'hypothèse que l'interface de réaction est sphérique (équation *16*) [CAB-01].

$$F(x) = \left[1-(1-x)^{1/3}\right]^2 = \frac{2D}{r^2}t \qquad (16)$$

Avec :

x	*: fraction de la sphère qui a réagi*	D	*: coefficient de diffusion*
r	*: rayon initial de la sphère*	t	*: temps*

Les paramètres physiques qui conduisent à un ralentissement, voire un blocage de la réaction pouzzolanique, dans des domaines de composition correspondant à un excès d'hydroxyde de calcium, peuvent être résumés ainsi :

- La géométrie de l'interface III entre la métakaolinite et les produits formés.
- La dimension principale du volume de transfert :
  - Épaisseur de la zone IV en début de réaction (avant qu'il ne se forme une couche d'hydrates).
  - Épaisseur de la couche d'hydrates (V).

III.4.4 Hydrates formés

Selon de nombreuses études effectuées sur le système CH-MK, le rapport métakaolin/hydroxyde de calcium et la température de cure influent sur la formation des hydrates. Ces deux paramètres vont influer sur :

- La nature des hydrates.
- L'instant auquel se forment ces produits.
- La stabilité des hydrates.

Bien que la plupart de ces études soient en accord sur plusieurs points, la nature des hydrates et leur stabilité sont encore discutées. De nombreuses recherches ont porté sur le système CH-MK à 20°C [MUR-83a] [PAY-03b] [GAR-95] [FRI-01]. Elles font référence à la formation d'aluminate tétracalcique hydraté C_4AH_{13}, d'hydrogrenat C_3AH_6, de strätlingite (ou gehlénite hydratée) C_2ASH_8 et de gels silico-calciques hydratés CSH. Nous précisons que dans ce paragraphe CH désigne l'hydroxyde de calcium et non la portlandite. MURAT propose trois réactions, en compétition, suivant le rapport CH/AS_2 [MUR-83a] :

$CH/AS_2 = 1$	$AS_2 + 3\ CH + 6\ H \rightarrow C_2ASH_8 + CSH$	(R_{P1})
$CH/AS_2 = 1{,}67$	$AS_2 + 5\ CH + 3\ H \rightarrow C_3AH_6 + 2\ CSH$	(R_{P2})
$CH/AS_2 = 2$	$AS_2 + 6\ CH + 9\ H \rightarrow C_4AH_{13} + 2\ CSH$	(R_{P3})

DE SILVA et GLASSER ont travaillé dans une gamme de rapports CH/AS_2 allant de 0,4 à 6. Pour ces rapports, à 20°C et à 10 j d'hydratation, ils détectent la présence de C_4AH_{13}, C_2ASH_8 et CSH (C/S = 2). Pour des échéances plus longues (90 j - 180 j) C_4AH_{13} disparaît. Selon eux, la sursaturation de la phase aqueuse par rapport à l'hydroxyde de calcium provoque la formation de C_4AH_{13} dans un état métastable. Pour le rapport le plus élevé, ils observent la coexistence de CH et de C_2ASH_8. C_2ASH_8 est connu pour être dans un état métastable en présence de CH [DAM-95]. À long terme, ils pensent que C_3AH_6 devrait être formé. La disparition de C_2ASH_8 et la formation de C_3AH_6 ont effectivement été observées par ces auteurs, mais pour des températures légèrement plus élevées (55°C) et pour des rapports élevés (de 3 à 6). Les hydrates détectés sont CSH et C_3AH_6. C_4AH_{13} et C_2ASH_8 ne sont pas repérés. Selon les auteurs, cela confirme que C_4AH_{13} est présent dans un état métastable à 20 °C [DE-93]. Cependant, ROJAS et CABRERA constatent que pour un ratio $CH/AS_2 = 1$, C_4AH_{13} peut être stable à 20°C lorsqu'il n'y a plus d'hydroxyde de calcium [ROJ-02]. De plus, ces auteurs montrent que C_3ASH_6 (qu'ils nomment hydrogrenat) est formé par réaction pouzzolanique et non par transformation d'hydrates métastables en hydrate cubique. Dans une étude précédente, ils formulèrent la même conclusion pour une température de cure de 60°C [CAB-01].

GARCIA-DIAZ semble plutôt en accord avec DE SILVA et GLASSER sur ce point et propose la séquence de réactions suivante (systèmes CH-MK à 20°C et $7 < CH/AS_2 < 9$) :

▹ Aux échéances courtes (avant 7 j), la réaction entre l'hydroxyde de calcium et la métakaolinite permet de former de l'aluminate tétracalcique hydraté et des gels silico-calciques hydratés de type II (rapport stœchiométrique CaO/SiO_2 voisin de 2) :

$$AS_2 + 8\ CH + (2y + 5)\ H \rightarrow C_4AH_{13} + 2\ C_2SH_y \qquad (R_{P4})$$

▹ Aux échéances intermédiaires (entre 7 et 28 j), on assiste, au fur et à mesure que l'hydroxyde de calcium est consommé, à la disparition de l'aluminate tétracalcique hydraté au profit de la gehlénite hydratée.

$$AS_2 + C_4AH_{13} + 3\ H \rightarrow 2\ C_2ASH_8 \qquad (R_{P5})$$

En présence d'un excès en hydroxyde de calcium, il s'instaure alors un nouvel équilibre dont les produits sont la gehlénite hydratée et des gels silico-calciques hydratés de type II :

$$AS_2 + 4\ CH + (y + 4)\ H \rightarrow C_2ASH_8 + C_2SH_y \qquad (R_{P6})$$

▹ Pour les échéances plus longues (après 28 j), et en présence d'un excès en hydroxyde de calcium, GARCIA-DIAZ émet l'hypothèse que la gehlénite hydratée et les gels silico-calciques hydratés métastables pourraient évoluer vers des phases d'équilibre. Il a déterminé que ces phases d'équilibre sont : un hydrogrossulaire à 0,3 moles de silice, et un gel silico-calcique hydraté de type I (rapport stœchiométrique CaO/SiO_2 voisin de 1). Un hydrogrossulaire est une solution solide, de composition comprise entre un hydrogrenat (C_3AH_6) et une grossularité (C_3AS_3) [TAY-90c].

$$C_2ASH_8 + 1{,}7\ CH \rightarrow C_3AS_{0,3}H_{5,4} + 0{,}7\ CSH_y + (4{,}3 - 0{,}7y)\ H \qquad (R_{P7})$$

$$C_2SH_{y1} \rightarrow CSH_{y2} + CH + (y1 - y2 - 1)\ H \qquad (R_{P8})$$

Récapitulatif des hydrates formés dans le système CH-MK, en fonction de CH/AS_2 et du temps *(Tableau 6 et Tableau 7)*

Rapport CH/AS_2	$0{,}4 < CH/AS_2 < 1{,}5$	$1{,}75 < CH/AS_2 < 6$
Hydrates présents à 90 j [DE-93]	C_2ASH_8, CSH	C_2ASH_8, CSH, C_4AH_{13} (traces)

Tableau 6 : Hydrates formés en fonction du rapport CH/AS_2

Échéance	Échéance < 7 j	7 < Échéance < 28 j	Échéance > 28 j
Hydrates formés $CH/AS_2 > 7$ [GAR-95]	C_4AH_{13}, C_2SHy	C_2ASH_8, C_2SHy	$C_3AS_{0,3}H_{5,4}$, CSH_y

Tableau 7 : Hydrates formés en fonction du temps

III.5 Réaction pouzzolanique - Cas d'un système CIM-MK

Dans le cas d'un système CIM-MK, la réaction pouzzolanique comporte des similitudes avec celle d'un système CH-MK [TAK-80]. Cependant elle est plus complexe [FRI-01]. L'une des différences entre ces deux systèmes réside dans la source des ions Ca^{2+} et OH^-. Dans le cas d'un système CH-MK, ils provenaient de la solution d'hydroxyde de calcium. Dans le cas d'un système CIM-MK, ils proviennent de la dissolution des phases anhydres du ciment (présentée en *I.2.1* R_{DC3S}) et plus particulièrement, du silicate tricalcique C_3S (composé majoritaire du ciment).

Les ions hydroxydes de la solution interstitielle augmentent le pH du système permettant la dissolution de la métakaolinite, comme cela a été décrit pour le système CH-MK. La métakaolinite, après dissolution, réagit avec les ions Ca^{2+} et OH^- provenant de la dissolution des phases anhydres du ciment. Il en résulte une formation de gels silico-calciques hydratés (CSH), supplémentaires à ceux formés lors de l'hydratation du ciment, au détriment de la précipitation de la portlandite (CH). Ainsi, le taux de portlandite présent dans la pâte de ciment durcie est réduit [SHA-01].

WILD et KHATIB observent un maximum de réactivité pouzzolanique à 14 j pour des mélanges ciment-métakaolin [WIL-97]. Ils estiment la réactivité pouzzolanique par le taux de consommation de la portlandite. Entre 14 et 28 j ils constatent un abaissement de la réactivité, qui reprend après 28 j. Durant cette période, ils supposent que la baisse de réactivité est liée à un ralentissement de la cinétique de réaction. Selon eux, la formation d'une couche d'hydrates sur les particules de métakaolinite en serait responsable. Après 28 j, une réaction secondaire entre la métakaolinite et l'hydroxyde de calcium semble s'enclencher. Ces travaux peuvent être mis en relation avec ceux de GARCIA-DIAZ [GAR-95]. Il propose l'existence de deux types de réaction pouzzolanique : une précoce et une tardive. Ces réactions ont lieu en fonction de l'hydratation du C_3S.

- La réaction est dite **précoce** si la dissolution de la métakaolinite est effective alors que l'hydratation du C_3S n'est pas terminée.
- La réaction est dite **tardive** si la réaction pouzzolanique n'est effective qu'une fois la réaction d'hydratation du C_3S terminée.

III.5.1 Réaction précoce et tardive

GARCIA-DIAZ distingue trois périodes dans l'évolution du milieu réactionnel du mélange C_3S-AS_2 (*Figure 15*) :

- **La période I**

Cette période est caractérisée par l'hydratation du C_3S (avant 7 j). Deux cas de figure peuvent se présenter selon que le ciment est fort producteur en portlandite ou non.

- Pour un ciment produisant de la portlandite en faible quantité, l'hydratation du C_3S dans le mélange n'est pas perturbée par la présence de métakaolinite.
- Pour un ciment conduisant à des taux élevés de portlandite, l'hydratation de C_3S est accélérée. Cette accélération se traduit par une surproduction de portlandite dans le mélange. Elle est due à un effet physique de germination hétérogène sur les particules fines du métakaolin. Ces particules servent de sites de nucléation pour la portlandite et les silicates de calcium hydratés. En favorisant l'étape de précipitation, ces fines particules de métakaolin activent la dissolution du C_3S. La portlandite et les CSH précipitent alors sur les grains de métakaolin. Ce phénomène est également rapporté par KHATIB et WILD et par TAKEMOTO et UCHIKAWA [TAK-80] [KHA-98]. Ces derniers précisent que la stimulation de la dissolution du C_3S est aussi due à l'adsorption des ions Ca^{2+} par les grains de pouzzolane.

Paradoxalement, avant 7 j, les particules fines du métakaolin sont responsables d'une surproduction de portlandite qui peut retarder la dissolution de la métakaolinite. En effet, une forte précipitation de silicates de calcium hydratés et de portlandite peut consommer, au voisinage des particules de métakaolinite, la quasi-totalité des ions OH^- nécessaires à la dissolution de la métakaolinite.

À la fin de cette période débute la dissolution de la métakaolinite par les ions hydroxydes produits par l'hydratation du C_3S.

- **La période II** (entre 7 et 28 j)

La période II est caractérisée par la **réaction pouzzolanique précoce** entre la métakaolinite et le C_3S. La dissolution rapide de la métakaolinite participe à une modification de la composition de la solution interstitielle. Elle consomme les ions OH^- produits par la dissolution du C_3S, et enrichit la solution en ions $Al(OH)_4^-$ et $H_2SiO_4^{2-}$. La solution est alors sursaturée par rapport à des hydrates différents de ceux qui précipitent dans le cas du ciment Portland : la portlandite n'est plus l'un des produits de précipitation de la solution interstitielle. La conséquence directe de cette réaction est que la dissolution du C_3S ne conduit plus à la formation de portlandite.

- **La période III** (après 28 j)

  - Pour un ciment produisant de la portlandite en faible quantité, le milieu réactionnel n'évolue plus. Le taux de portlandite est constant et sa valeur reste égale à la quantité qui a précipité avant 7 j.
  - Pour un ciment conduisant à des taux élevés de portlandite, la **réaction tardive** intervient dans ce cas. Au contraire de la réaction précoce, la réaction pouzzolanique tardive est une réaction chimique en milieu aqueux entre la métakaolinite et les phases qui ont précipité avant 7 j, nécessitant leur redissolution préalable. L'hydratation du C_3S en gels silico-calciques hydratés et portlandite était alors prédominante. Parmi ces deux produits, c'est la portlandite qui est la plus soluble. Elle va se dissoudre pour fournir les ions hydroxydes et les ions calcium nécessaires à la dissolution de la métakaolinite et à la précipitation des hydrates. Le taux de portlandite dans le mélange diminue.

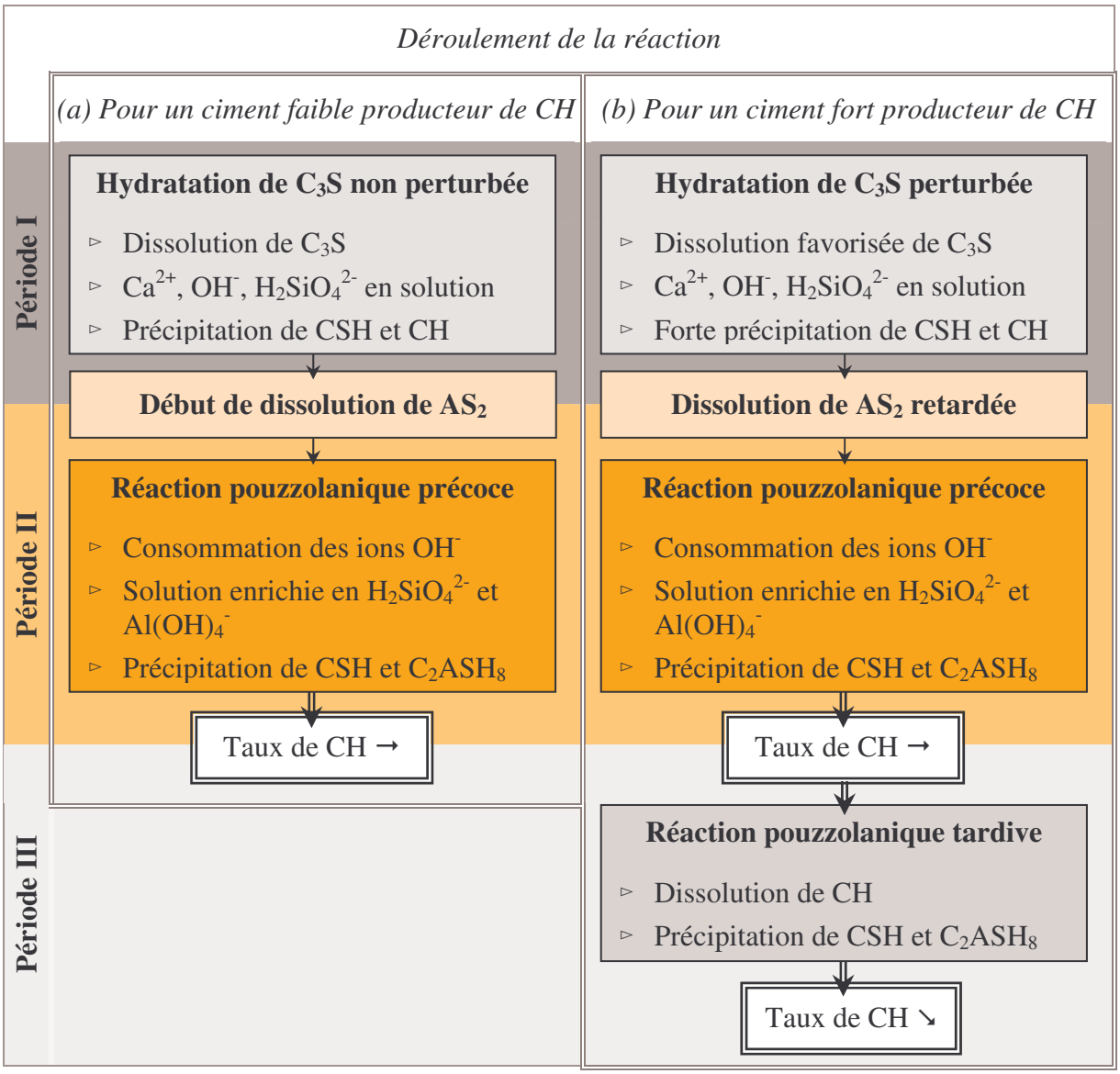


Figure 15 : Schéma réactionnel pour différents types de ciment

III.5.2 Cinétique de réaction du système CIM-MK en milieu aqueux

Pour les deux réactions pouzzolaniques que l'on vient de décrire, leur cinétique de réaction en milieu aqueux dépend de la cinétique d'hydratation du C_3S. La dissolution de ce dernier fournit les ions hydroxydes et les ions calcium nécessaires à la réaction pouzzolanique [GAR-95] [FRI-06a]. Le rapport E/C, la matrice cimentaire et la température de cure sont des paramètres qui pilotent la cinétique de cette réaction [FRI-06a]. D'autre part, la dissolution de la métakaolinite peut être concurrencée par la précipitation des produits de l'hydratation du C_3S. Ainsi, dans le milieu cimentaire, la cinétique de la réaction va être contrôlée par des paramètres de cinétique chimique. Ceux-ci s'ajoutent aux paramètres physiques qui ont été précisés pour le système CH-MK.

GARCIA-DIAZ constate, comme pour le système CH-MK en excès d'hydroxyde de calcium, qu'il y a un blocage de la réaction pouzzolanique : toute la métakaolinite n'a pas réagi, alors que le système est aussi en excès d'hydroxyde de calcium [GAR-95].

III.5.3 Hydrates formés

Dans la plupart des études menées sur le système CIM-MK, il est observé que la formation de CSH est accrue, que le taux de portlandite (CH) dans le mélange diminue et que les hydrates C_2ASH_8, C_4AH_{13} et C_3AH_6, qui étaient observés dans le système CH-MK, ne sont pas détectés [TAK-80] [PAP-99] [SHA-01] [BAD-05]. La formation d'hydrates, autres que CH ou CSH, est alors difficile à établir. Certains auteurs, comme BADOGIANNIS *et al.* [BAD-05], notent la présence d'hydrates du système C-S-A-H, hydrates qui n'ont pu clairement être identifiés. D'autres auteurs détectent la présence de C_2ASH_8, sous forme lamellaire (feuillets fins hexagonaux) [BRE-90] [DIN-95], cristallisée [DIN-95], ou amorphe [FRI-01]. FRIAS et SANCHEZ DE ROJAS observent à 20°C la formation de C_2ASH_8, de CSH, de CH et des traces de C_4AH_{13} (pour des mélanges contenant 20 et 25 % de métakaolin en masse) [FRI-06a]. À 60°C, ces auteurs détectent uniquement CSH et CH, et des traces d'hydrogrenat. ROJAS et SANCHEZ DE ROJAS indiquent que ces phases, formées pour une température de cure de 60°C, sont stables [ROJ-05].

Toutes ces données semblent difficiles à corréler. FRIAS et SANCHEZ DE ROJAS remarquent également que la nature des hydrates détectés varie selon les travaux de recherches. Ils en déduisent que la formation, l'évolution et la stabilité des phases hydratées pendant la réaction pouzzolanique dépendent directement de la matrice cimentaire (taux de formation de CH, présence d'alkalis, de chlorures, de sulfates, ou d'autres ions qui pourraient modifier la composition de la solution interstitielle), et de la température de cure. Ainsi, l'absence de phases hydratées dans le système CIM-MK, propres au système CH-MK comme C_4AH_{13} et C_3ASH_6, est due à ces facteurs [FRI-01] [FRI-06a]. Ils précisent aussi que les composés à basse teneur en calcium sont plus faciles à former que les produits ayant des hautes teneurs en calcium. La formation principale de CSH et de C_2ASH_8 serait due à ce phénomène. Celui-ci ne se produit pas dans le système CH-MK. L'hydroxyde de calcium est en quantité suffisante pour que tous les produits hydratés se forment directement de la réaction pouzzolanique.

Par ailleurs, diverses études formulent des remarques sur la formation et sur la nature des CSH : BREDY signale dans sa revue bibliographique que, dans les mélanges ciment-pouzzolane, les CSH apparaissent moins cristallisés et avec un rapport Ca/Si plus faible que

ceux formés lors de l'hydratation d'un ciment Portland [BRE-90]. Ceci est corroboré par les travaux de RICHARDSON [RIC-00]. Il montre aussi que les CSH peuvent avoir des atomes de silicium substitués par des atomes d'aluminium. De plus, il note que le rapport Al/Ca pour les CSH formés lors de la réaction pouzzolanique est plus élevé [RIC-93a] [RIC-93b] [RIC-99] [RIC-00] [LOV-07].

GARCIA-DIAZ précise que la présence simultanée de la portlandite et de CSH de type I pendant le déroulement de la réaction impose l'équilibre de la réaction produisant un gel silico-calcique hydraté de type I substitué en aluminium et de la gehlénite hydratée [GAR-95]. Il propose la réaction suivante pour un système C_3S-AS_2 :

$$AS_2 + [1 - 1{,}14]\ C_3S + ([2{,}5 - 2{,}38]\ k + [4 - 6{,}08])\ H \rightarrow [2{,}5 - 2{,}38]\ C_{0,8}SA_{[0,1\ -\ 0,3]}H_k + [0{,}5 - 0{,}76]\ C_2ASH_8 \qquad (R_{P9})$$

Récapitulatif des hydrates formés pour le système C_3S-AS_2 *(Tableau 8)*

État de la dissolution de AS_2	Hydrates présents
La dissolution de AS_2 n'a pas débuté	CSH CH
La dissolution de AS_2 a débuté	CS(A)H C_2ASH_8 CH (teneur ↘)

Tableau 8 : Hydrates formés pour le système C_3S-AS_2

III.6 Influence des caractéristiques du kaolin et/ou métakaolin sur la réactivité pouzzolanique

Les principaux paramètres, relatifs aux caractéristiques du kaolin et/ou du métakaolin, pouvant intervenir sur la réactivité pouzzolanique du métakaolin sont les suivants :

- **La cristallinité de la kaolinite**

Selon KAKALI *et al.*, plus la cristallinité de la kaolinite est faible, plus la réactivité pouzzolanique du métakaolin obtenu est élevée [KAK-01]. Cependant, pour MURAT, c'est le contraire [MUR-83b]. L'influence de ce paramètre est remise en question par les travaux de GARCIA-DIAZ. Il démontre que la cristallinité influe peu sur la réactivité pouzzolanique à

long terme de la métakaolinite dans des systèmes avec un excès d'hydroxyde de calcium ou de portlandite [GAR-95].

▹ **La structure cristalline et chimique du métakaolin**

On a précédemment mentionné (paragraphe *III.4.1*) qu'UBBRIACO et TASSELLI notent que les pouzzolanes ayant des teneurs élevées en silice et alumine vitreuses et/ou partiellement amorphes présentent une réactivité pouzzolanique plus élevée [UBB-98]. Cependant, pour GARCIA-DIAZ, l'état de désordre de la métakaolinite a peu d'influence sur la réactivité pouzzolanique [GAR-95]. BICH montre que lorsque la quantité d'atomes d'aluminium hexacoordonnés diminue, ou que la quantité d'atomes de silicium de type Q_3 organisés diminue, la réactivité pouzzolanique augmente [BIC-05]. Mais l'auteur note que ces paramètres seuls n'expliquent pas les différences de réactivité pouzzolanique. Il faudrait prendre également en compte la quantité de défauts de surface du métakaolin et la surface spécifique. La réactivité pouzzolanique augmenterait avec ces paramètres.

▹ **La taille des particules de métakaolin**

Pour FRIAS *et al.* la finesse est un des facteurs majeurs pour la réactivité pouzzolanique [FRI-00a]. Par ailleurs, GARCIA-DIAZ et BICH ne constatent pas de corrélation entre la réactivité pouzzolanique et les paramètres dimensionnels [GAR-95] [BIC-05]. GARCIA-DIAZ obtient par contre une excellente corrélation entre le degré d'avancement de la réaction pouzzolanique à long terme et l'indice d'agglomération du métakaolin. Cet indice est défini par l'auteur comme étant le rapport de la surface intragranulaire (S_{int}) sur la surface totale (S_{tot}) (*Figure 16*).

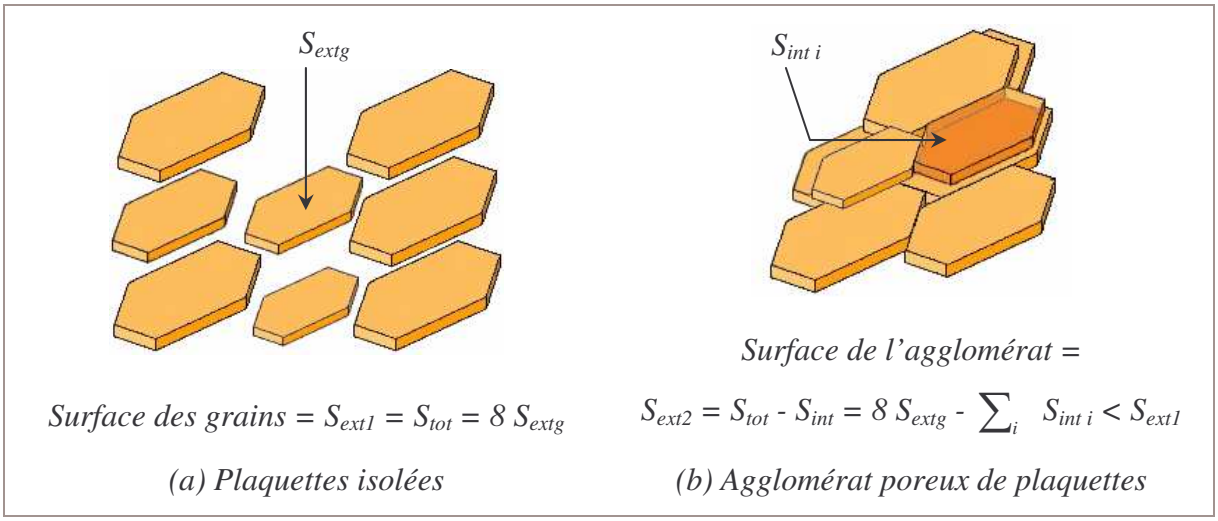


Figure 16 : Surface totale, interne et externe des plaquettes de métakaolin

GARCIA-DIAZ montre que le degré d'avancement est une fonction linéaire décroissante de l'indice d'agglomération. D'autre part, il corrèle le degré d'avancement à court terme (avant 28 j) à la surface de l'enveloppe externe des grains de métakaolin (S_{ext}) et non pas à la surface totale (S_{tot}). De ces deux résultats, il en déduit que le front de précipitation des hydrates se déplace de l'extérieur vers l'intérieur de l'agglomérat en empruntant le réseau poreux du métakaolin. La fermeture de la porosité intragranulaire par les hydrates conduirait donc à un blocage de la réaction.

▹ **Le mode de calcination**

BICH a étudié l'influence de deux modes de cuisson sur la réactivité pouzzolanique du produit obtenu : la calcination dans un réacteur en lit statique et dans un réacteur flash [BIC-05]. Il semblerait que la cuisson en réacteur flash permette d'obtenir des métakaolins avec une teneur en atomes d'aluminium hexacoordonnés plus faible, ce qui conduit à une réactivité pouzzolanique plus élevée. Par ailleurs, l'auteur compare la calcination, dans un réacteur en lit statique et dans un réacteur flash, de kaolins possédant un réseau désorganisé. La calcination dans un réacteur flash modifie davantage la structure cristalline des sites silicium de ces kaolins, en abaissant la quantité d'atomes de silicium de type Q_3 ordonnés. Cela permet d'augmenter la réactivité pouzzolanique. Pour des kaolins ayant un réseau cristallin organisé cela n'a pas été vérifié.

III.7 Effet du métakaolin sur la pâte de ciment

La réaction pouzzolanique a des conséquences sur l'hydratation du ciment, qui peuvent être intéressantes pour l'atténuation des efflorescences. Nous allons tout d'abord examiner les effets du métakaolin sur l'hydratation du ciment, puis son impact sur la pâte de ciment et enfin sur la formation des efflorescences.

III.7.1 Effet sur l'hydratation du ciment

III.7.1.1 Action physique

La substitution du ciment par des ajouts minéraux produit évidemment un effet immédiat de dilution du ciment dans le mélange avant gâchage. Les propriétés mécaniques peuvent être altérées si l'effet pouzzolanique de l'ajout ne compense pas la diminution de la teneur en ciment [WIL-96]. Dans notre étude, l'aspect mécanique n'est pas traité.

Un autre effet physique des ajouts très fins a déjà été abordé dans le paragraphe *III.5.1*. Il s'agit de l'accélération de l'hydratation du ciment. Même si le produit est chimiquement

inerte, il peut favoriser la nucléation hétérogène des hydrates sur ses particules fines. Plusieurs auteurs observent ce phénomène lors de leurs travaux sur des mélanges ciment-pouzzolane [BAR-94] [WIL-96] [FRI-00b].

Le dernier effet physique constaté concerne la modification de l'ouvrabilité du ciment ou du béton. SABIR *et al.* rapportent qu'il y a peu d'études sur la demande en eau du métakaolin et son influence sur les propriétés rhéologiques du béton. Ce phénomène est pourtant couramment observé [SAB-01]. On peut tout de même noter qu'HE *et al.* étudient la demande en eau nécessaire à l'hydratation du ciment contenant différentes argiles [HE-95]. BADOGIANNIS *et al.* précisent que pour des métakaolins grecs, cette demande est plus importante que pour un ciment sans métakaolin [BAD-05]. La principale conclusion de ces travaux est que la demande en eau augmente avec le taux de métakaolin dans le ciment. Ceci a été confirmé par WILD *et al.* [WIL-96].

III.7.1.2 Action chimique

L'ajout de métakaolin dans un ciment provoque une modification de la composition de la solution interstitielle, notamment une réduction significative de son pH, qui a été observée pour une substitution de 10-20 % du ciment par du métakaolin [COL-97]. Ceci a été plus précisément abordé dans le paragraphe *III.4.1*.

La formation des hydrates lors de la réaction pouzzolanique a été décrite au paragraphe *III.5.3*. La modification de la composition de la solution interstitielle provoque le déplacement de l'équilibre de précipitation des hydrates. Ceux-ci sont alors de nature différente de ceux d'un système sans métakaolin.

L'accélération de l'hydratation du ciment est une autre conséquence de cette modification de composition. Ce phénomène a été rapporté par de nombreux auteurs et se traduit par une surproduction de portlandite dans le mélange [TAK-80] [BAR-94] [GAR-95]. L'effet de la réaction pouzzolanique sur l'accélération de l'hydratation s'ajoute à l'effet de la nucléation hétérogène qui a déjà été abordé. En effet, l'adsorption des ions Ca^{2+} par les grains de pouzzolane provoque la stimulation de la dissolution du C_3S [TAK-80] [OGA-80] [WIL-96]. Selon OGAWA *et al.*, il en résulte une concentration plus faible en ions calcium dans la solution interstitielle [OGA-80].

III.7.2 Porosité de la pâte ciment-métakaolin

L'effet de l'ajout de métakaolin dans le ciment sur la structure poreuse du mélange a largement été étudié. Un affinement de la structure poreuse est observé [KHA-96] [KHA-98].

À l'aide de mesures au porosimètre mercure, il est constaté que la taille des pores et la porosité totale diminuent avec la présence de métakaolin [FRI-06b] [SIN-06].

SABIR *et al.*, qui ont publié une revue bibliographique sur l'utilisation des métakaolins dans le béton, proposent un résumé des travaux concernant la porosité du mélange [SAB-01]. Parmi ces derniers, la réduction significative de la taille moyenne des pores est observée. Cependant, bien que le volume total des pores baisse avec une augmentation du temps de cure, ce volume augmente avec une hausse du taux de métakaolin dans la pâte de ciment. Cela a également été observé par TAKEMOTO et UCHIKAWA [TAK-80], et par BREDY [BRE-90]. Ce dernier observe que les pâtes de ciment contenant du métakaolin possèdent un plus grand nombre de pores mais de diamètre plus faible que ceux des pâtes pures.

La diminution du diamètre moyen des pores capillaires provient de deux effets :

- Effet de filler : les fines particules de métakaolin vont s'insérer dans les espaces interstitiels vides entre les grains de ciment. Cela améliore les propriétés rhéologiques du mélange frais et permet ensuite l'obtention d'une pâte plus compacte [BAR-94].
- Accélération de l'hydratation : pour une même durée d'hydratation, une quantité d'hydrates plus importante est formée. Ils remplissent alors les pores progressivement.

D'autre part, Il faut préciser que le métakaolin permet de réduire le volume des pores dits capillaires (0,05-10 µm), le volume des pores des hydrates étant quant à lui augmenté [TAK-80] [SAB-01] [FRI-00b].

III.7.3 Effet sur les efflorescences

La synthèse bibliographique de SABIR *et al.* ne mentionne pas parmi les effets bénéfiques du métakaolin sur les propriétés de durabilité, celui sur les efflorescences [SAB-01]. KHATIB et WILD sont parmi les rares à mentionner cet effet [KHA-98]. Ainsi, peu de travaux traitent de l'action des métakaolins dans la prévention des efflorescences. Les seuls auteurs qui peuvent être cités ont étudié l'apparition d'efflorescences de nature différente de notre étude, il s'agit d'efflorescences dues à une exposition à des sulfates. Ils observent néanmoins un effet positif du mélange de produits pouzzolaniques avec le ciment sur ces efflorescences [NEH-05].

III.8 Conclusion

▹ La réactivité pouzzolanique d'un métakaolin peut dépendre de plusieurs paramètres :

- Cristallinité de la kaolinite.
- Structure cristalline et chimique du métakaolin.
- Surface externe de métakaolin.
- Mode de calcination du kaolin.

▹ La substitution du ciment par un métakaolin modifie chimiquement et physiquement la pâte de ciment :

- Composition de la solution interstitielle :
  - Formation d'hydrates autres que la portlandite.
  - Mobilisation plus rapide des ions calcium.
  - Accélération de l'hydratation, formation plus rapide des hydrates.
- Porosité :
  - Effet filler des particules fines, la pâte de ciment est alors plus compacte.
  - Taille de pores capillaires réduite plus rapidement par l'accélération de l'hydratation.

Chapitre II : Matériels et méthodes - Application au ciment

Dans ce chapitre, les moyens de suivi de l'hydratation du ciment et de la réaction pouzzolanique en suspension seront détaillés. Les méthodes expérimentales spécifiques employées lors des caractérisations des matériaux utilisés et de la matrice cimentaire seront présentées et appliquées au cas du ciment, pour exemple. Enfin, la méthode élaborée pour quantifier les efflorescences sera explicitée.

I. Suivi de réactions en solution

I.1 Conductimétrie

Lorsqu'une réaction chimique a lieu en suspension, les concentrations ioniques évoluent. Ce phénomène entraîne une variation de conductance électrique G de la solution. La conductance d'un objet est directement proportionnelle à sa conductivité, sa surface, et est inversement proportionnelle à sa longueur :

$$G = \lambda \frac{S}{l} \qquad (17)$$

Avec

G	*: conductance en siemens (S)*	S	*: surface (cm²)*
λ	*: conductivité (S/cm)*	l	*: longueur (cm)*

La conductivité λ d'une solution donnée dépend de la concentration en espèces ioniques, de la mobilité des ions présents et de la température. En solution diluée, cette conductivité est la somme des conductivités individuelles de chaque ion (*Tableau 9*) multipliées par leur concentration (loi de KOHLRAUSCH) :

$$\lambda = \frac{\sum \lambda_i^0 C_i}{1000} \qquad (18)$$

Avec :

λ *: conductivité mesurée (S/cm)*

λ_i^0 *: conductivité ionique équivalente (S.cm²/équivalent)*

C_i *: concentration de l'ion i (équivalent/L)*

Cation	H^+	Na^+	K^+	Ca^{2+}
λ_i^0 (S.cm²/équivalent)	350	50	74	60
Anion	OH^-	SO_4^{2-}	Cl^-	
λ_i^0 (S.cm²/équivalent)	198	80	76	

Tableau 9 : Valeur de la conductivité équivalente de quelques ions à 25°C

Les mesures sont réalisées dans une cellule à double enveloppe constituée de deux électrodes circulaires en inox, reliées à un conductimètre (*Figure 17*). La cellule est thermostatée à 25°C et la suspension est maintenue sous agitation magnétique. La cellule est étalonnée à l'aide d'une solution de KCl à 0,1 mol/L (λ = 12,88 mS/cm).

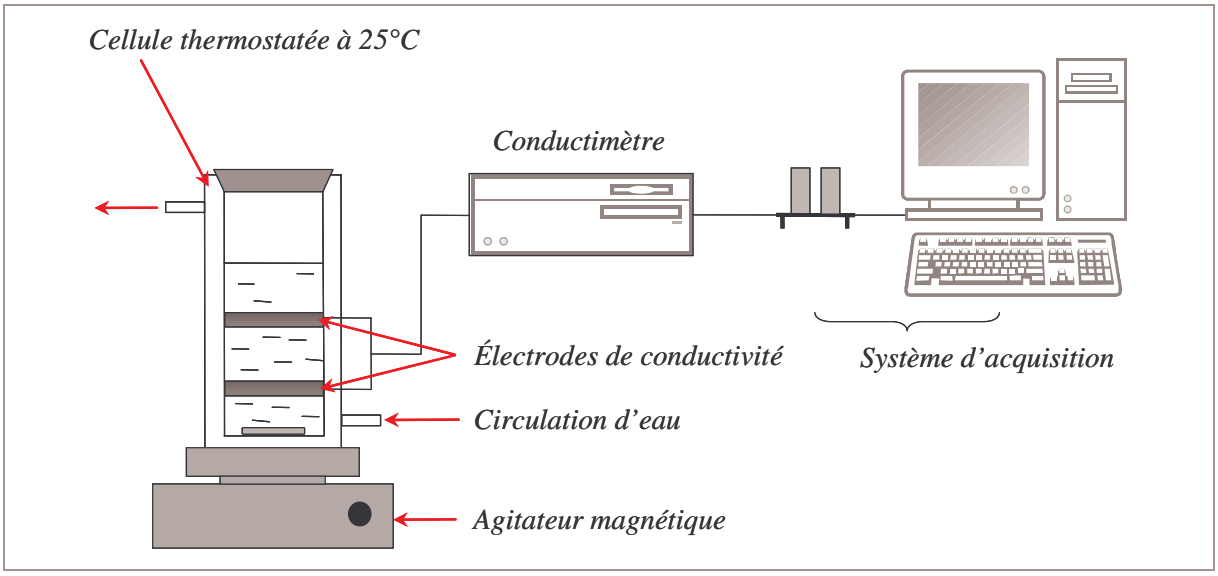


Figure 17 : Appareillage de conductimétrie

Ce système permet de suivre et d'enregistrer, en fonction du temps, l'évolution de la conductivité de la suspension.

I.1.1 Suivi conductimétrique de l'hydratation d'un ciment

Lors de l'hydratation du ciment en milieu dilué (rapport liquide/ciment L/C = 50), les concentrations ioniques évoluent. La conductivité de la suspension de ciment varie alors.

Le protocole expérimental consiste à introduire 100 mL d'une solution hydroxyde de calcium (à 18 mmol/L) dans la cellule, à l'aide d'une fiole jaugée. Lorsque la température est stable (25°C), l'acquisition est lancée, et le ciment est introduit (2 g) après un temps fixé (1 min).

La solution d'hydroxyde de calcium, également notée solution CH, est obtenue en insérant 1,35 g de chaux éteinte ($Ca(OH)_2$) dans 1 L d'eau purifiée (mQ). Après une période d'agitation de 30 min, la solution est filtrée (filtre 1,2 µm). Cette solution est utilisée pour se rapprocher des conditions d'hydratation obtenues en pâte (rapport eau/ciment E/C < 1) [DAM-90].

L'évolution de la conductivité de la suspension de ciment révèle différentes étapes de l'hydratation du ciment (*Figure 18*) [DAM-97] [COM-97].

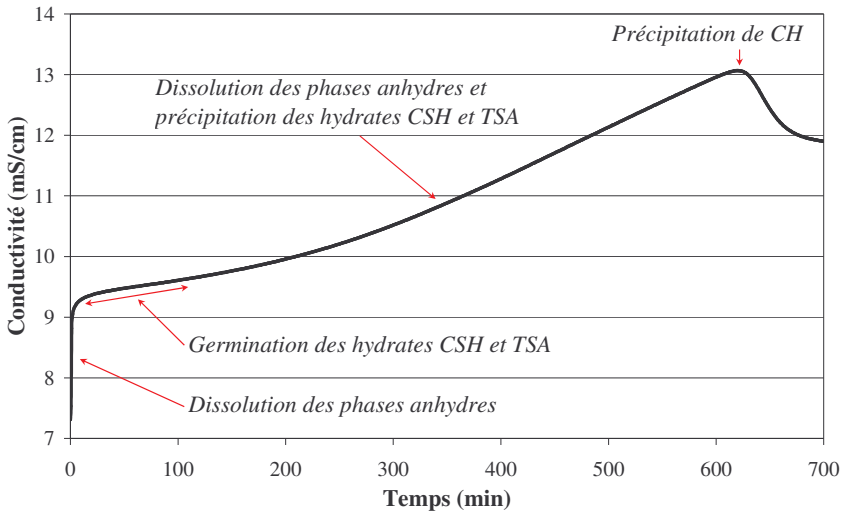


Figure 18 : Suivi conductimétrique de l'hydratation d'un ciment

- Augmentation instantanée de la conductivité correspondant à la dissolution des phases anhydres.
- Infléchissement de la courbe due à la germination des premiers hydrates CSH et TSA.
- Augmentation lente de la conductivité liée à la dissolution des phases anhydres et à la précipitation des hydrates CSH et TSA.
- Baisse brutale de la conductivité correspondant à la précipitation de la portlandite.

Le temps nécessaire pour que la portlandite précipite est pris comme indicateur, afin de comparer les cinétiques d'hydratation des phases silicates d'un ciment seul et d'un ciment auquel un produit est ajouté.

I.1.2 Suivi conductimétrique de la réaction pouzzolanique

Le protocole expérimental du suivi de la réaction pouzzolanique en solution est globalement similaire à celui décrit pour l'hydratation du ciment. 100 mL de solution d'hydroxyde de calcium sont introduits dans la cellule, à l'aide d'une fiole jaugée. La solution d'hydroxyde de calcium est préalablement thermostatée à 25°C. L'acquisition est lancée, puis le produit pouzzolanique est introduit (5 g) au bout d'un temps fixé (30 min) (*Figure 19*). Pour éviter la carbonatation de la solution d'hydroxyde de calcium, la suspension est protégée par un bouchon en caoutchouc fermant hermétiquement la cellule de mesure.

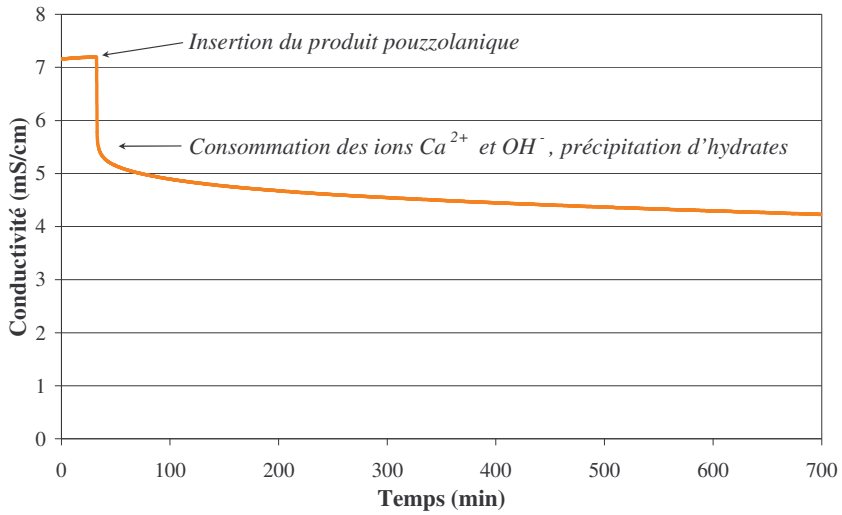


Figure 19 : Suivi conductimétrique de la réaction pouzzolanique lorsqu'un produit pouzzolanique est introduit dans une solution d'hydroxyde de calcium

Après l'introduction du produit, un abaissement de la conductivité est observé. Il est dû à une diminution de la concentration en hydroxyde de calcium provoquée par la réaction pouzzolanique qui consomme ces ions. La baisse est proportionnelle à la réactivité de la pouzzolane [VIL-03]. Cet essai détermine la réactivité pouzzolanique des produits en solution lors des premiers instants de la réaction [BIC-05]. L'avantage de cette méthode est qu'elle est très simple à mettre en œuvre et elle permet de comparer la réactivité pouzzolanique de différents produits.

I.2 Chromatographie ionique

La conductimétrie est représentative de la globalité des concentrations ioniques. En complément de cette mesure, la chromatographie ionique est employée afin d'avoir plus de précisions sur l'évolution individuelle de la concentration de quelques ions, notamment celle des ions calcium. Cette technique permet de mesurer séparément les concentrations des anions, des cations et des silicates de la suspension d'hydroxyde de calcium au cours de la réaction pouzzolanique.

Le mode opératoire présenté dans le paragraphe précédent (*I.1.2*) est adapté aux prélèvements nécessaires à l'analyse chromatographique. Ainsi, le suivi conductimétrique se déroule dans des cellules de conductivité contenant 1 L de solution d'hydroxyde de calcium, 50 g de produit pouzzolanique sont ajoutés. À différentes échéances, 10 mL de suspension sont prélevés dans la cellule et filtrés (filtre 1,2 µm). Le filtrat est ensuite séparé en trois pour les mesures de concentration des cations, des anions et des ions silicates. Dans la fraction réservée à l'analyse des cations, on ajoute une goutte d'acide chlorhydrique pour éviter la formation de carbonate de calcium (*Figure 20*).

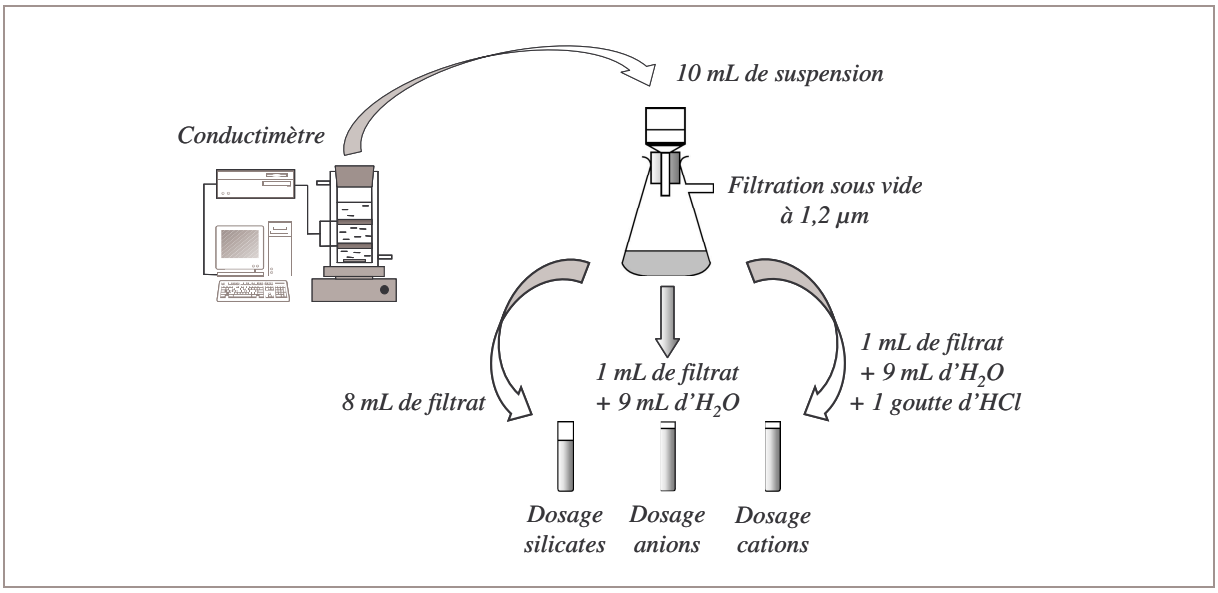


Figure 20 : Méthode de préparation des échantillons pour les analyses de chromatographie ionique

L'appareil utilisé est composé d'une pompe Dionex GP50, d'une colonne séparatrice spécifique à chaque type d'ions et d'un détecteur conductimétrique Dionex CD20 ou UV-Visible Dionex AD 25.

II. Caractérisation des matériaux

II.1 Analyses chimiques

II.1.1 Fluorescence X

L'analyse par fluorescence X permet de déterminer la teneur en éléments, exprimée en équivalent d'oxydes, de l'échantillon. Pour obtenir une moyenne, l'analyse est répétée trois fois. Le ciment utilisé dans le cadre de cette étude est un ciment Portland Vicat de type CPA CEM I 52,5 N, selon la norme NF EN 197-1. Le *Tableau 10* présente les résultats de l'analyse du ciment au moyen de cette technique.

Oxyde	CaO	SiO_2	SO_3	Al_2O_3
Teneur (%)	69,6 ± 0,4	20,4 ± 0,2	4,70 ± 0,07	4,34 ± 0,04
Oxyde	Fe_2O_3	MgO	Na_2O	K_2O
Teneur (%)	3,10 ± 0,01	1,98 ± 0,02	0,6 ± 0,3	0,98 ± 0,02

Tableau 10 : Teneur en oxydes du ciment anhydre (teneur moyenne en masse)

À partir des teneurs en oxydes contenus dans le clinker, les formules de BOGUE (*Tableau 11*) permettent de remonter aux concentrations relatives des phases en présence.

$$C_3S = 4{,}0710\ C - 7{,}6024\ S - 1{,}4297\ F - 6{,}7181\ A$$
$$C_2S = -3{,}0710\ C + 8{,}6024\ S + 1{,}0785\ F + 5{,}0683\ A$$
$$C_3A = -1{,}6920\ F + 2{,}6504\ A$$
$$C_4AF = 3{,}0432\ F$$

Tableau 11 : Formules de BOGUE [TAY-90a]

Toutefois, cette approximation, exacte dans le cas du clinker, nécessite une correction pour être valable dans le cas du ciment. Il faut tenir compte du CaO présent dans la chaux libre et le gypse. Un facteur correctif est appliqué à la teneur en CaO expérimentale. La teneur en CaO corrigée est obtenue en déduisant 0,7 fois la teneur en SO_3. La composition du ciment anhydre obtenue avec ces calculs est présentée *Tableau 12*.

Phases	$C_3S + C_2S$	C_3A	C_4AF	Sulfates
Teneur corrigée (%)	78,5	6,3	9,4	4,7

Tableau 12 : Composition du ciment anhydre obtenue à partir des formules de BOGUE

II.1.2 Diffraction des rayons X

La Diffraction des Rayons X (DRX) été utilisée au cours de cette étude pour différentes caractérisations : elle a permis la détermination de la composition des phases cristallisées de nos échantillons et pâtes de ciment. Ensuite, la quantification par la méthode de RIETVELD des phases cristallisées sera employée. L'épaisseur du dépôt d'efflorescences, obtenu sur les pâtes de ciment, seront caractérisées par DRX sous faible incidence.

Matériel

Les diffractogrammes ont été réalisés avec les appareils suivants : Siemens D5000 et Bruker D8 Advance. La raie K_α du cuivre ($\lambda_{K\alpha\,(Cu)}$ = 1,54 Å) est utilisée. Le logiciel employé pour l'identification des phases cristallines est DIFFRAC^{plus} Eva. Il est possible d'identifier une phase minérale, sous réserve qu'elle soit cristallisée et qu'elle présente une teneur de l'ordre de 2 à 3 % en volume.

Quantification par la méthode de RIETVELD

La *Figure 21* représente le diffractogramme réalisé sur le ciment anhydre.

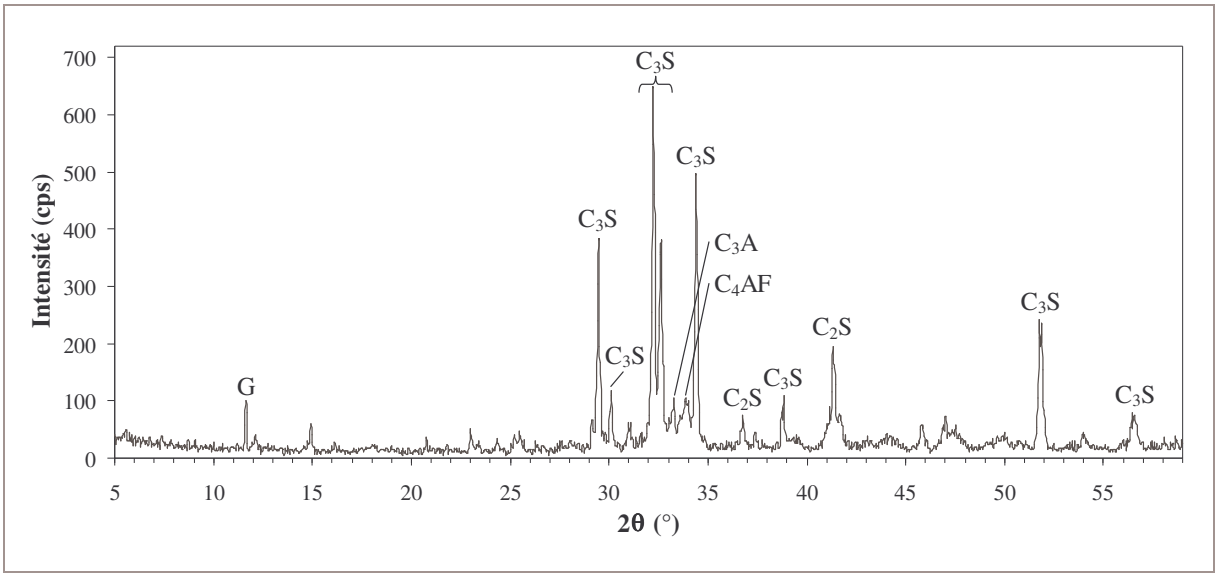


Figure 21 : Diffractogramme du ciment anhydre

G = Gypse

Afin de quantifier les phases majoritaires (C_3S, C_2S, C_3A, C_4AF et gypse), par une autre technique, la méthode de RIETVELD est appliquée sur ce diffractogramme à l'aide du logiciel Siroquant 2.5. Le résultat des calculs est présenté dans le *Tableau 13*.

Phases	$C_3S + C_2S$	C_3A	C_4AF	Gypse
Teneur (%)	80,3 ± 1,3	2,2 ± 0,2	14,4 ± 0,7	2,9 ± 0,7

Tableau 13 : Composition du ciment anhydre obtenue avec la méthode de RIETVELD

Les écarts entre les résultats obtenus avec l'analyse par fluorescence X et avec la méthode de RIETVELD, peuvent provenir, dans le cas de cette dernière méthode, de la complexité du diffractogramme du ciment. En effet, les pics sont nombreux et se chevauchent, rendant la quantification par cette méthode délicate.

II.1.3 Spectrométrie infrarouge à transformée de FOURIER

La Spectrométrie InfraRouge à Transformée de FOURIER (IRTF) permet d'identifier les fonctions chimiques présentes au sein d'un produit. Les divers matériaux, caractérisés au cours de nos travaux, ont été analysés avec les spectromètres à transformée de FOURIER FTS 185 Biorad et Vertex 70 Bruker. Les échantillons sont sous forme de poudre. L'analyse est réalisée à l'aide d'un dispositif de Réflexion Totale Atténuée (ATR) (*Annexe 2*). 32 scans par échantillon sont enregistrés. Les spectres présentent une résolution de 4 cm^{-1}.

Le dépouillement des spectres InfraRouge (IR) du ciment anhydre et hydraté, ainsi que celui du spectre IR d'un kaolin, vont être détaillés.

II.1.3.1 Spectres IR d'échantillons de ciment anhydre et hydraté

La *Figure 22* présente les spectres IR du ciment, anhydre et hydraté. Les *Tableau 14* et *Tableau 15* résument l'attribution des principales liaisons repérées sur ces spectres.

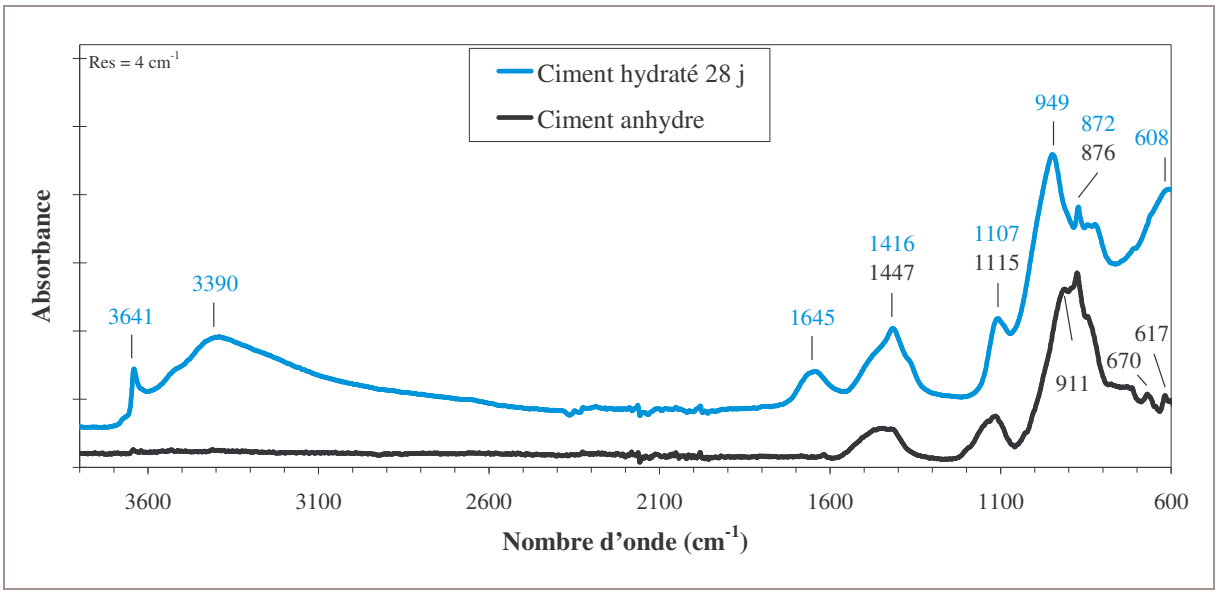


Figure 22 : Spectre IR d'échantillons de ciment anhydre et hydraté

Nous notons l'évolution suivante au cours de l'hydratation du ciment [FAR-01] :

- Formation de la portlandite, repérée par une bande vers 3640 cm^{-1}.
- Apparition d'une large bande vers 3400 cm^{-1} et d'une bande à 1645 cm^{-1}, spécifiques à l'eau, liée à la présence de produits hydratés.
- Disparition de la bande du gypse à 1115 cm^{-1}, avec apparition d'une bande vers 1100 cm^{-1} attribuée à la formation de l'ettringite.
- Déplacement de la bande vers 910 cm^{-1} à 950 cm^{-1} dû au changement d'environnement de la liaison chimique Si-O (C_3S s'hydratant pour former des CSH).

Bande observée (cm^{-1})	Groupement fonctionnel associé	Constituant associé	
911	Liaison Si-O	Silicates	Clinker
1115 670 617	Liaison S-O	Sulfates de calcium	Gypse
1447 876	Liaison C-O	Carbonate de calcium ($CaCO_3$)	

Tableau 14 : Analyse du spectre IR du ciment anhydre

Bande observée (cm^{-1})	Groupement fonctionnel associé	Constituant associé	
3641	Liaison OH	Portlandite ($Ca(OH)_2$)	
3390 1645	Liaison OH	Eau contenue dans les hydrates (H_2O)	
1107 608	Liaison S-O	Sulfates	Ettringite
949	Liaison Si-O	Silicates	CSH
1416 872	Liaison C-O	Carbonate de calcium ($CaCO_3$)	

Tableau 15 : Analyse du spectre IR du ciment hydraté 28 j

II.1.3.2 Spectre IR d'un kaolin

Le spectre IR d'un kaolin est étudié (*Figure 23*). Les principales liaisons existantes dans la structure chimique de ce kaolin sont identifiées. Cet examen est réalisé à l'aide de références bibliographiques [ELF-95] [FAR-01] [RAM-01b] [BIC-05] et est résumé dans le *Tableau 16*.

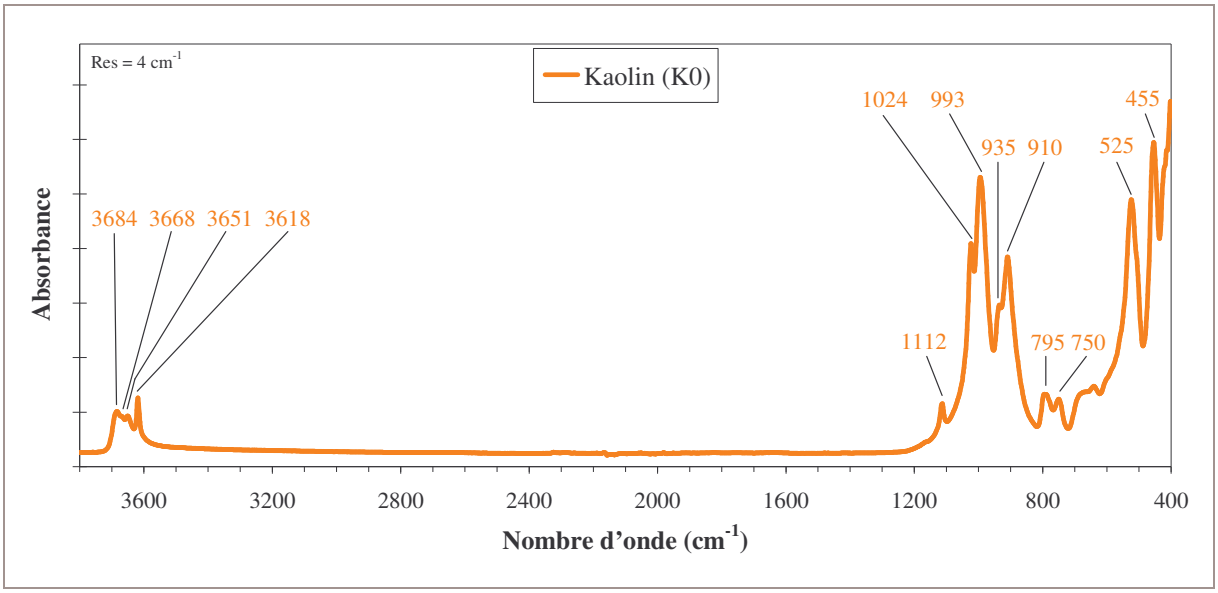


Figure 23 : Spectre IR d'un kaolin (K0)

Quatre bandes relatives aux liaisons OH sont repérées entre 3684 cm^{-1} et 3618 cm^{-1}. Entre 1112 cm^{-1} et 993 cm^{-1} nous pouvons identifier les liaisons Si-OH. Les groupes fonctionnels Al-OH sont détectés vers 910 cm^{-1} avec un épaulement vers 935 cm^{-1}. À 795 cm^{-1} et 750 cm^{-1} se situent des bandes relatives à des liaisons Si-O-Al dont l'atome Al a un nombre

de coordination égal à 4. Pour cette raison cette liaison est notée Si-O-Al^{IV}. Les liaisons Si-O-Al^{VI}, dont le nombre de coordination de Al est de 6, sont détectées vers 525 cm^{-1}. Pour finir, des liaisons Si-O sont identifiées vers 455 cm^{-1}.

Bande observée (cm^{-1})	Groupement fonctionnel associé	Constituant associé
3684 3368 3651 3618	Liaison OH	Kaolinite ($Al_2Si_2O_5(OH)_4$)
910	Liaison Al-OH	
1112 1024 993 455	Liaison Si-O	
795 750	Liaison Si-O-Al^{IV}	
525	Liaison Si-O-Al^{VI}	

Tableau 16 : Analyse du spectre IR d'un kaolin (K0)

Dans le cas du dispositif ATR, le rayonnement passe à travers un cristal avant d'atteindre l'échantillon. En-deçà de 600 cm^{-1} le cristal absorbe fortement le signal, rendant, en général, la détection de groupements fonctionnels difficile. Néanmoins, dans le cas d'un spectre de kaolin, nous arrivons à distinguer des bandes en-deçà de cette zone. Nous présentons ces bandes, par contre, la valeur de l'absorbance de ces bandes ne peut pas être exploitée, puisque celle-ci est combinée avec celle du cristal.

II.2 ANALYSES PHYSIQUES

II.2.1 Granulométrie laser

Matériel et mesures

La distribution granulométrique de nos différentes poudres a été obtenue à l'aide d'un granulomètre laser Mastersizer 2000 Malvern (équipé du module Scirocco 2000 (voie sèche), Hydro 2000S (voie liquide petite capacité) ou hydro 2000G (voie liquide grande capacité)).

La théorie liée à cette technique suppose que les particules de la poudre soient séparées au mieux lors de l'analyse. D'un point de vue pratique, la dispersion optimum des particules peut être difficile à obtenir. Ainsi, les trois modules ont été utilisés suivant le type de poudre. La voie sèche est simple à mettre en œuvre. Cependant, suivant l'importance de l'agglomération, il est parfois préférable d'utiliser la voie liquide, dans l'eau ou dans l'alcool. On peut alors s'aider d'ultrasons ou d'un surfactant (tensio-actif) pour désagglomérer la poudre. Suivant la désagglomération obtenue, les résultats avec l'une ou l'autre des techniques seront retenus.

Analyse de la distribution granulométrique

La mesure de la taille des particules du ciment anhydre est effectuée par granulométrie laser et est présentée sur la *Figure 24*.

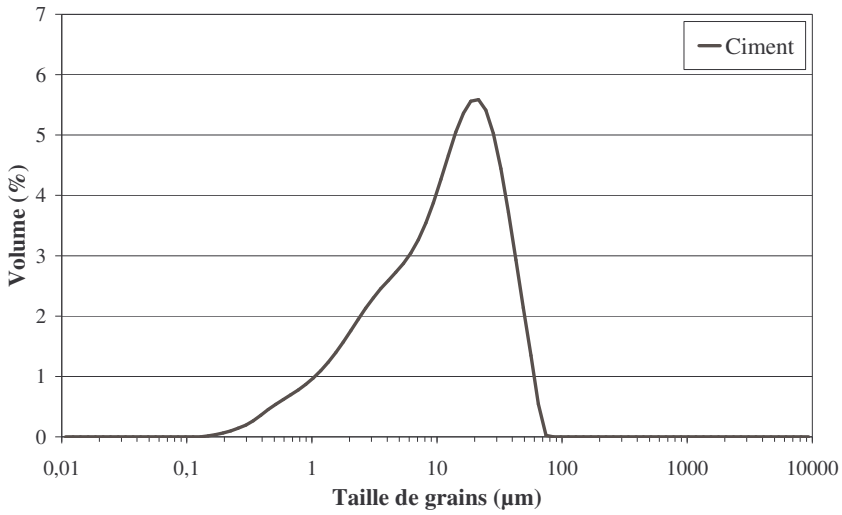


Figure 24 : Distribution granulométrique de la taille des particules de ciment

Cette poudre présente une seule population de taille de particules. Cependant elle est étalée. En effet, la largeur de distribution (span) est de 2,8. Une largeur faible signifie que la population est resserrée autour du D50 (50 % du volume des particules se trouve en dessous de cette taille), une largeur de distribution élevée signifie que la population est étalée autour du D50 ou qu'il y a plusieurs populations. Le D50 de cette poudre est de 12,1 µm, son mode (taille des particules correspondant au pic le plus intense) est de 20,4 µm. La différence de valeur entre le D50 et le mode indique que les tailles de particules ne sont pas bien réparties autour du D50.

Le D10 correspond à la taille de particules pour laquelle 10 % de la population se situe en dessous de cette valeur. Le D90 étant la taille pour laquelle 90 % de la population se situe en dessous de cette taille. Le *Tableau 17* récapitule l'analyse granulométrique de cette poudre.

D10 (µm)	D50 (µm)	D90 (µm)	Mode (µm)	Span ((D90-D10)/D50)
1,7	12,1	35,5	20,4	2,8

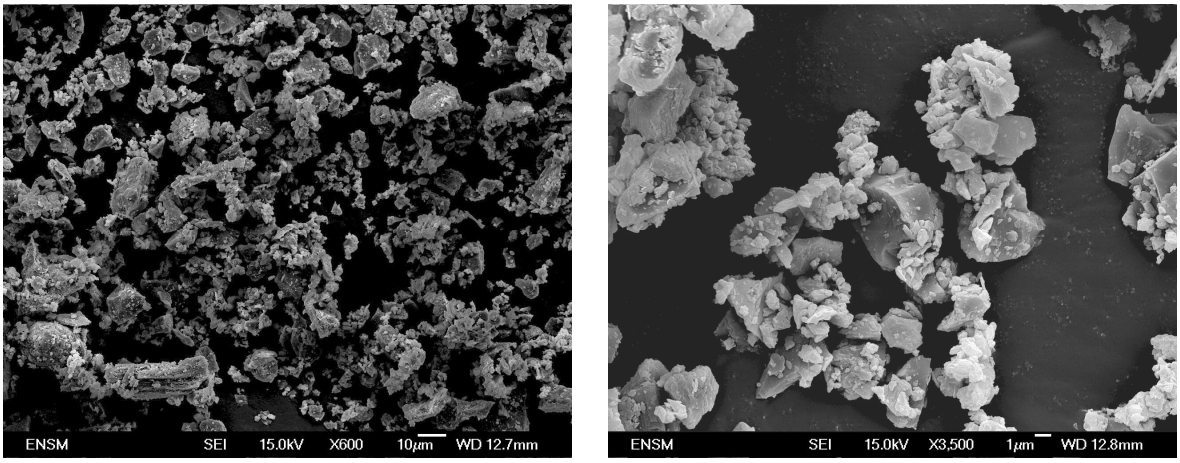
Tableau 17 : Analyse de la granulométrie du ciment anhydre

Les résultats fournis par cette technique sont obtenus avec l'hypothèse que les particules de la poudre soient de forme sphérique. Cette hypothèse n'étant pas toujours vérifiée, la mesure peut être complétée par une analyse morphologique.

II.2.2 Analyse morphologique

La morphologie des particules d'une poudre est observée avec le microscope électronique à balayage (MEB) FEG Jeol JSM 6500. Les poudres, qui sont non conductrices, sont déposées sur un support carbone adhésif et métallisées par dépôt d'un alliage or/palladium, avant leur introduction dans la chambre d'observation.

L'analyse morphologique permet de confirmer ou non la présence d'agglomérats détectés par granulométrie laser. Dans le cas de notre ciment, nous vérifions que cette poudre ne présente pas d'agglomérats (*Figure 25*).



(a) *(b)*

Figure 25 : Morphologie du ciment

Nous observons que les particules sont anguleuses, cependant leur forme est peu éloignée de la forme idéale (forme sphérique) dans le sens où aucune direction n'est privilégiée, contrairement à des particules qui seraient sous forme d'aiguilles ou de plaquettes.

III. Caractérisation de la pâte de ciment

III.1 Préparation des échantillons

Des pâtes de ciment sont préparées avec un rapport eau/ciment (E/C) de 0,4. L'eau est incorporée au ciment dans un malaxeur (Technotest) pendant 1 min à faible vitesse (60 rpm), puis pendant 4 min à vitesse élevée (120 rpm). La pâte est ensuite coulée dans des moules de forme cubique (2 cm d'arrête).

L'intervalle de temps entre la réalisation des échantillons et leur démoulage est dénommé période de cure. Pendant cette période, les moules contenant les échantillons sont placés dans une atmosphère d'azote saturée en humidité (100 % d'humidité relative), pour éviter leur carbonatation, tout en permettant une hydratation correcte de l'échantillon.

III.2 Stoppage de l'hydratation

La pâte de ciment continue à s'hydrater encore plusieurs mois après le gâchage. Pour effectuer les caractérisations de la pâte de ciment à diverses échéances, il faut pouvoir stabiliser le matériau à un instant donné. On réalise pour cela un stoppage de l'hydratation.

Après la durée d'hydratation choisie, l'échantillon est concassé. L'hydratation est stoppée par rinçage à l'acétone suivi d'une filtration. Cette étape est répétée trois fois. Un deuxième rinçage est réalisé avec de l'éther, également suivi d'une filtration et répété trois fois. L'échantillon est séché à l'étuve (40°C) pendant 30 min. Il est ensuite broyé dans un mortier en porcelaine pour obtenir une poudre de particules de taille inférieure à 200 µm. Les échantillons dont l'hydratation est stoppée sont conservés sous flux d'azote pour éviter leur carbonatation.

III.3 Analyse thermique

Principe et appareillage

Les réactions qui se produisent lors du traitement thermique (chauffage ou refroidissement) d'une substance chimique se caractérisent par des variations de masse et/ou de température, qui peuvent être identifiés et mesurés de façon très précise par Analyse Thermo-Gravimétrique (ATG) et Analyse Thermique Différentielle (ATD).

Les dispositifs utilisés sont les thermobalances Setaram ATD-TG 92 et TG-DSC 111. L'analyse est effectuée avec une rampe de température de 10°C/min sous flux d'argon.

Analyse des thermogrammes du ciment au cours de son hydratation

Dans le cas du ciment anhydre et de la pâte de ciment, l'analyse est réalisée dans un domaine de température situé entre 25°C et 800°C sur des échantillons d'environ 25 mg.

▹ *Ciment anhydre*

Trois pertes de masse, associées à des phénomènes endothermiques, sont observées sur le thermogramme du ciment anhydre (*Figure 26*). Ces pertes de masse sont situées vers 130°C, 425°C et entre 600°C et 750°C. Elles correspondent respectivement à la déshydratation du gypse, à la déshydroxylation de la chaux libre et à la décarbonatation du carbonate de calcium [RAM-01a].

▹ *Ciment hydraté*

Le thermogramme de la pâte de ciment hydratée 7 j montre une importante perte de masse vers 100°C, attribuée à la déshydratation de l'ettringite (TSA) et des CSH [ABD-89] [RAM-01a] [PAY-03a]. Un épaulement apparaît vers 145°C, dû à la décomposition du MSA issu de la conversion du TSA [TAY-90c] [GOV-04]. Un faible phénomène endothermique vers 340°C pourrait être relatif à la décomposition de C_3AH_6 [MON-83] [BHA-91]. Les pertes de masse situées vers 430-450°C et entre 650°C et 750°C correspondent respectivement à la déshydroxylation de la portlandite et à la décarbonatation de $CaCO_3$ [ABD-89] [SHA-99] [BHA-91] [RAM-01a].

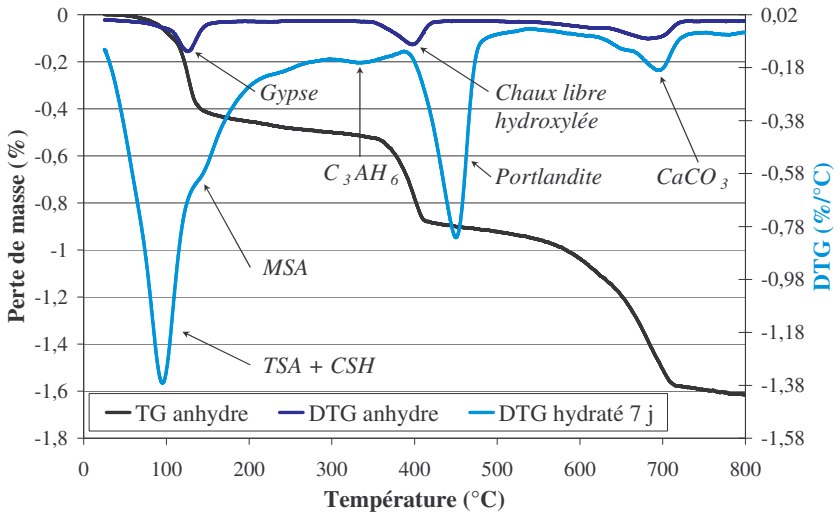


Figure 26 : Courbes d'ATG du ciment au cours de son hydratation

Détermination de la teneur en portlandite et en carbonate de calcium

Grâce au logiciel fournit par Setaram, Setsoft, il est possible de quantifier les pertes de masse et l'enthalpie (ΔH) de la réaction associée.

▹ *Calcul de la teneur en portlandite*

La perte de masse attribuée à la déshydroxylation de la portlandite correspond à une perte d'eau. D'après l'équation bilan R_{DhP}, le nombre de moles d'eau perdue (n_{H_2O}) correspond au nombre de moles de portlandite ($n_{Ca(OH)_2}$) qui se décompose.

$$Ca(OH)_2 \rightarrow CaO + H_2O \qquad (R_{DhP})$$

La quantité de portlandite contenue dans l'échantillon se calcule donc avec l'équation suivante :

$$m_{Ca(OH)_2} = n_{H_2O} \cdot M_{Ca(OH)_2} = \frac{m_{H_2O}}{M_{H_2O}} M_{Ca(OH)_2} \qquad (19)$$

Avec :

$m_{Ca(OH)_2}$ *: quantité de portlandite dans l'échantillon (%)*

$M_{Ca(OH)_2}$ *: masse molaire de la portlandite,* $M_{Ca(OH)_2} = 74$ *g/mol*

m_{H_2O} *: perte de masse due au départ d'eau (%), lue sur la courbe d'ATG*

M_{H_2O} *: masse molaire de l'eau,* $M_{H_2O} = 18$ *g/mol*

La portlandite d'une pâte de ciment peut se carbonater si l'échantillon n'est pas conservé dans une atmosphère neutre, c'est-à-dire dépourvue de dioxyde de carbonate. Lorsque l'on suit l'évolution du taux de portlandite avec la durée d'hydratation, le phénomène de carbonatation de la portlandite peut alors fausser les résultats, en minimisant la quantité de portlandite formée. Pour s'assurer que la mauvaise conservation d'un échantillon ne perturbe pas les résultats, le taux de carbonate de calcium des échantillons est calculé et on vérifie qu'il est faible et constant dans le temps.

▹ *Calcul de la teneur en carbonate de calcium*

La perte de masse attribuée à la décarbonatation correspond à un départ de CO_2. D'après $R_{DcCaCO3}$, le nombre de moles de CO_2 (n_{CO_2}) produit correspond au nombre de moles de $CaCO_3$ (n_{CaCO_3}) présent dans l'échantillon.

$$CaCO_3 \rightarrow CO_2 + CaO \qquad (R_{DcCaCO3})$$

L'équation *20* permet alors de calculer la quantité de carbonate de calcium contenu dans l'échantillon.

$$m_{CaCO_3} = n_{CO_2} \cdot M_{CaCO_3} = \frac{m_{CO_2}}{M_{CO_2}} M_{CaCO_3} \qquad (20)$$

Avec :

m_{CaCO_3} : *quantité de $CaCO_3$ dans l'échantillon (%)*

M_{CaCO_3} : *masse molaire de $CaCO_3$, $M_{CaCO_3} = 100$ g/mol*

m_{CO_2} : *perte de masse due au départ de CO_2 (%), lue sur la courbe d'ATG*

M_{CO_2} : *masse molaire de CO_2, $M_{CO_2} = 18$ g/mol*

III.4 Porosimétrie mercure

La porosimétrie au mercure est une technique de mesure permettant de déterminer le volume des pores d'un échantillon et la distribution de leur taille. Seule la porosité ouverte peut être mesurée. La méthode est fondée sur les lois qui régissent les phénomènes physiques (*Annexe 1*) s'établissant lorsqu'un liquide non mouillant ($\theta > 90°$), comme le mercure, est présent dans les pores capillaires d'un solide poreux.

L'appareillage utilisé pour cette étude est un porosimètre Micromeritics AutoPore IV. La gamme de tailles de pores analysée est comprise entre 7 nm et 500 µm de diamètre.

La distribution poreuse d'une pâte de ciment présente des pores intergranulaires qui sont communément appelés pores capillaires et dont le diamètre se situe autour de 0,003-10 µm [BAR-94]. Nous avons accès par cette mesure au diamètre d'entrée des pores capillaires des pâtes de ciment. Cependant, on peut noter que les distributions de tailles de pores obtenues comportent des différences avec les distributions réelles d'une pâte de ciment, analysées par exemple par tomographie X. Ces écarts ont essentiellement deux causes :

- Les structures des pâtes cimentaires peuvent être endommagées sous l'effet des hautes pressions exercées sur l'échantillon pendant l'analyse.

- La loi permettant de relier la pression d'un liquide au rayon du capillaire est basée sur un modèle de pores cylindriques (*Annexe 2*). Or, le réseau poreux d'une matrice cimentaire présente des pores de formes et de tailles très irrégulières (nombreux rétrécissements, complexité de l'interconnexion des pores) (*Figure 27*) [BAR-94].

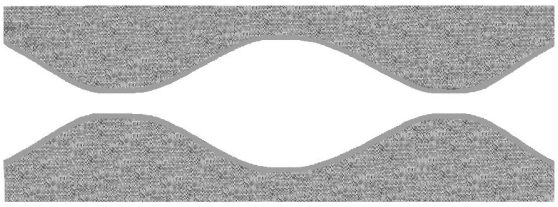


Figure 27 : Géométrie des pores d'une pâte de ciment

Ceci peut être mis en évidence dans la dernière partie de l'analyse de porosimétrie. Après la phase d'intrusion du mercure, on diminue pas à pas la pression pour obtenir une courbe de "retrait" du mercure. Tout le mercure introduit n'est alors pas restitué : un volume important de mercure reste piégé dans le réseau poreux du ciment. La tortuosité du réseau due aux formes et aux tailles très irrégulières des pores induisent des ruptures de continuité de la phase mercure, qui sont à l'origine du piégeage du mercure dans le réseau poreux [BAR-94].

La courbe de distribution obtenue par cette technique correspond donc plus à une courbe de répartition des diamètres d'entrée des pores qu'à une distribution réelle de la taille des pores. De plus, la distribution mesurée est plus fine qu'en réalité : le volume des petits pores est surestimé alors que celui des gros pores est sous-estimé [BAR-94].

La porosimétrie mercure va cependant nous permettre de relier la distribution de la taille des pores mesurée, des matériaux élaborés, à leur comportement envers les efflorescences. En effet, d'après BAROGHEL-BOUNY, la taille des pores obtenue avec cette méthode est représentative de la taille des pores contrôlant l'accessibilité d'un fluide à un ensemble de pores connectés. De plus, la taille des pores d'un réseau connecté détermine les cinétiques de transfert (eau liquide, vapeur d'eau, ions, CO_2) qui s'effectuent dans ces pores [BRE-90] [BAR-94]. Or, nous savons que les cinétiques de transfert sont reliées aux processus physico-chimiques intervenant lors de la formation des efflorescences (*Chapitre I*, paragraphe *II.3.3*).

Pour notre étude, nous nous intéressons particulièrement au diamètre moyen d'entrée des pores capillaires les plus larges sur la courbe de distribution (*Figure 28*).

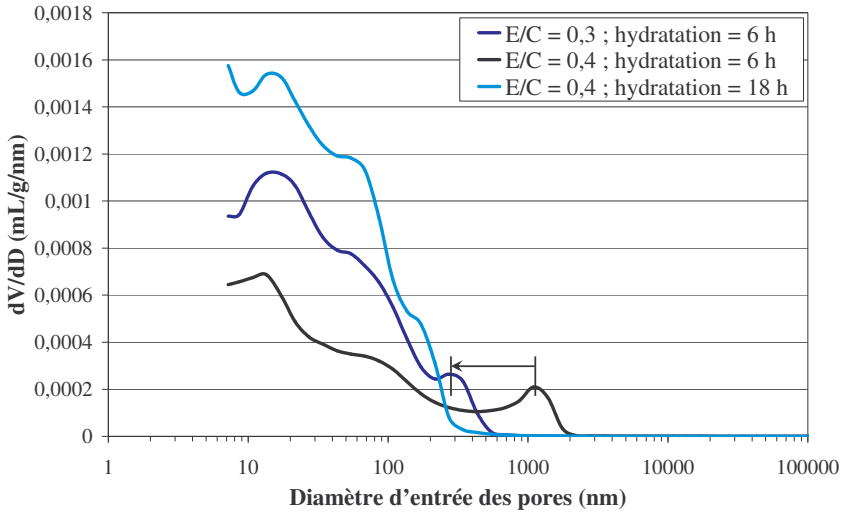


Figure 28 : Distribution du diamètre d'entrée des pores de pâtes de ciment pour différents E/C et durées d'hydratation

En effet, les pores capillaires dont le diamètre moyen est compris dans l'intervalle 100-1000 nm sont assez larges pour permettre le transfert de l'eau et des ions. Ils sont favorables aux efflorescences [BAR-96].

Cette famille de pores correspond à l'espace poreux situé entre les "grains" de ciment anhydre. Il est dû à la présence de la phase liquide qui occupe l'espace entre les "grains" de ciment au début de l'hydratation. Le volume et la taille caractéristique de ces pores diminuent pendant l'hydratation, avec le développement des hydrates qui remplissent une part de l'espace. La manière dont les espaces se comblent avec les hydrates dépend, entre autres, du rapport E/C [BAR-94]. Nous constatons, en effet, qu'avec une diminution du rapport E/C, le diamètre moyen de cette famille de pores se décale vers les tailles plus fines (*Figure 28*). Nous observons également que ce mode poreux disparaît au cours de l'hydratation.

IV. Quantification des efflorescences

Dans cette étude, nous cherchons un moyen pour réduire l'apparition des efflorescences. Il est nécessaire pour cela de disposer d'une méthode permettant de quantifier l'importance de cette formation, afin de comparer l'efficacité des solutions choisies.

IV.1 Choix de la méthode de quantification

Pour quantifier le carbonate de calcium formé à la surface des échantillons de ciment, nous avons balayé différentes analyses.

▹ *Détermination précise de l'épaisseur*

Nous avons à notre disposition, et pour des matériaux non conducteurs, deux méthodes de caractérisation de surface : la DRX sous faible incidence et l'ESCA (Electron Spectroscopy for Chemical Analysis). Cependant, pour déterminer de façon précise l'épaisseur du dépôt, la surface de l'échantillon doit être parfaitement plane, ce qui n'est pas toujours réalisable pour des pâtes de ciment qui ont une faible durée d'hydratation avant leur démoulage. De plus, dans le cas de l'ESCA, la limite de détection en profondeur est limitée à une dizaine de nm, ce qui est insuffisant pour notre étude. Nous verrons dans le *Chapitre IV*, paragraphe *I.2*, que l'épaisseur du dépôt peut aller jusqu'à la vingtaine de µm.

▹ *Quantification du carbonate de calcium*

Le ciment peut se carbonater en même temps que les efflorescences se forment. Cette source supplémentaire de carbonate de calcium rend la quantification par analyse thermique peu fiable. Par ailleurs, ce dépôt n'est pas séparable du substrat par attaque chimique ou mécanique sans affecter ce dernier. Nous ne pouvons pas peser le dépôt.

Les techniques classiques de caractérisation n'étant pas envisageables, nous nous sommes tournés vers des méthodes alternatives et semi-quantitatives : l'analyse de couleur. Un protocole, mis au point au cours de cette étude et décrit dans le *Chapitre III*, nous a permis de reproduire les conditions climatiques favorables à la formation des efflorescences sur des échantillons de ciment gris, sous la forme d'un dépôt blanc uniforme. Celui-ci modifie alors la couleur de l'échantillon en fonction de la quantité de carbonate de calcium précipité. Cette variation de couleur est mesurée avec un spectrocolorimètre. La mesure de couleur réalisée avec cet appareil va être détaillée.

IV.2 Mesure de la couleur

Une couleur est définie à partir de trois notions indépendantes les unes des autres [ANA-03] :

- **Teinte** : la teinte est le terme utilisé dans le domaine de la couleur pour classer le rouge, le bleu, le jaune, etc…
- **Clarté** : la clarté des couleurs dépend de leur luminosité.
- **Saturation** : la saturation correspond au degré de pureté de la teinte. Dès qu'une couleur est mélangée avec un gris de même clarté, elle devient non saturée. Elle est alors dite terne.

Pour attribuer une valeur numérique aux couleurs, des échelles de teinte, clarté et saturation ont été établies. Les méthodes qui permettent d'exprimer la couleur d'un objet ou d'une source lumineuse au moyen d'une notation spécifique chiffrée, sont appelées espace de couleur.

De nombreuses méthodes ont été développées pour quantifier la couleur et permettre de l'exprimer avec plus de facilité et de précision. Parmi celles-ci, il existe les méthodes développées par un organisme international qui s'occupe des questions d'éclairage et de couleur : la Commission Internationale de l'Éclairage (CIE). L'espace couleur le plus utilisé actuellement est l'espace $L^*a^*b^*$ (appelé aussi CIELAB), conçu en 1976 [ANA-03]. Cet espace est un espace de couleur uniforme, cela signifie que la distance entre deux couleurs du diagramme de chromaticité, établie avec cet espace, correspond à l'écart de couleur perçu par l'œil humain. L^* est relatif à la clarté, tandis que a^* et b^* sont les coordonnées de chromaticité (*Figure 29.a*). a^* et b^* indiquent la direction des couleurs : + a^* va vers le rouge, - a^* vers le vert, + b^* va vers le jaune, - b^* vers le bleu. Le centre du diagramme est achromatique. Au fur et à mesure que les valeurs de a^* et b^* augmentent, et que l'on s'éloigne du centre, la saturation augmente. La *Figure 29.a* représente, dans l'espace $L^*a^*b^*$, une coupe horizontale du solide des couleurs présenté en *Figure 29.b*. Une coupe verticale du solide des couleurs passant par le centre permet d'obtenir une représentation de la chromaticité par rapport à la clarté (*Figure 30*).

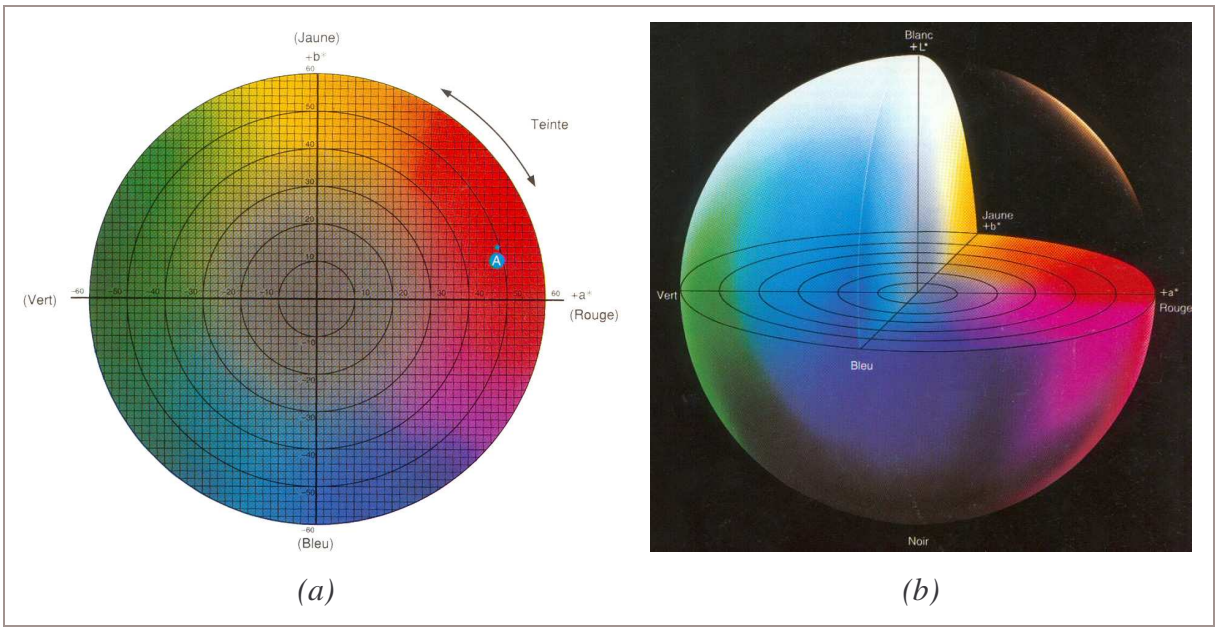


Figure 29 : (a) Diagramme de chromaticité a^* b^* (b) Représentation du solide des couleurs pour l'espace couleur L^* a^* b^* [ANA-03]

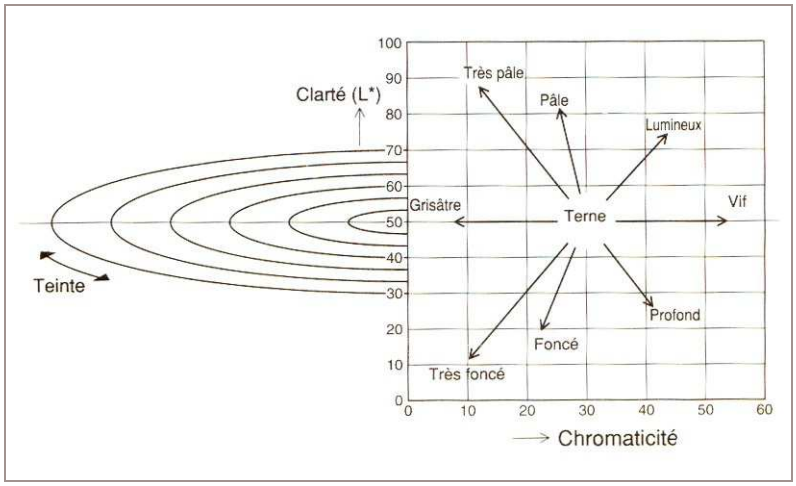


Figure 30 : Chromaticité et clarté [ANA-03]

La manière de percevoir les couleurs, ainsi que leur mesure, peuvent être affectées par de nombreux paramètres [ANA-03] :

▹ **La différence de luminosité** : la couleur d'un objet sous la lumière du soleil peut être différente de celle obtenue sous la lumière d'un néon, d'une lampe électrique ou d'une lampe au tungstène, etc… Ce phénomène se nomme métamérisme.

▹ **L'observateur** : la sensibilité visuelle de chaque individu est différente. Même chez les individus qui ont une vision des couleurs dite "normale", un penchant pour le rouge ou le bleu peut exister. La vue d'un individu évolue aussi avec l'âge. Ces facteurs font que les couleurs sont perçues différemment selon les observateurs.

▹ **L'angle d'observation** : la sensibilité de l'œil à la couleur change en fonction de la taille de l'objet. La perception de la taille d'un objet est modifiée avec l'angle d'observation.

Les colorimètres et les spectrocolorimètres sont évidemment conçus pour mesurer les couleurs dans des conditions identiques. Cependant ces conditions peuvent varier d'un appareil à l'autre, il est donc nécessaire de les spécifier. Ainsi, nous allons préciser nos conditions de mesure de couleur, de même que les caractéristiques de notre appareil, le spectrocolorimètre Minolta CM 2600d.

IV.2.1 Illuminant

L'illuminant est la source de lumière permettant l'éclairage uniforme de l'échantillon. La CIE a précisé les caractéristiques spectrales de différents illuminants standards [ANA-03]. L'illuminant standard D65 a été utilisé, il correspond à la lumière du jour moyen.

IV.2.2 Observateur

La CIE a défini en 1931 un observateur standard nommé Observateur Standard 2° utilisant un champ de vision de 2°. En 1964, la CIE en détermine un supplémentaire, basé sur un champ de vision de 10° (Observateur Standard Supplémentaire 10°) [ANA-03]. Ce dernier est l'observateur standard retenu pour cette étude.

IV.2.3 Géométrie de mesure

L'angle sous lequel la lumière incidente atteint l'objet, et l'angle sous lequel cet objet est observé, s'appelle la géométrie optique de mesure.

Les spectrocolorimètres possèdent une sphère d'intégration qui permet d'éclairer ou d'observer l'objet. Cette sphère est creuse et sa surface intérieure est recouverte de sulfate de baryum, permettant à la lumière d'être uniformément diffusée par les parois.

Notre spectrocolorimètre utilise une géométrie d/8° : l'objet est éclairé de manière uniforme et diffuse grâce à la sphère et la mesure est effectuée à 8° par rapport à la normale.

IV.3 Méthodologie de mesure et d'analyse

Les échantillons de ciment de forme cubique subissent le test d'efflorescences. Les mesures de couleur sont ensuite réalisées sur trois faces différentes de chaque échantillon, afin d'obtenir une moyenne.

Les mesures effectuées au cours de cette étude ont montré que les valeurs de a^* et b^* varient peu (que la surface de l'échantillon possède ou non des efflorescences). Seules les valeurs de L^* seront alors traitées.

La couleur du dépôt peut varier en fonction de la taille des cristaux de $CaCO_3$. Or, nous avons constaté par des observations réalisées au MEB que la taille des cristaux, formés au cours du test d'efflorescences mis au point, reste dans une gamme de taille constante (1-2µm). L'effet de la taille des cristaux sur la couleur du dépôt est donc négligé dans cette étude.

Enfin, la clarté du ciment peut varier selon la durée ou la température d'hydratation. Une référence sera donc conservée sous un flux d'azote saturé en humidité et à la même température que l'échantillon soumis aux conditions climatiques. La donnée analysée est alors la différence de clarté entre ces deux échantillons.

IV.4 Lien entre clarté et quantité d'efflorescences formées

La différence de clarté varie en fonction de la quantité d'efflorescences formées. Nous avons constaté que plus l'apparition des efflorescences est importante, plus L^* augmente. Il serait intéressant de relier la variation de la clarté à la fraction surfacique de carbonate de calcium qui recouvre la surface de l'échantillon, nous permettant de traduire la différence de clarté en une donnée plus en liaison avec le problème qui nous intéresse.

Pour établir ce lien, nous considérons que la surface recouverte d'efflorescences est en fait un assemblage de deux zones de couleur différente, celle du ciment et celle du carbonate de calcium. La couleur globale de la surface est le mélange de ces deux couleurs (*Figure 31*).

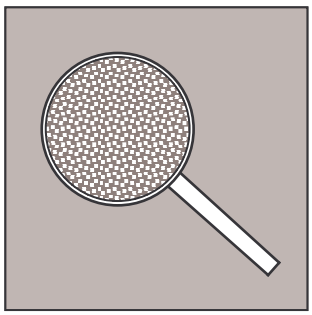


Figure 31 : Surface recouverte d'efflorescences

Dans le paragraphe suivant, nous allons expliciter le calcul qui permet d'obtenir la fraction surfacique occupée par chacune de ces deux couleurs, à partir de la mesure de la clarté.

IV.4.1 Calcul de la clarté d'un mélange de couleurs

Le spectrocolorimètre mesure la réflectance spectrale de l'objet, donnant accès à sa luminance Y. La clarté L^* de la couleur de cet objet est calculée à partir de l'équation *21*.

$$L^* = 116\left(\frac{Y}{Y_n}\right)^{1/3} - 16 \qquad (21)$$

Avec :

Y : luminance de l'objet (cd/m²)

Yn : luminance du blanc de référence (cd/m²) conventionnellement pris à 1

Cette équation peut aussi s'écrire :

$$\frac{Y}{Y_n} = \left(\frac{L^* + 16}{116}\right)^3 \qquad (22)$$

Dans le cas d'un objet composé d'éléments ayant deux couleurs différentes (notées 1 et 2), de luminance distincte, L_{1+2}^* peut être exprimée en fonction des clartés L_1^* et L_2^* de chaque couleur, pondérée par leur fraction surfacique. Cette relation est établie grâce au raisonnement suivant. Nous mesurons tout d'abord L_1^* et L_2^*. Cela nous permet de calculer Y_1/Y_n et Y_2/Y_n. De par sa géométrie, l'appareil effectue la mesure sur une surface dont l'aire est constante. Lors de la mesure de la couleur 1, la totalité de la surface analysée renvoie la luminance Y_1. De même pour la couleur 2, avec une luminance Y_2. Dans le cas du mélange, seule une partie de la surface de mesure renvoie une luminance Y_1 et l'autre partie une luminance Y_2 (*Tableau 18*).

Couleur			
	Couleur 1	Couleur 2	Couleur 1+2
Clarté	L_1^*	L_2^*	L_{1+2}^*
Fraction surfacique	$s_1 = 1$	$s_2 = 1$	$s_1 = x$; $s_2 = 1 - x$

Tableau 18 : Fraction surfacique des couleurs 1 et 2

La proportion surfacique de ces couleurs est prise en compte pour le calcul de Y_{1+2}.

$$\frac{Y_{1+2}}{Y_n} = s_1\frac{Y_1}{Y_n} + s_2\frac{Y_2}{Y_n} = s_1\left(\frac{L_1^* + 16}{116}\right)^3 + s_2\left(\frac{L_2^* + 16}{116}\right)^3 \qquad (23)$$

Avec :

s_1 : fraction surfacique de la couleur 1 de l'objet

s_2 : fraction surfacique de la couleur 2 de l'objet

Ainsi, à partir de la connaissance de L_1^*, s_1, L_2^* et s_2, on peut prévoir la clarté du mélange (équation *24*).

$$L_{1+2}^* = 116\left(\frac{Y_{1+2}}{Y_n}\right)^{1/3} - 16 = 116\left(s_1\left(\frac{L_1^* + 16}{116}\right)^3 + s_2\left(\frac{L_2^* + 16}{116}\right)\right) - 16 \qquad (24)$$

IV.4.2 Calcul de la fraction surfacique de carbonate de calcium

Notre problème est inverse à celui du paragraphe précédent. En effet, à partir de la clarté du mélange ciment/carbonate de calcium, nous souhaitons connaître la fraction surfacique de chaque élément. Pour le ciment, nous supposons que sa clarté est identique à celle de sa référence : $L_{réf}^*$. Une poudre de carbonate de calcium permet de déterminer $L_{CaCO_3}^*$. Une courbe est tracée à partir de l'équation *25* (*Figure 32*).

$$\Delta L_{th}^* = L_{th}^* - L_{réf}^* = 116\left(s_{CaCO_3}\left(\frac{L_{CaCO_3}^* + 16}{116}\right)^3 + \left(1 - s_{CaCO_3}\right)\left(\frac{L_{réf}^* + 16}{116}\right)^3\right)^{1/3} - 16 - L_{réf}^* \quad (25)$$

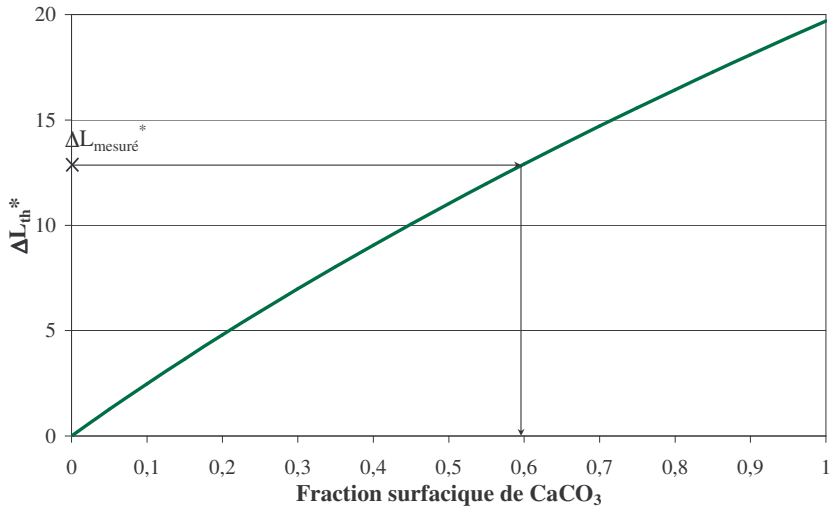


Figure 32 : Courbe $\Delta L_{th}^* = f(s_{CaCO_3})$

Ainsi, pour chaque ΔL^* mesuré, nous lisons sur cette courbe la fraction surfacique de carbonate de calcium correspondante.

Nous notons que nous devons prendre en compte le fait que $L_{réf}^*$ peut varier en fonction des échantillons (paragraphe *IV.3*). Différentes courbes devront, de ce fait; être tracées lorsque $L_{réf}^*$ varie.

PARTIE 2 : Apparition artificielle et caractérisation des efflorescences

Chapitre III : Protocole opératoire d'apparition des efflorescences

Chapitre IV : Caractérisation des efflorescences

Chapitre III : Protocole opératoire d'apparition des efflorescences

Il n'existe pas, dans la littérature, de procédure normalisée de création d'efflorescences artificielles sur des matériaux cimentaires. VICKERS et MOUKWA présentent trois méthodes communément utilisées pour faire apparaître des efflorescences secondaires sur des matériaux poreux [VIC-96]. Néanmoins, aucune méthodologie relative aux efflorescences primaires n'a été recensée. Il nous a donc été nécessaire d'élaborer une telle méthode.

Ce chapitre est consacré à la mise au point d'un protocole opératoire reproductible d'apparition des efflorescences primaires sur des échantillons de ciment, dans des conditions contrôlées de laboratoire. La quantification des efflorescences alors formées est réalisée avec la méthode présentée précédemment, utilisant la spectrocolorimétrie (*Chapitre II*, paragraphe *IV.*).

I. Réalisation des échantillons de ciment

Des pâtes de ciment gris sont préparées suivant la méthodologie exposée au *Chapitre II*, paragraphe *III.1*. Afin de faciliter les premières observations de l'apparition des efflorescences, un colorant rouge (oxyde de fer) est ajouté à hauteur de 3 % lors de la confection des échantillons. Par la suite, ce colorant n'a plus été utilisé, car l'interprétation des résultats des mesures de spectrocolorimétrie est plus fiable sur des échantillons de ciment gris, pour lesquels seule la clarté L* varie lors de l'apparition des efflorescences (*Figure 33*).

(a) *(b)*

Figure 33 : Échantillons sans efflorescence - (a) Rouge (b) Gris

II. Mise au point du protocole

Les données bibliographiques fournissent des indications sur les paramètres climatiques nécessaires à l'apparition des efflorescences primaires, qui sont une forte hygrométrie avec condensation d'eau en surface et une température basse (8°C) [CER-93] [EFF-95] [DOW-03]. Le protocole opératoire d'apparition des efflorescences mis au point s'appuie sur ces données. Afin d'optimiser notre méthodologie, nous étudierons l'effet de chaque paramètre du protocole sur l'apparition des efflorescences. Cela nous permettra de vérifier et de préciser les données bibliographiques, et également de mieux comprendre les mécanismes d'apparition des efflorescences.

II.1 Essais préliminaires

Avant d'aboutir au protocole opératoire final, des essais préliminaires sont réalisés pour mieux cerner les conditions d'apparition du phénomène sur le ciment (température, humidité relative, durée d'exposition, teneur en CO_2 de l'atmosphère).

II.1.1 Carbonatation accélérée

L'objectif de cet essai est de savoir si un apport de CO_2 permettrait d'accélérer ou d'intensifier l'apparition des efflorescences.

Des échantillons, après démoulage, sont placés dans une cloche en verre, balayée par un flux de CO_2 humidifié (100 % de CO_2, 65 % d'humidité relative) à 20°C. Les échantillons se carbonatent en surface. La couche carbonatée peut être détectée grâce à un indicateur coloré, la phénolphtaléine. En effet, ce produit est incolore pour les pH < 9, et rose pour les pH > 9. Aussi, les échantillons sont immergés quelques instants dans la phénolphtaléine. Les zones non carbonatées sont repérées par leur coloration rose : le pH d'une phase cimentaire saine est supérieur à 9, alors qu'une pâte de ciment carbonatée présente un pH inférieur à 9 [THI-05] (*Figure 34.a*). La zone carbonatée est de l'ordre du millimètre pour des échantillons carbonatés pendant une dizaine de jours. Aucune efflorescence n'est observée à la surface des échantillons (*Figure 34.b*).

(a) (b)

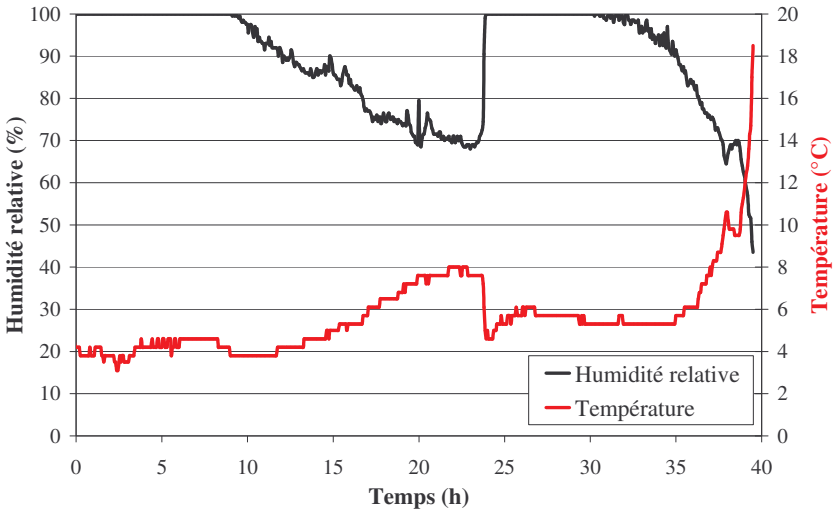
Figure 34 : (a) Échantillon carbonaté imprégné de phénolphtaléine (b) Échantillon carbonaté

Le résultat de ces essais est expliqué par les données bibliographiques, à savoir qu'un taux de CO_2 important empêche la formation des efflorescences primaires [BOL-04]. VICKERS et MOUKWA expliquent ce phénomène par l'obturation des pores de surface par le $CaCO_3$. Il en résulte un blocage du transfert des ions calcium à la surface du matériau [VIC-96].

Dans le cadre de notre étude, ce résultat est à analyser sous deux aspects. D'une part, dans l'optique de former des efflorescences, l'apport de CO_2 n'est pas souhaitable puisqu'il bloque leur apparition et que le taux de CO_2 contenu dans l'air est suffisant pour les obtenir (*Chapitre I*, paragraphe *II.3.2*). D'autre part, dans le but de réduire l'apparition des efflorescences, l'utilisation de CO_2 pourrait être envisagée. Cependant, si les efflorescences primaires sont évitées par un taux de CO_2 important, la formation des efflorescences secondaires est, quant à elle, accentuée [BOL-04].

II.1.2 Essais sous conditions climatiques naturelles

Lorsque les conditions climatiques étaient propices à l'apparition des efflorescences (temps frais et pluvieux), au moins six échantillons ont été placés à l'extérieur. Sur huit essais de ce type, seuls deux ont conduit à la formation d'efflorescences (*Figure 35.a)*. Afin d'identifier plus précisément les conditions nécessaires à l'obtention des efflorescences, des relevés climatiques ont été réalisés. Le relevé d'un des essais ayant conduit à l'apparition des efflorescences est présenté *Figure 35.b*.



(a) *(b)*

Figure 35 : (a) Échantillon avec efflorescences naturelles

(b) Relevé climatique correspondant

Ce relevé nous indique que les échantillons ont été soumis à une forte hygrométrie (100 % d'humidité relative), associée à une température basse (4°C), maintenues pendant environ 10 h. Un séchage progressif, par abaissement de l'humidité relative et augmentation de la température, d'une durée comprise entre 10-20 h, est également enregistré sur ce relevé. Cette séquence (forte humidité et séchage), éventuellement répétée, a conduit à l'apparition des efflorescences sur les échantillons. Nous allons nous inspirer de ces données lors de la mise au point de notre protocole.

II.2 Essais en enceinte climatique

Pour reproduire les conditions nécessaires à la formation des efflorescences, nous utilisons une enceinte climatique (MPC). Elle permet de contrôler la température et l'humidité relative imposées aux échantillons. La température est maintenue constante pour toute la durée de l'essai, afin d'étudier l'action d'un seul paramètre, l'humidité relative.

Après la période de cure, les échantillons élaborés sont démoulés puis placés dans l'enceinte climatique. Les conditions climatiques appliquées aux échantillons se décomposent en deux étapes. Ces étapes s'appuient sur la séquence observée sur le relevé climatique décrit dans le paragraphe précédant :

- **Palier en humidité relative** : longue période durant laquelle l'humidité relative est constante et de valeur élevée, proche de 100 %.
- **Séchage** lent par abaissement de l'humidité relative.

Un essai, présenté *Figure 36*, nous a indiqué que pour les paramètres suivants, des efflorescences apparaissent sur les échantillons :

- Période de cure de 6 h.
- Valeur de l'humidité relative à 100 %, lors du palier.
- Durée du palier de 48 h.
- Durée de séchage, jusqu'à 50 % d'humidité relative, de 5 h.
- Température de 16°C. Cette température correspond à la température la plus basse accessible par l'appareil pour abaisser l'humidité relative jusqu'à 40 %.

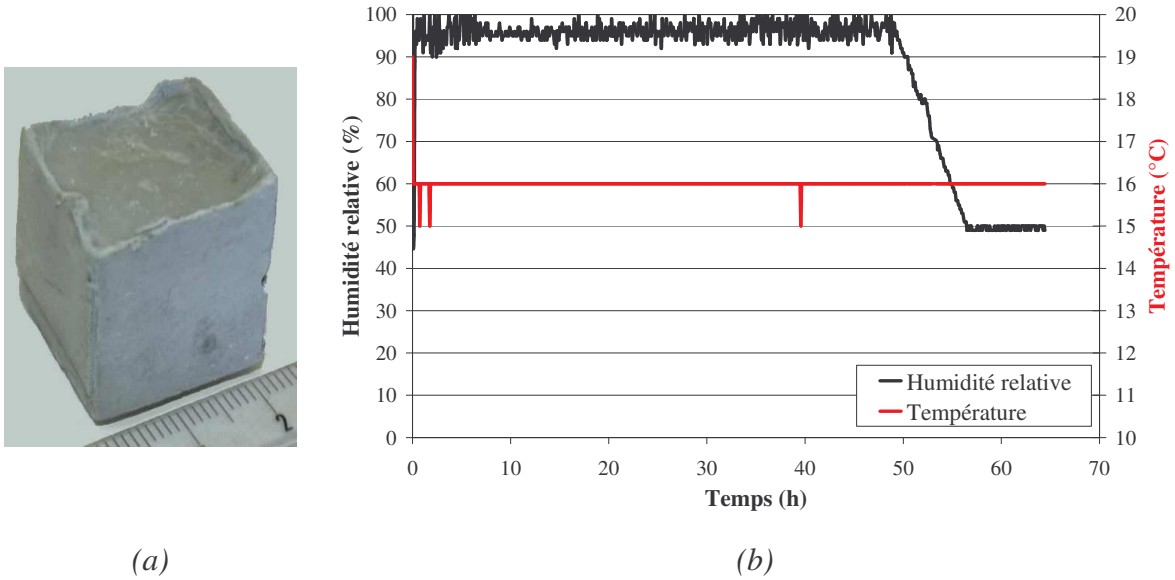


Figure 36 : (a) Échantillon avec efflorescences artificielles (b) Protocole de référence

À partir de cet essai, nous cherchons à étudier l'influence des différents paramètres sur l'apparition des efflorescences afin d'optimiser chacun d'entre eux, l'objectif étant de former le maximum d'efflorescences en un temps minimum. Comme point de départ, nous choisissons les valeurs des paramètres de l'essai présenté ci-dessus. À chaque essai réalisé, un seul paramètre est modifié.

Les variations de la quantité d'efflorescences formées, en fonction de ces paramètres, sont évaluées par la méthode présentée au *Chapitre II*, paragraphes *IV.3* et *IV.4*. La différence de clarté L^* est mesurée avec le spectrocolorimètre. À partir de cette différence de clarté L^*, la fraction surfacique de l'échantillon qui est recouverte par les efflorescences est calculée. Pour plus de clarté, seules les courbes relatives à la fraction surfacique seront présentées dans le texte, les résultats des mesures de ΔL^* sont disponibles en *Annexe 3*.

II.2.1 Influence des paramètres imposés dans l'enceinte climatique

Tout d'abord, l'influence de l'humidité relative (HR) a été étudiée.

- **Valeur de l'HR du palier**

Trois humidités relatives sont testées (100 %, 90 % et 80 %). Pour 100 % d'HR, la formation des efflorescences est observée, elles recouvrent 68 % de la surface. L'intensité des efflorescences est plus faible pour 90 % d'HR (fraction surfacique, $s_{CaCO_3} = 0{,}33$) et quasi nulle pour 80 % ($s_{CaCO_3} = 0{,}1$) (*Figure 37*).

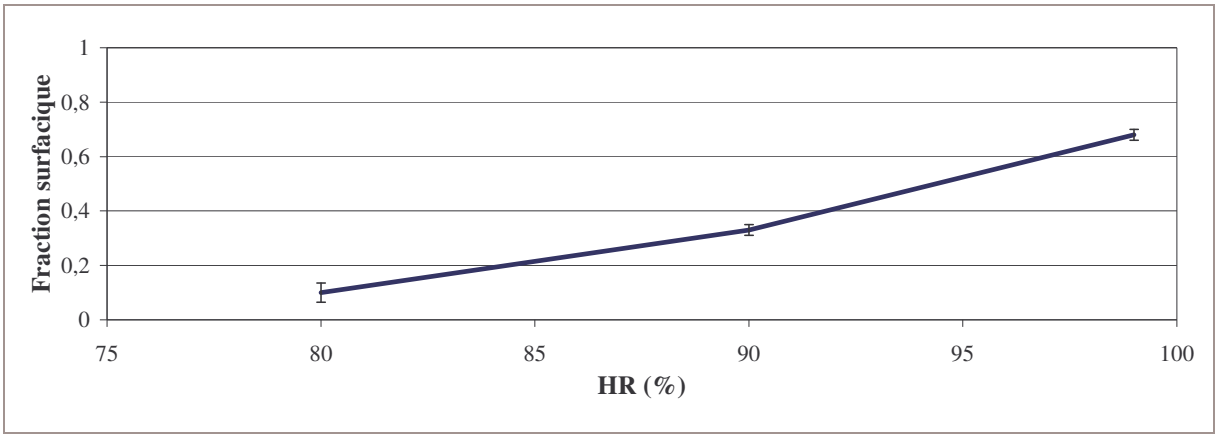


Figure 37 : Influence de la valeur de l'humidité relative du palier sur la fraction surfacique

La valeur de l'HR durant le palier, doit être assez élevée (proche de 100 %), afin de permettre à l'eau de condenser à la surface de l'échantillon (*Figure 38*).

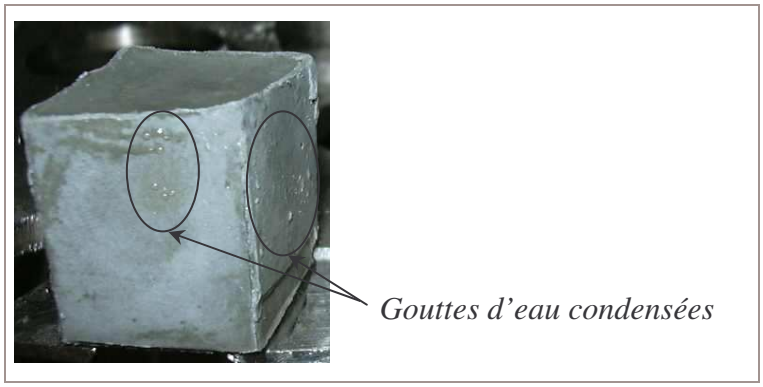


Figure 38 : Condensation d'eau à la surface d'un échantillon après 14 h dans l'enceinte climatique (palier d'HR à 100 %)

La condensation d'eau sur l'échantillon est effectivement un paramètre qui favorise la formation des efflorescences [EFF-95] [DOW-03]. Lorsque ce phénomène est suffisant pour former une pellicule d'eau en surface, la phase aqueuse située en surface et la phase aqueuse du réseau poreux, forment alors une phase continue. Ainsi, la diffusion des ions, à travers la phase aqueuse du cœur vers la surface, est possible. Au moment du séchage, la continuité de

la phase aqueuse permet d'alimenter la surface en ions calcium, par transferts hydriques, au fur et à mesure que le carbonate de calcium précipite. Un dépôt blanc uniforme apparaît alors.

Une humidité relative de 80 % ne permet pas à l'eau de condenser. Elle provoque un séchage lent de l'échantillon de ciment par déséquilibre hygrométrique, elle permet alors également l'autodessiccation [BAR-94]. Le front d'évaporation reste plus longtemps à l'embouchure des pores, causant un dépôt de carbonate de calcium à cet emplacement [EFF-95]. Ce phénomène explique l'éclaircissement de l'échantillon pour cette valeur d'HR.

100 % d'HR conduit à une formation des efflorescences la plus importante. Pour la suite de l'étude, la valeur de l'HR du palier est fixée à 100 %.

♦ **Durée du palier**

L'influence de ce paramètre est étudiée dans une gamme de valeurs comprises entre 8 h et 48 h (*Figure 39*). Un palier de courte durée conduit à une faible quantité d'efflorescences. En effet, pour une durée de palier de 8 h, la fraction surfacique de l'échantillon recouvert par du carbonate de calcium est égale à 0,25. L'intensité des efflorescences augmente avec la durée du palier.

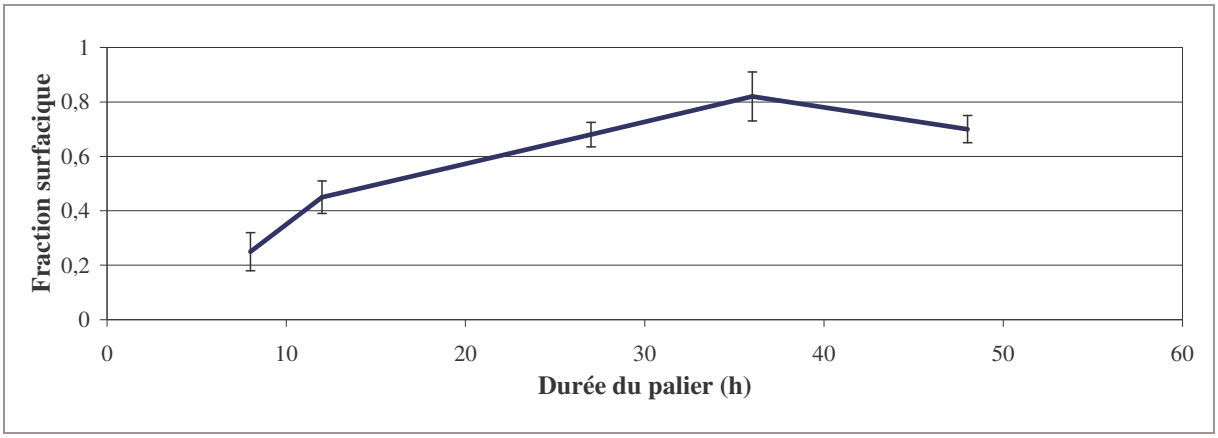


Figure 39 : Influence de la durée du palier sur la fraction surfacique

Lorsque la longueur de palier est de 36 h, la fraction surfacique augmente au-dessus de 0,80. Au delà de 27 h, elle varie peu, au vu des écarts-types. Une durée minimum de 12 h a été nécessaire pour que les efflorescences recouvrent la moitié de la surface.

Pour optimiser le protocole, c'est à dire établir un compromis entre durée d'essai et quantité d'efflorescences formées, la durée de 27 h est choisie pour poursuivre l'étude.

♦ **Durée du séchage**

Quatre durées de séchage sont testées pour passer de 100 % à 50 % d'HR (*Figure 40*). Pour un séchage rapide, peu d'efflorescences sont formées (s_{CaCO_3} = 0,25) alors que pour une durée de séchage plus élevée, entre 5 h (10 % d'HR/h) et 16 h (3 % d'HR/h), l'intensité des efflorescences augmente. La fraction surfacique recouverte est comprise entre 0,7 et 0,8. Un séchage rapide engendre peu de transferts d'ions entre le cœur de l'échantillon et sa surface car le front d'évaporation se retire rapidement à l'intérieur du matériau. La phase aqueuse se fractionne et la surface ne peut plus être alimentée en ions calcium. Les ions, présents dans le film d'eau avant le séchage, permettent la précipitation de carbonate de calcium à la surface. Mais cette précipitation ne conduit alors qu'à un léger éclaircissement.

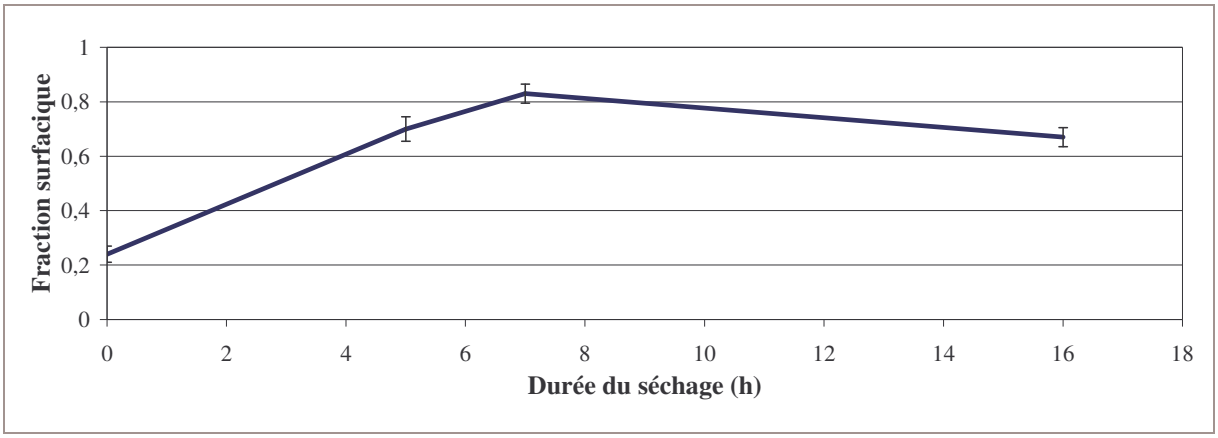


Figure 40 : Influence de la durée de séchage sur la fraction surfacique

Toujours dans l'optique d'optimiser ce protocole, pour la suite de sa mise au point, la durée de séchage est fixée à 5 h.

♦ **Température**

L'influence de la température a été étudiée dans la gamme 7-30°C (*Figure 41*). Nous notons une augmentation des efflorescences pour des températures comprises entre 7°C et 11°C, et un maximum pour la gamme 11-16°C (s_{CaCO_3} = 0,75). Ce résultat est en accord avec les données empiriques. La formation maximale des efflorescences est observée sur les constructions cimentaires réalisées durant l'automne ou le printemps [BOL-04]. Pour des températures plus élevées, il se forme moins d'efflorescences.

Ces résultats peuvent être expliqués pour les basses températures, par la diminution de la vitesse d'hydratation [PLA-03]. En effet, la taille des pores dépend du degré d'avancement de l'hydratation [BAR-94]. Cela implique que la taille des pores pour les basses températures est plus large que pour des températures plus élevées. Or, les pores larges (> 1 µm) ne sont pas

favorables à la formation des efflorescences [BAR-96]. Ils absorbent l'eau de façon à ce que le film d'eau ne soit plus continu en surface.

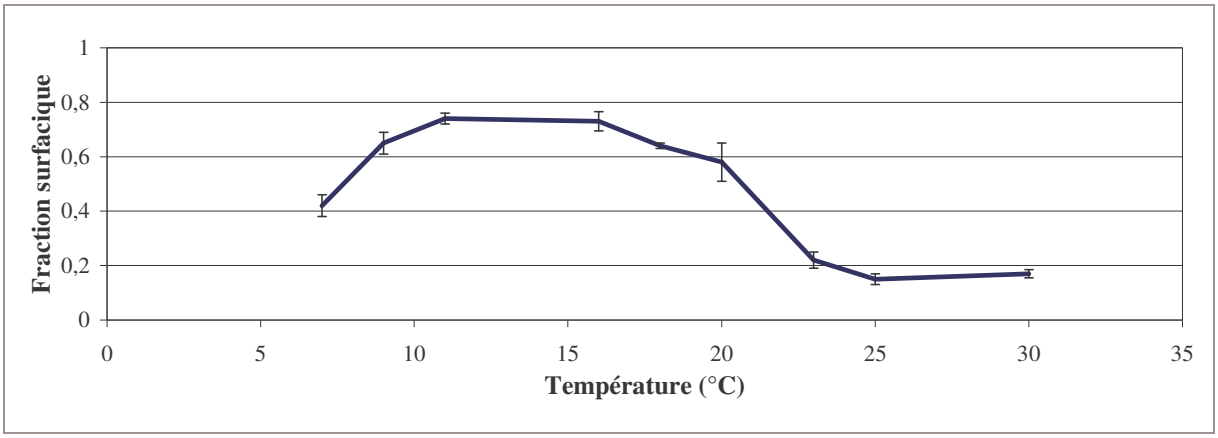


Figure 41 : Influence de la température sur la fraction surfacique

Pour des températures plus hautes, l'hydratation est accélérée. Comme le degré d'avancement de l'hydratation est plus important, la taille moyenne des pores capillaires est plus fine, de sorte que le transfert des ions est ralenti, voir stoppé [HEN-01].

Pour le protocole final, la température de 16°C est conservée.

Certains auteurs évoquent l'effet de plusieurs cycles d'humidité-séchage qui épaissit et/ou étale le dépôt [EFF-95] [VIC-96]. Les résultats obtenus avec un seul cycle sont satisfaisants, la répétition de ce cycle n'a donc pas été envisagée dans cette étude.

Nos travaux montrent qu'il est possible de simuler, en laboratoire, des conditions climatiques naturelles favorables aux efflorescences, uniquement par des variations de l'humidité relative :

- L'absence de condensation d'eau en surface, ou le séchage rapide de l'échantillon induit un dépôt de carbonate de calcium à l'embouchure et à l'intérieur des pores engendrant uniquement un éclaircissement de l'échantillon.
- Pour une forte humidité relative, la condensation de l'eau à la surface de l'échantillon permet la formation d'un dépôt de carbonate de calcium recouvrant entièrement la surface. L'épaisseur de ce dépôt peut être augmentée grâce à l'alimentation de la surface en ions calcium provenant des mouvements hydriques déclenchés au sein de la matrice cimentaire lors du séchage. Il y a alors formation d'efflorescences.

II.2.2 Influence de la nature de l'atmosphère pendant la période de cure

L'influence de la nature de l'atmosphère, pendant la période de cure précédant le test, a été étudiée en utilisant trois types d'atmosphère : une atmosphère d'azote saturée en vapeur d'eau, une atmosphère d'air saturée en vapeur d'eau et une atmosphère d'air. L'intensité des efflorescences a été mesurée sur les échantillons références et les échantillons ayant passé le test d'efflorescences (*Figure 42*).

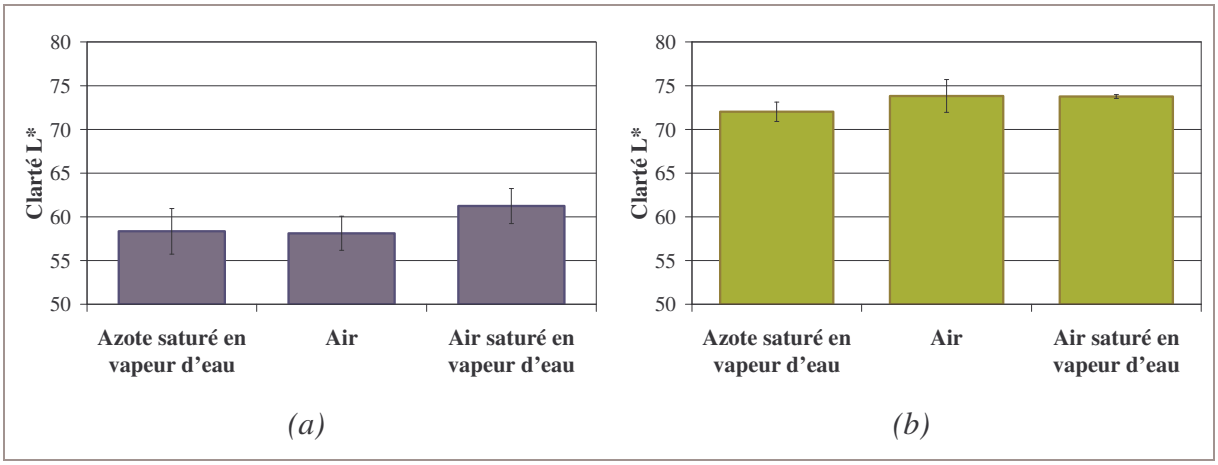
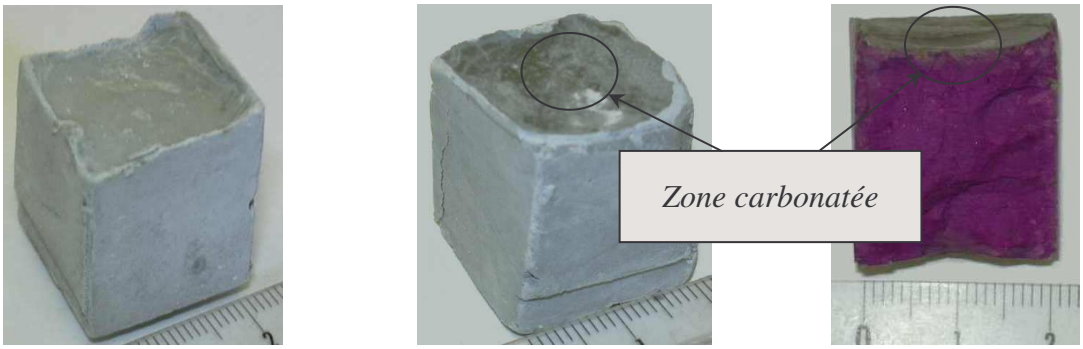


Figure 42 : Influence de la nature de l'atmosphère pendant la cure sur la clarté des échantillons avant le test d'efflorescences (a) sur le résultat du test d'efflorescences (b)

Nous observons que la nature de l'atmosphère, lors de la cure, a peu d'influence sur la clarté de la référence et sur celle de l'échantillon après le test. En effet, pour la référence, la clarté varie entre 58 et 61. Mais après examen des écarts-types, ces valeurs ne sont pas significativement différentes. Les résultats obtenus après le test d'efflorescences nous indiquent que la même conclusion se dégage pour ces échantillons.

Nous constatons cependant que la face supérieure (non en contact avec le moule) des échantillons conservés pendant la cure dans une atmosphère d'air n'a pas développé d'efflorescences (*Figure 43*). Cette zone s'est carbonatée, empêchant leur formation.



Conservation dans une atmosphère d'azote saturée en vapeur d'eau (a)

Conservation dans une atmosphère d'air ambiant (b)

Figure 43 : Influence du type d'atmosphère sur la formation des efflorescences

L'atmosphère d'azote saturée en vapeur d'eau a été choisie pour la suite de l'étude afin d'éviter cette carbonatation.

II.2.3 Influence de la durée d'hydratation du ciment

L'influence de la durée d'hydratation des échantillons de ciment, avant le test d'efflorescences, a été étudiée de 4 h à 16 h (*Figure 44*). De 4 h à 8 h d'hydratation, les efflorescences sont visibles et leur quantité est constante ($s_{CaCO_3} \approx 0,7$). Entre 8 h et 12 h, nous observons une baisse de la fraction surfacique recouverte. Au delà de 12 h, s_{CaCO_3} se stabilise à 0,33.

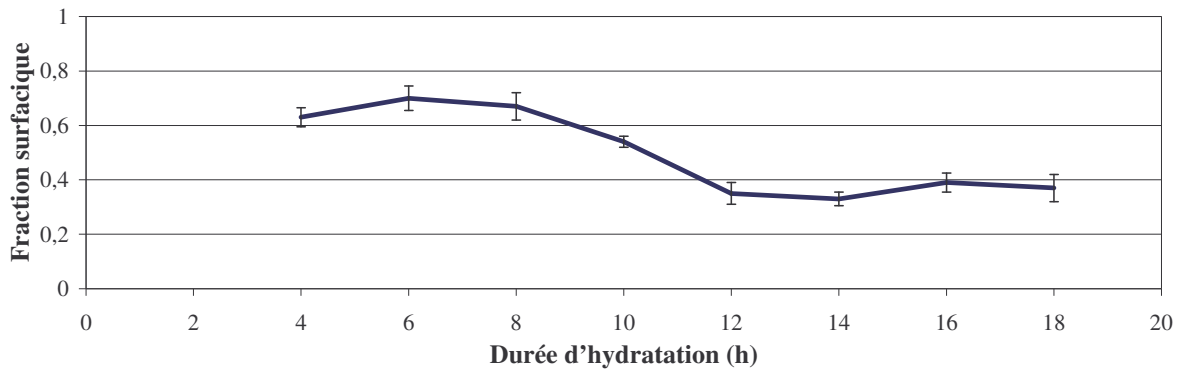


Figure 44 : Influence de la durée d'hydratation sur la fraction surfacique

Ces résultats montrent que la durée d'hydratation est un paramètre influant sur l'intensité des efflorescences primaires. Pendant l'hydratation, deux des principaux facteurs contrôlant les efflorescences varient : la composition de la solution interstitielle [DOW-03] et la porosité [BAR-94] [FRI-00b].

Des mesures de porosité par intrusion de mercure ont montré que pour 6 h d'hydratation la porosité ouverte est de 45 %. Elle décroît à 35 % pour 18 h d'hydratation. La *Figure 45* représente la distribution de taille d'entrée des pores capillaires. La taille des pores capillaires les plus larges (≈ 1 µm) se resserre avec la durée de l'hydratation.

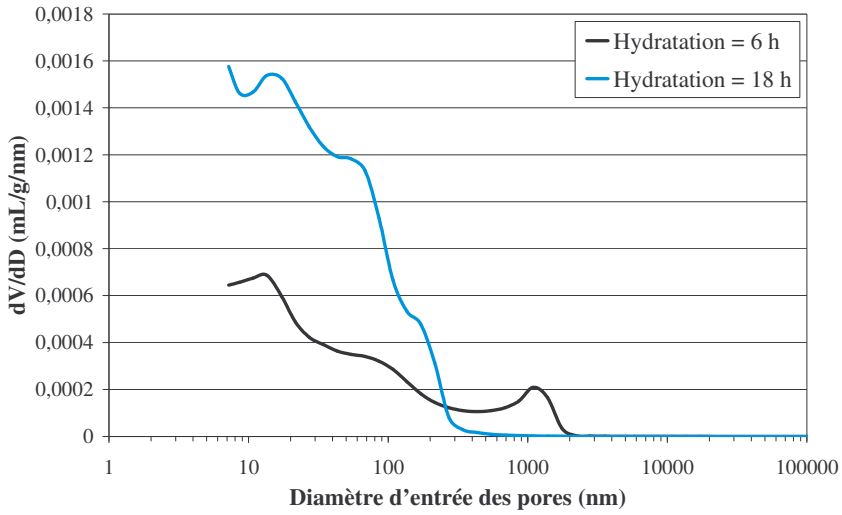


Figure 45 : Évolution de la distribution du diamètre d'entrée des pores avec l'hydratation

Il semble qu'un degré d'avancement critique de l'hydratation, permettant de réduire l'intensité des efflorescences primaires, puisse être déterminé (≈ 12 h).

II.3 Conclusion

▹ L'objectif du protocole opératoire mis au point est de former de manière contrôlée et reproductible un maximum d'efflorescences afin d'en étudier, par la suite, leur atténuation. Le protocole opératoire retenu est le suivant :

- Réalisation des échantillons, conservation dans leur moule pendant la cure :
  - Atmosphère de la cure : azote saturé en vapeur d'eau.
  - Durée de cure des échantillons : 6 h.
- Démoulage des échantillons, placement dans l'enceinte climatique :
  - Température : 16°C.
  - Valeur de l'HR lors du palier : 100 %.
  - Durée du palier : 27 h.
  - Durée de séchage (de 100 % à 50 %) : 5 h.

Par la suite, nous utiliserons ce protocole que nous appellerons test d'efflorescences.

▹ Par ailleurs, nous avons montré que la formation d'un film d'eau à la surface, associée à un séchage lent, sont impératifs pour le développement des efflorescences primaires. Nous supposons que ces conditions favorisent le transfert des ions (mouvements hydriques et diffusion) en surface.

Chapitre IV : Caractérisation des efflorescences

La caractérisation du dépôt, formé grâce à notre protocole opératoire, à la surface des échantillons, va nous assurer que les taches observées correspondent effectivement à un dépôt de carbonate de calcium. Nous allons utiliser des techniques de caractérisation structurale (spectrométrie infrarouge à transformée de FOURIER (IRTF), diffraction des rayons X (DRX) et porosimétrie mercure) et morphologique (microscopie électronique à balayage (MEB), microscopie électronique à balayage environnementale (MEBE)).

I. Caractérisation structurale

I.1 Spectrométrie IRTF

La surface, d'un échantillon ayant subi le test d'efflorescences, est grattée. La poudre récupérée est analysée par spectrométrie infrarouge à transformée de FOURIER en réflexion totale atténuée (IRTF-ATR) (*Figure 46*). Les résultats de l'analyse spectrale sont récapitulés dans le *Tableau 19*.

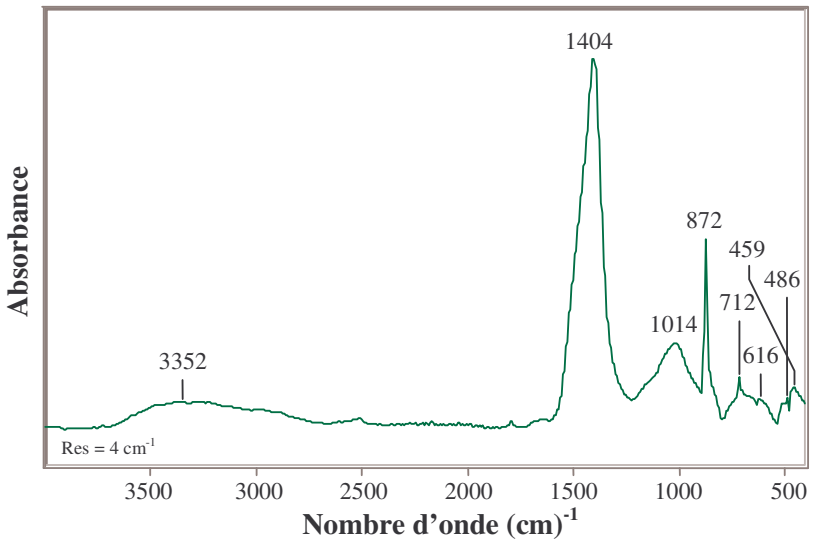


Figure 46 : Spectre IR d'efflorescences artificielles

Bande observée (cm^{-1})	Groupement fonctionnel associé	Constituant associé	
3352	Liaison OH	Eau contenue dans les hydrates (H_2O)	CSH et ettringite
1014 486	Liaison Si-O	Silicates	
616	Liaison S-O	Sulfates	
1404 872 712	Liaison C-O	Carbonate de calcium ($CaCO_3$)	

Tableau 19 : Analyse du spectre IR d'efflorescences artificielles

Les bandes d'absorption caractéristiques du carbonate de calcium ont été détectées [FAR-01]. Les autres bandes, de moindre intensité, sont attribuées à des silicates et des sulfates. La présence de ces éléments correspond à une faible quantité de ciment hydraté récupéré lors du grattage.

Les efflorescences formées artificiellement sont effectivement composées de carbonate de calcium. Celui-ci peut se trouver sous trois formes polymorphiques : la calcite, la vatérite et l'aragonite. La diffraction des rayons X va nous permettre de déterminer dans quelle phase cristallisent les efflorescences.

I.2 Diffraction des rayons X

L'analyse par diffraction des rayons X a été réalisée sur la surface d'un échantillon ayant subi le test d'efflorescences. Le diffractogramme obtenu montre que le carbonate de calcium est présent sous la forme de calcite (*Figure 47*).

Les pics, n'appartenant pas à la calcite et de faible intensité, sont attribués uniquement aux phases anhydres du ciment bien que cet échantillon soit hydraté 48 h. Pour comprendre ce phénomène, nous allons analyser le diffractogramme obtenu à partir de la surface d'un échantillon hydraté pendant la même durée, mais conservé sous atmosphère protectrice (*Figure 48*).

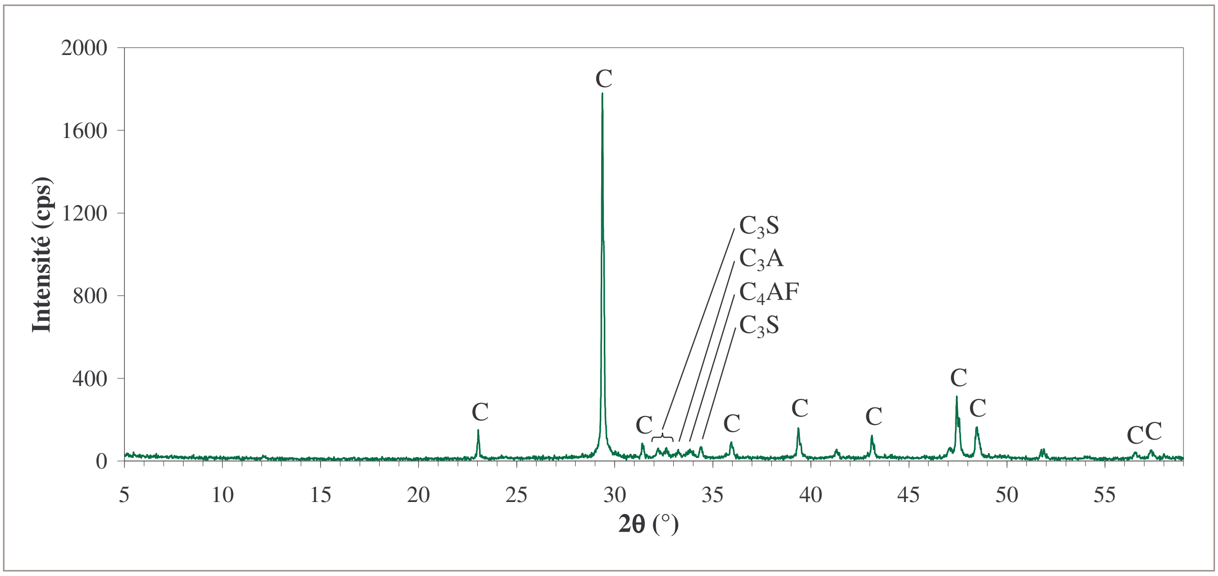


Figure 47 : Diffractogramme de la surface d'un échantillon avec efflorescences

C = Calcite

Nous constatons que les pics correspondant aux phases anhydres sont effectivement présents et prépondérants par rapport à ceux attribués à l'ettringite et à la portlandite. D'après les intensités relatives, le pic principal de portlandite devrait apparaître sur la *Figure 47*. En surface, les ions calcium de la solution interstitielle sont impliqués dans la formation de la calcite, au détriment de la formation de la portlandite. Les hydrates du ciment, déjà formés, peuvent par ailleurs se carbonater. Ces deux phénomènes entraînent une disparition de la portlandite de surface.

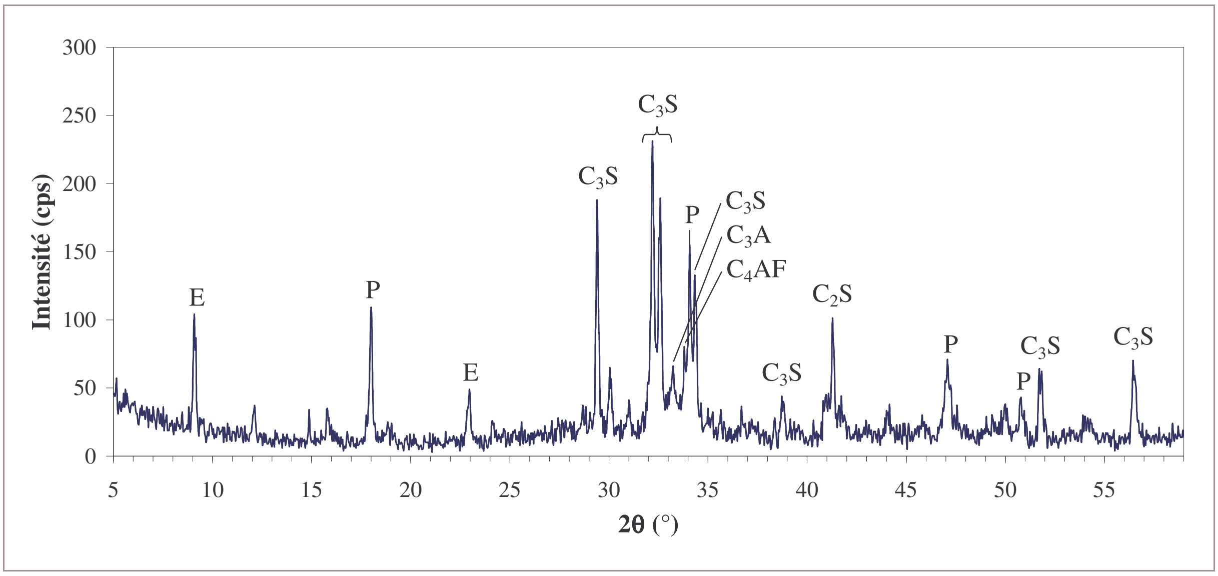


Figure 48 : Diffractogramme d'un échantillon hydraté 48 h

E = Ettringite, P = Portlandite

Nous cherchons ensuite à déterminer l'épaisseur du dépôt d'efflorescences. Pour cela, la diffraction des rayons X sous faible incidence est utilisée. Les diffractogrammes sont réalisés, sur le même échantillon, à différents angles d'analyse. L'angle α est progressivement augmenté jusqu'à ce que les pics correspondant aux phases anhydres du ciment soient détectés. Nous avons fait varier l'angle d'analyse α de 1,5° à 9° (*Figure 49*).

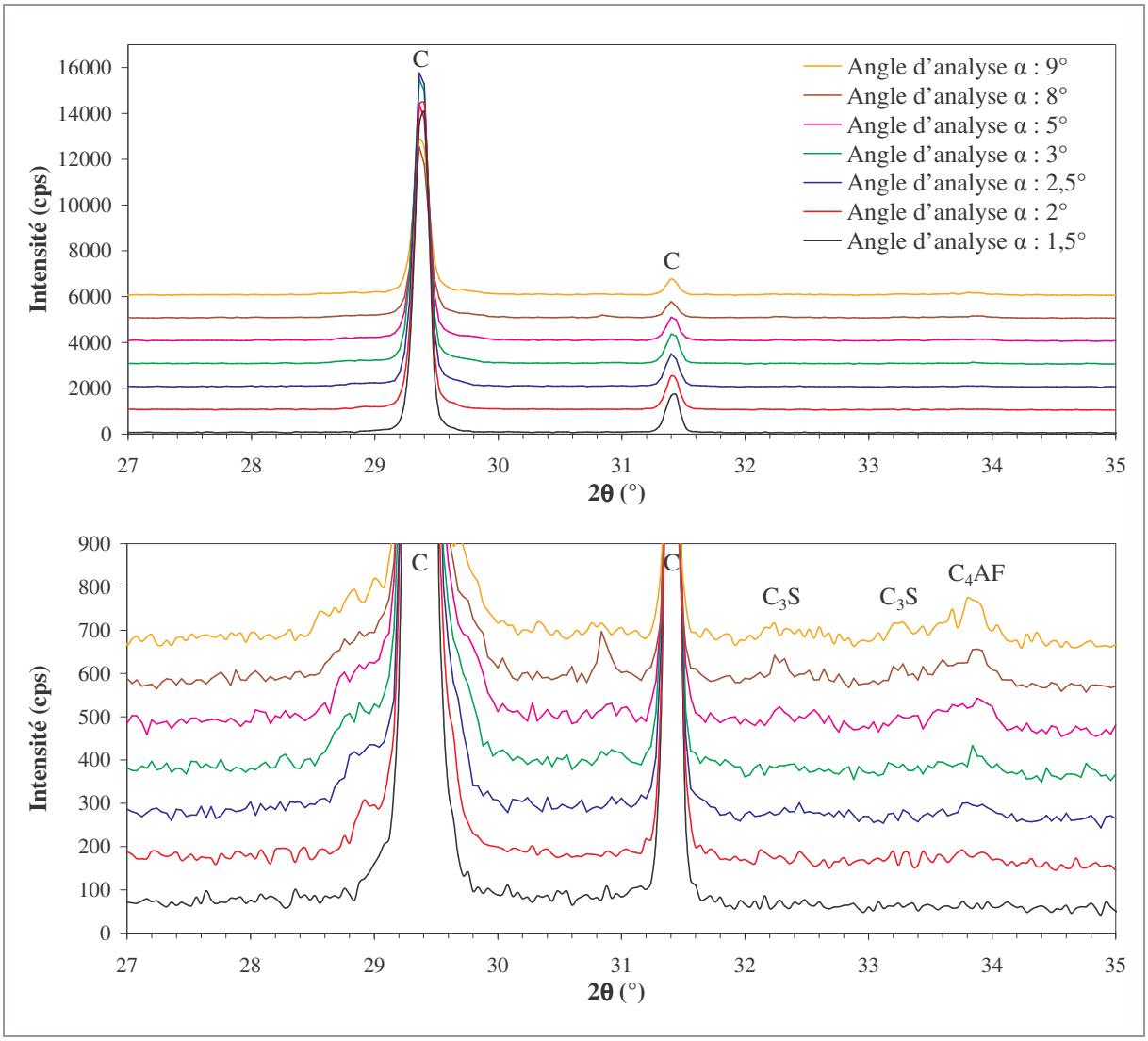


Figure 49 : Diffractogrammes de la surface d'un échantillon avec efflorescences, réalisés sous faible incidence

C = Calcite

Les pics relatifs aux phases anhydres commencent à être détectés pour un angle compris entre 2° et 2,5°. La profondeur de pénétration correspondante est alors évaluée avec les calculs développés en *Annexe 4* et qui sont représentés sur la *Figure 50*.

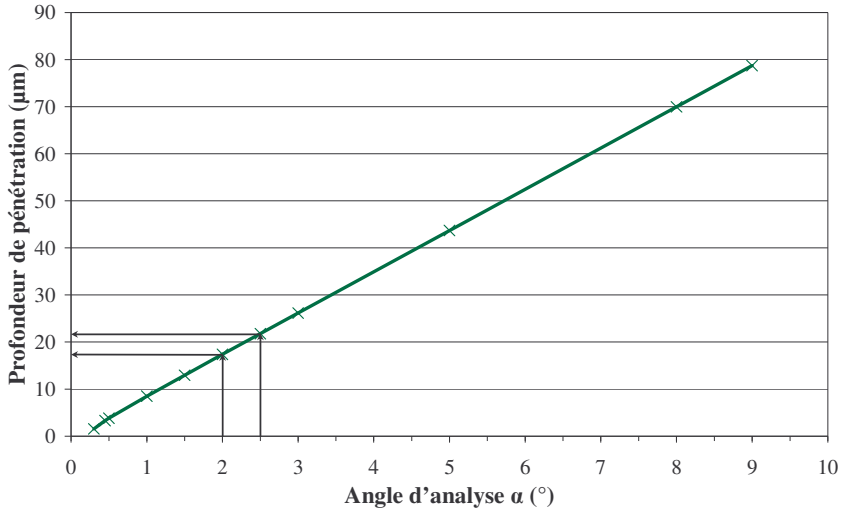


Figure 50 : Profondeur de pénétration des rayons X dans la calcite en fonction de l'angle d'analyse α

La profondeur de pénétration est estimée à environ 20 µm (*Figure 50*).

I.3 Porosimétrie mercure

La porosité totale ouverte et la répartition du volume des pores sont mesurées par porosimétrie mercure pour deux échantillons, de durée d'hydratation identique (60 h) :

- Échantillon référence, sans efflorescence.
- Échantillon ayant subi le test d'efflorescences, recouvert par les efflorescences.

Dans les deux cas, plusieurs populations de taille de pores sont mises en évidence (*Figure 51.a*). Pour l'échantillon référence, la famille principale est centrée sur 0,03 µm, les pores les plus larges sont, quant à eux, centrés sur 0,4 µm.

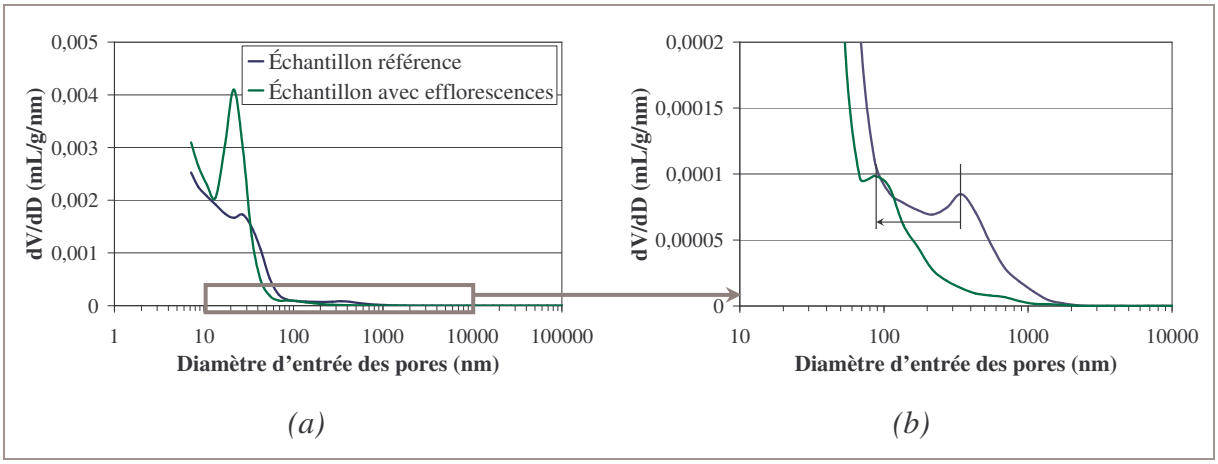


Figure 51 : Distribution du diamètre d'entrée des pores (a) zoom (b)

Pour l'échantillon avec efflorescences, une diminution du diamètre d'entrée des pores les plus larges est observée sur la *Figure 51.b*. Par ailleurs, il est noté que la porosité totale de l'échantillon avec efflorescences est un peu diminuée. Quelques pores ont été bouchés et/ou ne sont plus accessibles (*Tableau 20*).

Type d'échantillon	Échantillon sans efflorescence	Échantillon avec efflorescences
Porosité ouverte (%)	23	21

Tableau 20 : Porosité ouverte totale en fonction de la formation des efflorescences

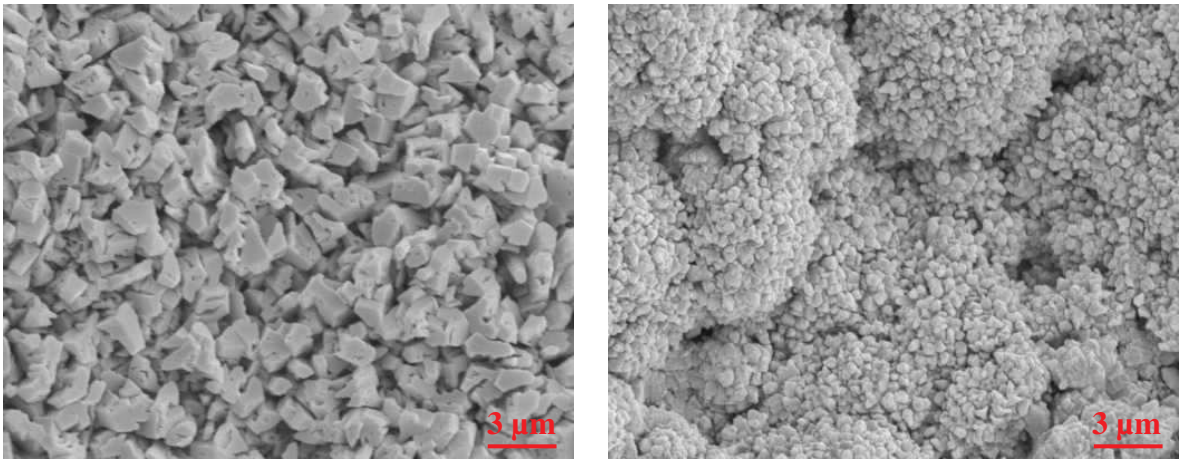
Ces résultats indiquent que l'embouchure des pores les plus larges a été obstruée par le dépôt de carbonate de calcium, sans modification majeure de la porosité totale. Cette constatation est conforme aux données bibliographiques [DEW-91] [BOL-04].

II. Morphologie du dépôt d'efflorescences

La microscopie électronique à balayage permet d'examiner la morphologie du dépôt d'efflorescences. Nous souhaitons comparer la morphologie des efflorescences artificielles, formées sur un échantillon après le test d'efflorescences en enceinte climatique, à celle des efflorescences naturelles, apparues sur un échantillon placé en extérieur. Les échantillons sont observés avec le MEB Jeol JSM 840.

D'après les clichés obtenus, nous constatons que, dans les conditions artificielles, la surface du dépôt d'efflorescences est uniforme avec des cristaux de taille d'environ 1-2 µm (*Figure 52.a*). Les conditions naturelles font apparaître des efflorescences qui présentent une structure en monticules dont la taille des cristaux, d'environ 0,5 µm, est inférieure à celle des cristaux artificiels (*Figure 52.b*).

Cette différence peut être expliquée par les conditions de formation des efflorescences naturelles. Le relevé de la *Figure 35* (*Chapitre III*, paragraphe *II.1.2*) montre notamment que la température n'est pas constante au cours de leur formation et est beaucoup plus faible que pour la formation des efflorescences artificielles. Comme le $CaCO_3$ a une solubilité plus élevée lorsque la température diminue (*Chapitre I*, paragraphe *II.3.2*), ce dernier est en concentration supérieure dans le film d'eau formé. Sa précipitation est massive lors du séchage. La germination est alors favorisée au détriment de la croissance des cristaux. La forme en "chou-fleur" a pu être engendrée par un film non uniforme, dispersé en gouttelettes.



(a) *(b)*

Figure 52 : Image du dépôt au MEB - (a) Conditions artificielles (b) Conditions naturelles

Dans les deux cas, la morphologie des cristaux est semblable à celle des cristaux de calcite observés au MEB par de nombreux auteurs [XU-98] [GAB-99] [MAZ-01] [HAN-05].

III. Formation des efflorescences

Nous avons désormais quelques données sur le dépôt d'efflorescences. La calcite cristallise différemment selon les conditions climatiques. Le dépôt formé présente une épaisseur que nous avons estimée à environ 20 µm. Nous nous proposons alors d'étudier les efflorescences au cours de leur formation, pour savoir comment le dépôt interagit avec la matrice cimentaire.

Afin d'observer les efflorescences au cours de leur formation, il est nécessaire de placer les échantillons dans des conditions d'humidité relative comparables à celles qui règnent dans l'enceinte climatique. C'est pourquoi l'utilisation du MEB n'est pas possible, puisque cette technique impose à l'échantillon un vide poussé. Dans la chambre d'observation d'un microscope électronique à balayage environnemental (MEBE), l'humidité relative et la température sont contrôlées. Nous pouvons ainsi observer un échantillon dans des conditions d'humidité relative proches de celles régnant dans l'enceinte climatique. L'appareil utilisé est le MEBE XL-30 FEG (microscope CLYME (Consortium LYonnais de Microscopie Electronique)).

Classiquement, pour observer un échantillon dans une atmosphère avec une humidité relative proche de 100 %, les paramètres température/pression utilisés sont les suivants : une pression de vapeur d'eau de 5,3 Torr (700 Pa) est associée à une température de 2°C (*Annexe 5*).

III.1 Préparation des échantillons

La préparation des échantillons est identique à celle présentée au *Chapitre II*, paragraphe *III.1*. La durée de la cure est fixée à 6 h. Les échantillons sont ensuite placés dans l'enceinte climatique pour subir le test d'efflorescences. Après des durées définies dans le paragraphe suivant, l'échantillon dédié à être analysé est fragmenté. Un éclat de l'échantillon est prélevé dans une zone précise : surface ou cœur de l'échantillon. Avant insertion dans le MEBE, l'éclat est placé dans un bain d'azote liquide afin d'abaisser sa température. Celui-ci est ensuite placé dans la chambre d'observation, équipée d'une platine de refroidissement par effet PELTIER. Ce système sert à maintenir l'échantillon à la température de 2°C.

III.2 Protocole d'apparition des efflorescences et observations MEBE

Le but des observations étant de suivre l'apparition des efflorescences au cours de leur formation, des échantillons sont prélevés à différents stades du test d'efflorescences (*Figure 53*) :

- Échantillon ① : prélevé après le démoulage et avant le test (hydratation = 6 h).
- Échantillon ② : prélevé après 17 h passées dans l'enceinte climatique à 100 % d'HR et 16°C (hydratation = 23 h).
- Échantillon ③ : prélevé après le test complet (hydratation = 42 h).

Ces échantillons ont été choisis afin que l'échantillon ① soit une référence pour l'observation d'une surface en cours d'hydratation, exempte d'efflorescences. Dans le cas de l'échantillon ③, les efflorescences sont complètement formées. Cet échantillon permet d'avoir une référence sur la forme des efflorescences observées au MEBE, car elle peut légèrement différer de celle observée au MEB. Sur l'échantillon ②, la formation des efflorescences débute, sans que la surface ne soit totalement recouverte.

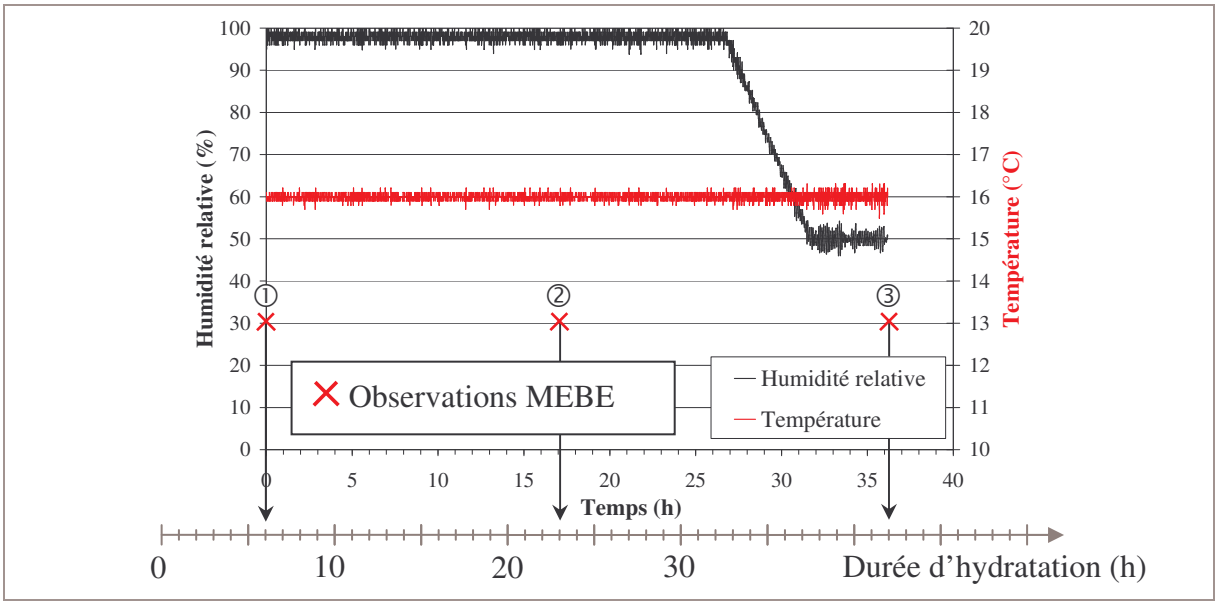


Figure 53 : Prélèvement des échantillons à différents stades du test d'efflorescences

III.3 Observation des échantillons

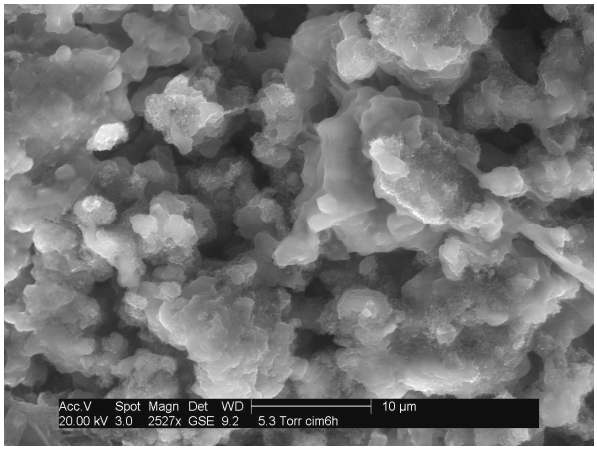
III.3.1 Observation de l'échantillon ① : hydratation = 6 h

Le but de cette observation est d'identifier la morphologie des premiers hydrates à la surface de l'échantillon, avant l'apparition des efflorescences. La reconnaissance des

différentes phases par leur morphologie, s'appuie sur les travaux de MALTESE *et al.* et de STARK *et al.* [MAL-07] [STA-01].

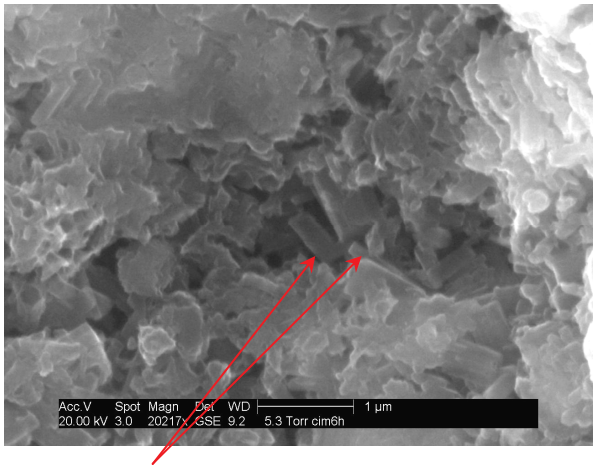
Conditions expérimentales d'observation : platine de refroidissement par effet PELTIER à 2°C - 5,3 Torr (700 Pa) - 100 % HR.

Les principales phases hydratées repérées, à ce stade de l'hydratation, sont l'ettringite (TSA) et les CSH (*Figure 54*). La portlandite (CH) n'a pas été repérée bien qu'elle soit détectée par ailleurs par DRX (*Figure 55*). Après 6 h d'hydratation, il reste encore beaucoup de phases anhydres.



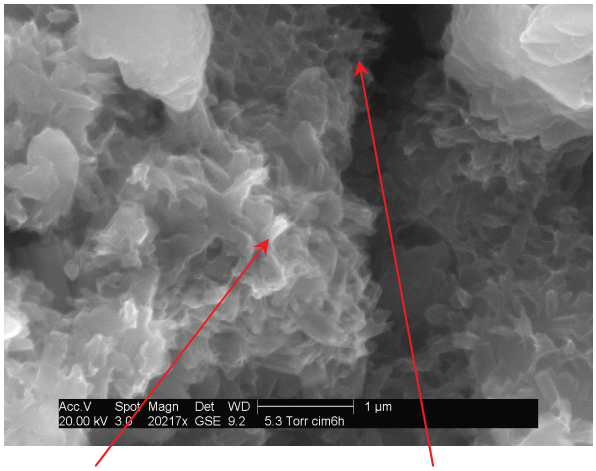
Vue générale

(a)



Aiguilles prismatiques : forme semblable à celle de l'ettringite (TSA)

(b)



TSA

gel, semblable aux CSH

(c)

Figure 54 : Observation de l'échantillon ① : hydratation = 6 h

Les cristaux de portlandite sont petits, car au début de leur croissance, il est possible que les phases anhydres et la portlandite soient alors difficiles à différencier. Cet échantillon est exempt de calcite, conformément à l'analyse DRX.

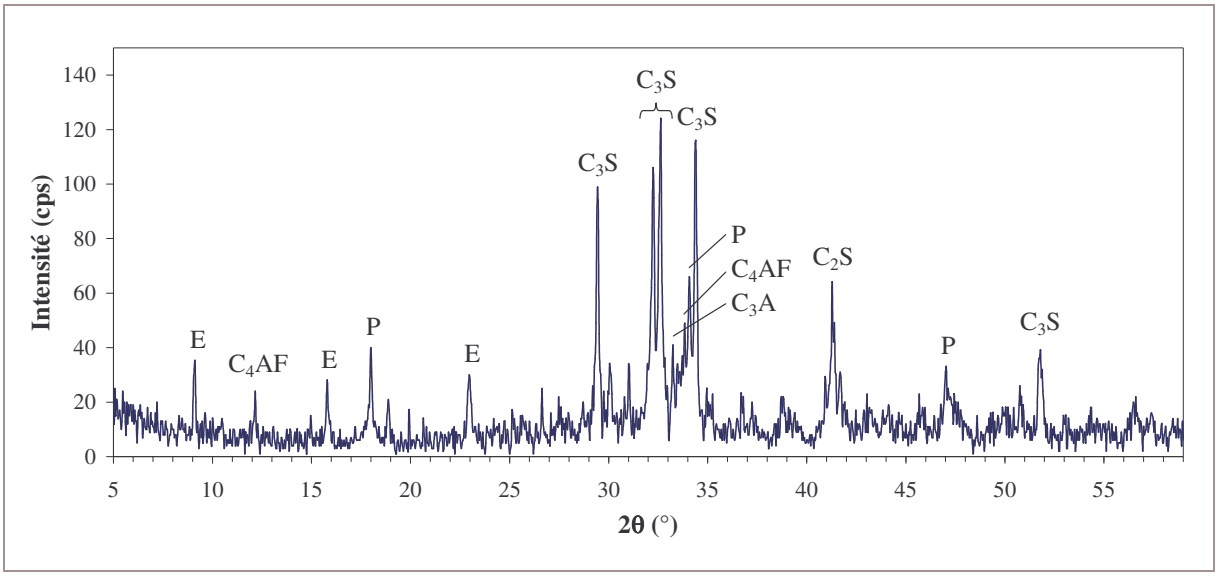


Figure 55 : Diffractogramme du ciment hydraté 6 h

E = Ettringite, P = Portlandite

III.3.2 Observation de l'échantillon ③ : après le test d'efflorescences

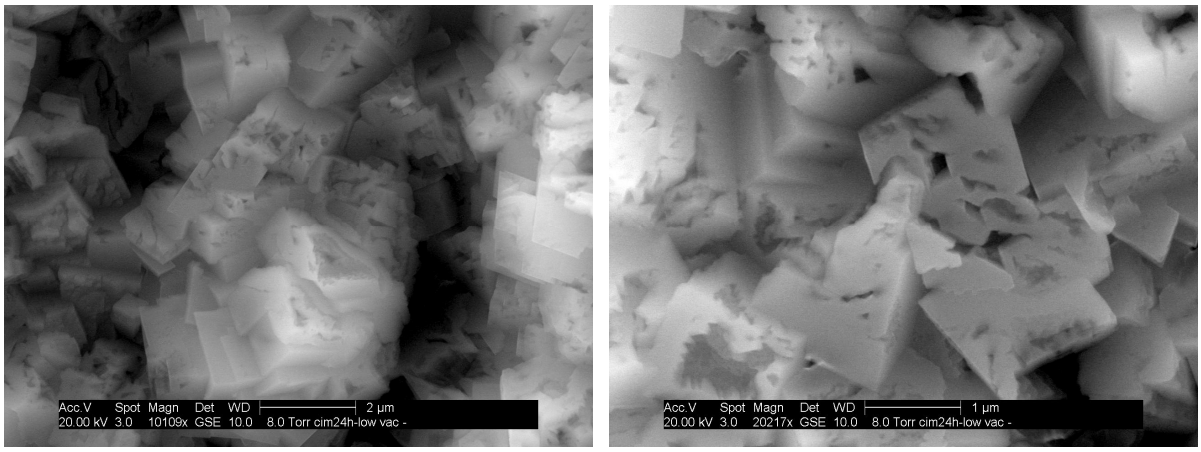
Par cette observation, nous souhaitons identifier la morphologie de la calcite formée lors du test d'efflorescences.

Conditions expérimentales d'observation : 20°C - 8 Torr (1070 Pa) - 47 % HR.

La platine PELTIER, qui permet d'abaisser la température de l'échantillon, n'a pas pu être utilisée au cours de cette observation. La température de l'échantillon est alors plus élevée (20°C). L'humidité relative, obtenue dans ce cas, est plus basse, autour de 50 %, ce qui reste acceptable pour ne pas détériorer les hydrates du ciment et la calcite formée.

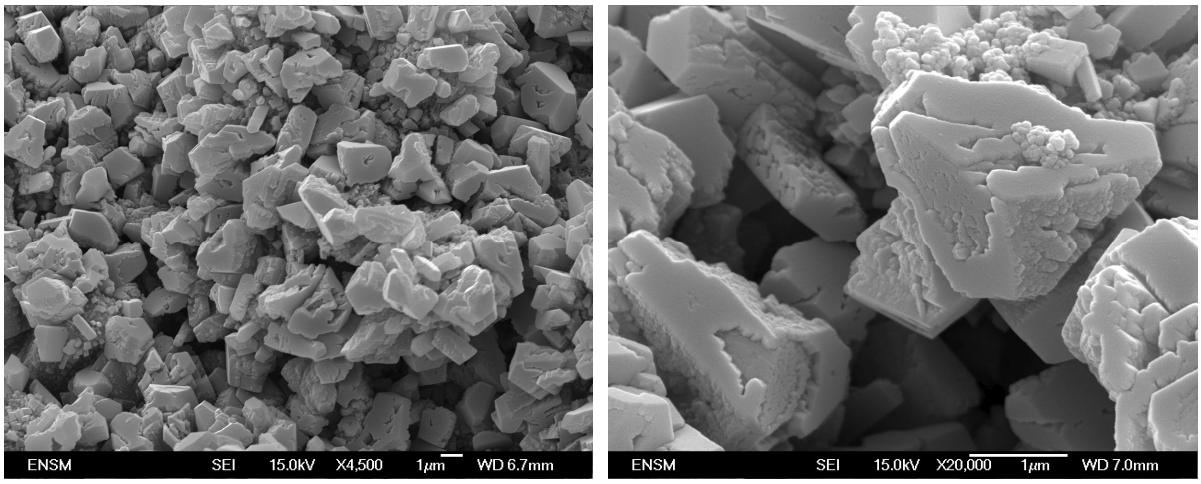
La forme cubique observée après le test d'efflorescences correspond à la morphologie de la calcite constatée par plusieurs auteurs au moyen du MEBE [STA-01] [RUI-07] (*Figure 56.a et b*). Cette morphologie est proche de celle obtenue sur une image réalisée au MEB (*Figure 56.c et d*).

Observations au MEBE



(a) *(b)*

Observations au MEB



(c) *(d)*

Figure 56 : Observation de l'échantillon ③ : après le test d'efflorescences

III.3.3 Observation de l'échantillon ②

Cette observation nous permet de visualiser les efflorescences au début de leur formation (échantillon dans l'enceinte climatique depuis 17 h (100 % d'HR - 16°C), 23 h d'hydratation).

III.3.3.1 Observation de la surface

Conditions expérimentales d'observation : platine de refroidissement par effet PELTIER à 2°C - 4,1 Torr (500 Pa) - 80 % HR.

Par rapport aux premières observations en mode environnemental, l'humidité relative est abaissée pour obtenir des images plus nettes, elle reste suffisamment élevée pour conserver l'état de l'échantillon durant l'observation (*Figure 57*).

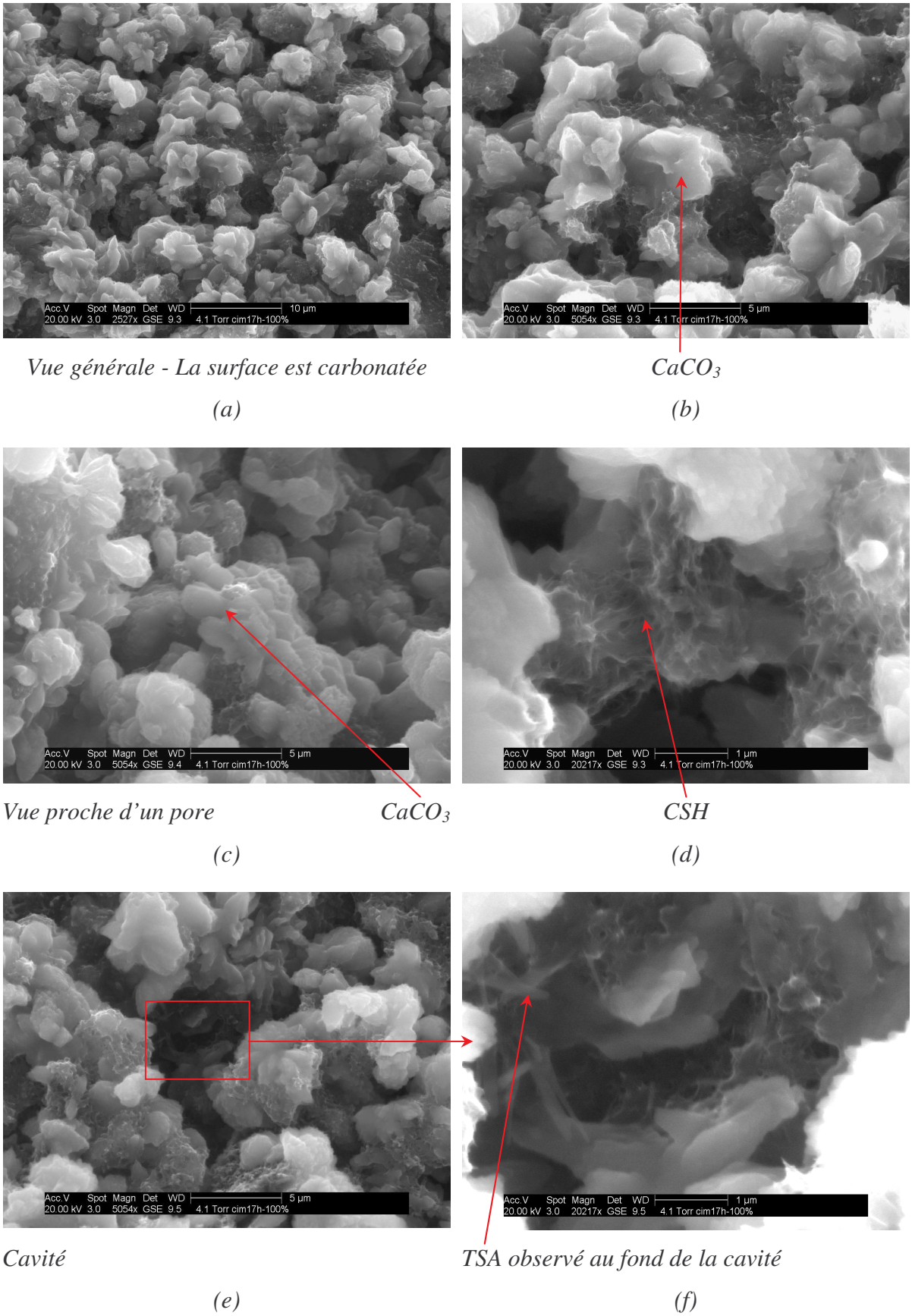


Figure 57 : Observation de la surface de l'échantillon ② : après 17 h en enceinte climatique

Des amas de formes non définies sont repérés sur toute la surface de l'échantillon (*Figure 57.a et b*). Ces amas sont attribués au carbonate de calcium en cours de formation [CUL-05]. En effet, lors de la précipitation du carbonate de calcium, celui-ci peut spontanément se former soit sous forme de calcite (forme cubique) soit sous forme de vatérite (forme sphérique) [SPA-98]. Cette phase n'est pas stable à température ambiante, et se transforme progressivement en calcite, phase stable du carbonate de calcium. Au cours de la transformation, le carbonate de calcium peut alors être observé sous une forme non définie [SPA-98] [GAB-99] [STA-01].

Le carbonate de calcium, de forme non définie, semble cristalliser à partir des hydrates et des phases anhydres de la surface. La portlandite n'est d'ailleurs pas détectée en surface (*Figure 57.a et b)*. À l'embouchure des pores, le carbonate de calcium semble mieux cristallisé (*Figure 57.c*). En-dehors de ces zones, des CSH et du TSA non carbonatés sont observables (*Figure 57.d, e et f)*. Les CSH et la portlandite se carbonatent simultanément [THI-04] [THI-07]. Ainsi leur présence nous indique que ces zones n'ont pas encore été touchées par la carbonatation. Nous constatons alors que le carbonate de calcium cristallise à l'embouchure des pores et en surface, à partir des phases cimentaires.

III.3.3.2 Observation de l'intérieur

Conditions expérimentales d'observation : platine de refroidissement par effet PELTIER à 2°C - 5,1 Torr (6,8.10^{-4}MPa) - 80 % HR.

Un fragment prélevé à l'intérieur de l'échantillon ② (à environ 1-2 mm en dessous de la surface) est observé (*Figure 58*).

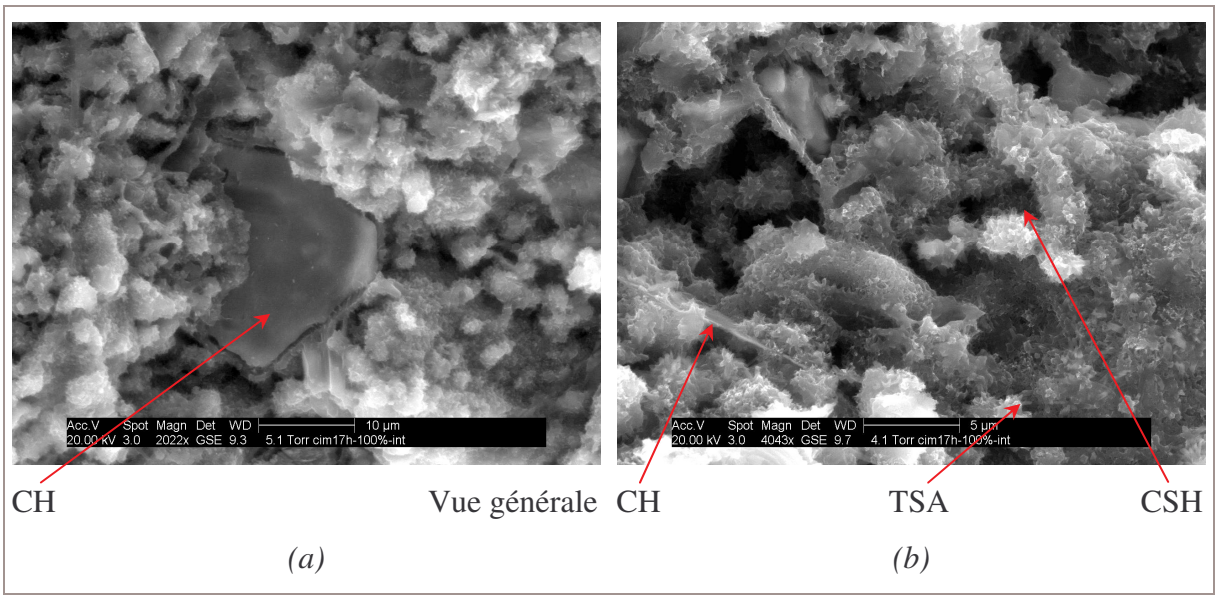


Figure 58 : Observation de l'intérieur de l'échantillon ②

Nous voulons vérifier par cette observation que le carbonate de calcium n'est pas présent en dessous de la surface de l'échantillon. Les formes arrondies de la surface ne sont pas repérées. La formation des efflorescences a donc lieu uniquement en surface.

Il est à noter que la portlandite est détectée à l'intérieur de l'échantillon, mais pas en surface. Ceci semble confirmer les analyses DRX du paragraphe *I.2*. En surface, la calcite se forme au détriment de la portlandite.

III.4 Conclusion sur la formation des efflorescences

Cette étude a permis de s'assurer que les efflorescences ne pénètrent pas ou peu dans la matrice : le carbonate de calcium est principalement observé en surface. Il est constaté que le carbonate de calcium se forme à partir des phases cimentaires.

Les observations réalisées au MEBE permettent de vérifier l'importance de la présence d'une phase liquide en surface lors du test d'efflorescences. En effet, la formation des efflorescences sur l'échantillon ② est très régulière et cristallise à partir des phases cimentaires. Les mouvements d'eau qui ont lieu plus tard dans le test d'efflorescences, au moment du séchage, viendront alimenter la phase aqueuse de la surface, en ions calcium nécessaires à l'augmentation du dépôt. Ceci permettra d'obtenir le dépôt observé sur l'échantillon ③. Sans cette pellicule d'eau, le carbonate de calcium précipiterait majoritairement à l'embouchure des pores.

IV. Conclusion

Il a été mis en évidence par la diffraction des rayons X que le dépôt blanc observé à la surface des échantillons de ciment est un dépôt de calcite.

La porosimétrie mercure, les observations au MEBE et la diffraction des rayons X sous faible incidence ont permis de déterminer que ce dépôt, permettant l'obturation des pores à leur embouchure, ne pénètre pas ou peu dans le matériau. Son épaisseur est de l'ordre de 20 µm. La phase liquide qui se forme en surface pendant le test d'efflorescences permet une formation très régulière du carbonate de calcium.

Enfin, les observations au MEB ont montré que les efflorescences artificielles et naturelles cristallisent différemment. Les efflorescences artificielles cristallisent de manière plus uniforme que les efflorescences naturelles.

PARTIE 3 : Atténuation des efflorescences

Chapitre V : Influence des produits étudiés sur l'atténuation des efflorescences

Chapitre VI : Caractérisation des produits pouzzolaniques

Chapitre VII : Compréhension des mécanismes de réduction des efflorescences

Introduction à la PARTIE 3

L'objectif de nos travaux de recherche est de réduire l'apparition des efflorescences. Des études antérieures ont montré qu'une voie possible consiste à remplacer une partie du ciment par un produit pouzzolanique. Toutefois, peu de résultats comparatifs existent faute de moyen analytique. L'originalité de notre travail consiste à apporter un moyen de comparer l'efficacité d'un panel de produits, grâce aux méthodologies mises au point dans les chapitres précédents.

Nous disposons de six produits pouzzolaniques composés de métakaolin et de caractéristiques différentes. Dans le *Chapitre V*, nous examinerons l'apparition des efflorescences sur des pâtes de ciment substituées par ces produits. Nous comparerons ainsi l'efficacité de ces pouzzolanes, sur l'atténuation des efflorescences.

Dans le *Chapitre VI*, nous nous intéresserons aux propriétés des kaolins (matériaux crus des métakaolins), puis à celles des métakaolins. Au travers de ces caractérisations, nous pourrons déterminer les paramètres qui influent sur la réduction des efflorescences.

Enfin, dans le *Chapitre VII*, l'étude de la réaction pouzzolanique et de l'impact des pouzzolanes sur la pâte de ciment nous permettra de comprendre comment ces produits permettent d'atténuer les efflorescences. Ainsi, nous pourrons isoler les caractéristiques déterminantes, qui confèrent aux produits leur capacité à atténuer les efflorescences. Un profil physico-chimique du produit idéal pourra alors être dressé.

Chapitre V : Influence des produits étudiés sur l'atténuation des efflorescences

Nous présentons dans ce chapitre les produits à notre disposition pour atténuer les efflorescences. Nous allons comparer leur effet sur l'apparition des efflorescences. Chaque produit est substitué au ciment en différentes proportions.

I. Présentation des produits testés

Le panel de produits testés est présenté dans le *Tableau 21*. Pour des soucis de non concurrence, le nom des fournisseurs ne sera pas dévoilé. Une notation désignant chaque produit sera utilisée dans la suite de cette étude.

Produit	Notation
Métakaolin préparé au laboratoire (à partir d'une kaolinite commerciale)	MK0
Métakaolin commercial 1	MK1
Métakaolin commercial 2	MK2
Métakaolin commercial 3	MK3
Métakaolin commercial 4	MK4
Produit commercial, vendu pour ses propriétés anti-efflorescences	AE

Tableau 21 : Notation désignant les produits testés

II. Préparation des échantillons

La préparation des pâtes de ciment est décrite dans le *Chapitre II*, paragraphe *III.1*. Le produit pouzzolanique se substitue au ciment. Les teneurs en pouzzolane sont comprises entre 3 % et 30 %. Le rapport liquide/solide (L/S) est de 0,4.

III. Résultats du test d'efflorescences

Pour chaque formulation, les échantillons sont séparés en deux parties. Une première partie est conservée à 16°C sous une atmosphère d'azote saturée en humidité. Une deuxième est placée dans l'enceinte pour passer le test d'efflorescences. Les mesures de spectrocolorimétrie sont réalisées et analysées selon la méthode décrite au *Chapitre II*, paragraphes *IV.3* et *IV.4*. Les résultats obtenus sont présentés *Figure 59*.

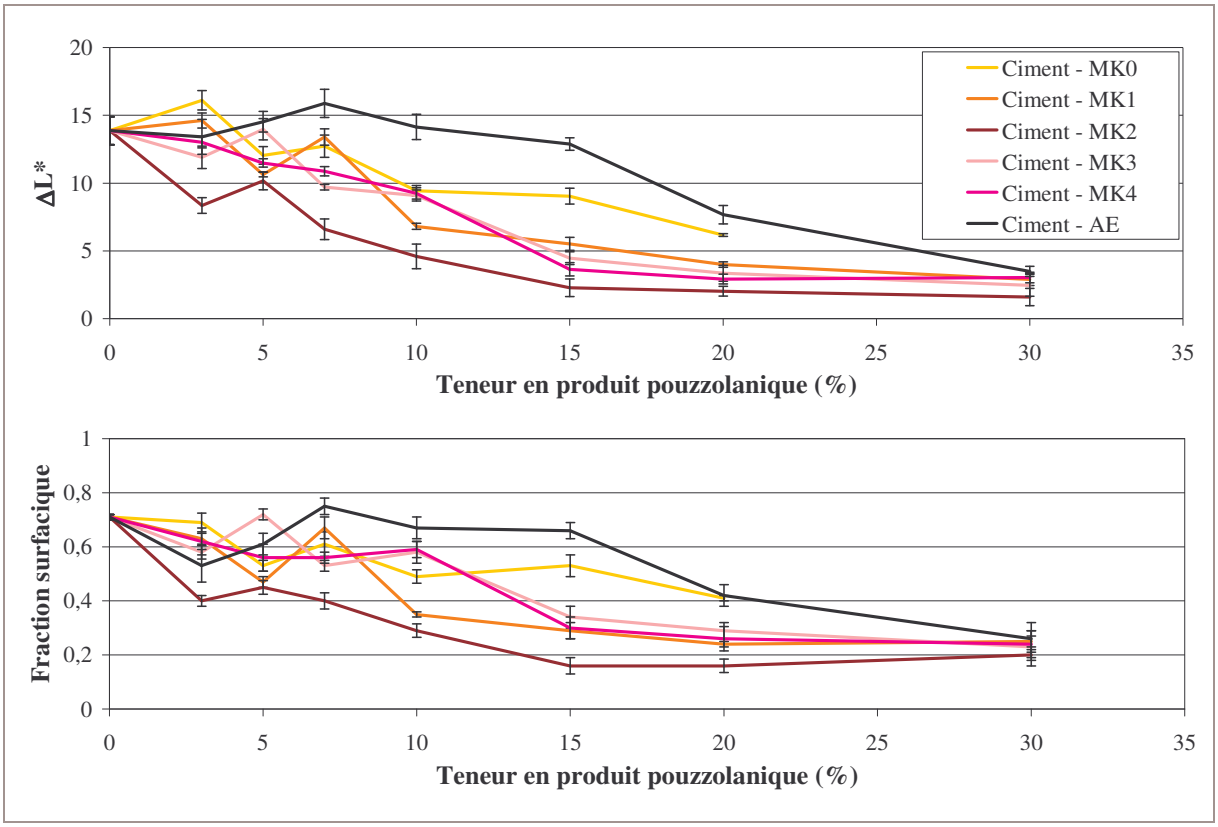


Figure 59 : Influence de la teneur en produit pouzzolanique sur l'apparition des efflorescences

▹ *Effet de la teneur en produit*

Mise à part MK2 et MK4, nous constatons qu'en faible quantité, la substitution présente un effet défavorable vis-à-vis de l'atténuation des efflorescences. La quantité critique à dépasser, pour éviter cet effet, est différente pour les quatre produits concernés. Au-delà de 10 %, tous les produits ont un effet bénéfique. Au-dessus de 15 %, la variation de la teneur de plusieurs métakaolins (MK1, MK2, MK3 et MK4), présente peu d'influence sur l'atténuation des efflorescences. À 30 %, ils atténuent tous fortement les efflorescences ($\Delta L^* \approx$ 2-3, $s_{CaCO_3} \approx$ 0,2-0,25).

L'augmentation des efflorescences, pour les faibles quantités de produit pouzzolanique, peut être en partie expliquée par la stimulation de la dissolution des phases anhydres. Celle-ci est provoquée par la germination hétérogène des hydrates sur les particules fines de la pouzzolane. [TAK-80] [KHA-98]. Même si cette dissolution est partiellement compensée par la précipitation des hydrates, une grande quantité d'ions calcium est alors présente dans la solution interstitielle. Cette solution constitue un réservoir d'ions calcium nécessaire aux efflorescences. Nous supposons que la réaction pouzzolanique n'est alors pas suffisante pour compenser cette dissolution.

▹ *Comparaison de l'efficacité des pouzzolanes sur l'atténuation des efflorescences*

Le produit le plus efficace, quelque soit le pourcentage de substitution, est MK2. Les écarts d'efficacité entre les différents produits sont plus importants pour une teneur en substitution de 15 % (s_{CaCO_3} = 0,16 pour MK2 et s_{CaCO_3} = 0,66 pour AE).

Nous établissons, pour ce taux, un classement des produits en fonction de leur efficacité sur l'atténuation de efflorescences, évaluée par la diminution de s_{CaCO_3} : AE < MK0 < MK3 < MK4 < MK1 < MK2.

Ce classement est identique pour 20 % et 30 % de pouzzolane. Les produits présentent à 30 % quasiment la même efficacité. Le produit MK0 n'a pas pu être testé à 30 % car la consistance de la pâte n'a pas permis sa mise en œuvre.

▹ *Comparaison de ΔL* avec la fraction surfacique*

Les courbes représentant l'évolution de ΔL^*, en fonction de la teneur en produit, affichent des différences avec l'évolution de la fraction surfacique recouverte par le carbonate de calcium (*Figure 59*). Le ΔL^* est une différence de clarté ($\Delta L^* = L_{éch}^* - L_{réf}^*$), mais n'est pas systématiquement représentatif du pourcentage de surface recouverte par le $CaCO_3$ formé lors du test d'efflorescences. En effet, prenons deux séries d'échantillons, substitués par des produits de clarté différente et qui passent le test d'efflorescences. La référence d'une des deux séries sera plus claire que l'autre. Supposons que la quantité de carbonate de calcium formé lors du test soit égale pour ces deux échantillons. Les ΔL^* alors déterminés ne seront pas identiques à cause de la différence de clarté de leur référence. La fraction surfacique n'est pas perturbée par cet artéfact, elle est représentative du pourcentage de surface recouverte par les efflorescences. Ainsi, nous remarquons que MK1 à 15 % semble moins efficace que MK3 et MK4 (ΔL^* supérieur), pourtant il apparaît qu'une fraction moins importante de la surface des échantillons soit recouverte par le carbonate de calcium.

- *Origine des différences d'efficacité*

Les produits pouzzolaniques ont des efficacités différentes sur l'atténuation des efflorescences. Lors de notre étude bibliographique nous avons souligné le fait que la réaction pouzzolanique intervient dans cette atténuation, en modifiant la pâte de ciment.

Pour comprendre pourquoi un produit est plus efficace qu'un autre, nous nous intéressons aux facteurs qui peuvent influencer la réactivité du produit, à savoir :

- La cristallinité de la kaolinite.
- La taille des particules de métakaolin.
- La structure cristalline et chimique du métakaolin.
- La minéralogie du produit.
- Le mode de calcination.

La réactivité pouzzolanique des trois métakaolins MK0, MK1 et MK2 sera plus particulièrement étudiée. Ces métakaolins ont été sélectionnés car nous avons à notre disposition les kaolins dont ils sont issus. Ces kaolins, respectivement K0, K1 et K2, pourront alors être caractérisés.

Chapitre VI : Caractérisation des produits pouzzolaniques

I. Caractérisation des kaolins

Les caractéristiques des kaolins peuvent influencer les propriétés des métakaolins et, de ce fait, avoir un effet sur la réactivité pouzzolanique. En effet, la taille des particules de kaolin, conditionne la taille des particules de métakaolin [BIC-05]. Par ailleurs, la composition minéralogique du kaolin détermine la teneur en métakaolinite et en phases minoritaires dans le métakaolin. Ces phases peuvent éventuellement présenter une réactivité pouzzolanique, comme l'illite [AMB-84].

La caractérisation des kaolins K0, K1 et K2 porte alors sur leurs caractéristiques minéralogiques et leurs propriétés physiques.

I.1 Présentation des kaolins

- K0 est un kaolin commercial (Fluka), dont le bassin minier d'origine n'est pas connu.
- K1 et K2 sont issus d'un même bassin minier.
  - K1 nous a été fourni sous forme de boulets (∅ ≈ 3 cm). Pour les différentes analyses, ces boulets ont été broyés dans un mortier en porcelaine, à 200 µm. La poudre a ensuite été séchée dans une étuve à 40°C.
  - K2 a été fourni sous forme de poudre. Celle-ci est obtenue par séchage et broyage du kaolin, puis épuration de la silice.

I.2 Analyse minéralogique

I.2.1 Spectrométrie IRTF

Les spectres IR des trois kaolins sont présentés *Figure 60*. L'identification des liaisons a été explicitée pour K0 dans le *Chapitre II*, paragraphe *II.1.3.2*.

Pour les trois kaolins, les quatre liaisons OH sont repérées entre 3690 cm^{-1} et 3618 cm^{-1}. Entre 1115 cm^{-1} et 991 cm^{-1} nous pouvons identifier les liaisons Si-OH avec des absorbances équivalentes. Les liaisons Al-OH sont détectées autour de 910 cm^{-1} avec un épaulement vers

934 cm^{-1}. Entre 795 cm^{-1} et 748 cm^{-1} se situent des bandes relatives à des liaisons Si-O-Al^{IV}. Enfin, les liaisons Si-O-Al^{VI} sont observées vers 521 cm^{-1}, et vers 453 cm^{-1} se trouve une liaison Si-O.

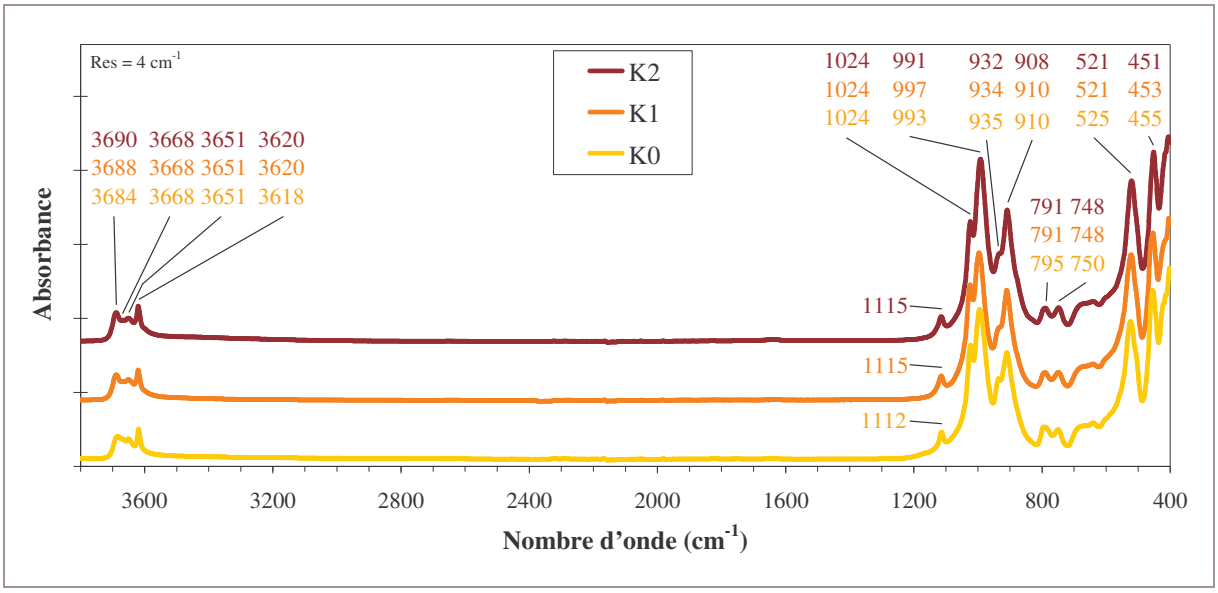


Figure 60 : Spectre IR des kaolins K0, K1 et K2

Ces trois spectres sont très proches. Seuls les groupements fonctionnels propres à la kaolinite sont détectés. Aussi, cette technique ne nous permet pas de déterminer si ces kaolins présentent des compositions minéralogiques différentes. Nous allons donc faire appel à une autre technique de caractérisation, la diffraction des rayons X.

I.2.2 Diffraction des rayons X

À travers l'analyse des diffractogrammes des trois kaolins (*Figure 61*), les phases minérales cristallisées contenues dans ces produits sont identifiées. Le *Tableau 22* récapitule la composition cristalline de chaque kaolin.

Kaolin	Kaolinite	Quartz	Microcline	Illite	Anatase
K0	✓	✓	✓	Traces	Traces
K1	✓	✓	Traces	-	✓
K2	✓	✓	-	✓	Traces

Tableau 22 : Phases détectées par DRX dans les kaolins

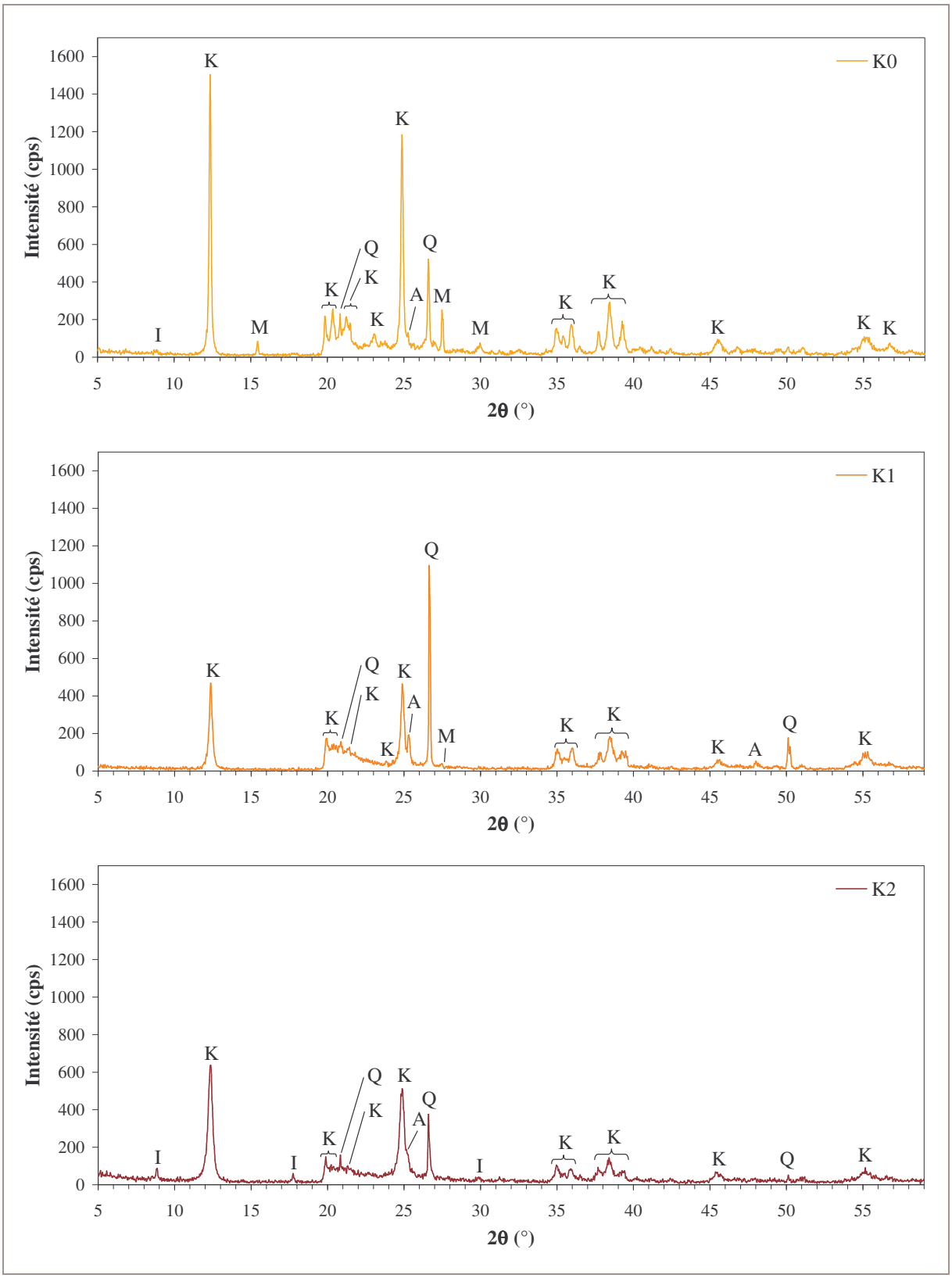


Figure 61 : Diffractogramme de K0, K1 et K2

K = Kaolinite, Q = Quartz, I = Illite, A = Anatase, M = Microcline

Ces données nous permettent de constater une légère différence de composition minéralogique entre les kaolins K1 et K2, issus d'un même bassin minier. La phase minoritaire présente dans K1 est le microcline ($KAlSi_3O_8$), alors que dans K2 il s'agit de l'illite ($(K,H_3O)Al_2Si_3AlO_{10}(OH)_2$).

I.2.3 Fluorescence X

L'analyse chimique par fluorescence X a pour but de déterminer la teneur en oxydes des produits étudiés. Les résultats sont présentés dans le *Tableau 23*. Les écarts-types pour les oxydes SiO_2 et Al_2O_3 sont inférieurs à 0,5 %, et ils sont inférieurs à 0,05 % pour les autres oxydes.

Kaolin	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	TiO_2	$K_2O + Na_2O$	CaO + MgO
K0	49	35	0,7	0,3	1,5	0,1
K1	49	33	1,1	1,9	0,3	0,1
K2	48	36	1,7	1,2	1	0,1

Tableau 23 : Teneur en oxydes des kaolins (teneur moyenne en masse (%))

Les résultats de cette analyse révèlent quelques légères différences de composition entre K1 et K2, notamment pour les oxydes représentatifs de la phase active principale : la kaolinite. La teneur en silice est de 49 % pour K0 et K1. Cette teneur est plus faible pour K2 (48 %). Ceci est cohérent avec le traitement d'épuration de la silice de K2, réalisé par le fabricant. La teneur en alumine varie entre 35 et 36 % pour K0 et K2. Cet oxyde est en quantité moindre dans K1 (33 %). La présence d'impureté comme Fe_2O_3 peut être soulignée. En effet, cette impureté peut avoir un impact sur la déshydroxylation de la kaolinite [SOR-03]. Nous notons que K2 comprend une quantité plus importante en Fe_2O_3 (1,7 %) que K0 (0,7 %) et que K1 (1,1 %).

I.2.4 Composition minéralogique approchée des kaolins

Les éléments cristallisés de chaque produit ont été détectés par diffraction des rayons X. L'analyse chimique par fluorescence X a fournie la composition en oxydes des kaolins. Les résultats combinés de ces deux analyses nous permettent d'évaluer les quantités respectives des différents composants des kaolins étudiés (*Tableau 24*). Les calculs et les hypothèses utilisées pour obtenir cette composition sont reportés dans l'*Annexe 6*.

Kaolin	Kaolinite	Quartz	Microcline	Illite	Anatase
K0	84,7	3,5	8,7	-	0,3
K1	83,3	9,1	1,4	-	1,9
K2	82,2	5,9	-	8,5	1,2

Tableau 24 : Composition approchée des kaolins (teneurs moyennes en masse (%))

Les teneurs calculées sont cohérentes avec les diffractogrammes. En effet, K1 présente à la fois un pic correspondant au quartz, dont l'intensité relative, par rapport au pic de la kaolinite, est plus intense que K0 et K2, et une proportion en quartz plus élevée (9,1 %, contre respectivement 3,5 % et 5,9 %). La même observation est formulée pour l'anatase avec 1,9 % pour K1 contre 0,3 % et 1,2 % pour respectivement K0 et K2. Les teneurs des phases microcline et illite sont également cohérentes.

Les proportions en kaolinite de K1 et K2, sont légèrement différentes (environ 1 %). Cette différence peut provenir de variations de composition au sein du bassin minier.

I.2.5 Lien entre la composition minéralogique des kaolins et l'atténuation des efflorescences

Les différences d'aptitude à atténuer les efflorescences que présenteront les métakaolins peuvent être reliées aux variations de composition minéralogique des kaolins. MK2 étant le plus efficace, nous pouvons noter l'effet éventuel de :

- La teneur en Fe_2O_3, plus élevée pour K2.
- La présence d'illite, détectée dans K2.

I.3 Analyse des paramètres physiques

I.3.1 Distribution granulométrique

Les courbes granulométriques des kaolins sont présentées *Figure 62*. L'analyse des données granulométriques sont résumées dans le *Tableau 25*.

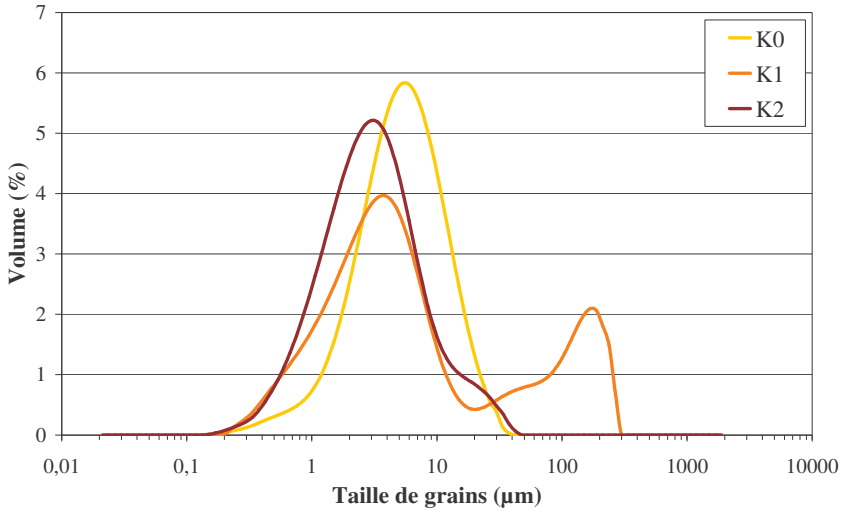


Figure 62 : Distribution granulométrique des kaolins

Kaolin	D10 (µm)	D50 (µm)	D90 (µm)	Mode (µm)	Span ((D90-D10)/D50)
K0	1,7	5,2	13,6	5,5	2,3
K1	1	4,4	142,7	3,7	32,4
K2	0,9	2,9	10	3,1	3,1

Tableau 25 : Analyse de la granulométrie des kaolins

La comparaison de ces courbes indique que K0 et K2 possèdent une seule population de taille de particules, alors que la distribution granulométrique de K1 est bimodale. Nous constatons que ces distributions s'approchent d'une distribution gaussienne ou de la somme de deux distributions gaussiennes. Cette remarque nous incite à utiliser le mode de la distribution de chaque produit pour estimer et comparer le diamètre moyen de leur population principale.

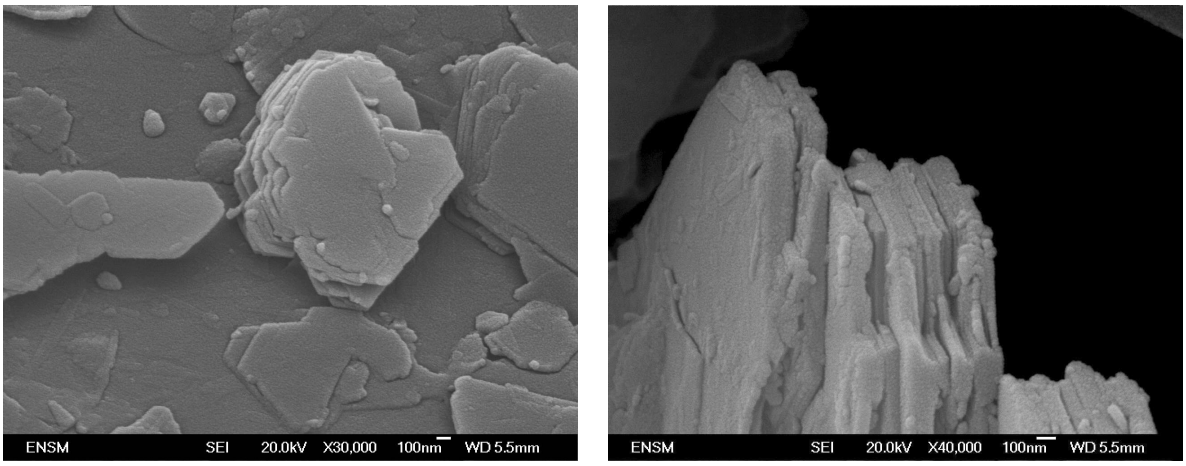
Les particules des kaolins K0 et K2 ont ainsi un diamètre moyen estimé à respectivement 5,5 µm et 3,1 µm. La population la plus importante de K1, présente des particules de diamètre moyen égal à 3,7 µm. Sa deuxième population est constituée de particules, dont la taille est de l'ordre de 200 µm.

Ce kaolin étant broyé et tamisé, quelques agglomérats, de taille inférieure au diamètre d'ouverture du tamis (200 µm), n'ont pas pu être fragmentés. Nous avons remarqué que ces agglomérats sont difficilement sécables. En effet, la mesure granulométrique a été réalisée en voie sèche pour une pression de 3,7 Bar ($3{,}7.10^5$ Pa) sans avoir d'effet notable sur la désagglomération de ces particules.

Ainsi, le kaolin dont la population principale présente le diamètre moyen le plus fin est K2, tandis que celle de K0 est centrée sur les tailles de particules les plus larges.

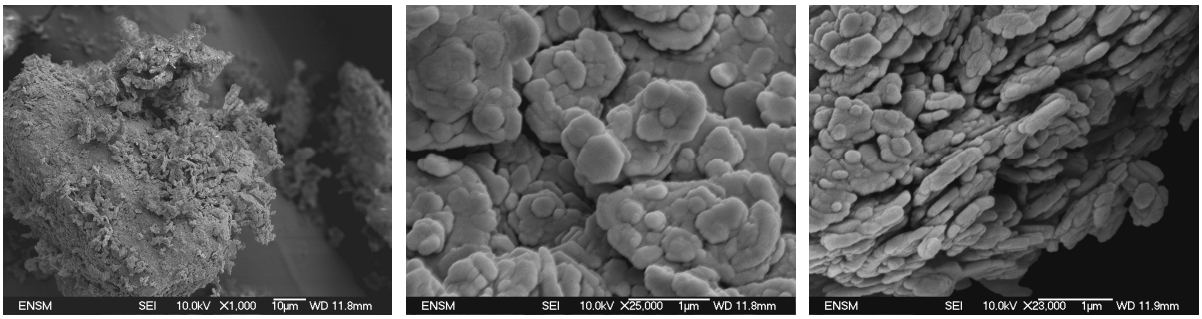
I.3.2 Morphologie des particules

L'étude morphologique des particules des kaolins complète l'analyse granulométrique des poudres. Les clichés réalisés nous indiquent que les kaolins présentent des faces hexagonales et une structure en feuillet, caractéristiques de la kaolinite (*Figure 63, Figure 64, Figure 65*).



(a) *(b)*

Figure 63 : Morphologie de K0 - (a) Face hexagonale (b) Structure en feuillet

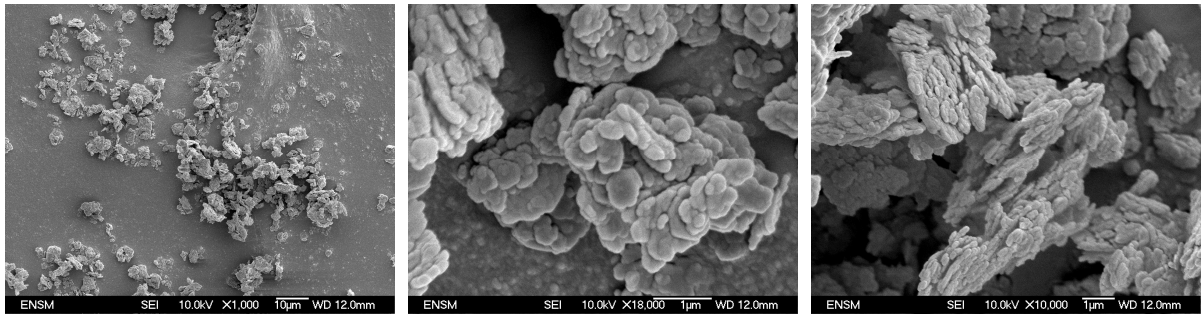


(a) *(b)* *(c)*

Figure 64 : Morphologie de K1 - (a) Agglomérat (b) Face hexagonale (c) Structure en feuillet

Des agglomérats de taille importante (≈ 100 µm) sont observés pour K1 (*Figure 64*). Ceci confirme que la seconde classe granulométrique, dont la présence a été constatée lors de l'analyse granulométrique, est constituée d'agglomérats de particules fines.

Les agglomérats présents dans la poudre de K2 (*Figure 65*) sont nettement plus fins (≈ 10 µm).



(a) *(b)* *(c)*

Figure 65 : Morphologie de K2 - (a) Agglomérats
(b) Face hexagonale (c) Structure en feuillet

Les observations MEB corroborent les constatations réalisées d'après les mesures granulométriques.

I.3.3 Surface spécifique BET

Les résultats de l'analyse de surface BET sont présentés dans le *Tableau 26*.

Kaolin	K0	K1	K2
Surface spécifique BET (m²/g)	9	21	24

Tableau 26 : Surface spécifique BET des kaolins

Ces résultats nous indiquent que K0 offre la surface spécifique la plus faible (9 m²/g), tandis que K2 présente la plus élevée (24 m²/g).

I.3.4 Lien entre les caractéristiques physiques du kaolin et l'atténuation des efflorescences

Le classement par ordre croissant des métakaolins selon leur efficacité sur l'atténuation des efflorescences est le suivant : MK0 < MK1 < MK2. Nous remarquons que MK2 provient du kaolin ayant la taille moyenne de particules la plus fine et la surface spécifique la plus élevée.

Ces caractéristiques semblent peu évoluer après cuisson [BIC-05], nous le vérifierons par la suite. La taille des particules et la surface spécifique sont, de manière générale, reliées à la réactivité. Nous supposons alors que MK2 présente la réactivité la plus élevée, lui permettant d'atténuer plus efficacement les efflorescences. La présence d'agglomérats pourrait affecter l'effet de MK1.

I.4 ÉTUDE DE LA CRISTALLINITÉ DES KAOLINS

Les auteurs ne sont pas toujours en accord sur la relation qu'il existe entre la réactivité pouzzolanique d'un métakaolin et l'état de cristallisation du kaolin associé (*Chapitre I*, paragraphe *III.6*). Nous allons caractériser l'état de cristallisation de nos kaolins, afin de vérifier si nous pouvons établir un lien et le comparer à celui trouvé par les différents auteurs.

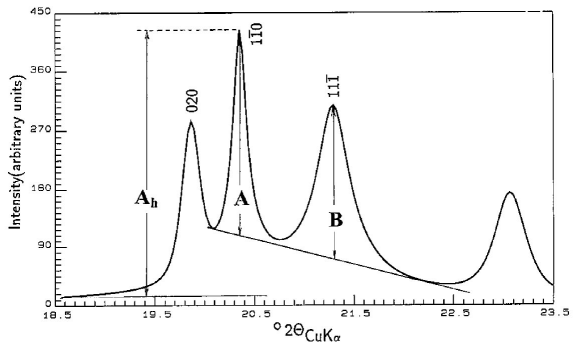
Les kaolinites naturelles comportent généralement différents défauts : des fautes d'empilement dans le plan des feuillets, des distorsions de l'épaisseur des feuillets et des défauts de surface. Ces défauts peuvent être plus ou moins nombreux selon l'origine du kaolin [CAS-82].

Pour évaluer leur niveau de cristallinité, il existe de nombreux tests empiriques, relatifs à des indices déterminés à partir du diffractogramme obtenu par DRX (HI, R_2), du spectre IR (P_2) ou encore de la courbe d'analyse thermique différentielle (SR) [CAS-82] [GAR-95] [BIC-05] [KON-07]. Nous allons nous intéresser aux tests et indices les plus pertinents dans le cas des kaolins étudiés. Pour cela, nous présentons dans un premier temps les tests utilisés, classés par techniques de caractérisation auxquelles ils se réfèrent, puis les résultats de ces tests seront commentés.

I.4.1 Présentation des tests et indices de cristallinité

I.4.1.1 À partir du diffractogramme obtenu par DRX

▹ **Le test HI** de HINCKLEY est très souvent utilisé pour déterminer la cristallinité d'une kaolinite [CAS-82] [GAR-95] [SOR-03] [CHM-02] [FIA-99]. L'indice **HI** se calcule avec un rapport impliquant les raies $1\bar{1}0$ et $11\bar{1}$ (*Figure 66*, équation *26*).



$$HI = \frac{A + B}{A_h} \qquad (26)$$

Kaolinite bien cristallisée : HI > 1

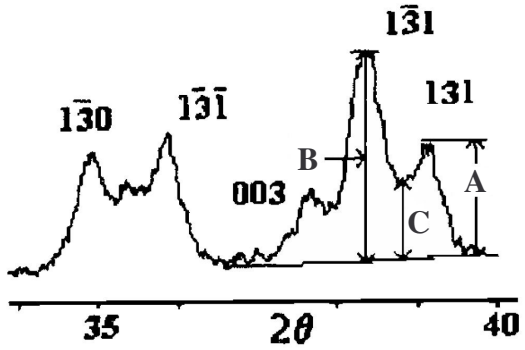
Figure 66 : Test HI de HINCKLEY

Cet indice est caractéristique de l'ensemble des défauts dans le plan d'un feuillet $(\vec{a}, \vec{b})$ (translation des feuillets dans le plan et changement de position du site octaédrique vacant)

[CAS-82]. D'après ces auteurs, la teneur en Fe_2O_3 a une grande influence sur la cristallinité de la kaolinite [CAS-82]. Le fer peut être à l'origine des défauts dans le plan $(\vec{a}, \vec{b})$ et se substitue à l'aluminium en position octaédrique. Par ailleurs, ces auteurs constatent que l'augmentation du nombre de défauts dans le plan $(\vec{a}, \vec{b})$, lié à la présence de fer, provoque une diminution du diamètre moyen des particules [CAS-82] [THI-82].

Cet indice n'a pu être déterminé que pour le kaolin K1, car les raies $1\bar{1}0$ et $11\bar{1}$, présentes sur les diffractogrammes de K1 et K2, sont mal définies.

▹ **Le test R_2** a été défini par LIÉTARD [LIE-77]. L'indice **R_2** est sensible, selon CASES *et al.*, uniquement à la présence de défauts relatifs aux translations des feuillets dans le plan $(\vec{a}, \vec{b})$ [CAS-82] (*Figure 67*, équation *27*).



$$R_2 = \frac{1/2(A+B)-C}{1/3(A+B+C)} \qquad (27)$$

Peu de défauts : $R_2 > 1$

Figure 67 : Test R_2 de LIÉTARD

▹ **Indices l_{001} et l_{002}** : la largeur à mi-hauteur d'une raie obtenue par DRX est reliée à la taille du domaine de cohérence (cristallite) par la formule de SCHERRER (1918). L'orientation des particules de kaolinite, due à leur forme lamellaire, parallèlement à leur face {001}, entraîne la présence des raies 001 et 002 sur le diffractogramme (*Figure 68*). Dans ce cas, la largeur à mi-hauteur des raies 001 et 002 (l_{001} et l_{002}) est liée à l'épaisseur moyenne du domaine de cohérence.

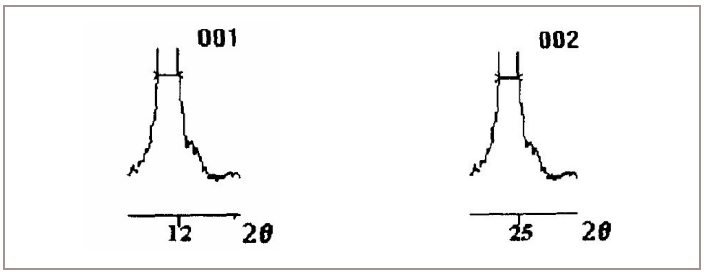


Figure 68 : Détermination des indices l_{001} et l_{002}

CASES *et al.* déterminent une corrélation entre l'épaisseur moyenne des domaines cohérents cristallins et l'épaisseur statistique moyenne des particules de kaolinites. Selon ces auteurs, les fautes d'empilement selon l'axe ($\vec{c}$), perpendiculaire aux feuillets rompent la cohérence des domaines cristallins selon cet axe. Cela implique une diminution de l'épaisseur des domaines cohérents et donc celle des particules. Ainsi, plus les largeurs à mi-hauteur de l_{001} et l_{002} sont importantes, plus le cristal présente des défauts d'empilement selon l'axe ($\vec{c}$) [CAS-82]. Ces auteurs relient l'augmentation des fautes d'empilement selon cet axe, entre autres, à la présence de fer.

I.4.1.2 À partir du spectre IR

La maille élémentaire de la kaolinite ($Al_2Si_2O_5(OH)_4$) contient quatre groupements hydroxyles. Les vibrations de valence de ces groupes OH se traduisent par la présence de quatre bandes d'absorption centrées sur les fréquences 3651 cm^{-1}, 3668 cm^{-1}, 3687 cm^{-1} (OH externes) et 3619 cm^{-1} (OH internes) (*Figure 69*) [FAR-00]. Lorsque le désordre de la kaolinite augmente, la bande de vibration de valence à 3668 cm^{-1} disparaît progressivement [FAR-00]. Cette disparition est précédée d'une inversion des intensités des bandes à 3651 cm^{-1} et 3668 cm^{-1} [CAS-82]. Ainsi, le rapport P_2 (équation *28*) des intensités des bandes de fréquence 3651 cm^{-1} et 3668 cm^{-1}, permet d'évaluer l'état de cristallisation de la kaolinite. P_2 légèrement inférieur à 1 signifie que la kaolinite est bien cristallisée [FIA-99] [CAS-82].

$$P_2 = \frac{\frac{I}{I_0}(3668)}{\frac{I}{I_0}(3651)} \qquad (28)$$

Avec :

$\frac{I}{I_0}(x) = T(x)$ *: Transmitance à x* cm^{-1} *(%),* $T(x) = 10^{-A(x)}$

$A(x)$ *: Absorbance à x* cm^{-1}

Comme R_2, P_2 est lié aux défauts relatifs à la translation des feuillets dans le plan ($\vec{a}, \vec{b}$) [CAS-82].

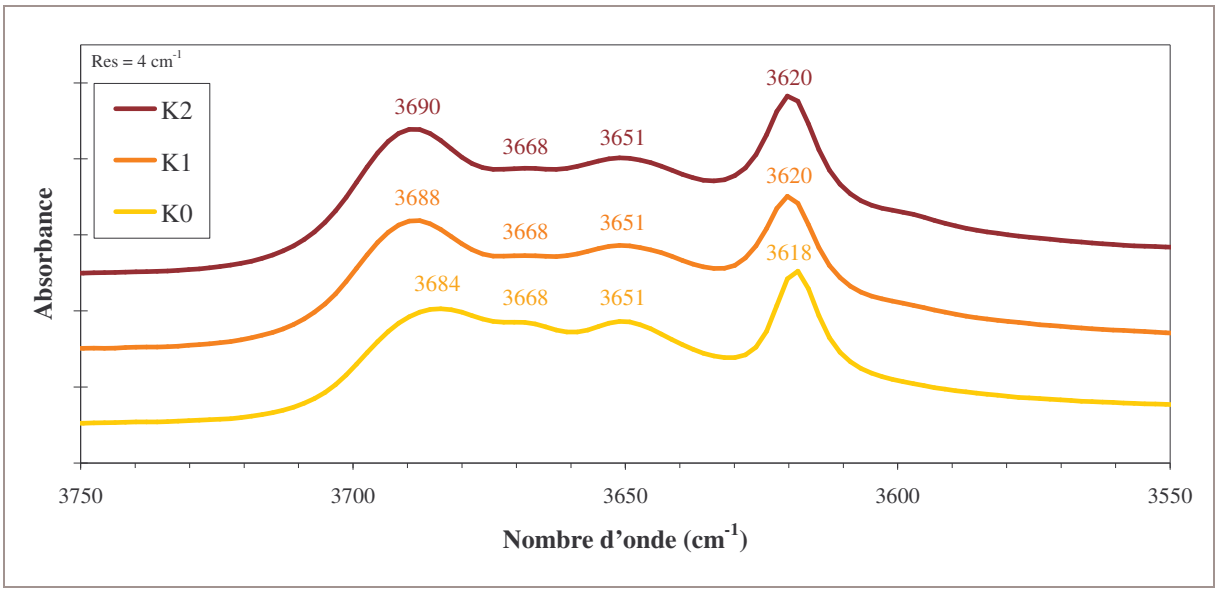


Figure 69 : Zoom du spectre IR des kaolins autour de 3650 cm^{-1}

Nous pouvons compléter l'analyse du spectre IR en s'intéressant à la bande centrée sur 910 cm^{-1} et à son épaulement vers 934 cm^{-1} (*Figure 70*).

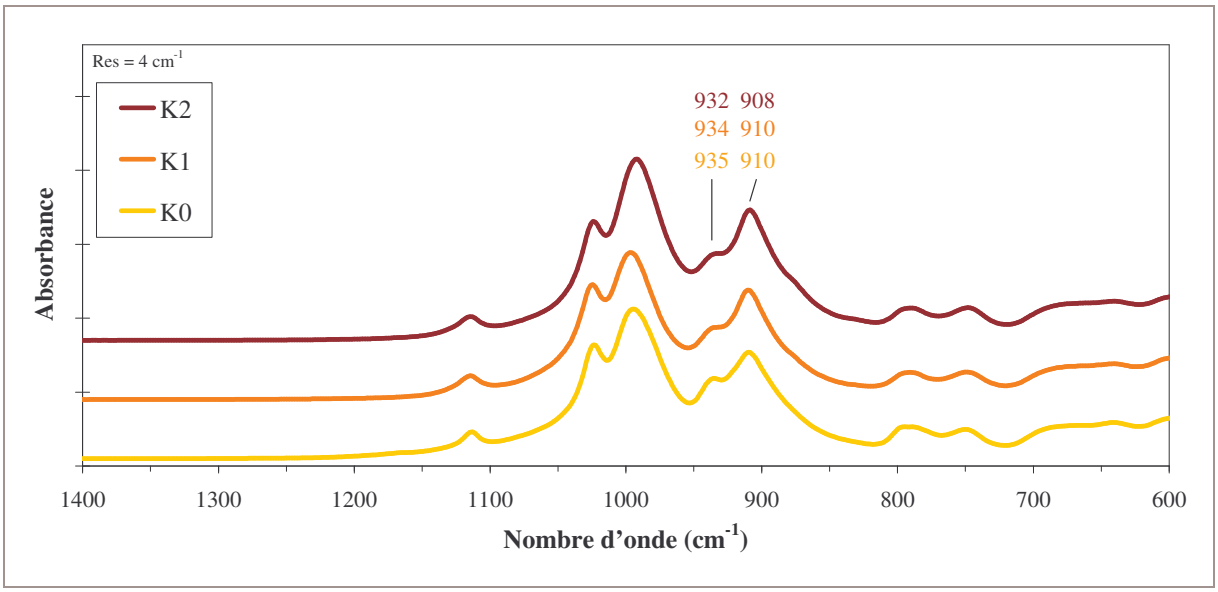


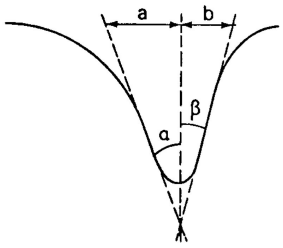
Figure 70 : Zoom du spectre IR des kaolins autour de 1000 cm^{-1}

D'après CASES *et al.* lorsque la bande à 934 cm^{-1} est bien définie, la kaolinite est bien cristallisée. Un simple épaulement indique que la kaolinite est mal cristallisée. Ce test est relatif aux défauts d'empilement suivant l'axe ($\vec{c}$).

I.4.1.3 À partir de la courbe d'ATD - Évaluation des défauts de surface

Les irrégularités de la surface des plaquettes de kaolinite peuvent être caractérisées par analyse thermique différentielle (ATD) [LIE-77] [CAS-82]. En effet, selon LIÉTARD, les défauts de surface peuvent s'estimer à partir du pic endothermique de la déshydroxylation de

la kaolinite. Un pic asymétrique traduit une bonne diffusion de la chaleur de réaction. Inversement, la difficulté de diffusion des molécules d'eau formées durant la déshydroxylation implique la symétrie du pic. LIÉTARD définit ainsi le "slope ratio" (SR) qui est le rapport des pentes maximales de la branche descendante et de la branche ascendante de ce pic (*Figure 71*, équation *29*) [LIE-77].



$$SR = \frac{a}{b} = \frac{\tan\alpha}{\tan\beta} \qquad (29)$$

Kaolinite bien cristallisée : SR ≈ 1

Kaolinite avec beaucoup de défauts : SR > 2

Figure 71 : Test SR [CAS-82]

Les kaolins présentant beaucoup de défauts ont un SR de 2, alors que les kaolins avec peu de défauts de surface, présentent un pic de déshydroxylation symétrique et donc un SR de 1 [LIE-77]. Ce rapport croit avec le nombre de défauts dans la kaolinite.

I.4.1.4 Récapitulatif des types de défauts étudiés

Le *Tableau 27* récapitule les différents types de défauts étudiés, les tests et indices associés et leur signification.

Type de défauts	Test ou indice de cristallinité	Signification
Défauts dans le plan du feuillet	HI R_2 P_2	> 1 ⇒ peu de défauts > 1 ⇒ peu de défauts < 1 ⇒ peu de défauts
Défauts selon l'axe ($\vec{c}$)	I_{00L} (I_{001} et I_{002}) Bande IR à 934 cm^{-1}	I_{00L}↗ ⇒ nombre de défauts ↗ oui ⇒ peu de défauts
Défauts de surface	SR	SR ↗ ⇒ nombre de défauts ↗ SR = 1 ⇒ peu de défauts SR > 2 ⇒ beaucoup de défauts

Tableau 27 : Récapitulatif des types de défauts étudiés dans la kaolinite

I.4.2 Résultats des tests et de la mesure des indices de cristallinité

Le *Tableau 28* récapitule les résultats des tests et de la mesure des indices de cristallinité. Ces résultats sont ensuite détaillés et exploités.

Kaolin	HI	R_2	P_2	l_{001}	l_{002}	934 cm^{-1}	SR
K0	1,35	1,30	1,003	0,14	0,16	oui	1,10
K1	-	1,05	1,031	0,24	0,26	épaulement	1,64
K2	-	0,62	1,032	0,34	0,35	épaulement	2,08

Tableau 28 : Récapitulatif des résultats des tests et de la mesure des indices de cristallinité

- **Tests et indices HI, R_2 et P_2, relatifs aux défauts dans le plan**

L'indice **HI** n'a pu être déterminé que pour le kaolin K0 (1,35) et indique que sa kaolinite est bien cristallisée, ce qui est confirmé par le test $\mathbf{R_2}$ (R_2 = 1,30).

D'après le test $\mathbf{P_2}$, les trois kaolinites sont mal cristallisées ($P_2 \approx 1$). En effet, la bande à 3668 cm^{-1} est détectée, mais elle est mal définie (*Figure 69*). Cependant, nous pouvons noter que les valeurs de P_2 de K1 et K2 sont quasiment égales ($\approx$ 1,030) et sont légèrement supérieures à celle de K0 (1,003). Cela signifie que K0 présente sensiblement moins de défauts dans le plan que K1 et K2. Le test $\mathbf{R_2}$ confirme ce résultat (R_2 = 1,05 et 0,62 respectivement pour K1 et K2).

Ainsi, K2 présente clairement des défauts dans le plan. Pour K1 et K0, les résultats des tests ne permettent pas de dire de manière tranchée si ces kaolins sont considérés comme étant bien ou mal cristallisés. Cependant, la cristallinité des trois kaolins peut être comparée, car les valeurs des indices relatifs à la présence de défauts dans le plan vont toutes dans le même sens.

- **Indices l_{001} et l_{002}, test de la présence de la bande IR à 934 cm^{-1}, relatifs aux défauts selon l'axe ($\vec{c}$)**

La kaolinite de K2 possède le plus de défauts selon l'axe ($\vec{c}$), puisque $\mathbf{l_{001}}$ et $\mathbf{l_{002}}$ sont les plus élevés pour cette kaolinite. Nous constatons que pour K1 et K2, seul un épaulement de la **bande IR à 934 cm^{-1}** apparaît (*Figure 70*). Cette bande est mieux définie pour K0, confirmant la comparaison de la mesures des indices l_{001} et l_{002}, plus faibles pour la kaolinite de K0.

- **Test SR, relatif aux défauts de surface**

Le calcul du "slope ratio" est réalisé à partir des courbes d'ATD présentées en *Annexe 7*.

La kaolinite de K0 est celle qui présente le moins de défauts de surface. Nous pouvons noter que la kaolinite de K2 présente beaucoup de défauts de surface avec un **SR** de 2,08.

I.4.3 Récapitulatif et remarque sur la cristallinité des kaolins étudiés

De manière générale, nous pouvons classer les kaolins selon la cristallinité de leur kaolinite : K0 < K1 < K2. Les tests et les valeurs des indices vont tous dans le même sens.

K0 est un kaolin commercial dont l'origine est inconnue. K1 et K2 sont des argiles kaoliniques provenant d'un gisement de type secondaire. La meilleure cristallinité de K0 laisse penser qu'il est d'origine primaire. En effet, GARCIA-DIAZ observe que les kaolins secondaires renferment des kaolinites moins bien cristallisées que les kaolins primaires [GAR-95]. Selon, CASES *et al.* cette différence peut provenir du fait que les kaolinites d'origine secondaire croissent dans des milieux riches en "fer" et autres impuretés [CAS-82]. La différence de cristallinité entre les kaolins K1 et K2, qui proviennent de la même carrière, peut être due à des différences de composition au sein de la carrière. Une autre explication provient de leur mode de broyage. K2 a été broyé dans un appareil industriel. Ce traitement a certainement créé plus de défauts dans K2 que le broyage manuel de K1.

I.4.4 Lien entre les différentes caractéristiques des kaolins et leur cristallinité

K2 contient la kaolinite qui est globalement la moins bien cristallisée, alors que celle de K0 est mieux cristallisée. Nous constatons que la teneur en Fe_2O_3 est la plus élevée dans K2 (1,7 %) et la plus faible dans K0 (0,7 %). De plus, K2 et K0 présentent respectivement des particules de diamètre moyen le plus faible et le plus élevé. Ces résultats vont dans le sens des constatations de CASES *et al.* [CAS-82].

Par ailleurs, ces auteurs corrèlent la diminution des paramètres morphologiques d'une kaolinite avec l'augmentation du nombre de défauts conduisant à l'augmentation de la surface spécifique. Nous confirmons que K2 a la surface spécifique la plus élevée (S_{BET} = 24 m²/g) et le plus grand nombre de défauts de surface.

L'état de cristallisation du kaolin est donc relié aux paramètres pouvant intervenir sur la réactivité du métakaolin, c'est-à-dire la taille des particules, la surface spécifique et les défauts de surface. De plus, sous certaines conditions, le métakaolin obtenu à partir d'un kaolin mal cristallisé présenterait une réactivité plus élevée [BIC-05]. L'augmentation de la réactivité pouzzolanique semble conduire à un métakaolin ayant un effet plus favorable sur l'atténuation des efflorescences.

I.5 Relation entre les caractéristiques des kaolins et l'atténuation des efflorescences

Nous allons récapituler les principales différences entre les kaolins, que nous avons pu mettre en relief lors de leur caractérisation, et proposer l'influence qu'elles provoquent sur la réactivité pouzzolanique et l'efficacité des métakaolins à atténuer les efflorescences. Nous rappelons que les métakaolins sont classés de la manière suivante selon leur efficacité sur la réduction de l'apparition des efflorescences : MK0 < MK1 < MK2.

- **Minéralogie**

Les trois kaolins ont des caractéristiques minéralogiques assez proches. La différence entre ces kaolins porte sur une teneur en Fe_2O_3 plus importante pour K2 et la présence de phases minoritaires différentes, microcline pour K0 et K1, illite pour K2.

- **Paramètres physiques**

K2 présente les particules ayant le diamètre moyen le plus fin. Seul K1 présente des agglomérats de taille importante (≈ 200 µm). Les kaolins peuvent être classés en fonction de leur surface spécifique croissante : K0 < K1 < K2.

- **Cristallinité**

Le classement des kaolins selon la cristallinité décroissante de leur kaolinite est le suivant : K0 < K1 < K2.

- **Relation entre ces caractéristiques et les efflorescences**

Les différences d'atténuation des efflorescences par un produit pouzzolanique peuvent provenir de nombreux paramètres. Nous pouvons cependant déjà noter que le métakaolin le plus efficace pour atténuer les efflorescences provient de la cuisson d'un kaolin dont la kaolinite présente de nombreux défauts, caractéristique qui semble reliée à une forte teneur en Fe_2O_3. De plus, la taille des particules de ce kaolin est la plus faible et sa surface spécifique est la plus élevée.

II. Caractérisation des métakaolins MK0, MK1 et MK2

Les métakaolins MK0, MK1 et MK2 sont obtenus par calcination des kaolins présentés précédemment. Ces trois kaolins ont été calcinés de façon différente.

Les trois modes de cuisson seront d'abord présentés. Ensuite, la caractérisation des produits pouzzolaniques sera détaillée, du point de vue de leur composition minéralogique et de leurs paramètres physiques.

II.1 Mode de calcination des kaolins

II.1.1 Calcination de K0

Nous avons défini un traitement pour ce kaolin, afin de comparer le métakaolin obtenu aux produits commerciaux. Nous avons à notre disposition un four tubulaire de laboratoire. Les paramètres du traitement thermique ont été choisis à l'aide de données bibliographiques [MUR-83c] [GAR-95] [BIC-05] et du thermogramme réalisé avec K0 (*Annexe 7*, *Figure A7.1*).

Ce traitement se déroule ainsi : environ 20 g de kaolin sont placés dans un creuset et insérés dans le four tubulaire. Le kaolin est calciné à 700°C pendant 5 h, avec un balayage d'air pour éliminer la vapeur d'eau qui se dégage au cours de la déshydroxylation. La rampe de température est de 10°C/min.

II.1.2 Calcination de K1 et K2

MK1 et MK2 sont deux métakaolins commerciaux. Ils proviennent respectivement de la cuisson des kaolins K1 et K2 précédemment étudiés. Ces kaolins sont préparés et calcinés de manière différente.

- K1 est calciné, sous forme de boulets, dans un four rotatif avec un cycle d'environ 1 h à 850°C. Le produit est ensuite broyé.
- K2 a été séché, broyé, sélecté (épuration de la silice) puis calciné en poudre dans un four flash (*Annexe 8*) à 1100°C pendant quelques dixièmes de secondes (0,3 s).

II.2 Analyse minéralogique

II.2.1 Spectrométrie IRTF

Les trois métakaolins ont été analysés par spectrométrie IRTF *(Figure 72)*.

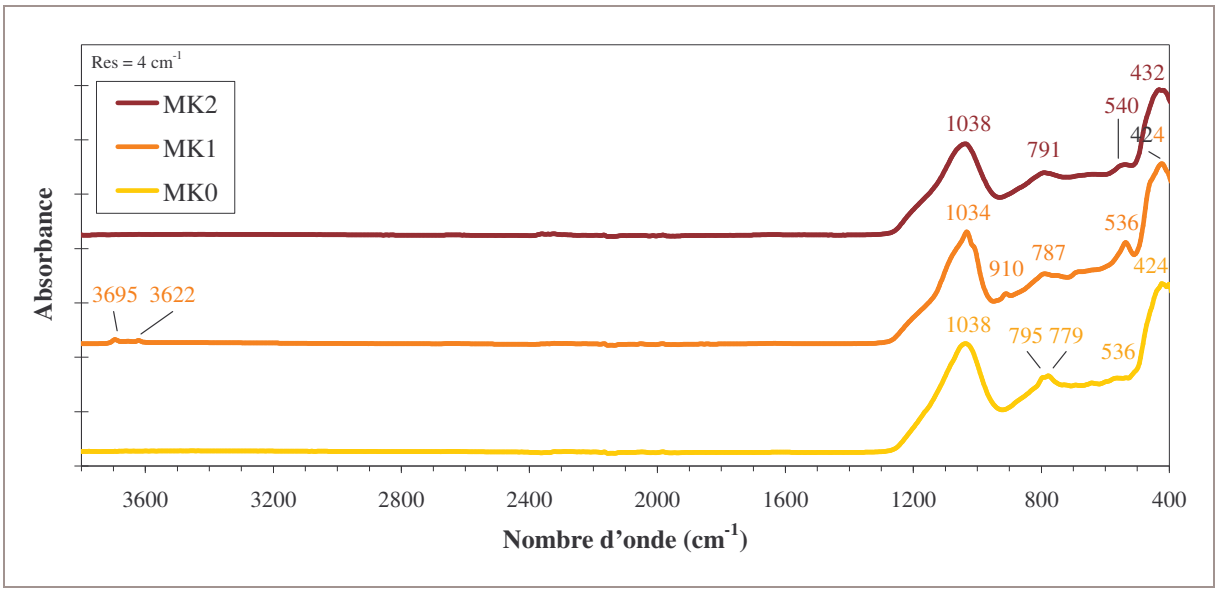


Figure 72 : Spectre IR des métakaolins MK0, MK1 et MK2

L'amorphisation des kaolins est constatée par l'évolution des bandes localisées entre 1115 cm^{-1} et 991 cm^{-1}, propres à la liaison Si-O, en une bande unique plus large située vers 1040 cm^{-1}. Cette bande est caractéristique de la silice amorphe [FAR-01] [MUR-82] [BIC-05]. Les bandes entre 795-748 cm^{-1}, provenant de la liaison Si-O-Al^{IV}, font également place à une bande unique plus large et centrée autour de 790 cm^{-1}.

La calcination du kaolin est complète lorsque les bandes relatives à la présence de la kaolinite ont disparu. Ainsi, les bandes entre 3690-3618 cm^{-1} caractéristiques des liaisons OH disparaissent. L'absence des bandes entre 935-908 cm^{-1} indique la perte de la liaison Al-OH. Un épaulement vers 540 cm^{-1} souligne qu'il subsiste quelques liaisons Si-O-Al^{VI}.

L'examen détaillé du spectre IR de MK1 (*Tableau 29*), permet de résumer cette analyse.

Bande observée (cm^{-1})	Groupement fonctionnel associé	Constituant associé
1034 424	Liaison Si-O	Métakaolinite ($Al_2Si_2O_7$)
787	Liaison Si-O-Al^{IV}	
3695 3622	Liaison OH	Kaolinite ($Al_2Si_2O_5(OH)_4$)
910	Liaison Al-OH	
536	Liaison Si-O-Al^{VI}	

Tableau 29 : Analyse du spectre IR de MK1

Cette étude met en relief la présence de kaolinite dans MK1, qui ne s'est pas totalement déshydroxylée au cours du traitement thermique de K1. La forme en boulets de K1 en est certainement la cause. Pour les deux autres métakaolins, seule la métakaolinite est repérée. MK0 et MK2 sont totalement déshydroxylés.

II.2.2 Diffraction des rayons X

L'analyse des métakaolins, par la diffraction des rayons X, est présentée *Figure 73*.

Sur les trois diffractogrammes nous notons une élévation du fond continu, soulignant l'existence d'une phase amorphe, la métakaolinite. Les phases cristallisées détectées sont répertoriées dans le *Tableau 30* .

Métakaolin	Kaolinite	Quartz	Microcline	Illite	Anatase
MK0	-	✓	✓	Traces	Traces
MK1	✓	✓	Traces	-	✓
MK2	-	✓	-	✓	✓

Tableau 30 : Phases détectées par DRX dans les métakaolins

Nous notons que les produits avant calcination contenaient déjà ces phases cristallisées. La détection de kaolinite dans MK1 confirme les résultats obtenus par spectrométrie IRTF.

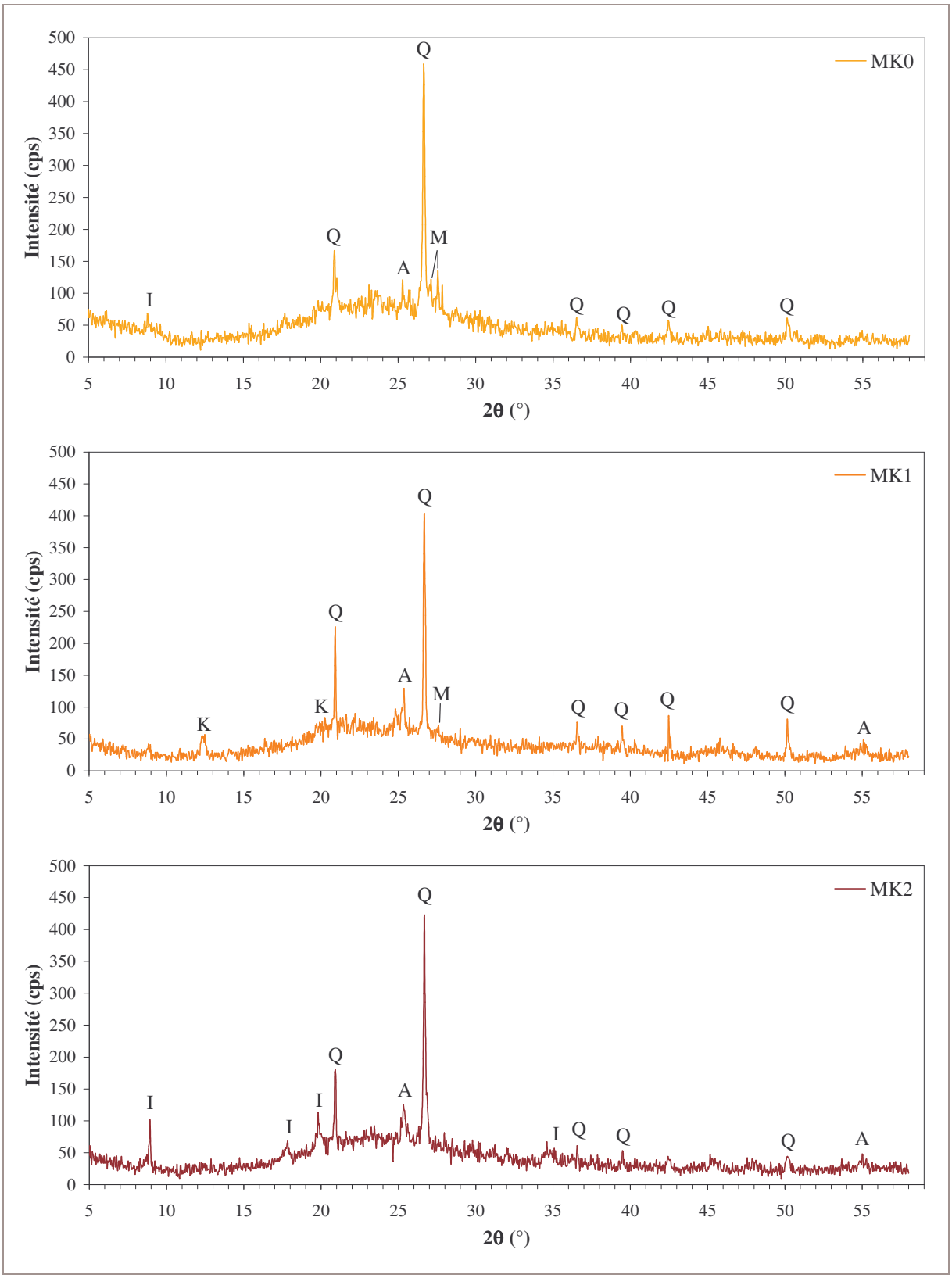


Figure 73 : Diffractogramme des métakaolins MK0, MK1 et MK2

K = Kaolinite, Q = Quartz, I = Illite, A = Anatase, M = Microcline

L'illite est encore présente dans MK2 après calcination. Ce composant est un minéral argileux qui fait partie de la famille des phyllosilicates dioctaédriques, comme la kaolinite. Par contre l'épaisseur de ses feuillets est de 10 Å. L'illite est un minéral de type mica dont les caractéristiques cristallographiques se rapprochent de ceux de la muscovite [CAI-63]. D'après les courbes d'analyse thermique d'une illite, entre 450°C et 700°C celle-ci subit une déshydroxylation qui permet d'avoir une phase anhydre sans modification importante de la structure mica [CAR-05]. Vers 800°C une transformation structurale irréversible a lieu. Pour certaines illites (*Figure 74*), la phase qui se forme alors est supposée être désorganisée, car ultérieurement (vers 900-1000°C), un pic exothermique apparaît et est attribuable à un phénomène de "recristallisation" [CAI-63]. D'après ce phénomène, AMBROISE s'interroge sur les propriétés pouzzolaniques de l'illite après cuisson [AMB-84].

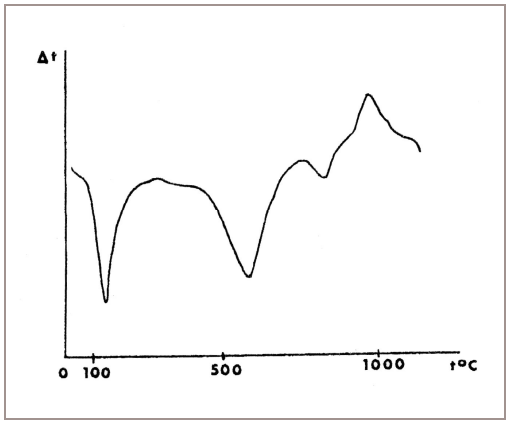


Figure 74 : Analyse thermique de l'illite de l'Illinois [CAI-63]

Plusieurs auteurs observent également que l'illite est toujours présente après calcination [BIC-05] [CHA-06]. D'après HE *et al.* l'illite possède de faibles propriétés pouzzolaniques même lorsqu'elle est calcinée à une température optimum, qui était de 930°C dans le cas de leurs travaux [HE-95]. Cette observation est corroborée par les résultats d'AMBROISE *et al.* [AMB-85]. Ainsi, nous ne tiendrons pas compte de la présence de cette illite dans K2, dans l'attribution des propriétés pouzzolaniques de MK2.

II.2.3 Fluorescence X

Les teneurs en oxydes des métakaolins sont reportées dans le *Tableau 31*. Les écarts-types sont inférieurs à 0,5 % pour SiO_2 et Al_2O_3, et inférieurs à 0,05 % pour les autres oxydes.

Métakaolin	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	TiO_2	$K_2O + Na_2O$	CaO + MgO
MK0	55	39	0,6	0,3	1,6	0,2
MK1	54	39	1,2	1,6	0,4	0,1
MK2	55	40	1,8	1,6	1,1	0,2

Tableau 31 : Teneur en oxydes des trois métakaolins (teneur moyenne en masse (%))

Les teneurs en silice et alumine de ces métakaolins sont très proches.

II.2.4 Composition approchée des métakaolins

Les résultats de l'analyse chimique par fluorescence X, la diffraction des rayons X et l'analyse thermique sont utilisés dans la démarche présentée dans l'*Annexe 6* pour déterminer la composition approchée des métakaolins étudiés (*Tableau 32*).

Métakaolin	Métakaolinite	Kaolinite	Quartz	Microcline	Illite	Anatase
MK0	80,3	-	4,9	9,6	-	0,3
MK1	80,1	3,3	7,7	2,6	-	1,6
MK2	80,2	-	7,5	-	8,9	1,6

Tableau 32 : Composition approchée des métakaolins (teneurs moyennes en masse (%))

La quantité de métakaolinite contenue dans ces trois métakaolins est quasiment identique (≈ 80 %).

II.3 Analyse des paramètres physiques

II.3.1 Distribution granulométrique

La distribution granulométrique des kaolins est conservée après traitement thermique. Les métakaolins MK0 et MK2 présentent une distribution monomodale (comme K0 et K2) alors que MK1 présente une distribution bimodale (comme K1) (*Figure 75*).

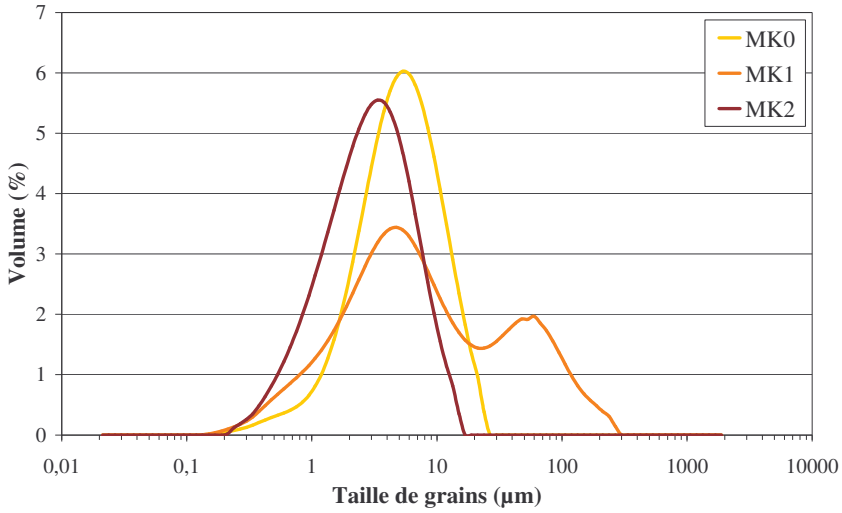


Figure 75 : Distribution granulométrique des métakaolins MK0, MK1 et MK2

De plus, MK0 et MK2 ont un diamètre moyen de particules (respectivement 5,4 µm et 3,4 µm) quasiment identique à celui de leur kaolin dont ils sont issus (*Tableau 33*). Le diamètre moyen des particules de la population principale de MK1 est de 4,7 µm. Il est proche de celui de K1 qui est de 3,7 µm.

Métakaolin	D10 (µm)	D50 (µm)	D90 (µm)	Mode (µm)	Span ((D90-D10)/D50)
MK0	1,7	5,1	12,5	5,4	2,1
MK1	1,2	6,6	71,9	4,7	10,7
MK2	0,9	2,9	7,5	3,4	2,3

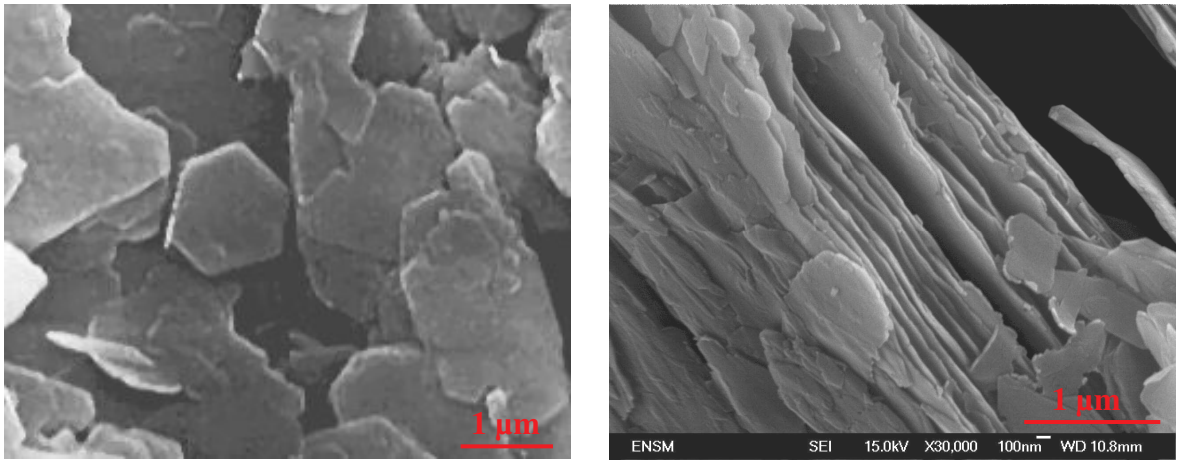
Tableau 33 : Analyse de la granulométrie des métakaolins MK0, MK1 et MK2

Le classement des métakaolins en fonction de leur taille moyenne de particules décroissante est identique à celui établi pour les kaolins : MK0 < MK1 < MK2.

La calcination modifie peu la granulométrie des particules. Nous allons vérifier si la morphologie des grains est affectée par ce traitement.

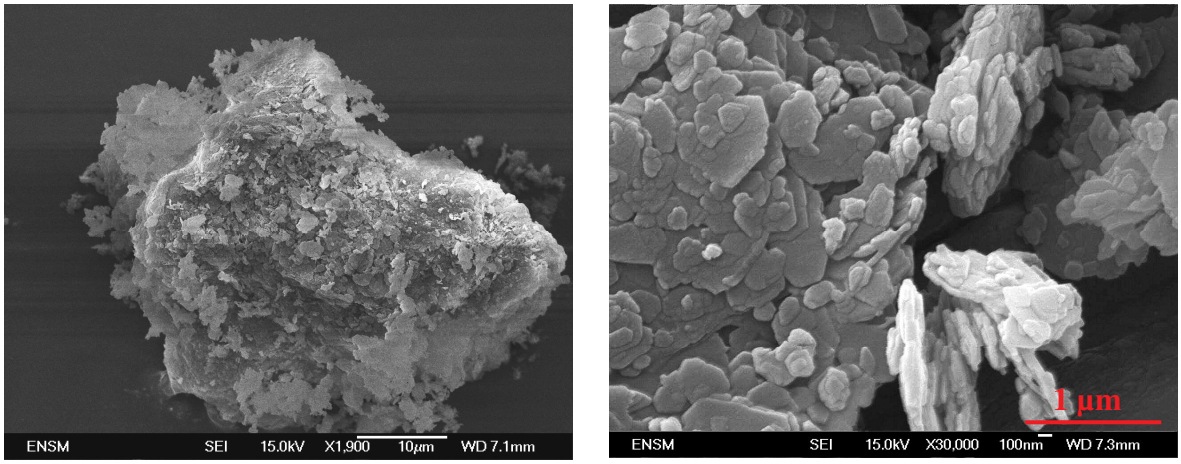
II.3.2 Morphologie des particules

La morphologie des métakaolins est observée au MEB (*Figure 76, Figure 77, Figure 78*).



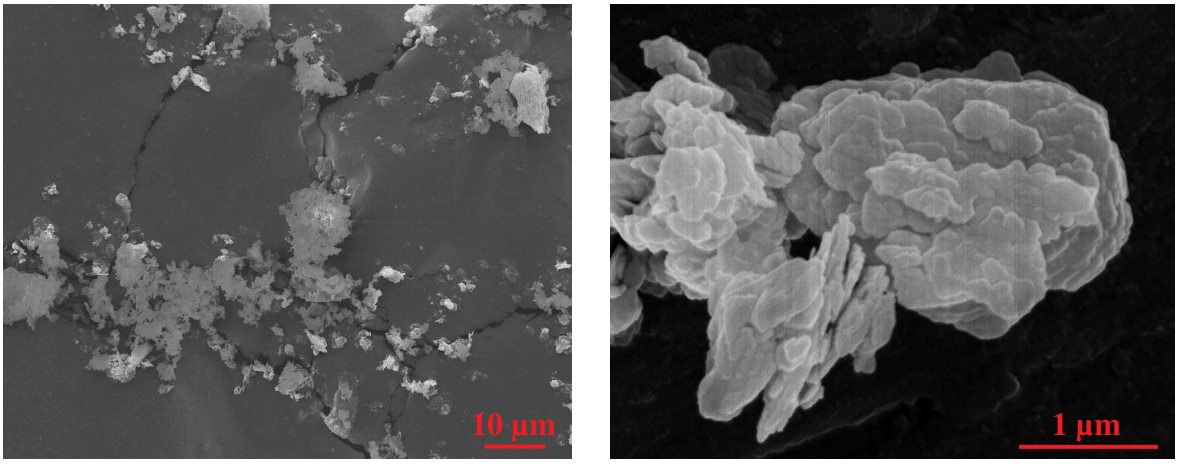
(a) (b)

Figure 76 : Morphologie de MK0 - (a) Face hexagonale (b) Structure en feuillet



(a) (b)

Figure 77 : Morphologie de MK1 - (a) Agglomérat (b) Structure hexagonale en feuillet



(a) (b)

Figure 78 : Morphologie de MK2 - (a) Agglomérats (b) Structure hexagonale en feuillet

Dans les trois cas, la morphologie de la kaolinite, faces hexagonales et structure en feuillet, est conservée après calcination. Par ailleurs, K1 présentait des agglomérats, nous constatons que MK1 offre la même caractéristique.

II.3.3 Surface spécifique BET

Les résultats de la mesure de la surface spécifique nous indiquent que MK0 présente la surface spécifique la plus faible tandis que MK2 a la surface spécifique la plus élevée (*Tableau 34*).

Métakaolin	MK0	MK1	MK2
Surface spécifique BET (m²/g)	8	20	22

Tableau 34 : Surface spécifique BET des métakaolins

Nous avons constaté que MK1 est plus aggloméré que MK2, et donc nous pouvons en déduire que puisque MK1 et MK2 ont des surfaces spécifiques très proches, MK1 présentera moins de surface externe (enveloppe des grains et des agglomérats) que MK2.

II.4 Relation entre les caractéristiques des métakaolins MK0, MK1 et MK2 et l'atténuation des efflorescences

Les métakaolins sont classés de la manière suivante selon leur efficacité sur l'atténuation des efflorescences : MK0 < MK1 < MK2. En outre, ces métakaolins se distinguent par les caractéristiques suivantes :

- **Minéralogie** : les trois métakaolins présentent des compositions minéralogiques assez proches, le taux de métakaolinite pour ces produits est d'environ 80 %. Les phases minoritaires, microcline pour MK0 et MK1, illite pour MK2, ne possèdent pas de propriétés pouzzolaniques. MK1 se différencie car il n'est pas totalement déshydroxylé.

- **Paramètres physiques** : ces métakaolins peuvent être classés suivant le diamètre moyen décroissant de leurs particules et suivant leur surface spécifique croissante. Ces deux classements sont identiques et vont dans le même sens que celui établi selon l'aptitude des métakaolins à réduire les efflorescences. Ces paramètres physiques sont reliés à la réactivité des produits. MK2 aurait donc une meilleure réactivité. Sa capacité à atténuer correctement les efflorescences peut provenir en partie de cette caractéristique.

III. Caractérisation des produits commerciaux MK3, MK4 et AE

Les produits commerciaux MK3, MK4 et AE sont analysés séparément des trois autres métakaolins puisque nous ne pouvons pas les comparer à leur kaolin d'origine. Ces derniers n'étaient pas à notre disposition.

III.1 Analyse minéralogique

III.1.1 Spectrométrie IRTF

Les spectres IR obtenus par cette technique sur ces trois produits commerciaux, sont présentés *Figure 79.*

Le spectre de MK3 indique que ce métakaolin, comme MK1, possède encore un peu de kaolinite. En effet, celle-ci est repérée par la présence des bandes entre 3695 cm^{-1} et 3622 cm^{-1}, caractéristiques de liaisons OH, de la bande à 910 cm^{-1} relative aux liaisons Al-OH et d'une autre à 528 cm^{-1} bien définie, correspondant aux liaisons Si-O-Al^{VI}. MK4 présente le spectre d'un kaolin, dont la calcination est complète.

Le spectre de AE comporte des similitudes avec celui d'un matériau amorphe, comme le métakaolin, avec ses trois bandes principales à 1049 cm^{-1}, 779 cm^{-1} et 444 cm^{-1} [MUR-82]. Cependant, la bande attribuée à des liaisons Si-O-Al^{IV}, située vers 790 cm^{-1} pour les autres métakaolins, est décalée à 779 cm^{-1}. Ceci laisse penser que l'environnement de la liaison est différent et que la bande se rapporte plutôt à une liaison Si-O [FAR-01]. Ce produit pourrait donc être composé de métakaolin et d'un matériau riche en silice. Les techniques de caractérisation utilisées dans la suite de l'analyse des produits permettront de préciser la nature des composants de ce produit.

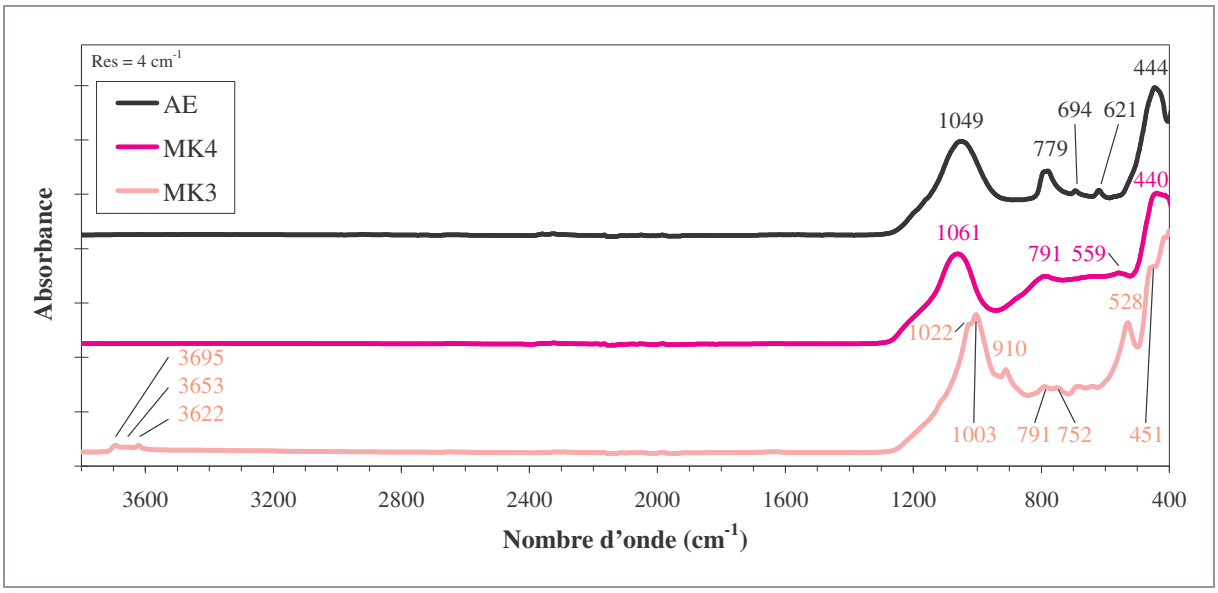


Figure 79 : Spectre IR des produits MK3, MK4 et AE

III.1.2 Diffraction des rayons X

Les diffractogrammes des trois produits sont présentés *Figure 80*.

L'élévation du fond continu caractéristique de la présence d'une phase amorphe, la métakaolinite, est clairement repérée pour les métakaolins MK3 et MK4. Cette élévation est discrète dans le cas de AE. Les phases cristallisées détectées sont présentées dans le *Tableau 35*.

Produit	Kaolinite	Quartz	Cristobalite	Illite	Anatase
MK3	✓	✓	Traces	✓	-
MK4	-	✓	Traces	✓	✓
AE	-	✓	✓	Traces	Traces

Tableau 35 : Phases détectées par DRX dans les produits

Ce résultat corrobore pour AE les premières constatations effectuées d'après le spectre IR de ce produit : AE est riche en silice, il contient du quartz et de la cristobalite.

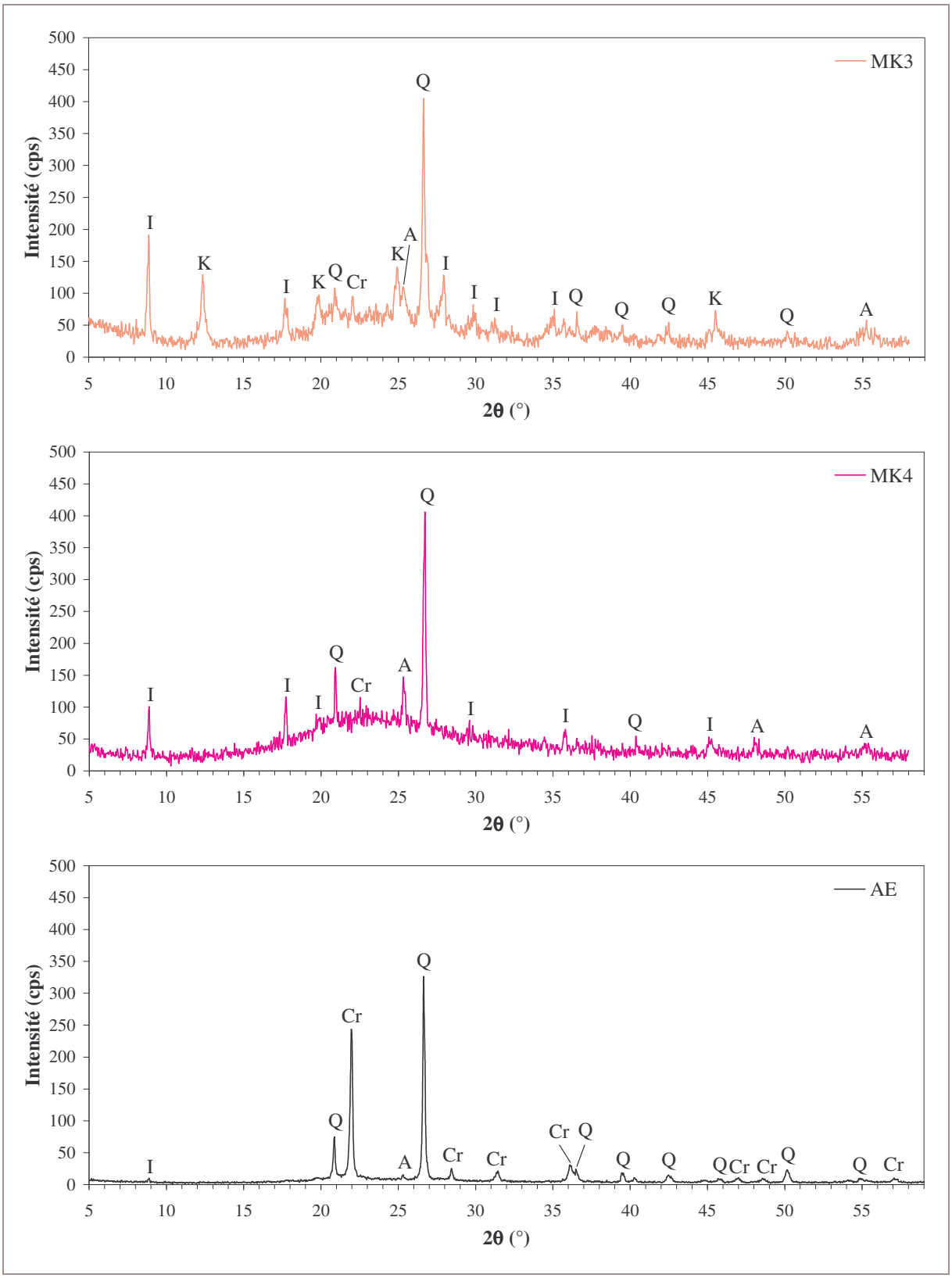


Figure 80 : Diffractogramme des produits MK3, MK4 et AE

Q = Quartz, K = Kaolinite, I = Illite, A = Anatase, C = Cristobalite

III.1.3 Fluorescence X

La teneur en oxydes des produits étudiés est déterminée avec des écarts-types inférieurs à 0,5 % pour les oxydes SiO_2 et Al_2O_3, et inférieurs à 0,05 % pour les autres oxydes (*Tableau 36*).

Produit	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	TiO_2	$K_2O + Na_2O$	CaO + MgO
MK3	53	35	1,6	0,5	2,7	1,0
MK4	53	43	1,3	1,7	0,6	0,1
AE	78	18	0,7	0,6	0,3	0,4

Tableau 36 : Teneur en oxydes des produits (teneur moyenne en masse (%))

Nous observons que AE présente une grande différence de composition par rapport aux métakaolins. En effet, le rapport massique SiO_2/Al_2O_3 est de 4,3 pour AE alors qu'il est de 1,2 pour la métakaolinite. Si ce produit contient effectivement du métakaolin, ce dernier est mélangé avec le quartz et la cristobalite, détectés par DRX, ce qui est cohérent avec la forte teneur en silice (78 %).

III.1.4 Composition approchée des produits

D'après les précédentes analyses et en utilisant la démarche présentée dans l'*Annexe 6*, nous avons déterminé la composition de ces trois produits, dont la teneur approchée de chaque élément est donnée dans le *Tableau 37*.

Produit	Métakaolinite	Kaolinite	Quartz	Cristobalite	Illite	Anatase
MK3	42,9	18,4	11,9	-	20,8	0,5
MK4	89,4	-	2,4	-	4,6	1,7
AE	36,6	-	31,8	25,2	2,8	0,6

Tableau 37 : Composition approchée des produits MK3, MK4 et AE (teneurs moyennes en masse (%))

Nous constatons que, par rapport à MK0, MK1 et MK2, MK4 est très riche en métakaolinite, alors que MK3 et AE en sont assez pauvres.

III.2 Analyse des paramètres physiques

III.2.1 Distribution granulométrique

La granulométrie laser, indique que le métakaolin MK3 présente une population monomodale centrée sur 10 µm. La distribution de MK4 est bimodale. Sa population principale est centrée sur 3,9 µm, une seconde population, peu importante, est centrée sur environ 40 µm (*Figure 81* et *Tableau 38*).

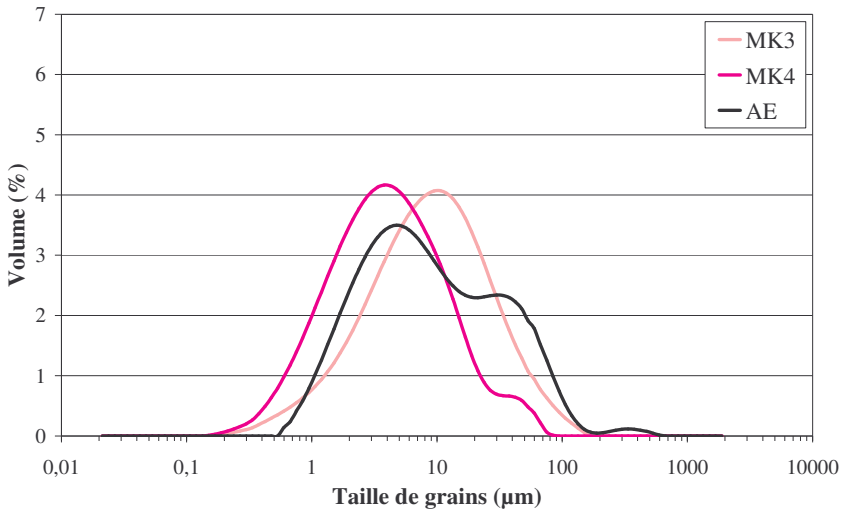


Figure 81 : Distribution granulométrique des produits MK3, MK4 et AE

La distribution de AE présente trois familles granulométriques. La principale est centrée sur 4,8 µm, les deux autres populations sont centrées sur environ 40 µm et 350 µm.

Produit	D10 (µm)	D50 (µm)	D90 (µm)	Mode (µm)	Span ((D90-D10)/D50)
MK3	1,8	8,8	34,7	10,2	3,7
MK4	1	3,9	16	3,9	3,8
AE	1,8	7,8	51,1	4,8	6,3

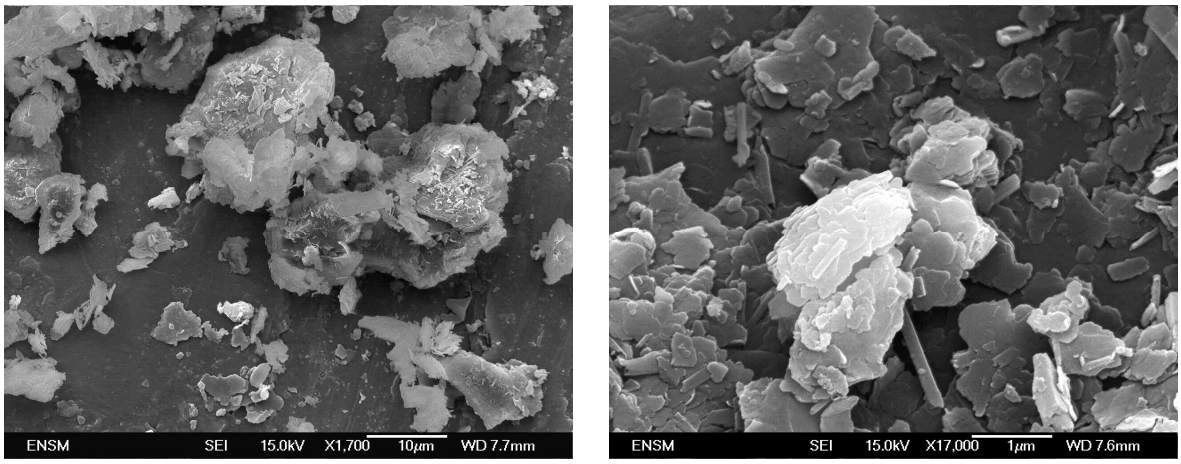
Tableau 38 : Analyse de la granulométrie des produits MK3, MK4 et AE

Le classement des produits selon le diamètre moyen décroissant des particules de leur population principale est le suivant : MK3 < AE < MK4.

En incluant les résultats obtenus avec les métakaolins étudiés précédemment, le classement total devient : MK3 < MK0 < AE < MK1 < MK4 < MK2.

III.2.2 Morphologie des particules

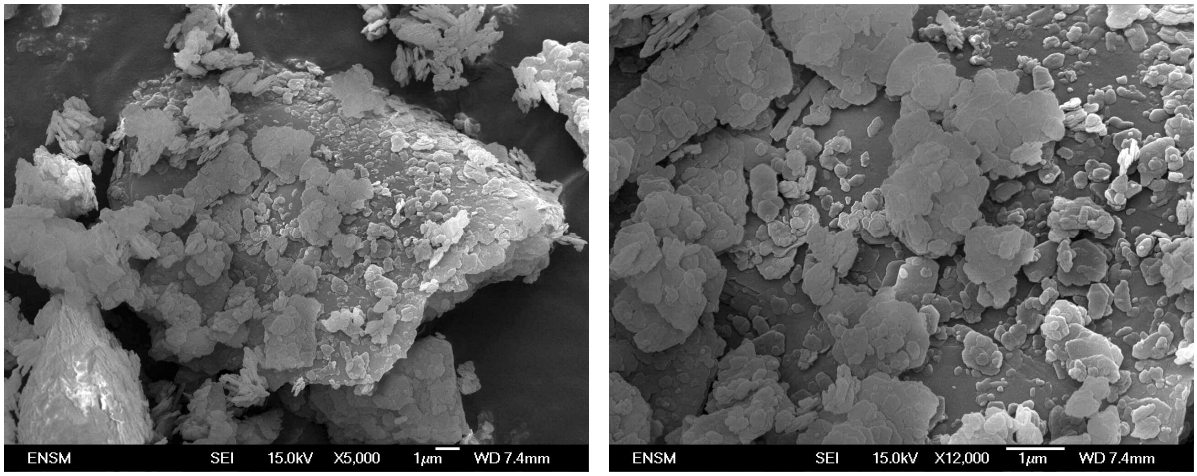
La morphologie des produits est observée au MEB (*Figure 82, Figure 83, Figure 84*).



(a) *(b)*

Figure 82 : Morphologie de MK3 - (a) Agglomérats (b) Deux morphologies

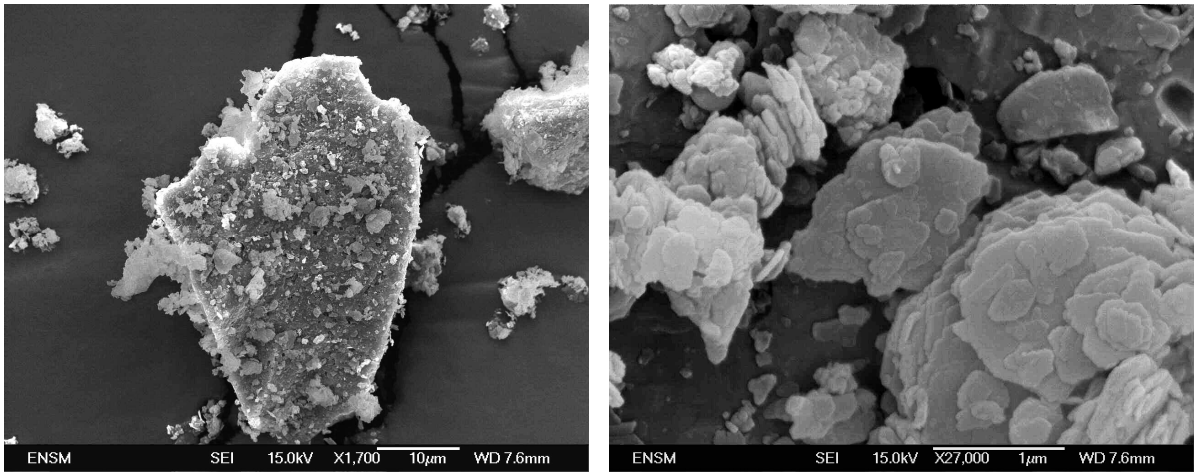
MK3 présente deux morphologies différentes : une hexagonale représentative du métakaolin et une autre en aiguille. Cette seconde morphologie peut être attribuée à l'illite, dont la présence est abondante dans ce produit [MAR-06].



(a) *(b)*

Figure 83 : Morphologie de MK4 - (a) Agglomérat (b) Structure hexagonale

Dans le cas de MK4, la population des particules les plus larges semble être due à l'existence d'agglomérats. La morphologie hexagonale du métakaolin est repérée.



(a) *(b)*

Figure 84 : Morphologie de AE - (a) Particule de silice (b) Structure hexagonale

AE présente des particules d'une taille d'environ 40 µm dont la forme laisse penser qu'il ne s'agit pas d'agglomérats. D'après la morphologie anguleuse, il pourrait s'agir de silice. Parmi les fines particules, seule la structure hexagonale caractéristique du métakaolin est repérée. Ainsi la principale famille granulométrique correspondrait plutôt aux particules de métakaolin et les deux autres à la silice (quartz et cristobalite).

III.2.3 Surface spécifique BET

Les résultats de la mesure de la surface spécifique nous indiquent que AE présente la surface spécifique la plus faible des trois produits, mais elle est plus élevée que celle de MK0. Tandis que MK4 à la surface spécifique la plus élevée des trois, néanmoins elle est inférieure à celles de MK1 et MK2 (*Tableau 39*).

Produit	MK3	MK4	AE
Surface spécifique BET (m²/g)	16	17	11

Tableau 39 : Surface spécifique BET des produits MK3, MK4 et AE

IV. Bilan de la caractérisation des produits pouzzolaniques

▹ **Minéralogie**

Classement des produits en fonction de leur teneur en métakaolinite :

AE < MK3 < MK1 ≈ MK2 ≈ MK0 < MK4 (*Tableau 40*).

Produit	MK0	MK1	MK2	MK3	MK4	AE
Teneur en métakaolinite	80,3	80,1	80,2	42,9	89,4	36,6

Tableau 40 : Teneur approchée en métakaolinite des produits (teneur moyenne en masse (%))

▹ **Paramètres physiques**

- Granulométrie

MK0, MK2 et MK4 présentent une seule population de taille de particules, tandis que MK1 et MK3 en possèdent deux et AE trois. Un classement de ces produits peut être réalisé en fonction du diamètre moyen décroissant des particules de leur population principale (*Tableau 41*) : MK3 < MK0 < AE ≈ MK1 < MK4 < MK2.

Produit	MK0	MK1	MK2	MK3	MK4	AE
Mode (µm)	5,4	4,7	3,4	10,2	3,9	4,8

Tableau 41 : Analyse de la granulométrie des produits

- Surface spécifique

Un classement de ces pouzzolanes peut être réalisé en fonction de leur surface spécifique (*Tableau 42*) : MK0 < AE < MK3 < MK4 < MK1 < MK2.

Produit	MK0	MK1	MK2	MK3	MK4	AE
Surface spécifique BET	8	20	22	16	17	11

Tableau 42 : Surface spécifique BET des produits (m^2/g)

Chapitre VII : Compréhension des mécanismes de réduction des efflorescences

Nous avons constaté dans le *Chapitre V*, paragraphe *III.* que les produits testés ont une efficacité différente sur l'atténuation des efflorescences. Nous avons caractérisé ces matériaux, mais pour comprendre comment ils agissent sur les efflorescences, nous avons besoin de savoir comment ils modifient la pâte de ciment, chimiquement et physiquement. Nous avons relevé, dans notre revue bibliographique, que les caractéristiques des pâtes de ciment sont fortement touchées par la réactivité pouzzolanique. Nous allons donc évaluer cette dernière pour chacune des pouzzolanes. Nous nous attacherons ensuite à comparer le diamètre moyen des pores capillaires des pâtes de ciment substituées.

Enfin, pour affiner notre compréhension, nous traiterons thermiquement nos trois kaolins, afin d'isoler les paramètres les plus influents pour l'obtention d'un produit efficace sur l'atténuation des efflorescences, et nous calcinerons ces kaolins de différentes manières pour juger de l'effet du mode de calcination.

I. Caractérisation de la réactivité pouzzolanique et des pâtes de ciment

La réactivité pouzzolanique définit la capacité d'une pouzzolane naturelle ou artificielle, dépourvue de propriété liante, à réagir avec l'hydroxyde de calcium et former des hydrates analogues à ceux du ciment.

Cette réactivité peut être caractérisée selon deux aspects distincts :

- Quantité totale d'hydroxyde de calcium qu'une pouzzolane est capable de consommer.
- Cinétique de consommation de l'hydroxyde de calcium par la pouzzolane.

Dans un premier temps, nous cherchons à caractériser ces deux aspects de la réactivité pouzzolanique. Puis, nous analyserons les pâtes de ciment réalisées avec une substitution d'une partie du ciment par des produits pouzzolaniques.

Nous rappelons qu'au cours de cette étude nous nous focaliserons plus particulièrement sur les métakaolins MK0, MK1 et MK2, car nous avons plus de données les concernant, et ils possèdent une quantité de métakaolinite identique.

I.1 Caractérisation de la réaction pouzzolanique en milieu dilué

Pour caractériser les deux aspects de la réactivité pouzzolanique, nous avons choisi d'utiliser la méthode conductimétrique présentée au *Chapitre II*, paragraphe *I.1*. Cette technique consiste à suivre l'évolution de la conductivité ionique d'une solution à température constante, et nécessite donc de travailler en milieu dilué.

Le système hydroxyde de calcium-métakaolin (CH-MK) sera étudié dans un premier temps, puis nous nous intéresserons au système ciment-métakaolin (CIM-MK).

I.1.1 Système CH-MK

I.1.1.1 Conductimétrie

Le protocole utilisé est décrit dans le *Chapitre II*, paragraphe *I.1.2* : une quantité déterminée de produit est insérée dans une solution d'hydroxyde de calcium (solution CH). L'introduction de la poudre dans la solution provoque une réduction de la conductivité, due à la consommation des ions calcium et hydroxydes lors de la réaction pouzzolanique. L'ampleur de cette baisse va dépendre de la réactivité pouzzolanique [VIL-03]. La réactivité des pouzzolanes étudiées est comparée pour deux rapports L/S (liquide/solide) (*Figure 85*).

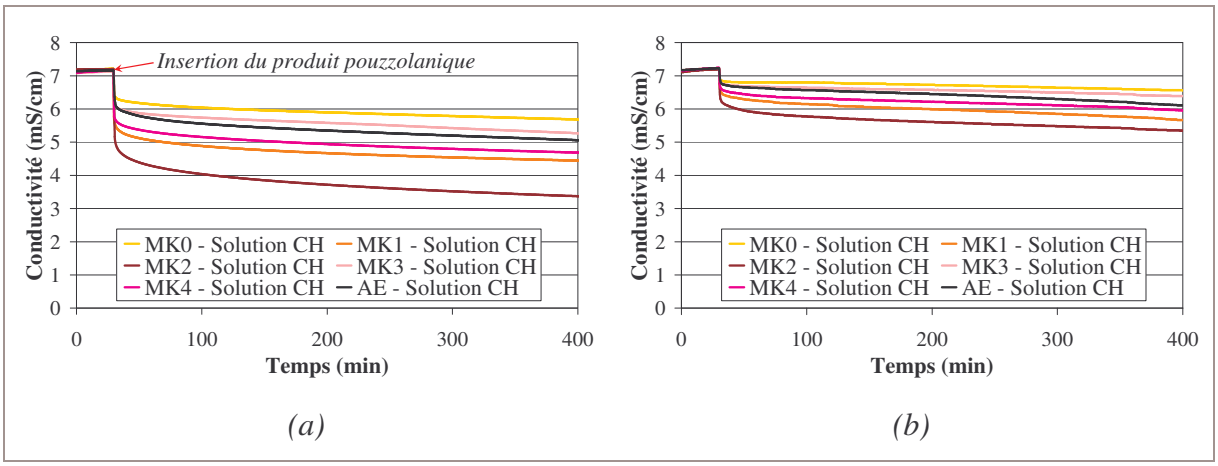


Figure 85 : Suivi de la conductivité ionique d'une solution CH avec ajout de pouzzolane - (a) L/S = 20 (b) L/S = 50

Les courbes obtenues ont toutes la même allure. Lorsque la pouzzolane est introduite dans la solution d'hydroxyde de calcium, nous observons une baisse instantanée de conductivité,

ensuite la courbe s'infléchit et la diminution de la conductivité se poursuit linéairement pour tous les produits jusqu'à 400 min, avec une faible pente.

Pour les deux rapports L/S, la diminution de conductivité instantanée est plus importante dans le cas de MK2, et la pente de la droite après l'inflexion est également la plus forte. La diminution de la conductivité induite par chaque produit est mesurée à 400 min (L/S = 20). Cette mesure prend en compte l'action du produit sur la diminution de la conductivité instantanée et le taux de l'abaissement jusqu'à 400 min. Elle permet de confirmer que MK2 a un impact plus important sur ces deux paramètres : $\Delta C_{MK2} = 3{,}8$ mS/cm alors que $\Delta C < 2{,}7$ mS/cm pour les autres pouzzolanes. Un classement des produits selon leur réactivité pouzzolanique peut alors être établi : MK0 < MK3 < AE < MK4 < MK1 < MK2. Pour les deux rapports L/S, le classement est identique, soulignant qu'une variation de la concentration du produit dans la solution d'hydroxyde de calcium (dans la gamme étudiée) ne modifie pas les réactivités relatives des pouzzolanes.

Dans l'optique d'établir un lien entre l'aptitude du produit à atténuer les efflorescences et la diminution de la conductivité à 400 min, nous comparons les classements définis dans les deux cas.

- Diminution de la conductivité à 400 min :
  MK0 < MK3 < AE < MK4 < MK1 < MK2
- Atténuation des efflorescences avec une substitution de 15 % du ciment par le produit :
  AE < MK0 < MK3 < MK4 < MK1 < MK2

Un lien évidant ne semble pas exister entre ces deux classements. Cependant, si les produits qui n'ont pas une composition minéralogique comparable sont exclus (cas de AE et MK3 qui présentent un taux de quartz élevé et une teneur en métakaolinite faible), ces classements deviennent cohérents, et montrent un lien direct entre ces deux paramètres. Pour les produits moins purs en métakaolinite (AE et MK3), l'intervention de facteurs, liés à la présence d'autres minéraux, peut perturber le classement.

La conductivité donne une indication comparative sur la réactivité pouzzolanique des produits. Pour des métakaolins de minéralogie proche, la réactivité pouzzolanique est corrélée à leur potentiel de réduction des efflorescences. Cependant, ce facteur n'est pas le seul à intervenir dans l'atténuation des efflorescences. Nous préciserons dans la suite de cette étude quels sont les autres paramètres à prendre en compte.

Nous vérifions que ces pouzzolanes ne se dissolvent qu'en milieu basique par des essais identiques, réalisés dans de l'eau purifiée (mQ). La conductivité augmente après l'insertion des produits et demeure de l'ordre de la dizaine de µS/cm (*Figure 86*). Dans le cas de MK3, plus d'ions sont libérés puisque la conductivité est de l'ordre de la centaine de µS/cm, ce qui reste faible. Ces pouzzolanes libèrent très peu d'ions en solution non basique.

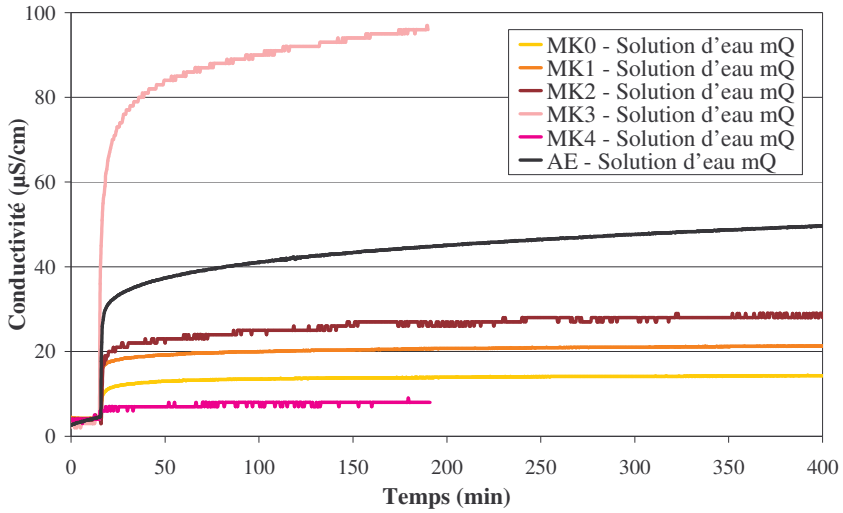


Figure 86 : Suivi de la conductivité ionique d'une solution d'eau mQ avec ajout de pouzzolane

I.1.1.2 Concentration des ions dans la solution CH (L/S = 20)

La conductivité ionique d'une suspension évalue globalement la concentration des ions en solution. Afin d'affiner cette mesure, un dosage par chromatographie ionique est réalisé. Lors des suivis de conductivité avec insertion de MK0, MK1 et MK2 (L/S = 20), des prélèvements de suspension sont effectués à diverses échéances et sont analysés. Les ions dosés sont les cations, les anions et les silicates. La *Figure 87.a* présente les points relatifs au dosage des ions calcium, obtenus expérimentalement. La *Figure 87.b* montre la concentration en ions hydroxydes qui a été calculée en prenant en compte l'électroneutralité de la solution et en négligeant la présence des ions aluminates dont la concentration n'a pas été mesurée. Ce calcul n'est pas aberrant, sachant que les concentrations en solution alcaline de ces ions, comme celles des silicates, sont faibles par rapport aux concentrations en ions calcium et hydroxydes [PRI-01] [GOV-04] [GAR-98].

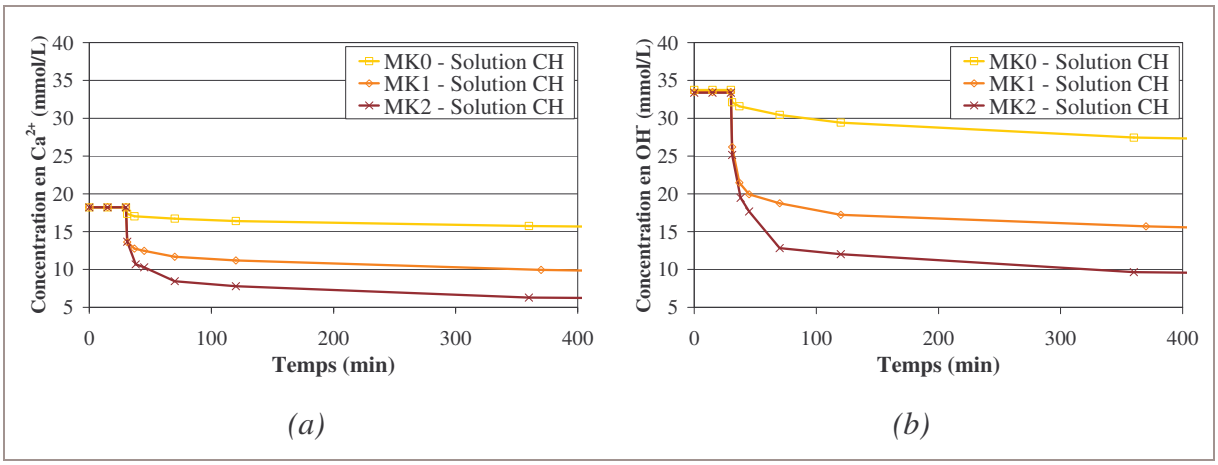


Figure 87 : Évolution des concentrations des ions calcium (a) hydroxydes (b)

Ces données permettent de confirmer que la diminution de conductivité est provoquée par la consommation des ions calcium et hydroxydes. Cette analyse est cohérente avec l'importance de la baisse de conductivité : le métakaolin MK2 consomme plus d'ions calcium et hydroxydes que les autres produits, avec une baisse de concentration en ions calcium de 11,9 mmol/L après 360 min, contre 8,3 mmol/L et 2,5 mmol/L pour respectivement MK0 et MK1.

I.1.1.3 Analyse des résidus pour l'identification des hydrates formés

Les résidus, recueillis lors de la filtration nécessaire à l'analyse chromatographique, sont caractérisés afin d'identifier les hydrates formés.

Les analyses par spectrométrie IRTF, DRX et l'analyse thermique (ATG) sur des résidus prélevés après une durée de réaction courte (6 h) n'ont pas permis d'identifier avec certitude les hydrates. Des prélèvements ont alors été réalisés après des durées plus longues, afin que les hydrates précipitent en quantité suffisante pour être détectés. Les échéances des prélèvements sont indiquées sur la *Figure 88*.

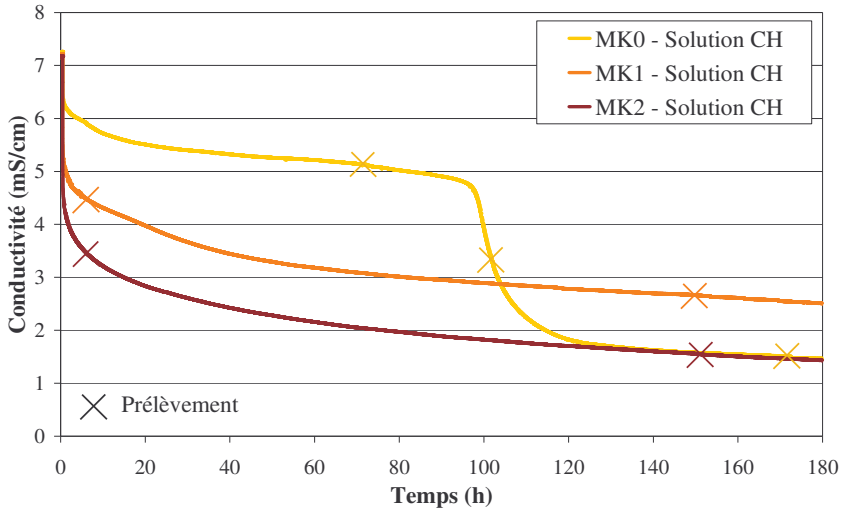


Figure 88 : Prélèvement des résidus

Suivi conductimétrique de longue durée (180 h)

L'analyse des courbes de la *Figure 88* montre que :

- Pour MK0, un ou plusieurs hydrates précipitent autour de 100 h. Cette diminution tardive de conductivité a été observée dans les travaux de BICH, mais n'a pas été explicitée [BIC-05].
- Pour MK1 et MK2, l'abaissement se produit de manière continue. Pour une durée longue (150 h), la conductivité de la suspension contenant MK2 est comparable à celle comprenant MK0.

Analyse des résidus par DRX et spectrométrie IRTF

L'analyse des diffractogrammes de ces résidus, présentés dans l'*Annexe 9*, révèle que :

- Pour MK0, parmi les hydrates qui précipitent autour de 100 h, l'un d'entre eux peut être la strätlingite (C_2ASH_8). En effet, sur le diffractogramme du résidu prélevé après 100 h de réaction, la strätlingite est repérée en traces.
- Pour MK1 et MK2, aucun hydrate n'est détecté par cette méthode.

Les analyses IR ne permettent pas de confirmer la présence de la strätlingite, ni de repérer d'autres hydrates.

Analyse thermique des résidus

La première remarque par rapport à l'analyse thermogravimétrique des résidus concerne les pertes de masse repérées par les pics situés vers 570°C, observés sur tous les thermogrammes, et dont l'intensité est très variable. Ces pertes de masse sont relatives à la présence de Téflon® dans nos résidus. Ce matériau provient de l'usure du barreau aimanté servant à l'agitation de la suspension. En effet, un morceau du revêtement d'un barreau aimanté a été analysé. Vers 580°C une perte de masse correspondant à la décomposition du produit est observée. Ce matériau n'a pas pu être séparé entièrement du reste du résidu avant l'analyse thermique. Cependant, nous avons vérifié que sa présence modifie peu les intensités relatives des pics correspondant aux hydrates.

▹ *Résidus issus de la réaction CH-MK0*

L'analyse thermique des résidus issus de la réaction CH-MK0 est réalisée pour les prélèvements effectués après 72 h, 102 h et 172 h de réaction, c'est-à-dire avant, pendant et après la diminution tardive de conductivité (*Figure 89*).

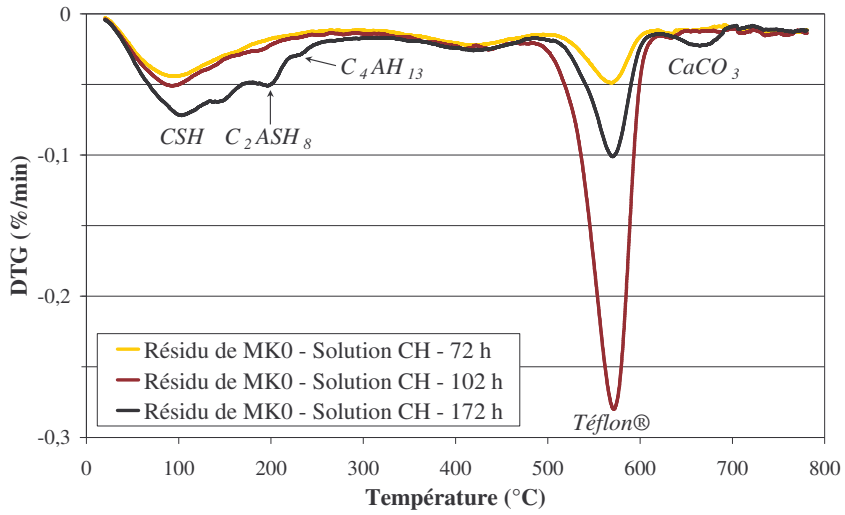


Figure 89 : Analyse thermique des résidus issus de la réaction CH-MK0

Pour les trois échéances, la perte de masse vers 100 °C correspond à la décomposition des CSH [TAY-90b] [ROJ-02]. La température de décomposition des CSH est très variable selon les auteurs. Certains l'observent entre 120°C et 160°C [AMB-85] [GAR-95] [PAY-03b]. UBBRIACO et TASSELLI observent deux pertes de masse, une vers 90°C et l'autre vers 125°C, qu'ils associent à la décomposition des CSH en deux étapes [UBB-98]. Leurs constatations sont corroborées par les travaux de SHA *et al.* [SHA-99] [SHA-01]. Ainsi, après

172 h de réaction, l'épaulement observé sur le thermogramme, vers 140°C, peut aussi être associé à la décomposition des CSH.

De plus, nous observons deux pertes de masse supplémentaires sur ce thermogramme. Ces pertes ont lieu vers 200°C et 270°C et sont associées respectivement à la décomposition de C_2ASH_8 et de C_4AH_{13} [PAU-82] [MON-83] [PAY-03b]. Ceci confirme que la baisse de conductivité, après 100 h de réaction, est relative à la précipitation de strätlingite, mais également à celle de C_4AH_{13}.

Enfin, une perte de masse relative à une décarbonatation est observée vers 650°C.

▹ *Résidus issus des réactions CH-MK2 et CH-MK1*

Dans le cas des suspensions de MK1 et MK2, nous avons analysé les résidus prélevés à trois échéances. La première est choisie après 6 h de réaction, après la chute instantanée de conductivité. La deuxième échéance est fixée à 150 h, nous pourrons comparer les hydrates alors formés avec ceux que nous avons révélés dans les résidus de MK0 prélevés à 172 h. Une dernière échéance à 546 h complète l'analyse. Nous retrouvons sur ces thermogrammes la perte de masse due au Téflon® et précédemment explicitée (*Figure 90* et *Figure 91*).

Nous analysons tout d'abord les thermogrammes relatifs aux résidus issus de la réaction CH-MK2 (*Figure 90*). Nous observons, aux trois échéances, le pic dû à la présence de CSH vers 100°C.

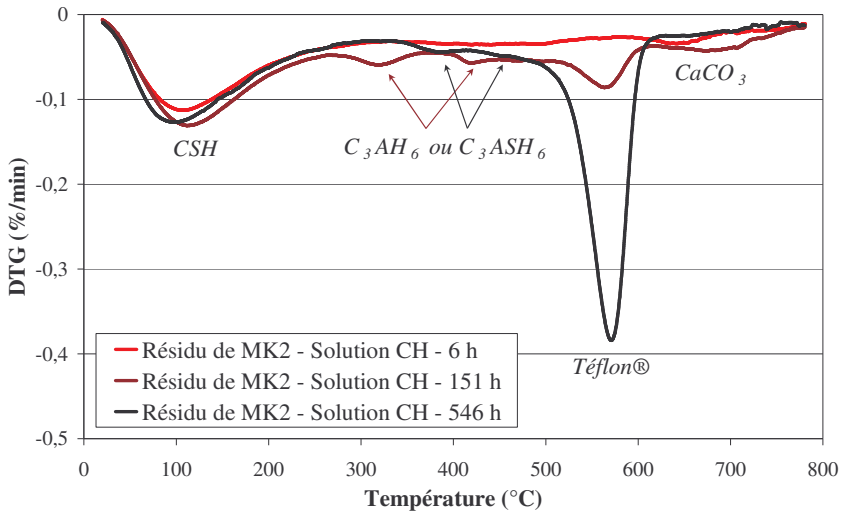


Figure 90 : Analyse thermique des résidus issus de la réaction CH-MK2

Après 151 h et 546 h de réaction, nous remarquons deux pertes de masse, à 320°C et 420°C dans le premier cas, et vers 380°C et 450°C dans le deuxième. Nous ne pouvons pas déterminer avec certitude quel hydrate est présent dans les deux cas (C_3AH_6 ou C_3ASH_6).

En effet, de nombreux auteurs attribuent, dans différents systèmes, la décomposition vers 320°C à celle de C_3AH_6 [YOU-68] [PAU-82] [MON-83] [RAM-01a] [CAB-01]. Parmi ces auteurs, certains notent que cet hydrate se décompose en deux étapes. La deuxième a lieu vers 500-550°C pour YOUNG et MONOSI *et al.* [YOU-68] [MON-83], entre 450-500°C pour BHATTY et RAMACHANDRAN [BHA-91] [RAM-01a], et vers 425°C pour RADWAN et HEIKAL [RAD-05]. Ceci pourrait expliquer la présence de la deuxième perte de masse observée. Cependant, FRIAS détecte, dans un système CH-MK, la décomposition thermique de C_3ASH_6, par un pic étalé entre 250°C et 430°C [FRI-06b].

Nous ne savons pas alors si, pour les deux échéances, nous avons affaire au même hydrate (C_3AH_6 ou C_3ASH_6) qui devient plus stable avec la durée de réaction, ou si un enrichissement en silice de l'hydrogrenat intervient. Les analyses par DRX et spectrométrie IRTF n'ont pas permis de trancher entre ces deux hypothèses (*Annexe 9*).

Enfin, les échantillons ont été carbonatés, puisque nous observons un pic entre 600°C et 750°C, correspondant à une décarbonatation.

Les thermogrammes des résidus issus de la réaction CH-MK1 (*Figure 91*) sont analysés et les remarques suivantes peuvent être formulées.

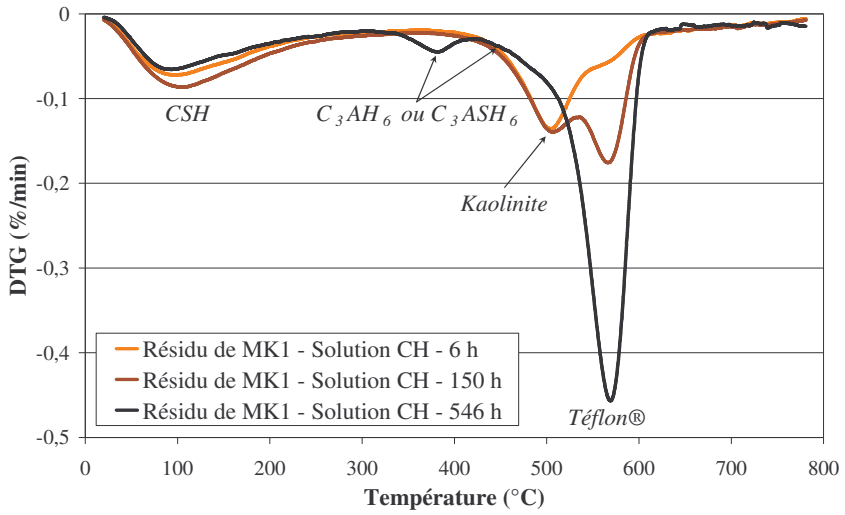


Figure 91 : Analyse thermique des résidus issus de la réaction CH-MK1

Après 6 h et après 150 h de réaction, seules deux pertes de masse sont clairement observées. La première, vers 100°C, correspond à la présence de CSH. La perte à 500°C, est due à la kaolinite résiduelle dans MK1. En effet, nous avons déjà observé cette perte de masse entre 450-550°C pour MK1 seul (*Annexe 7*). Par ailleurs, les diffractogrammes réalisés sur ces résidus révèlent la présence de kaolinite, confirmant cette hypothèse (*Annexe 9*). Les pics

relatifs à la kaolinite, présentent des aires comparables, ce qui laisse penser que la kaolinite est stable dans le système.

À la dernière échéance (546 h), un pic prononcé apparaît vers 380°C, avec vers 450°C un léger épaulement sur pic lié au Téflon®. Nous supposons que ces pics sont relatifs à la présence soit de C_3AH_6, soit de C_3ASH_6. La perte de masse relative à la kaolinite à cette échéance n'est plus repérée, nous supposons que la kaolinite s'est dissoute.

Évolution de la quantité d'hydrates formés

- **Jusqu'à 170 h**, nous remarquons que l'aire du pic dû aux CSH augmente, avec la durée de réaction, dans les trois cas. De façon générale, une quantité plus importante d'hydrates est formée avec MK2 qu'avec MK1 et MK0. Ce résultat est en accord avec les courbes de conductimétrie. En effet, plus la quantité d'hydrates formés augmente, plus la quantité d'ions consommés est grande et la baisse de la conductivité est importante.

- **À 546 h,** une diminution du pic dû aux CSH apparaît pour MK2 et plus nettement pour MK1. Nous avons noté dans notre étude bibliographique, que dans le système CH-MK, après une durée de réaction prolongée, les CSH de type II se transforment en CSH de type I, en eau et en CH. Nous supposons que l'origine de cette baisse peut provenir de cette transformation. En effet, la perte de masse, liée à la déshydroxylation des CSH_I alors formés, est plus faible que celle qui était observée pour les CSH_{II}, ceux-ci contenant une quantité d'eau plus importante que les CSH_I.

I.1.1.4 Conclusion sur la formation des hydrates dans le système CH-MK

Parmi les différentes analyses réalisées, seule l'analyse thermique nous a permis de détecter les hydrates qui précipitent dans nos conditions expérimentales. Nous n'avons, par conséquent, aucune confirmation des hypothèses formulées sur la nature des hydrates (sauf pour la strätlingite). Ces hypothèses sont résumées ci-dessous.

- **Système CH-MK0** : avant 72 h de réaction, seuls les CSH sont formés. Après 172 h de réaction, C_2ASH_8 et C_4AH_{13} précipitent en provoquant une diminution importante de la conductivité.
- **Système CH-MK1** : formation progressive de CSH_{II} jusqu'à 150 h, et de C_3AH_6 ou de C_3ASH_6 jusqu'à 546 h. Entre 150 h et 546 h, les CSH_{II} se transforment en CSH_I.
- **Système CH-MK2** : précipitation progressive de CSH_{II} et de C_3AH_6 ou de C_3ASH_6. Entre 150 h et 546 h, les CSH_{II} se transforment en CSH_I.

Le rapport Al/Ca des phases alumineuses et silico-alumineuses pourrait être précisé par une analyse chimique locale associée à la microscopie électronique à balayage. Les CSH à faible C/S sont différentiables des CSH à fort C/S par la RMN du silicium. Ces techniques n'ont pas pu être utilisées mais leurs résultats auraient sans doute permis de confirmer ou non ces hypothèses.

Néanmoins, nous avons constaté que suivant la réactivité du métakaolin, différents hydrates se forment après une durée de réaction équivalente. MK0, qui est peu réactif, présente après 170 h de réaction, CSH mis à part, deux hydrates, C_4AH_{13} et C_2ASH_8. MK1 et MK2 qui sont plus réactifs conduisent à la formation d'hydrates cubiques (C_3AH_6 ou C_3ASH_6) plus stables.

D'après l'étude bibliographique nous avons noté, d'une part, que dans un système CH-MK pour $CH/AS_2 > 7$, les hydrates C_4AH_{13}, C_2ASH_8, et C_3AH_6 se forment successivement dans le temps. D'autre part, ROJAS et CABRERA ont montré, dans un système CH-MK pour $CH/AS_2 = 1$, que la réaction pouzzolanique pouvait directement conduire à la formation d'hydrates cubiques [ROJ-02] [CAB-01]. Bien que nous soyons en excès de métakaolin, $CH/AS_2 \approx 0,3$, nous nous appuyons sur ces résultats pour proposer deux schémas réactionnels.

Le premier schéma consisterait en une formation successive des hydrates C_4AH_{13} et C_2ASH_8, jusqu'à leur transformation en l'hydrate le plus stable, l'hydrate cubique. Nous supposons alors que C_4AH_{13} et C_2ASH_8 se forment pour MK1 et MK2, mais en quantité trop faible pour être détectés. Dans ce cas, pour MK0 le système est dans un état moins avancé, puisque C_4AH_{13} et C_2ASH_8 ne se sont pas encore transformés.

Le deuxième schéma serait que l'étape de formation de C_4AH_{13} et C_2ASH_8 ne soit pas nécéssaire pour un métakaolin très réactif, et donc, l'hydrate cubique serait directement formé.

I.1.2 Système CIM-MK

Nous avons étudié au *Chapitre II*, paragraphe *I.1.1* comment l'hydratation du ciment peut être suivie par conductimétrie en milieu dilué. Le temps nécessaire à la précipitation de la portlandite, repérée par la baisse brutale de conductivité, est pris comme point de repère pour comparer les cinétiques d'hydratation des phases silicates.

Les suivis conductimétriques sont réalisés avec le ciment seul (C), et avec le ciment auquel un produit pouzzolanique (PZ) est ajouté, dans un rapport PZ/C = 0,05 (*Figure 92*).

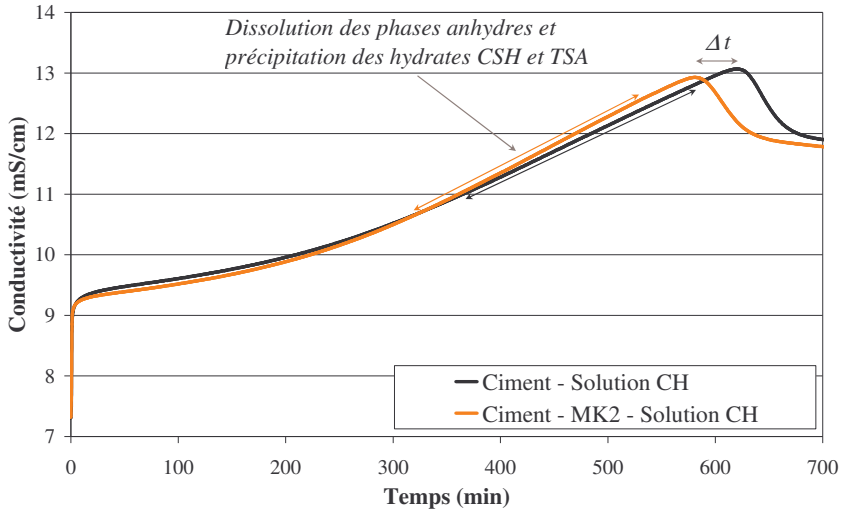


Figure 92 : Suivi conductimétrique en milieu dilué (L/C = 50)

Nous constatons que les différentes pouzzolanes ajoutées accélèrent l'hydratation du ciment en agissant sur la période de dissolution des phases anhydres du ciment et de précipitation des hydrates CSH et TSA. D'autre part, le temps nécessaire pour que la portlandite précipite est réduit. Nous reportons ce temps, dans le cas des différents ajouts, dans le *Tableau 43*.

Produit ajouté	-	MK0	MK1	MK2	MK3	MK4	AE
Temps nécessaire à la précipitation de CH (min)	608 ± 6	599 ± 7	585 ± 4	583 ± 2	607 ± 8	566 ± 7	581 ± 13
Δt (min)	-	9	23	25	1	42	27

Tableau 43 : Temps nécessaire à la précipitation de CH en milieu dilué, en fonction du produit pouzzolanique ajouté (PZ/C = 0,05)

Nous pouvons classer les produits en trois groupes par rapport à leur effet sur l'hydratation du ciment en milieu dilué : MK0 et MK3 accélèrent très peu l'hydratation (Δt entre 1 min et 9 min), un groupe constitué de MK1, MK2, et AE accélère modérément l'hydratation (Δt entre 23 min et 27 min) et MK4 qui accélère de manière plus prononcée l'hydratation du ciment (Δt = 42 min). Nous confirmons ainsi les observations de plusieurs auteurs concernant l'accélération de l'hydratation par les produits pouzzolaniques [TAK-80] [BAR-94] [GAR-95] [WIL-96] [FRI-01].

L'accélération de l'hydratation est intéressante pour atténuer les efflorescences. En effet, la concentration en ions calcium de la suspension augmente jusqu'à ce que la sursaturation

maximale par rapport à la portlandite soit atteinte. Après la précipitation, la concentration en ions calcium baisse fortement [GAR-98]. Aussi, en transposant ce phénomène au cas de la solution interstitielle d'une pâte de ciment, lorsque l'hydratation est accélérée, la période pendant laquelle la concentration en ions calcium est très élevée, est raccourcie. Le réservoir d'ions calcium nécessaire aux efflorescences est alors plus rapidement diminué.

Cependant, le classement des produits en fonction de la réduction du temps nécessaire à la précipitation de la portlandite, n'est pas corrélé à leur classement en fonction de leur efficacité sur les efflorescences. Ce temps n'est pas un paramètre permettant d'évaluer l'impact d'un produit sur l'atténuation des efflorescences. L'absence de corrélation peut provenir des conditions de réalisation de cet essai. En effet, pour obtenir ce temps, nous devons travailler en milieu dilué, et avec une faible proportion de pouzzolane. Ces conditions reflètent mal ce qui se passe dans une pâte contenant une pouzzolane à hauteur de 15 %.

I.1.3 Conclusion

▹ Pour déterminer et comparer la réactivité pouzzolanique de produits, le suivi de la conductivité ionique d'une solution d'hydroxyde de calcium, dans laquelle une pouzzolane est ajoutée, est une technique de caractérisation rapide et simple à mettre en œuvre. La baisse totale de conductivité à long terme tend à être la même pour tous les produits (*Annexe 9*), et la précipitation tardive des hydrates ne reflète pas la réactivité pouzzolanique du produit au jeune âge. Pour établir un classement de nos pouzzolanes, nous devons alors le définir pour une durée de réaction donnée, et avant la précipitation tardive. Ainsi, pour 400 min de réaction, nous pouvons établir le classement des produits en fonction de leur réactivité pouzzolanique : MK0 < MK3 < AE < MK4 < MK1 < MK2. Nous avons par ailleurs noté que des hydrates de natures différentes se forment à une même échéance et peuvent refléter la réactivité du métakaolin.

- Nous avons une excellente corrélation entre l'aptitude à atténuer les efflorescences et la réactivité pouzzolanique des métakaolins ayant une minéralogie proche (MK0, MK1, MK2 et MK4). La conductimétrie se positionne dans ce cas comme un outil comparatif du potentiel de ces métakaolins à atténuer les efflorescences.
- Bien qu'il existe un lien entre l'atténuation des efflorescences et la réactivité pouzzolanique d'un métakaolin, l'étude de produits contenant également de la silice en quantité importante montre que d'autres facteurs interviennent. Nous pensons notamment à une influence de ces produits sur la porosité de la pâte de ciment, paramètre que nous étudions dans la suite de ce manuscrit.

▹ Nous notons une accélération de l'hydratation du ciment en milieu dilué par les pouzzolanes. Cependant, le temps nécessaire à la précipitation de la portlandite n'est pas un paramètre permettant d'évaluer l'impact d'un produit sur l'atténuation des efflorescences.

I.2 Caractérisation des pâtes de ciment-MK

L'objectif de la caractérisation des pâtes de ciment-MK est d'obtenir des données directes sur l'impact du remplacement d'une partie du ciment par des produits pouzzolaniques. Nous pourrons ainsi relier ces données à l'atténuation des efflorescences.

Les pâtes de ciment sont préparées avec une teneur en métakaolin de 20 %, puis caractérisées. Les hydrates formés seront identifiés par analyse thermique et DRX. Le diamètre d'entrée des pores capillaires et la porosité de la pâte seront évalués.

I.2.1 Détermination de la teneur en portlandite

Le suivi de l'évolution de la teneur en portlandite, formée dans les pâtes de ciment substituées, est une méthode utilisée par de nombreux auteurs pour évaluer la réactivité pouzzolanique [ROS-02] [PAY-03a] [WAN-04].

La teneur en portlandite est calculée à partir de l'analyse thermogravimétrique. Elle est suivie en fonction de la durée d'hydratation et du produit se substituant au ciment (*Figure 93*). Les teneurs en portlandite des pâtes de ciment substituées sont calculées par rapport au pourcentage massique réel de ciment dans l'échantillon, et non par rapport à sa masse totale, afin que les résultats soient comparables avec ceux de la pâte de ciment pure.

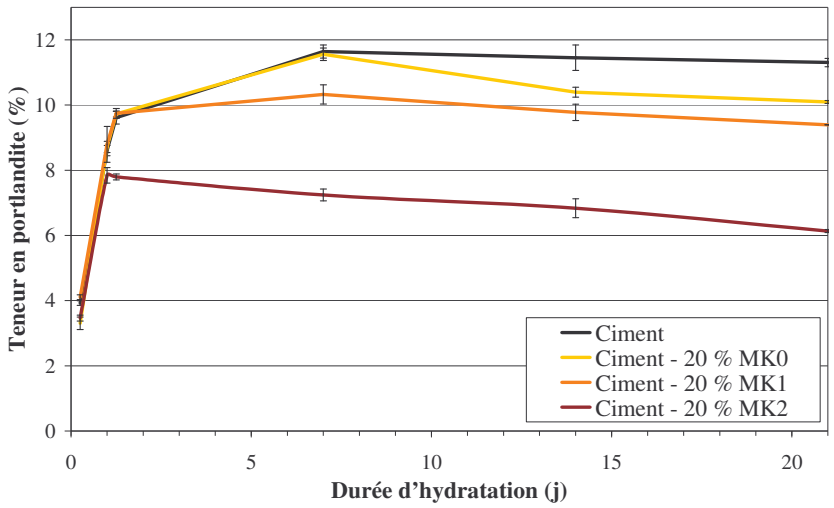


Figure 93 : Évolution de la teneur en portlandite en fonction de la durée d'hydratation

Pour le ciment pur, la teneur en portlandite augmente tout d'abord rapidement durant les premières heures de l'hydratation. Ensuite l'augmentation ralentit et atteint un maximum.

Le maximum de formation de portlandite (CH) est atteint autour de 7 j d'hydratation pour la pâte de ciment pure et les pâtes de ciment contenant MK0 et MK1 (notées dans le reste du manuscrit C20MK0 et C20MK1). La teneur maximale atteinte est ≈ 12 % pour le ciment et C20MK0, pour C20MK1 elle est ≈ 10 %. Pour la pâte de ciment contenant MK2 (notée C20MK2), le maximum (≈ 8 %) est atteint autour de 24 h. Au-delà de 7 j, après examen des écarts-types, la quantité de portlandite est considérée constante pour la pâte de ciment, et elle diminue pour C20MK0 et C20MK1. Pour C20MK2, cet abaissement intervient après 24 h seulement du début de l'hydratation.

La diminution du taux de CH formée au cours du temps se produit avec les trois métakaolins. Nous avons vu que, selon GARCIA-DIAZ, trois périodes peuvent être distinguées dans la réaction pouzzolanique (*Chapitre I*, paragraphe *III.5.1*). La fin de la deuxième étape se traduit par l'arrêt de la formation de CH. Une troisième période apparaît dans certains cas, liée à une réaction pouzzolanique tardive. Cette réaction conduit à une consommation de CH déjà formée. Nous soulignons alors dans notre cas que l'ajout de métakaolin ne consomme pas seulement les ions calcium et hydroxydes issus de la dissolution des phases anhydres, il induit également une consommation de portlandite. À 21 j, MK2 est le métakaolin qui a permis d'abaisser le plus le taux de CH (≈ 5 %, contre ≈ 2 % pour MK1 et MK0).

Remarques

▹ Nous notons que MK2 atteint la troisième étape plus rapidement et diminue plus la quantité de CH que MK0 et MK1, confirmant qu'en milieu cimentaire, comme en solution d'hydroxyde de calcium, MK2 possède la réactivité pouzzolanique la plus élevée.

▹ Par ailleurs, nous signalons que la baisse de la teneur en portlandite peut être intéressante pour limiter les efflorescences secondaires. En effet, la portlandite est moins stable que les autres hydrates [WIL-97]. Elle se dissout préférentiellement et produit les ions calcium intervenant dans la formation des efflorescences secondaires.

I.2.2 Analyse thermique

Nous allons nous intéresser aux autres hydrates susceptibles de se former dans les pâtes de ciment, pour cela nous analysons les courbes DTG à 6 h et à 21 j (*Figure 94*).

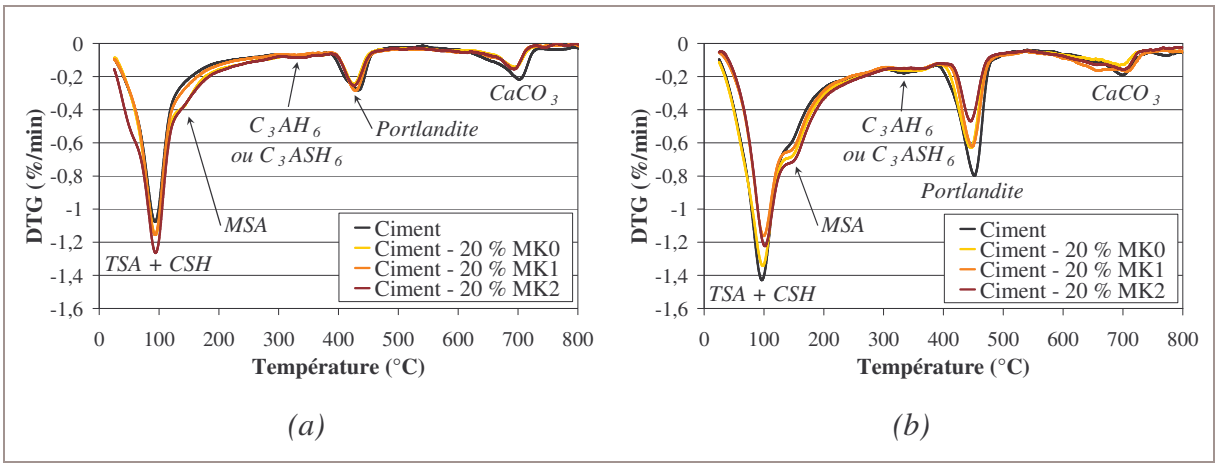


Figure 94 : Analyse thermique de pâtes de ciment à 6 h (a) 21 j (b)

À 6 h et pour les trois pâtes substituées, nous observons l'accélération de l'hydratation par l'apparition précoce d'une phase cubique (C_3AH_6 ou C_3ASH_6) et le début de la conversion de TSA en MSA. À 21 j, la conversion de TSA en MSA est prononcée pour les trois pâtes substituées. Le pic de TSA + CSH diminue, alors que celui de MSA augmente. Pour le ciment, le MSA est en quantité moindre. Le pic lié à la décomposition de la phase cubique se décale vers des températures plus élevées dans les pâtes substituées. Ce phénomène a déjà été observé dans le système CH-MK.

I.2.3 Diffraction des rayons X

Pour différentes durées d'hydratation, les mélanges ont été analysés par diffraction des rayons X. Les diffractogrammes sont disponibles en *Annexe 10*. Ils corroborent les résultats de l'analyse thermique. L'intensité du pic de diffraction relatif à CH est plus faible dans le cas des trois pâtes de ciment substituées que dans le cas de la pâte de ciment pure. La moins élevée est celle du pic observé sur le diffractogramme de C20MK2. Entre 30 h et 7 j, on constate qu'un maximum de portlandite s'est formé dans le ciment témoin. Ce pic est maximum à 14 j pour C20MK0 et C20MK1. Pour C20MK2, le pic est atténué après 30 h et ensuite n'évolue presque plus.

Ces diffractogrammes ne permettent cependant pas d'infirmer ou de confirmer la présence de C_3AH_6 ou C_3ASH_6.

I.2.4 Porosimétrie mercure

I.2.4.1 Distribution du diamètre d'entrée des pores

La distribution du diamètre d'entrée des pores des pâtes de ciment a été mesurée par porosimétrie mercure. Les mesures ont été réalisées sur les échantillons dont l'hydratation a été stoppée après 6 h.

Nous nous intéressons à la famille des pores dont le diamètre moyen est compris dans l'intervalle 100-1000 nm, car ce sont ces pores qui favorisent les efflorescences [BAR-96]. Pour une substitution de 20 %, le diamètre moyen de cette famille de pores varie en fonction du produit se substituant au ciment (*Figure 95*).

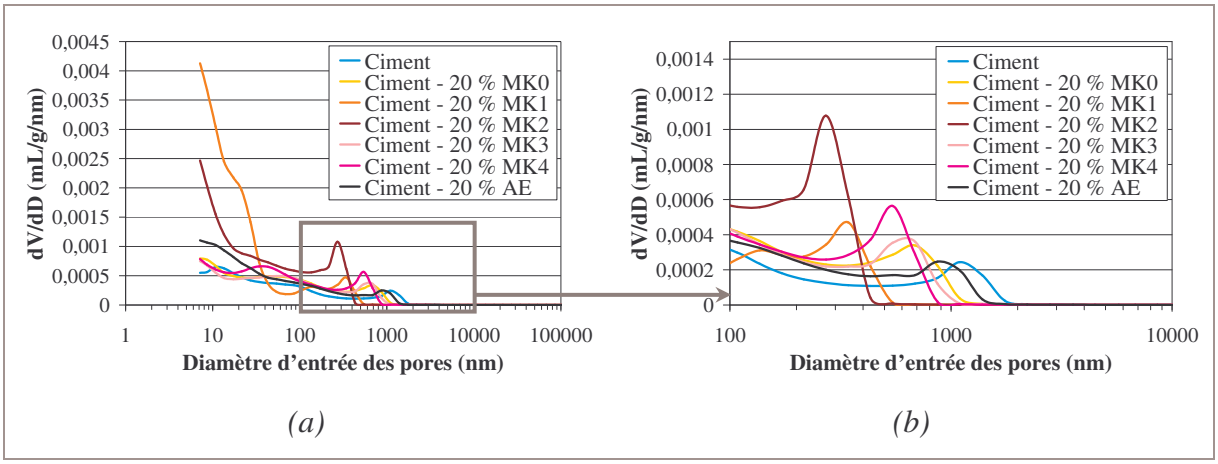


Figure 95 : Distribution du diamètre d'entrée des pores (a) zoom (b)

Le *Tableau 44* présente les résultats de la mesure du diamètre moyen de la famille de pores qui nous préoccupe.

Produit		-	MK0	MK1	MK2	MK3	MK4	AE
Teneur en produit dans la pâte	20 %	1095	688	343	272	688	544	868
	10 %	1095	867	687	272	-	-	-
	5 %	1095	1094	1093	432	-	-	-

Tableau 44 : Diamètre moyen d'entrée des pores capillaires des pâtes de ciment substituées (µm)

Le diamètre moyen passe de 1095 µm pour le ciment, à 272 µm pour C20MK2. C'est la réduction de diamètre la plus prononcée. Nous pouvons établir un classement en fonction de la diminution du diamètre des pores capillaires : AE < MK0 = MK3 < MK4 < MK1 < MK2. Ce classement est cohérent avec les résultats du test d'efflorescences. Ceci démontre que la

taille moyenne de cette famille de pores est un paramètre important pour l'atténuation des efflorescences.

Au début de ce chapitre, nous avions établi un classement des pouzzolanes en fonction de leur réactivité pouzzolanique. Nous avions remarqué que ce classement était corrélé au classement des pouzzolanes selon leur capacité à atténuer les efflorescences, mais seulement pour les produits contenant une teneur en métakaolinite proche.

Nous pouvons alors expliquer ce phénomène. En effet, la famille de pores que nous étudions correspond à l'espace poreux intergranulaire du ciment anhydre. Il est dû à la présence de la phase liquide qui occupe l'espace entre les "grains" de ciment en début d'hydratation. Le volume et la taille caractéristique de ces pores diminuent pendant l'hydratation, avec le développement des hydrates qui remplissent une part de l'espace. La manière dont les espaces se comblent avec les hydrates dépend de la distribution des tailles des particules, du rapport E/C et de la disponibilité de l'eau pendant l'hydratation [BAR-94].

Ainsi, l'accélération de l'hydratation par MK2 implique une formation d'hydrates plus importante pour une même durée d'hydratation. De plus, la taille de ces particules permet un agencement des particules optimisé (effet filler). Cela explique pourquoi C20MK2 présente les pores les plus fins et une efficacité sur les efflorescences la plus importante.

AE présente une meilleure réactivité pouzzolanique que MK0, malgré une teneur en métakaolin plus faible. Cependant, il contient de larges particules de silice. Ces particules n'améliorent par l'agencement des "grains" de ciment et offrent une surface plus faible pour la nucléation hétérogène des hydrates. Cela peut expliquer le fait que AE ne permet pas de diminuer efficacement ni la taille des pores capillaires, ni l'apparition des efflorescences.

Par ailleurs, nous constatons que le taux de substitution influe sur la réduction du diamètre des pores capillaires. L'effet des métakaolins sur la porosité diminue avec la baisse du taux de substitution (*Figure 96*). À 5 % de substitution, seul MK2 permet de réduire le diamètre d'entrée des pores capillaires.

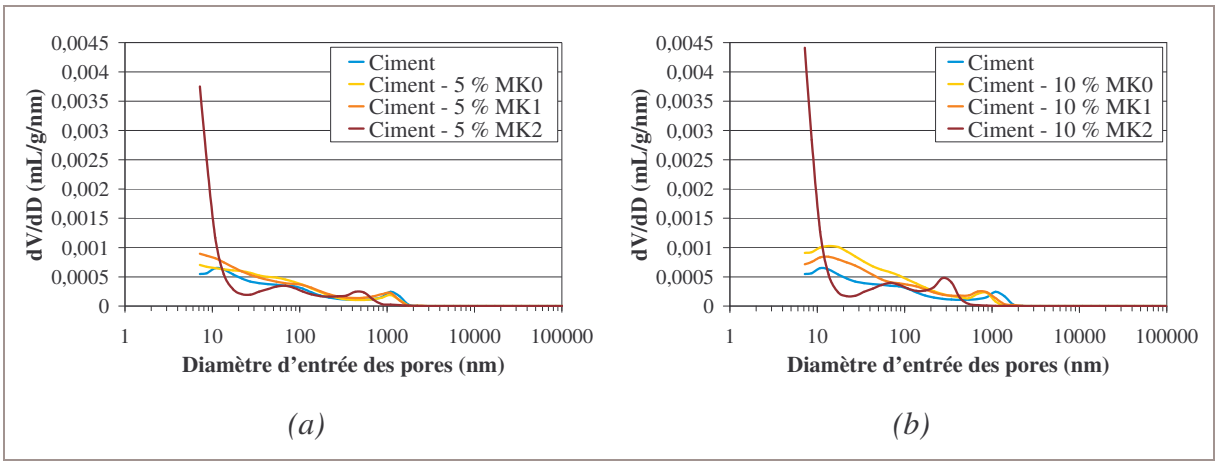


Figure 96 : Distribution du diamètre d'entrée des pores en fonction du taux de substitution - (a) 5 % (b) 10 %

Ce résultat peut expliquer comment MK2 atténue les efflorescences, même pour des taux de substitution faibles.

SABIR *et al.*, dans leur revue bibliographique, mentionnent que l'affinement de la structure poreuse, par l'incorporation de métakaolin dans la pâte de ciment, conduit à modifier les propriétés de transfert de l'eau et de diffusion des ions. Les pores capillaires normalement associés à une augmentation de la perméabilité sont moins nombreux. Des réductions significatives de la valeur du coefficient de diffusion ont été obtenues avec une substitution de 15 % par du métakaolin. Cette réduction a été corroborée par MOULIN *et al.* [MOU-01]. Or, nous avons constaté dans le *Chapitre III*, paragraphe *II.2.1* que les transferts hydriques permettent d'épaissir la couche de carbonate de calcium formée. Limiter les transferts étant donc primordial, cela explique pourquoi diminuer la taille des pores capillaires est le facteur prépondérant pour atténuer les efflorescences.

SABIR *et al.* notent également que le métakaolin contribue à réduire la quantité d'eau absorbée dans les pores du ciment, ce qui pourrait contribuer, par ailleurs, à atténuer les efflorescences secondaires.

I.2.4.2 Porosité totale

Le *Tableau 45* présente la porosité totale des pâtes de ciment substituées par un produit pouzzolanique à hauteur de 20%.

Produit	-	MK0	MK1	MK2	MK3	MK4	AE
Porosité totale (%)	44,7 ± 0,6	47,7 ± 0,4	34 ± 0,2	47,4 ± 0,5	47,4 ± 0,2	47,4 ± 0,3	46,1 ± 0,1

Tableau 45 : Porosité totale à 6 h d'hydratation pour 20 % de substitution

La porosité totale n'est pas vraiment affectée par la substitution. Elle est légèrement augmentée (44,7 % pour le ciment, contre ≈ 47 % pour les pâtes substituées). Cette constatation a également été observée dans les travaux de FRIAS *et al.* [FRI-00b] [FRI-06b]. On peut toutefois noter que pour C20MK1 la porosité totale est abaissée, cela peut provenir de sa mise en œuvre.

I.2.5 Conclusion

Les métakaolins que nous avons étudiés, conduisent à la réduction de la teneur en portlandite dans la pâte de ciment substituée, contribuant potentiellement à diminuer les efflorescences secondaires. L'hydratation est par ailleurs accélérée, ce qui contribue à fermer la porosité capillaire.

L'affinement provient en fait de deux actions de la pouzzolane sur la pâte de ciment : un effet physique, l'effet filler et un effet chimique, la réaction pouzzolanique. Nous proposons dans l'*Annexe 11* une méthodologie pour étudier séparément ces deux effets.

L'affinement de la porosité abaisse la perméabilité du matériau. Les transferts hydriques permettant d'alimenter la surface en ions calcium sont alors limités par l'obturation des pores capillaires. L'affinement de la porosité est donc le facteur prépondérant pour atténuer les efflorescences, et l'excellente corrélation, pour tous les produits, entre ce paramètre et la réduction des efflorescences le confirme.

I.3 Relation entre la réactivité pouzzolanique, les caractéristiques des pâtes de ciment et l'atténuation des efflorescences

Les produits pouzzolaniques présentent un effet physique et chimique sur les pâtes de ciment substituées. Leur capacité à réagir avec l'hydroxyde de calcium leur confère, en pâte, une aptitude à abaisser la teneur en portlandite. Ils permettent également, par accélération de l'hydratation et un effet filler, à réduire le diamètre d'entrée des pores capillaires.

Ces différents effets conduisent à la réduction des efflorescences par deux actions. La quantité de calcium disponible dans la solution interstitielle est plus rapidement réduite par l'accélération de l'hydratation. De plus, le transport des ions calcium par les mouvements hydriques sont réduits, puisque les pores capillaires sont obstrués par les hydrates formés.

Nous allons comparer les divers classements des produits que nous avons établis avec celui réalisé selon l'efficacité des produits sur l'atténuation des efflorescences :
AE < MK0 < MK3 < MK4 < MK1 < MK2.

- **Consommation des ions calcium**

Les produits peuvent être classés selon leur aptitude à réagir avec l'hydroxyde de calcium et à consommer les ions calcium : MK0 < MK3 < AE < MK4 < MK1 < MK2. Dans ce classement, si nous ne conservons que les produits ayant une teneur en métakaolinite équivalente, nous avons alors : MK0 < MK4 < MK1 < MK2. Ce qui est cohérent avec la réduction des efflorescences.

- **Diminution du taux de portlandite**

Elle est en accord avec les résultats en solution diluée, nous avons à 21 j le classement suivant en fonction de la baisse de la teneur en portlandite : MK0 < MK1 < MK2.

- **Diminution de la porosité**

Le classement établi en fonction de la réduction croissante du diamètre moyen des pores capillaire est le suivant :
AE < MK0 = MK3 < MK4 < MK1 < MK2.

Ce classement est en accord parfait avec l'aptitude des produits à réduire la formation des efflorescences et confirme que ce facteur est déterminant pour atténuer le phénomène.

II. ÉTUDE DE L'INFLUENCE DES CARACTÉRISTIQUES DU KAOLIN ET DU MODE DE CALCINATION

II.1 DÉMARCHE DE L'ÉTUDE

Nous souhaitons étudier avec les outils que nous avons mis en place dans le paragraphe précédent l'influence, d'une part des caractéristiques du kaolin d'origine, et d'autre part du mode de traitement sur la réactivité pouzzolanique et sur l'atténuation des efflorescences.

II.1.1 Étude de kaolins distincts calcinés de manière identique

Pour étudier l'effet des propriétés du kaolin, nous avons cuit les trois kaolins à notre disposition, suivant la même méthode. Le four tubulaire (FT) est utilisé, et les paramètres du traitement (830°C pendant 10 h) sont choisis pour que les trois kaolins soient entièrement déshydroxylés. Cette cuisson sera notée FT830-10 h.

II.1.2 Étude de chaque kaolin calciné selon des modes de calcination distincts

Dans le but de mettre en évidence l'influence de différents modes de calcination, nous allons comparer, pour chaque kaolin, les matériaux obtenus avec ces différentes calcinations.

- Les calcinations du kaolin K0 réalisées dans le four tubulaire seront comparées :
  - FT700-5 h.
  - FT830-10 h.
- Les deux calcinations de K1 seront confrontées :
  - Sous forme de boulets, dans le four rotatif industriel à 850°C pendant environ 1 h (MK1).
  - Sous forme de poudre, dans le four tubulaire à 830°C pendant 10 h (FT830-10 h).
- Le kaolin K2 a été cuit suivant différents protocoles :
  - Dans le four tubulaire à 830°C pendant 10 h (FT830-10 h).
  - Dans le four flash industriel à 1100°C pendant quelques dixièmes de secondes (MK2).
  - Dans un four flash pilote (FF), de la société qui nous a fourni ce kaolin, à des températures différentes :
    - 850°C (FF850) (température maximale atteinte par ce four).
    - 750°C (FF750).
    - 600°C (FF600).

II.1.3 Analyses réalisées

Les analyses principales choisies sont :

- La conductimétrie.
- Le test d'efflorescences sur pâte de ciment avec 20 % de substitution.

II.2 ÉTUDE DE KAOLINS DISTINCTS CALCINÉS DE MANIÈRE IDENTIQUE

II.2.1 Analyse thermique et surface spécifique BET

Nous voulons nous assurer qu'après la cuisson FT830-10 h, toute la kaolinite contenue dans les échantillons est déshydroxylée. Les courbes thermogravimétriques de ces métakaolins ne présentent pas de perte de masse, ni de phénomène endothermique, autour de 500°C (*Figure 97*). Il ne subsiste donc pas de kaolinite après cette calcination.

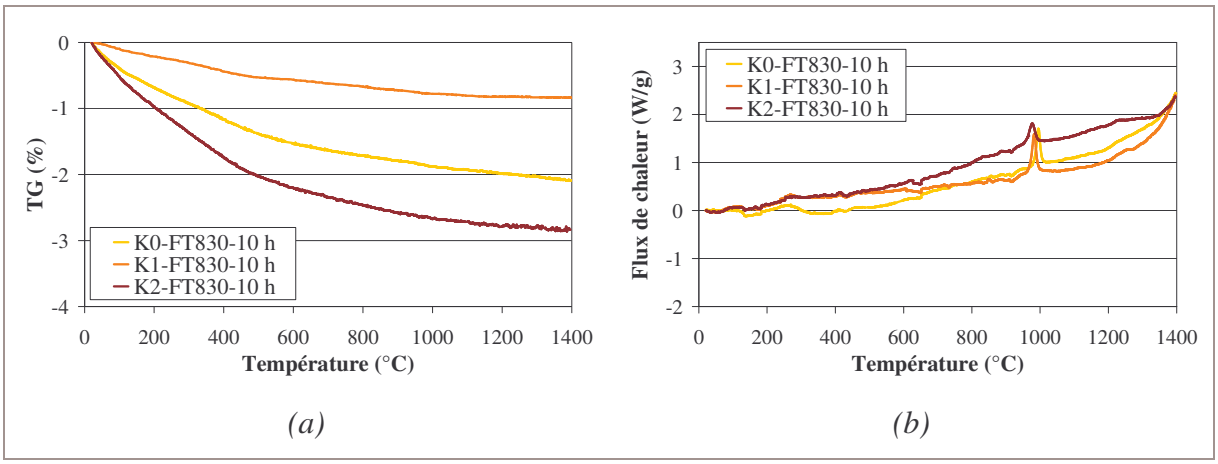


Figure 97 : Thermogramme des kaolins calcinés selon FT830-10 h - (a) Perte de masse (b) Flux de chaleur

Les surfaces spécifiques ont peu évolué après traitement (*Tableau 46*).

Échantillon	K0-FT830-10 h	K1-FT830-10 h	K2-FT830-10 h
Surface spécifique BET (m²/g)	8	18	21

Tableau 46 : Surface spécifique BET des kaolins calcinés FT830-10 h

II.2.2 Conductimétrie

Les suivis conductimétriques réalisés sur les kaolins cuits en four tubulaire (FT830-10 h) (*Figure 98*) indiquent que K0-FT830-10 h conduit à une baisse de conductivité à 400 min plus faible que K1-FT830-10 h et K2-FT830-10 h (1,2 mS/cm, contre ≈ 2,5 mS/cm). Ces deux

derniers métakaolins offrent une diminution assez proche (respectivement 2,4 mS/cm et 2,7 mS/cm à 400 min). Ce résultat suggère que K1 et K2, cuits de la même façon, ont une réactivité pouzzolanique proche, K2 conduisant à un produit un peu plus réactif. Lors de suivis longs, K0 mène de nouveau à un abaissement tardif de la conductivité.

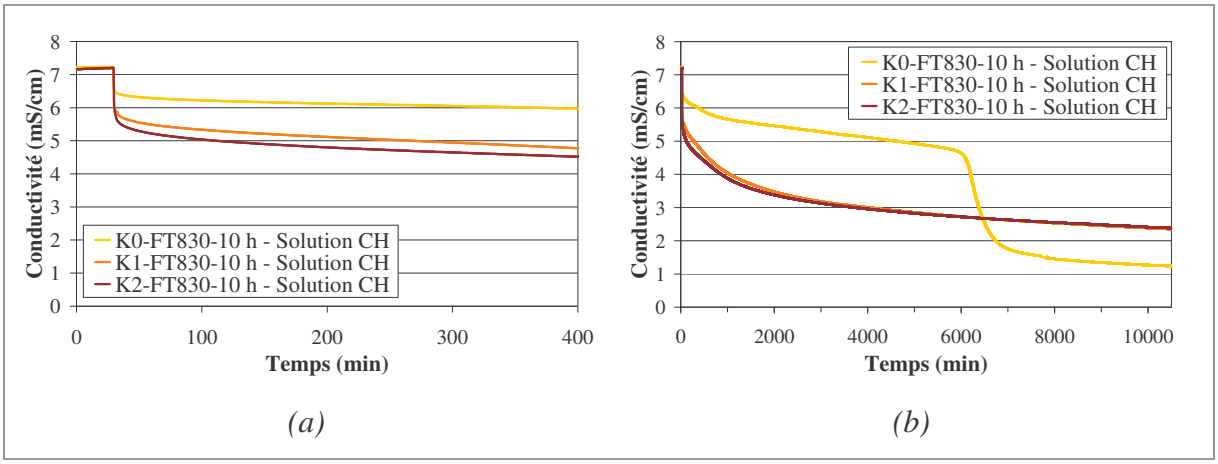


Figure 98 : Suivi conductimétrique de kaolins calcinés selon FT830-10 h - (a) Zoom (b) Suivi long

Cette étude nous permet de souligner l'influence de plusieurs caractéristiques des kaolins, sur la réactivité des métakaolins obtenus après une calcination identique.

▹ K0-FT830-10 h possède la réactivité pouzzolanique la plus faible. Or, K0 est mieux cristallisé que K1 et K2. En relation avec ce paramètre, il présente une surface spécifique BET faible et une taille moyenne de particules plus élevée que K1 et K2. Après la calcination, ces deux caractéristiques sont conservées. La réactivité pouzzolanique du produit obtenu dépend donc des paramètres physiques.

▹ K2 et K1 ont la même origine : de ce fait leurs caractéristiques sont très proches. Néanmoins, celles de K2 (surface spécifique BET, taille moyenne de particules et cristallinité) confèrent à K2-FT830-10 h une réactivité légèrement supérieure. Par ailleurs, K1 a été broyé manuellement. Bien que la taille moyenne des particules soit très proche de celle de K2, des agglomérats sont encore présents dans cette poudre. K2 a été broyé dans un appareil industriel, et ne comporte pas d'agglomérat. Le taux de désagglomération de cette poudre est plus grand que celle de K1. GARCIA-DIAZ a constaté dans ses travaux que la réactivité pouzzolanique d'un métakaolin désagglomeré est meilleure, en précisant que la désagglomération augmente la surface externe des agglomérats [GAR-95]. La distinction de réactivité entre K1-FT830-10 h et K2-FT830-10 h pourrait alors provenir de ce paramètre.

II.2.3 Test d'efflorescences

Nous vérifions que les différences de réactivité observées ont une conséquence sur l'atténuation des efflorescences (*Figure 99*, les mesures de ΔL^* sont présentées en *Annexe 12*).

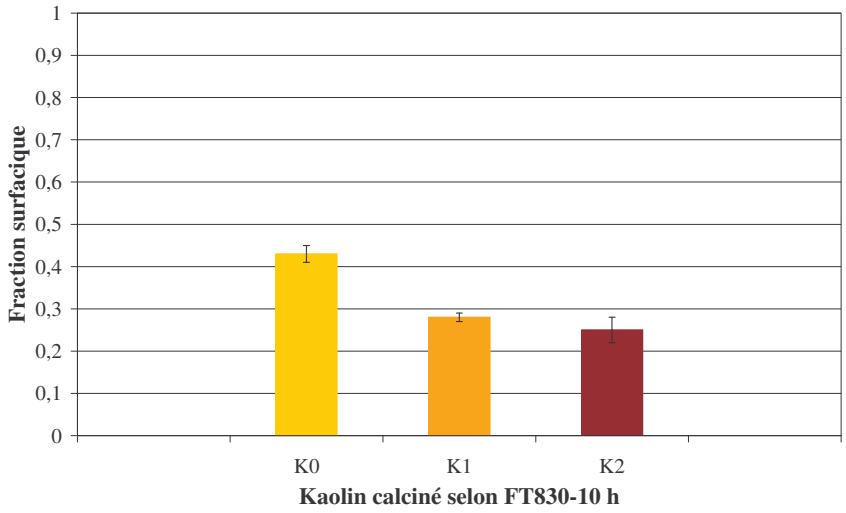


Figure 99 : Effet de kaolins distincts calcinés de manière identique sur la fraction surfacique

Nous constatons que K1-FT830-10 h et K2-FT830-10 h sont plus efficaces que K0-FT830-10 h pour réduire les efflorescences. K1-FT830-10 h a tendance à atténuer un peu moins les efflorescences que K2-FT830-10 h. Ces résultats sont cohérents avec les différences de réactivités pouzzolaniques de ces produits.

II.3 ÉTUDE DE CHAQUE KAOLIN CALCINÉ SELON DES MODES DE CALCINATION DISTINCTS

II.3.1 Comparaison des métakaolins obtenus par différentes calcinations de K0

II.3.1.1 Conductimétrie

Les métakaolins provenant de deux cuissons différentes (FT700-5 h et FT830-10 h) du kaolin K0 peuvent être comparés : K0-FT700-5 h et K0-FT830-10 h.

Le suivi conductimétrique nous montre que ces deux métakaolins présentent une réactivité pouzzolanique proche : la baisse de conductivité à 400 min est de l'ordre de 5,9 mS/cm (*Figure 100*).

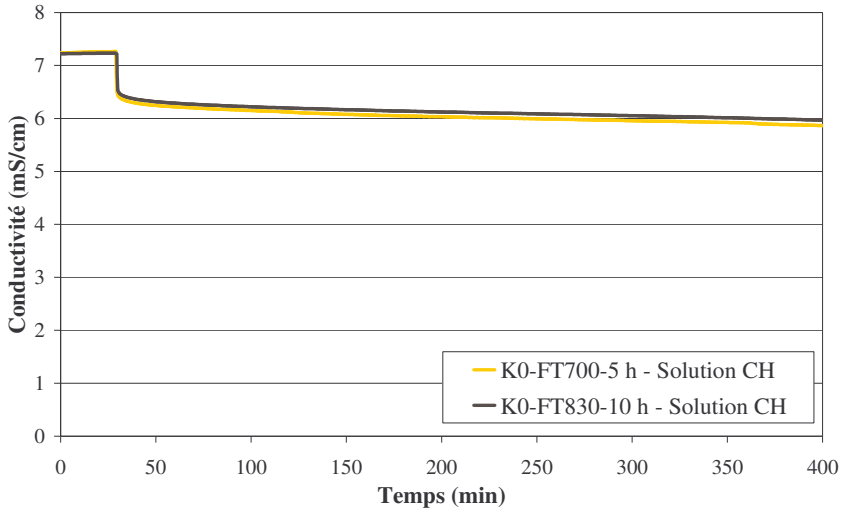


Figure 100 : Suivi conductimétrique de K0 calciné en four tubulaire

Nous pouvons seulement noter la tendance d'une cuisson prolongée à température élevée, à abaisser la réactivité pouzzolanique, résultat corroboré par les travaux de BICH [BIC-05].

II.3.1.2 Test d'efflorescences

Le test d'efflorescences nous confirme que les produits obtenus après les deux cuissons de K0 atténuent les efflorescences de manière comparable, avec une fraction surfacique de l'ordre de 0,42 (*Figure 101*).

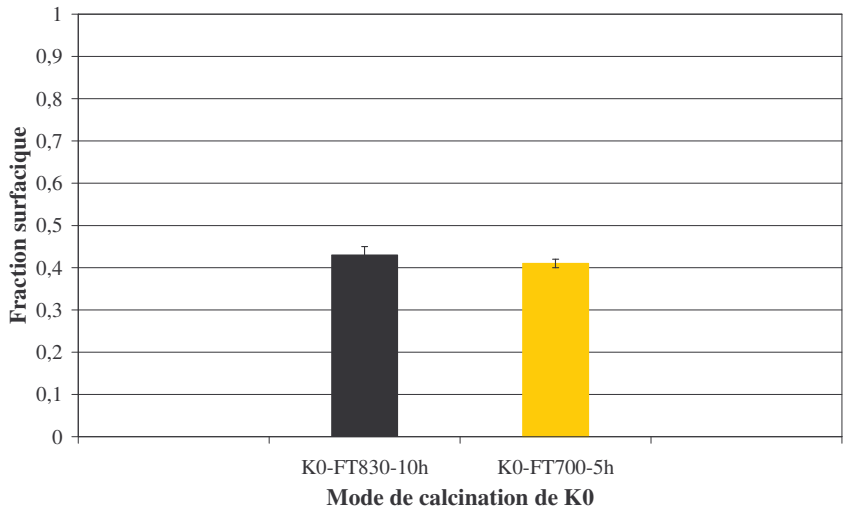


Figure 101 : Influence du mode de calcination de K0 sur la fraction surfacique

Dans le four tubulaire, la température de calcination et la durée semblent avoir peu d'influence sur la réactivité du produit et son aptitude à atténuer les efflorescences.

II.3.2 Comparaison des métakaolins obtenus par différentes calcinations de K1

II.3.2.1 Conductimétrie

Nous allons vérifier l'influence du taux de déshydroxylation d'un kaolin sur la réaction pouzzolanique du produit cuit, en comparant les réactivités de K1-FT830-10 h et MK1. En effet, le premier est totalement déshydroxylé alors que MK1 présente de la kaolinite résiduelle. Par ailleurs, ces métakaolins ont des caractéristiques minéralogiques et physiques quasiment identiques, puisqu'ils proviennent du même kaolin.

L'analyse du suivi conductimétrique nous indique que $\Delta C_{MK1} = 4{,}8$ mS/cm, alors que $\Delta C_{K1\text{-}FT830\text{-}10\,h} = 4{,}5$ mS/cm : un métakaolin non totalement déshydroxylé peut être plus réactif (*Figure 102*). Ce résultat corrobore les constatations de BICH [BIC-05].

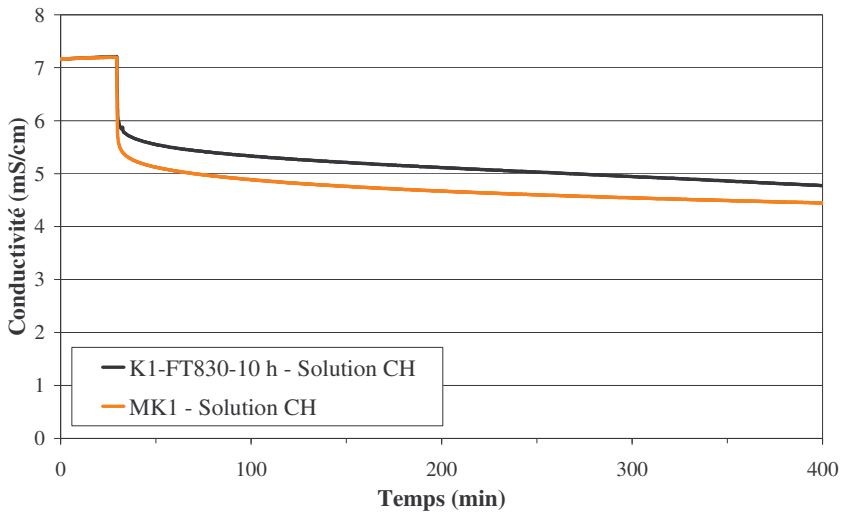


Figure 102 : Suivi conductimétrique de K1 calciné selon différents modes

II.3.2.2 Test d'efflorescences

Le test d'efflorescences confirme que le produit le plus réactif atténue mieux les efflorescences, avec une fraction surfacique de 0,24 pour MK1 et de 0,28 pour K1-FT830-10 h (*Figure 103*).

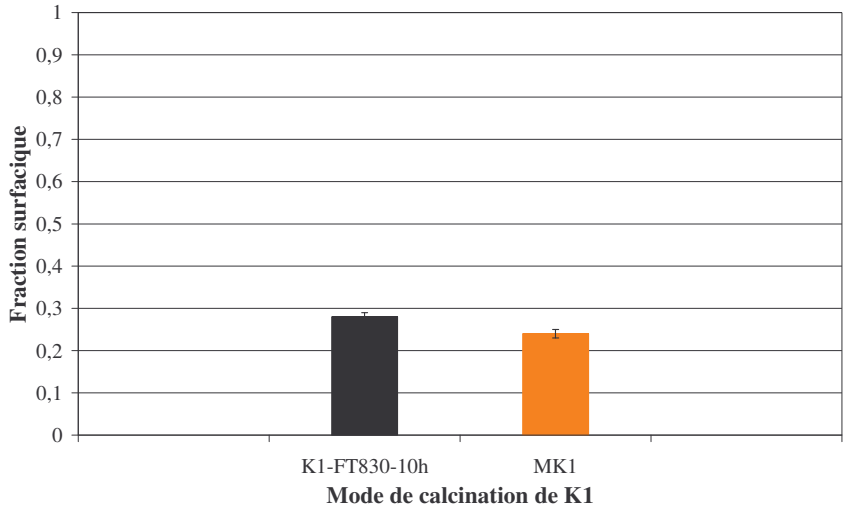


Figure 103 : Influence du mode de calcination de K1 sur la fraction surfacique

II.3.3 Comparaison des métakaolins obtenus par différentes calcinations de K2

II.3.3.1 Conductimétrique

Pour ce kaolin, les réactivités pouzzolaniques sont comparées, à l'issue de calcinations de différents types : une calcination en four flash industriel, trois en four flash pilote et une en four tubulaire (*Figure 104*).

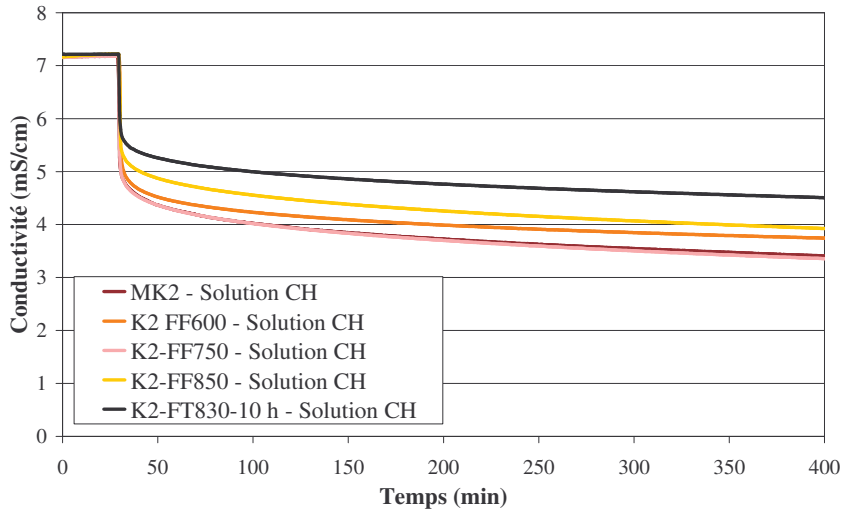


Figure 104 : Suivi conductimétrique de K2 calciné selon différents modes

Pour les cuissons en four flash pilote, trois températures différentes sont testées. La température de 750°C permet d'obtenir le produit le plus réactif. Au-dessus de cette température, la calcination est sans doute trop élevée et la poudre a pu être surcalcinée : la "recristallisation" du produit en phases hautes températures peut débuter.

Nous constatons que, d'une manière générale, les cuissons en four flash conduisent à des produits ayant des réactivités plus élevées que ceux issus de cuisson en four tubulaire. Les travaux de BICH corroborent ce résultat [BIC-05].

L'un des paramètres qui intervient sur la réactivité du produit est la quantité de défauts présents dans le métakaolin. Celle-ci dépend des caractéristiques de la kaolinite, mais aussi du traitement thermique. Plus la vitesse de déshydroxylation est rapide, plus le métakaolin est désordonné [CAS-01]. C'est le principe de la cuisson en four flash (montée en température très rapide). Au contraire, dans le four tubulaire la montée en température est faible et le traitement est long (5 h). Or, selon BICH, augmenter la durée de cuisson nuit aux performances pouzzolaniques au jeune âge [BIC-05].

Par ailleurs, de nombreux auteurs ont étudié l'influence de la pression de vapeur d'eau sur la déshydroxylation de la kaolinite [BIC-05] [PER-02] [YES-85]. Ces auteurs constatent que la vitesse de déshydroxylation diminue avec la présence de vapeur d'eau. Nous nous sommes intéressés à ce paramètre dans l'*Annexe 13* pour compléter nos connaissances sur l'influence des conditions de calcination sur la réactivité pouzzolanique des métakaolins.

II.3.3.2 Test d'efflorescences

Les résultats fournis par le test d'efflorescences corroborent ceux obtenus en conductimétrie (*Figure 105*).

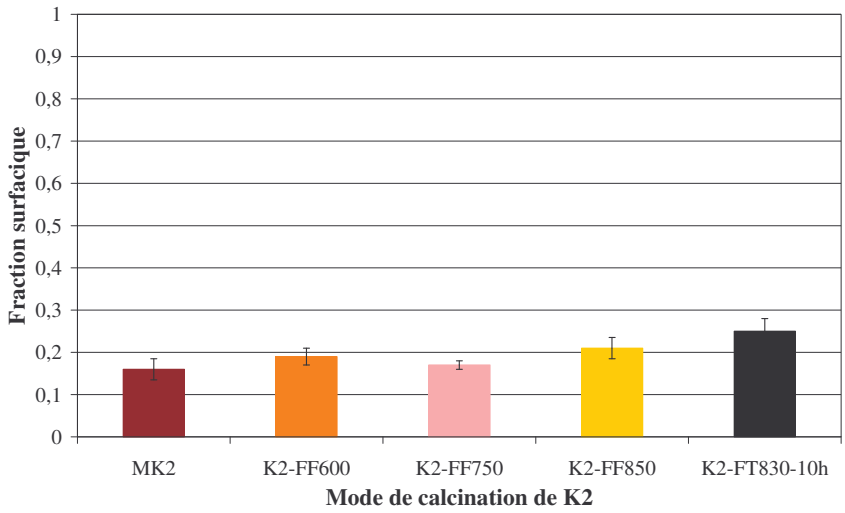


Figure 105 : Influence du mode de calcination de K2 sur la fraction surfacique

Les cuissons en four flash permettent d'avoir des produits plus efficaces sur les efflorescences ($0,16 < s_{CaCO_3} < 0,21$), que ceux obtenus en four tubulaire ($s_{CaCO_3} = 0,25$). Parmi les cuissons en four flash pilote, la température qui permet d'avoir un maximum d'efficacité

pour atténuer les efflorescences est de 750°C (s_{CaCO_3} = 0,17). La diminution des efflorescences est équivalente à celle obtenue avec MK2 (s_{CaCO_3} = 0,16).

II.4 Relation entre les caractéristiques du kaolin, le mode de calcination et l'atténuation des efflorescences

- **Cristallinité du kaolin**

Nous avons constaté que le kaolin de moindre cristallinité, caractéristique reliée à une surface BET plus élevée et une taille moyenne de particules plus fine, conduit à un métakaolin plus actif sur la réduction des efflorescences.

- **Taux de désagglomération**

L'influence de ce paramètre n'a pas pu être clairement établie.

- **Taux de déshydroxylation**

Dans le cas d'une cuisson en four classique, un métakaolin non complètement déshydroxylé possède une réactivité plus élevée que s'il était totalement déshydroxylé.

- **Mode de traitement**

La calcination en four flash permet d'obtenir un métakaolin réduisant plus efficacement les efflorescences.

III. Conclusion sur les mécanismes de réduction des efflorescences

III.1 Mécanismes de réduction des efflorescences

Un produit pouzzolanique permet d'atténuer les efflorescences en modifiant la pâte de ciment selon deux facteurs :

- Effet filler, qui contribue à réduire la taille des pores capillaires.
- Réaction pouzzolanique, apportant de nombreuses modifications à la pâte de ciment :
  - Abaissement plus rapide de la concentration en ions calcium de la solution interstitielle.
  - Consommation de la portlandite, bénéfique pour réduire les efflorescences secondaires.
  - Accélération de l'hydratation qui permet d'obstruer les pores capillaires.

Ces deux paramètres contribuent à limiter les transferts hydriques en fermant la porosité capillaire, caractéristique du matériau la plus importante pour l'apparition des efflorescences.

III.2 Influence des caractéristiques du produit pouzzolanique et de sa préparation

Nous nous proposons de détailler le rôle mis en avant des caractéristiques du produit pouzzolanique, ainsi que l'influence du mode de calcination du kaolin, sur l'effet filler et la réactivité pouzzolanique.

III.2.1 Influence des caractéristiques du produit

- **Caractéristiques du kaolin**

Un kaolin de surface spécifique élevée et ayant des particules fines, conduit, pour un même traitement thermique, à un métakaolin plus réactif. Ces paramètres physiques sont reliés à la quantité de défauts de structure et de surface présents dans la kaolinite.

- **Taille moyenne des particules de métakaolin.**

Lorsque le diamètre moyen des particules est faible :

- L'effet filler est amélioré.
- La réactivité pouzzolanique est augmentée.

▹ **Défauts contenus dans le métakaolin**

La quantité de défauts augmente avec la baisse de la cristallinité de la kaolinite initiale. Le mode de calcination influence également ce paramètre. L'augmentation de la quantité de défauts améliore la réactivité pouzzolanique.

III.2.2 Influence du mode de calcination

L'un des paramètres qui intervient sur la réactivité du produit est la quantité des défauts présents dans le métakaolin. Ceux-ci dépendent des caractéristiques de la kaolinite, mais aussi du traitement thermique : la cuisson en four flash permet d'obtenir une déshydroxylation rapide, et ainsi d'augmenter la quantité de défauts du métakaolin.

La cuisson en four flash a l'avantage d'utiliser une poudre déjà broyée, ce qui favorise la déshydroxylation. Mais cela peut aussi éviter la présence de gros agglomérats, observés lorsque le broyage a lieu après le traitement thermique. Ces derniers ont un effet négatif sur la réactivité pouzzolanique [GAR-95].

III.2.3 Récapitulatif : profil physico-chimique du métakaolin le plus efficace

Nous pouvons alors établir le profil physico-chimique du métakaolin le plus efficace sur les efflorescences (*Tableau 47*) :

Caractéristique du kaolin	
Minéralogie	Kaolinite secondaire avec une forte teneur en Fe_2O_3
Cristallinité	Mal cristallisée
Traitement du kaolin	
Préparation	Broyage avant calcination
Calcination	Calcination en four flash
Caractéristique du métakaolin	
Taille des particules	Diamètre moyen des particules faible
Structure cristalline	Beaucoup de défauts
Surface externe	Surface spécifique élevée Indice d'agglomération faible

Tableau 47 : Profil physico-chimique du métakaolin le plus efficace

Conclusion générale

Conclusion générale

L'apparition des efflorescences sur des produits cimentaires colorés constitue un problème principalement esthétique, mais celui-ci peut engendrer des problèmes économiques importants. Ce phénomène est déclenché par des conditions climatiques bien particulières, paramètres qui ne sont pas maîtrisables. Il existe des solutions pour atténuer les efflorescences, comme l'introduction d'un produit pouzzolanique en substitution du ciment, mais leur action est mal connue et donc parfois peu efficace car non adaptée. L'objectif de notre étude était double : mieux comprendre la formation des efflorescences sur le ciment et les réduire de manière optimisée. Ainsi, nous souhaitions définir les caractéristiques d'un produit qui le rendent efficace, dans l'optique de proposer un produit capable, en faibles proportions, d'atténuer au maximum le phénomène.

Pour étudier les efflorescences et leur atténuation, il a été nécessaire dans un premier temps d'élaborer une méthodologie permettant de déclencher le phénomène de manière contrôlée et d'être capable de le quantifier. Un protocole opératoire d'apparition des efflorescences a donc été mis au point dans une enceinte climatique, où température et humidité relative sont contrôlées. Une méthode de quantification des efflorescences sur pâtes de ciment par spectrocolorimétrie a été élaborée. Nous avons alors étudié les conditions climatiques déclenchant le phénomène d'efflorescences. Ainsi, nous avons pu souligner l'importance de maintenir l'échantillon pendant une période prolongée dans une atmosphère où règne une humidité relative élevée, ce qui favorise la condensation de l'eau à la surface de l'échantillon. Une phase liquide continue, du cœur du matériau jusqu'en surface, est alors obtenue. Au séchage, le transfert des ions calcium du cœur de l'échantillon jusqu'à l'eau condensée en surface permet d'augmenter la couche de carbonate de calcium. Nous avons, par ailleurs, noté que la composition de la solution interstitielle et les caractéristiques du réseau poreux de l'échantillon sont les paramètres sur lesquels il est possible d'intervenir afin de réduire l'apparition des efflorescences.

Nous avons balayé les différentes options pour jouer sur ces paramètres et nous avons choisi d'étudier la substitution du ciment par un produit pouzzolanique car elle influe sur ces deux paramètres à la fois. En effet, cette substitution provoque deux effets principaux : un

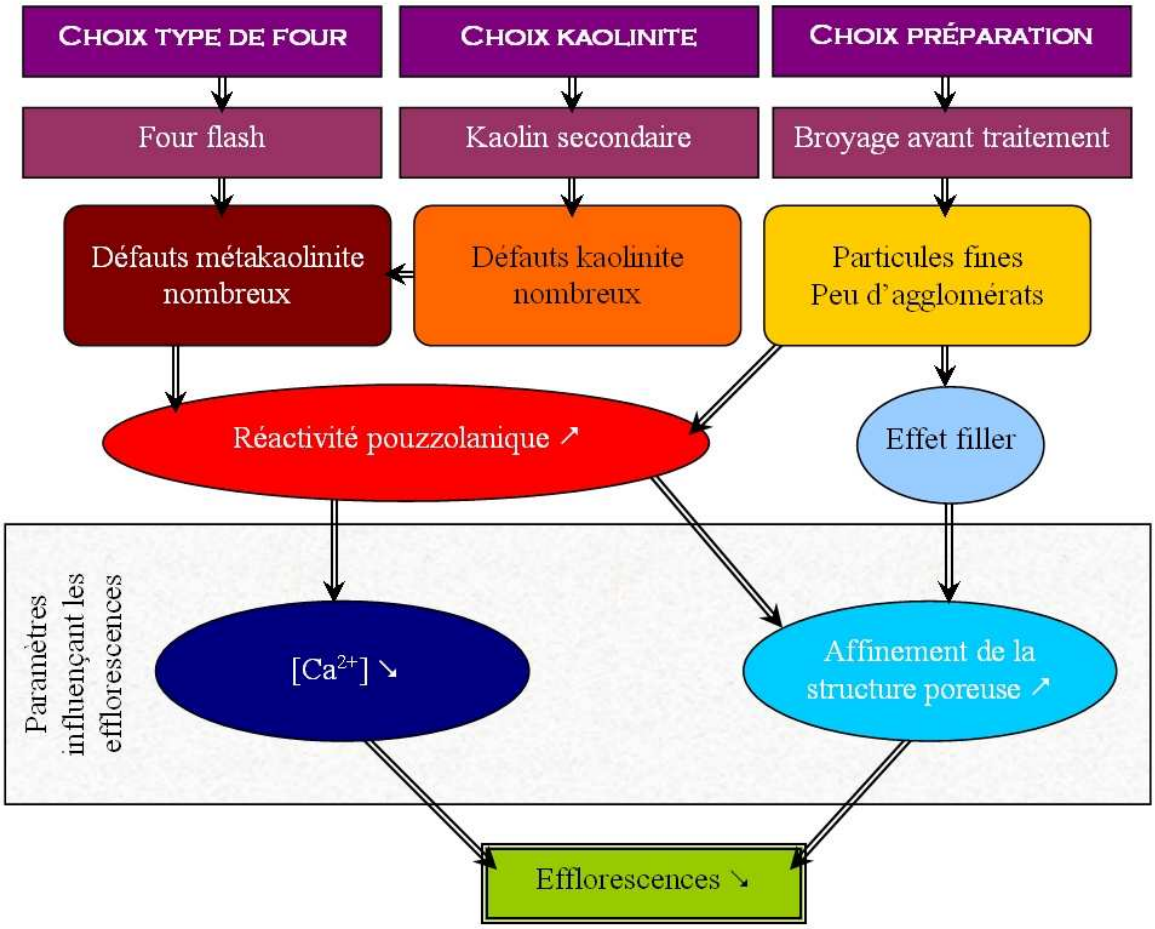
effet filler et la réaction pouzzolanique. Par ces deux actions, le produit peut abaisser la concentration en ions calcium dans la solution interstitielle, mais aussi diminuer la taille des pores capillaires responsables des transferts hydriques. Nous pouvons d'ailleurs préciser que la réaction pouzzolanique induit une accélération de l'hydratation qui permet de mobiliser les ions calcium plus rapidement. Les hydrates ainsi formés obstruent les pores, la perméabilité est alors abaissée, limitant les transferts des ions calcium. L'effet filler des particules fines participe à fermer la porosité. Par contre, nous ne savions pas sur lequel de ces paramètres il était le plus important d'agir pour améliorer l'atténuation des efflorescences : diminuer la concentration des ions calcium ou fermer la porosité.

L'étude de la compréhension des mécanismes d'atténuation des efflorescences par des pouzzolanes nous a permis de répondre à cette interrogation. Nous avons utilisé des produits présentant des caractéristiques différentes. Ils avaient aussi des effets distincts sur la pâte de ciment et sur la réduction des efflorescences. Nous avons constaté que l'affinement de la porosité est le paramètre primordial pour modérer le phénomène d'efflorescences.

Ainsi, pour obtenir le produit le plus efficace sur les efflorescences, nous devons améliorer l'effet du produit sur la porosité. Pour cela il faut augmenter la réactivité pouzzolanique et l'effet filler du produit. L'augmentation de la réactivité pouzzolanique peut se faire de diverses façons. Nous avons constaté qu'un kaolin mal cristallisé présente une meilleure réactivité après cuisson. Par ailleurs, le type de four utilisé pour la calcination est très important, les produits pouzzolaniques les plus réactifs sont obtenus après calcination de particules fines en four flash. De plus, l'utilisation de particules fines favorise l'effet filler, évite d'avoir des agglomérats et conduit à un traitement plus homogène.

Ceci nous a permis de dégager un profil physico-chimique du métakaolin le plus efficace sur les efflorescences. Celui-ci est résumé dans le schéma ci-contre, qui indique également le mécanisme de réduction des efflorescences.

D'un point de vue économique, l'utilisation d'un tel produit a un coût. Pour le réduire, nous proposons deux méthodes d'utilisation du métakaolin présentant le profil physico-chimique établi : soit le métakaolin est introduit pur dans la pâte de ciment, mais en faible quantité, soit il est mélangé à des phases moins réactives et moins chères comme le quartz, mais uniquement si ce dernier est sous forme de particules assez fines. Le broyage ayant un coût non négligeable, nous préconisons la première solution.



Perspectives

Ces résultats permettent de dégager plusieurs perspectives, quant à la suite de ce travail. La réduction de l'apparition des efflorescences repose en partie sur une réactivité élevée du produit, encore faut-il qu'elle perdure dans le temps. Il serait alors judicieux d'étudier le vieillissement du métakaolin, notamment sous l'effet de l'humidité, pour s'assurer que le phénomène ne se produise pas si le produit est stocké dans de mauvaises conditions.

Pour aller plus loin dans la mise en évidence de l'influence des caractéristiques du kaolin sur la réactivité pouzzolanique, l'utilisation de kaolins de référence comme les kaolins de Géorgie, de haute pureté minéralogique et dont les caractéristiques structurales et chimiques sont bien connues, permettrait d'écarter les zones d'ombre qui n'ont pas pu être entièrement élucidées.

La porosité capillaire joue un rôle majeur dans l'apparition des efflorescences. Or nous savons qu'une certaine porosité est nécessaire aux matériaux cimentaires, pour éviter leur dégradation. Il serait alors intéressant d'étudier les possibilités qu'offrent d'autres familles de produits, comme les hydrofuges de masse, les agents entraineurs d'air, pour combiner leurs effets, afin d'avoir un matériau présentant une structure poreuse idéale limitant les transferts hydriques.

Les efflorescences n'apparaissent pas uniquement sur les pâtes de ciment. Les mortiers, les bétons et les composites à matrice cimentaire sont également touchés par ce phénomène. Nous proposons évidemment d'élargir l'étude à ces matériaux qui sont plus complexes, et notamment les bétons de bois. En effet, nous avons abordé dans l'*Annexe 14* l'étude du phénomène sur le composite bois-ciment. Nous nous sommes aperçus que les conditions climatiques déclenchant le phénomène d'efflorescences sont différentes de celles que nous avons déterminées pour le ciment, puisque le bois a un effet non négligeable sur la pâte de ciment, et plus particulièrement sur son hydratation. Il est donc nécessaire d'approfondir l'étude de ce composite afin d'élucider les paramètres contrôlant l'apparition des efflorescences sur ce type de matériau.

Références bibliographiques

Références bibliographiques

[ABD-89] ABDELRAZIG B.E.I., BONNER D.G., NOWELL D.V., EGAN P.J., DRANSFIELD J.M., *Estimation of the degree of hydration in modified ordinary portland cement pastes by differential scanning calorimetry*, Thermochimica Acta, 145 (1989), 203-217.

[AMB-84] AMBROISE J., *Élaboration de liants pouzzolaniques à moyenne température et étude de leurs propriétés physico-chimiques et mécaniques*, Thèse de l'Institut National des Sciences Appliquées de Lyon et de l'Université Claude Bernard Lyon I, (1984).

[AMB-85] AMBROISE J., MURAT M., PERA J., *Hydration reaction and hardening of calcined clays and related minerals. V. Extension of the research and general conclusions*, Cement and Concrete Research, 15 (2) (1985), 261-268.

[ANA-03] *Analyse des couleurs, parlons clair*, http://www.konicaminoltaeurope.com/pcc/fr/part1/index.html, (2003).

[BAD-05] BADOGIANNIS E., KAKALI G., DIMOPOULOU G., CHANIOTAKIS E., TSIVILIS S., *Metakaolin as a main cement constituent. Exploitation of poor Greek kaolins*, Cement and Concrete Composites, 27 (2) (2005), 197-203.

[BAR-94] BAROGHEL-BOUNY V., *Caractérisation des pâtes de ciment et des bétons. Méthodes, analyses, interprétations*, LCPC, (1994), 92-93.

[BAR-96] BARON J., SAUTEREY R., *Durabilité des bétons - La durabilité des produits en béton*, Presses Ponts et chaussées, (1996), 395-428.

[BAR-86] BARRET P., BERTRANDIE D., *Fundamental hydration kinetic features of the major cement constituents : Ca_3SiO_5 and Ca_2SiO_4*, Journal de Chimie Physique, 83 (11-12) (1986), 765-775.

[BAR-88] BARRET P., BERTRANDIE D., *Comment on "Aqueous solubility relationships for two types of calcium silicate hydrate"*, Journal of the American Ceramic Society, 71 (2) (1988), C-113-C-115.

[BHA-91] BHATTY J.I., *A review of the application of thermal analysis to cement-admixture systems*, Thermochimica Acta, 189 (2) (1991), 313-350.

[BIC-05] BICH C., *Contribution à l'étude de l'activité thermique du kaolin : évolution de la structure cristallographique et activité pouzzolanique*, Thèse de l'Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, Génie Civil (2005).

[BOG-06] BOGNER A., *Le mode d'imagerie wet-STEM : développement, optimisation et compréhension. Application aux mini-émulsions et latex*, Thèse de l'Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, Génie des matériaux (2006).

[BOL-04] BOLTE G., DIENEMANN W., *Efflorescence on concrete products - Causes and strategies for avoidance*, ZKG International, 57 (9) (2004), 78-86.

[BRE-90] BREDY P., *Étude de la microstructure des liants pouzzolaniques de synthèse. Utilisation de la porosimétrie au mercure*, Thèse de l'Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, Génie Civil et Sciences de la Conception (1990).

[BRE-76] BREVAL E., *C_3A hydration*, Cement and Concrete Research, 6 (1) (1976), 129-137.

[BUL-02] BULTEEL D., GARCIA-DIAZ E., VERNET C., ZANNI H., *Alkali-silica reaction : a method to quantify the reaction degree*, Cement and Concrete Research, 32 (8) (2002), 1199-1206.

[CAB-01] CABRERA J., ROJAS M.F., *Mechanism of hydration of the metakaolin-lime-water system*, Cement and Concrete Research, 31 (2) (2001), 177-182.

[CAI-63] CAILLÈRE S., HÉNIN S., *Minéralogie des argiles*, Masson & Cie, (1963).

[CAR-03] CARCASSES M., LORENTE S., OLLIVIER J.P., YSSORCHE CUBAYNES M.P., *Les transferts dans les matériaux cimentaires. Approche théorique et applications*, Annales du Bâtiment et des T.P., 3 (2003), 19-31.

[CAR-05] CARROLL D.L., KEMP T.F., BASTOW T.J., SMITH M.E., *Solid-state NMR characterisation of the thermal transformation of a Hungarian white illite*, Solid State Nuclear Magnetic Resonance, 28 (1) (2005), 31-43.

[CAS-82] CASES J.M., LIÉTARD O., YVON J., DELON J.F., *Étude des propriétés cristallochimiques, morphologiques superficielles de kaolinites désordonnées*, Bulletin de minéralogie, 105 (1982), 439-455.

[CAS-01] CASTELEIN O., SOULESTIN B., BONNET J.P., BLANCHART P., *The influence of heating rate on the thermal behaviour and mullite formation from a kaolin raw material*, Ceramics International, 27 (5) (2001), 517-522.

[CER-93] *Certification CSTB des enduits monocouches d'imperméabilisation*, Cahier des prescriptions techniques d'emploi et de mise en œuvre, Cahiers du CSTB 2669, (1993), 10-11.

[CHA-06] CHAKCHOUK A., SAMET B., MNIF T., *Study on the potential use of Tunisian clays as pozzolanic material*, Applied Clay Science, 33 (2) (2006), 79-88.

[CHA-98] CHAUSSADENT T., *Analyse des mécanismes de carbonatation du béton*, Ed. LMDC-INSA Toulouse, Actes des journées techniques AFPC-AFREM (Toulouse, 1997) (1998), 75-86.

[CHA-99] CHAUSSADENT T., *État des lieux et réflexions sur la carbonatation du béton armé*, Études et Recherches des Laboratoires des Pont et Chaussées. Laboratoire Central des Pont et Chaussées, (1999).

[CHM-02] CHMIELOVA M., WEISS Z., *Determination of structural disorder degree using an XRD profile fitting procedure. Application to Czech kaolins*, Applied Clay Science, 22 (1-2) (2002), 65-74.

[COL-97] COLEMAN N.J., PAGE C.L., *Aspects of the pore solution chemistry of hydrated cement pastes containing metakaolin*, Cement and Concrete Research, 27 (1) (1997), 147-154.

[COM-97] COMPARET C., NONAT A., POURCHET S., GUICQUERO J.P., GARTNER E., MOSQUET M., *Chemical interaction of di-phosphate terminated monofunctional polyoxyethylene superplasticizer with hydrating tricalcium silicate*, Proceeding of the Sixth CANMET/ACI International Conference on Superplasticizers and Other Chemical Admixtures in Concrete, (1997), 61-74.

[CUL-05] CULTRONE G., SEBASTIAN E., HUERTAS M.O., *Forced and natural carbonation of lime-based mortars with and without additives : mineralogical and textural changes*, Cement and Concrete Research, 35 (12) (2005), 2278-2289.

[DAL-00] DALIBART M., SERVANT L., *Spectroscopie dans l'infrarouge*, Techniques de l'Ingénieur, Dossier : P2 845 (2000).

[DAM-90] DAMIDOT D., *Étude de l'hydratation du silicate tricalcique en suspensions diluées par microcalorimétrie isotherme*, Thèse de l'Université de Bourgogne, (1990).

[DAM-95] DAMIDOT D., GLASSER F.P., *Investigation of the CaO-Al_2O_3-SiO_2-H_2O system at 25°C by thermodynamic calculations*, Cement and Concrete Research, 25 (1) (1995), 22-28.

[DAM-97] DAMIDOT D., SORRENTINO D., GUINOT D., *Factors influencing the nucleation and growth of the hydrates in cementitious systems : an experimental approach*, RILEM Publications, 2nd international RILEM workshop on hydration and setting (Proceeding 13) (1997), 161-197.

[DAN-70] DANCKWERTS P.V., *Gas-Liquid Reactions*, McGraw-Hill Book Company, New York, (1970).

[DE-93] DE SILVA P.S., GLASSER F.P., *Phase relations in the system CaO-Al_2O_3-SiO_2-H_2O relevant to metakaolin-calcium hydroxide hydration*, Cement and Concrete Research, 23 (3) (1993), 627-639.

[DEN-81] DENT GLASSER L.S., KATAOKA N., *The chemistry of 'alkali-aggregate' reaction*, Cement and Concrete Research, 11 (1) (1981), 1-9.

[DEV-04] DEVEAU P.A., JACOB V., *New methodology for the determination of functionnal group and chemical bond information of atmospheric particles,* Atelier Expérimentation et Instrumentation, Paris, France (2004).

[DEW-91] DEWAELE P.J., REARDON E.J., DAYAL R., *Permeability and porosity changes associated with cement grout carbonation*, Cement and Concrete Research, 21 (4) (1991), 441-454.

[DIN-95] DING J., FU Y., BEAUDOIN J.J., *Strätlingite formation in high alumina cement-silica fume systems : significance of sodium ions*, Cement and Concrete Research, 25 (6) (1995), 1311-1319.

[DOW-03] DOW C., GLASSER F.P., *Calcium carbonate efflorescence on Portland cement and building materials*, Cement and Concrete Research, 33 (1) (2003), 147-154.

[DRO-92] DRON R., BRIVOT F., *Thermodynamic and kinetic approach to the alkali-silica reaction. Part 1. Concepts*, Cement and Concrete Research, 22 (5) (1992), 941-948.

[DRO-93] DRON R., BRIVOT F., *Thermodynamic and kinetic approach to the alkali-silica reaction. Part 2. Experiment*, Cement and Concrete Research, 23 (1) (1993), 93-103.

[EFF-95] *Efflorescences et exsudations*, Dossier Ciment, 5 (1995).

[ELF-95] ELFIL H., SRASRA E., DOGGUY M., *Caractérisation physico-chimique de certaines argiles utilisées dans l'industrie céramique*, Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 44 (3) (1995), 663-683.

[FAR-01] FARCAS F., TOUZE P., *La spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) - Une méthode intéressante pour la caractérisation des ciments*, Bulletin des laboratoires des ponts et chaussées, 230 (2001), 77-88.

[FAR-00] FARMER V.C., *Transverse and longitudinal crystal modes associated with oh stretching vibrations in single crystals of kaolinite and dickite*, Spectrochimica

Acta Part A : Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 56 (5) (2000), 927-930.

[FIA-99] FIALIPS C., PETIT S., DECARREAU A., *Influence du ph, du matériau de départ et de la durée de synthèse sur la cristallinité de la kaolinite*, Comptes Rendus de l'Académie des Sciences - Séries IIA - Earth and Planetary Science, 328 (8) (1999), 515-520.

[FRA-03] FRANCO F., PÉREZ-MAQUEDA L.A., PÉREZ-RODRIGUEZ J.L., *The influence of ultrasound on the thermal behaviour of a well ordered kaolinite*, Thermochimica Acta, 404 (1-2) (2003), 71-79.

[FRI-00a] FRIAS M., DE ROJAS M.I.S., CABRERA J., *The effect that the pozzolanic reaction of metakaolin has on the heat evolution in metakaolin-cement mortars*, Cement and Concrete Research, 30 (2) (2000), 209-216.

[FRI-00b] FRIAS M., CABRERA J., *Pore size distribution and degree of hydration of metakaolin-cement pastes*, Cement and Concrete Research, 30 (4) (2000), 561-569.

[FRI-01] FRIAS M., CABRERA J., *Influence of MK on the reaction kinetics in MK-lime and MK-blended cement systems at 20°C*, Cement and Concrete Research, 31 (4) (2001), 519-527.

[FRI-06a] FRIAS M., SÁNCHEZ DE ROJAS M.I., *Comportamiento de un cemento portland con puzolana natural calcinada : metacaolín*, Cemento Hormigón, (888) (2006), 8-22.

[FRI-06b] FRIAS M., *The effect of metakaolin on the reaction products and microporosity in blended cement pastes submitted to long hydration time and high curing temperature*, Advances in Cement Research, 18 (1) (2006), 1-6.

[FUK-81] FUKUHARA M., GOTO S., ASAGA K., DAIMON M., KONDO R., *Mechanisms and kinetics of C_4AF hydration with gypsum*, Cement and Concrete Research, 11 (3) (1981), 407-414.

[GAB-99] GABRIELLI C., MAURIN G., POINDESSOUS G., ROSSET R., *Nucleation and growth of calcium carbonate by an electrochemical scaling process*, Journal of Crystal Growth, 200 (1-2) (1999), 236-250.

[GAR-95] GARCIA-DIAZ E., *Réactivité pouzzolanique des métakaolinites : corrélations avec les caractéristiques minéralo-gitologiques des kaolinites*, Thèse de l'École des Mines d'Alès, Génie des Procédés (1995).

[GAR-98] GARRAULT-GAUFFINET S., *Étude expérimentale et par simulation numérique de la cinétique de croissance et de la structure des hydrosilicates de calcium, produits d'hydratation des silicates tricalciques et dicalciques*, Thèse de l'Université de Bourgogne, UFR des Sciences et Techniques (1998).

[GOV-04] GOVIN A., *Aspect physico-chimique de l'interaction bois-ciment. Modification de l'hydratation du ciment par le bois*, Thèse de l'École Nationale Supérieure des Mines de Saint-Étienne, Génie des Procédés (2004).

[HAN-05] HAN Y.S., HADIKO G., FUJI M., TAKAHASHI M., *Effect of flow rate and CO_2 content on the phase and morphology of $CaCO_3$ prepared by bubbling method*, Journal of Crystal Growth, 276 (3-4) (2005), 541-548.

[HE-95] HE C., OSBAECK B., MAKOVICKY E., *Pozzolanic reactions of six principal clay minerals : activation, reactivity assessments and technological effects*, Cement and Concrete Research, 25 (8) (1995), 1691-1702.

[HEN-01] HENNETIER L., ALMEIDA J.V., CORREIA A.M.S., FERREIRA V.M., *Efflorescence and its quantification in ceramic building materials*, British Ceramic Transactions, 100 (2) (2001), 72-76.

[HSU-98] HSU O.H.H., MATT R.B., *Method for producing efflorescence resistant coating on cementitious substrate*, Brevet de la société Rohm & Haas, n°US5718943 (1998).

[HU-03] HU Y., TSAI H.-L., HUANG C.-L., *Phase transformation of precipitated TiO_2 nanoparticles*, Materials Science and Engineering A, 344 (1-2) (2003), 209-214.

[HUE-05] HUET B., *Comportement à la corrosion des armatures dans un béton carbonaté. Influence de la chimie de la solution interstitielle et d'une barrière de transport*, Thèse de l'Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, Génie des matériaux (2005).

[HUS-91] HUSSON SOPHIE, *Étude physicochimique et mécanique des interactions ciment-filler. Application aux mortiers*, Institut National Polytechnique de Grenoble et de l'École Nationale Supérieure des Mines de Saint-Étienne, Génie des Procédés (1991).

[JOU-90] JOUENNE C.A., *Traité de Céramiques et Matériaux Minéraux*, Éditions Septima, Paris, (1990).

[KAK-01] KAKALI G., PERRAKI T., TSIVILIS S., BADOGIANNIS E., *Thermal treatment of kaolin : the effect of mineralogy on the pozzolanic activity*, Applied Clay Science, 20 (1-2) (2001), 73-80.

[KHA-96] KHATIB J.M., WILD S., *Pore size distribution of metakaolin paste,* Cement and Concrete Research, 26 (10) (1996), 1545-1553.

[KHA-98] KHATIB J.M., WILD S., *Sulphate Resistance of Metakaolin Mortar*, Cement and Concrete Research, 28 (1) (1998), 83-92.

[KON-07] KONESHLOO M., *Caractérisation, estimation et valorisation de gisements d'argiles kaoliniques du bassin des Charentes*, Thèse de l'École des Mines de Paris, Techniques et Économie de l'Exploitation du Sous-sol (2007).

[LEC-93] LECOCQ X., *Étude de l'hydratation à concentration contrôlée du silicate tricalcique et des caractéristiques de ses produits de réactions*, Thèse de l'Université de Bourgogne, (1993).

[LIE-77] LIÉTARD O., *Contribution à l'étude des propriétés physicochimiques, cristallochimiques et morphologiques des kaolins*, Thèse de l'INPL Nancy, (1977).

[LOV-07] LOVE C.A., RICHARDSON I.G., BROUGH A.R., *Composition and structure of C-S-H in white Portland cement-20 % metakaolin pastes hydrated at 25°C*, Cement and Concrete Research, 37 (2) (2007), 109-117.

[MAL-07] MALTESE C., PISTOLESI C., BRAVO A., CELLA F., CERULLI T., SALVIONI D., *A case history : effect of moisture on the setting behaviour of a Portland cement reacting with an alkali-free accelerator*, Cement and Concrete Research, 37 (6) (2007), 856-865.

[MAR-06] MARTIN-MARTIN J.D., GOMEZ-GRAS D., SANFELIU T., PERMANYER A., NUNEZ J.A., PARCERISA D., *Conditions of kaolin illitization in the Permo-Triassic sandstones from the SE Iberian Ranges, Spain*, Journal of Geochemical Exploration, 89 (1-3) (2006), 263-266.

[MAR-97] MARTYS N.S., FERRARIS C.F., *Capillary transport in mortars and concrete*, Cement and Concrete Research, 27 (5) (1997), 747-760.

[MAZ-01] MAZZOLI S., ZAMPETTI V., ZUPPETTA A., *Very low temperature, natural deformation of fine grained limestone : a case study from the Lucania region, southern Apennines, Italy*, Geodinamica Acta, 14 (2001), 213-230.

[MER-02] MERKLEY D.J., LUO C., *Fiber cement composite materials using cellulose fibers loaded with inorganic and/or organic substances*, Brevet de la Société James Hardie Research PTY limited, n°WO0228796 (2002).

[MON-83] MONOSI S., MORICONI G., PAURI M., COLLEPARDI M., *Influence of lignosulphonate, glucose and gluconate on the C_3A hydration*, Cement and Concrete Research, 13 (4) (1983), 568-574.

[MOU-01] MOULIN E., BLANC P., SORRENTINO D., *Influence of key cement chemical parameters on the properties of metakaolin blended cements*, Cement and Concrete Composites, 23 (6) (2001), 463-469.

[MUR-82] MURAT M., BACHIORRINI A., *Corrélation entre l'état d'amorphisation et l'hydraulicité du métakaolin*, Bulletin de minéralogie, 105 (1982), 543-555.

[MUR-83a] MURAT M., *Hydration reaction and hardening of calcined clays and related minerals. I. Preliminary investigation on metakaolinite*, Cement and Concrete Research, 13 (2) (1983), 259-266.

[MUR-83b] MURAT M., *Hydration reaction and hardening of calcined clays and related minerals. II. Influence of mineralogical properties of the raw-kaolinite on the reactivity of metakaolinite*, Cement and Concrete Research, 13 (4) (1983), 511-518.

[MUR-83c] MURAT M., COMEL C., *Hydration reaction and hardening of calcined clays and related minerals. III. Influence of calcination process of kaolinite on mechanical strengths of hardened metakaolinite*, Cement and Concrete Research, 13 (5) (1983), 631-637.

[NEH-05] NEHDI M., HAYEK M., *Behavior of blended cement mortars exposed to sulfate solutions cycling in relative humidity*, Cement and Concrete Research, 35 (4) (2005), 731-742.

[NOK-06] NOKKEN M., BODDY A., HOOTON R.D., THOMAS M.D.A., *Time dependent diffusion in concrete - three laboratory studies*, Cement and Concrete Research, 36 (1) (2006), 200-207.

[OGA-80] OGAWA K., UCHIKAWA H., TAKEMOTO K., YASUI I., *The mechanism of the hydration in the system C_3S-pozzolana*, Cement and Concrete Research, 10 (5) (1980), 683-696.

[PAP-99] PAPADAKIS V.G., *Experimental investigation and theoretical modeling of silica fume activity in concrete*, Cement and Concrete Research, 29 (1) (1999), 79-86.

[PAU-82] PAURI M., BALDINI G., COLLEPARDI M., *Combined effect of lignosulfonate and carbonate on pure portland clinker compounds hydration II. Tricalcium aluminate hydration*, Cement and Concrete Research, 12 (3) (1982), 271-277.

[PAY-03a] PAYA J., MONZO J., BORRACHERO M.V., VELAZQUEZ S., *Evaluation of the pozzolanic activity of fluid catalytic cracking catalyst residue (FC3R).*

Thermogravimetric analysis studies on FC3R-Portland cement pastes, Cement and Concrete Research, 33 (4) (2003), 603-609.

[PAY-03b] PAYA J., MONZO J., BORRACHERO M.V., VELAZQUEZ S., BONILLA M., *Determination of the pozzolanic activity of fluid catalytic cracking residue. Thermogravimetric analysis studies on FC3R-lime pastes*, Cement and Concrete Research, 33 (7) (2003), 1085-1091.

[PEL-04] PEL L., HUININK H., KOPINGA K., VAN HEES R.P.J., ADAN O.C.G., *Efflorescence pathway diagram : understanding salt weathering*, Construction and Building Materials, 18 (5) (2004), 309-313.

[PER-02] PERRIN S., *Modélisation de la cinétique de transformations non isothermes et (ou) non isobares. Application à la déshydroxylation de la kaolinite et à la réduction de l'octooxyde de triuranium par l'hydrogène*, Thèse de l'École Nationale Supérieure des Mines de Saint-Étienne, Génie des Procédés (2002).

[PLA-03] PLASSAIS A., *Nanoporosité, texture et propriétés mécaniques de pâtes de ciments*, Thèse de l'Université Paris 6, Physique et chimie des matériaux (2003).

[POR-05] PORTIER S., *Solubilité de CO_2 dans les saumures des bassins sédimentaires. Application au stockage de CO_2 (gaz à effet de serre)*, Thèse de l'Université Louis Pasteur - Strasbourg I, Sciences de la Terre et de l'Univers (2005).

[PRI-01] PRINCE W., CASTANIER G., GIAFFERI J.L., *Similarity between alkali-aggregate reaction and the natural alteration of rocks*, Cement and Concrete Research, 31 (2) (2001), 271-276.

[QUA-04] *Quanta™ Series Flexible SEM Solutions for industrial and institutional characterization and microanalysis requirements*, http://www.fei.com/uploadedFiles/Documents/Content/2006_06_QuantaSEM_StructDiagnostic_pb.pdf, (2004).

[RAD-05] RADWAN M.M., HEIKAL M., *Hydration characteristics of tricalcium aluminate phase in mixes containing β-hemihydate and phosphogypsum*, Cement and Concrete Research, 35 (8) (2005), 1601-1608.

[RAM-95a] RAMACHANDRAN V.S., *Concrete science. Concrete Admixtures Handbook*, Noyes Publications, Second Edition (1995), 1-66.

[RAM-95b] RAMACHANDRAN V.S., *Water reducers/retardaters. Concrete Admixtures Handbook*, Noyes Publications, Second Edition (1995), 286-409.

[RAM-01a] RAMACHANDRAN V.S., *Thermal analysis. Handbook of analytical techniques in concrete science and technology. Principles, techniques and applications*, Noyes Publications, (2001), 127-173.

[RAM-01b] RAMACHANDRAN V.S., *IR spectroscopy. Handbook of analytical techniques in concrete science and technology. Principles, techniques and applications*, Noyes Publications, (2001), 174-204.

[RIC-93a] RICHARDSON I.G., BROUGH A.R., BRYDSON R.M.D., ROVES G.W., DOBSON C.M., *Location of aluminium in substituted calcium silicate hydrate (C-S-H) gels as determined by ^{29}Si and ^{27}Al NMR and EELS*, Journal of the American Ceramic Society, 76 (1993), 2285-2288.

[RIC-93b] RICHARDSON I.G., GROVES G.W., *The incorporation of minor and trace elements into calcium silicate hydrate (C-S-H) gel in hardened cement pastes*, Cement and Concrete Research, 23 (1) (1993), 131-138.

[RIC-99] RICHARDSON I.G., *The nature of C-S-H in hardened cements*, Cement and Concrete Research, 29 (8) (1999), 1131-1147.

[RIC-00] RICHARDSON I.G., *The nature of the hydration products in hardened cement pastes*, Cement and Concrete Composites, 22 (2) (2000), 97-113.

[RIT-61] RITCHIE T., *Efflorescence*, Digest de la Construction au Canada, Institut de Recherche en Construction, Conseil National de Recherches, Canada (1961).

[ROJ-02] ROJAS M.F., CABRERA J., *The effect of temperature on the hydration rate and stability of the hydration phases of metakaolin-lime-water systems*, Cement and Concrete Research, 32 (1) (2002), 133-138.

[ROJ-05] ROJAS M.F., SÁNCHEZ DE ROJAS M.I., *Influence of metastable hydrated phases on the pore size distribution and degree of hydration of MK-blended*

cements cured at 60 °C, Cement and Concrete Research, 35 (7) (2005), 1292-1298.

[ROL-72] ROLLET A.-P., BOUAZIZ R., *L'analyse thermique - Tome 2 : L'examen des processus chimiques*, Gauthier-Villars Éditeur, (1972).

[ROS-02] ROSZCZYNIALSKI W., *Determination of pozzolanic activity of materials by thermal analysis*, Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 70 (2) (2002), 387-392.

[RUI-07] RUIZ-AGUDO E., MEES F., JACOBS P., RODRIGUEZ-NAVARRO C., *The role of saline solution properties on porous limestone salt weathering by magnesium and sodium sulfates*, Environmental Geology, 52 (2) (2007), 269-281.

[SAB-01] SABIR B.B., WILD S., BAI J., *Metakaolin and calcined clays as pozzolans for concrete : a review,* Cement and Concrete Composites, 23 (6) (2001), 441-454.

[SHA-99] SHA W., O'NEILL E.A., GUO Z., *Differential scanning calorimetry study of ordinary Portland cement*, Cement and Concrete Research, 29 (9) (1999), 1487-1489.

[SHA-01] SHA W., PEREIRA G.B., *Differential scanning calorimetry study of ordinary Portland cement paste containing metakaolin and theoretical approach of metakaolin activity*, Cement and Concrete Composites, 23 (6) (2001), 455-461.

[SIM-01] SIMEONE D., GOSSET D., BECHADE J.L., *Utilisation de la diffraction des rayons X en incidence rasante pour l'étude des solides irradiés : application à la zircone*, Rapport CEA, R-5975 (2001).

[SIN-06] SINGH M., GARG M., *Reactive pozzolana from Indian clays - Their use in cement mortars,* Cement and Concrete Research, 36 (10) (2006), 1903-1907

[SOR-03] SORO N.S., *Influence des ions fer sur les transformations thermiques de la kaolinite*, Thèse de l'Université de Limoges, Sciences des Matériaux Céramiques et Traitements de Surfaces (2003).

[SPA-98] SPANOS N., KOUTSOUKOS P.G., *The transformation of vaterite to calcite : effect of the conditions of the solutions in contact with the mineral phase*, Journal of Crystal Growth, 191 (4) (1998), 783-790.

[STA-01] STARK J., FROHBURG U., MOSER B., *Investigations by Environmental SEM : $Ca(OH)_2$ during hydration and during carbonation*, Materials Science of Concrete : Calcium Hydroxide in Concrete, (2001), 167-189.

[STU-59] STUBICAN V., *Residual hydroxyl groups in the metakaolin range*, Mineralogical Magazine, 32 (1959), 38-52.

[TAK-80] TAKEMOTO K., UCHIKAWA H., *Hydratation des ciments pouzzolaniques*, 7e congrès international de la chimie des ciments, I (1980).

[TAY-90a] TAYLOR H.F.W., *Cement Chemistry - The chemistry of Portland cement manufacture*, Academic Press, (1990), 60-63.

[TAY-90b] TAYLOR H.F.W., *Cement Chemistry - Hydration of the calcium silicate phases*, Academic Press, (1990), 123-166.

[TAY-90c] TAYLOR H.F.W., *Cement Chemistry - Hydrated aluminate, ferrite and sulphate phases*, Academic Press, (1990), 167-198.

[TEM-98] TEMUUJIN J., OKADA K., MACKENZIE K.J.D., JADAMBAA T., *The effect of water vapour atmospheres on the thermal transformation of kaolinite investigated by XRD, FTIR and solid state MAS NMR*, Journal of the European Ceramic Society, 19 (1) (1998), 105-112.

[THI-04] THIERY M., DANGLA P., VILLAIN G., PLATRET G., MASSIEU E., DRUON M., BAROGHEL-BOUNY V., *Modélisation de la carbonatation atmosphérique des matériaux cimentaires*, Bulletin des laboratoires des ponts et chaussées, 252-253 (2004), 153-187.

[THI-05] THIERY M., *Modélisation de la carbonatation atmosphérique des matériaux cimentaires. Prise en compte des effets cinétiques et des modifications microstructurales et hydriques*, Thèse de l'École Nationale des Ponts et Chaussées, Structures et Matériaux (2005).

[THI-07] THIERY M., VILLAIN G., DANGLA P., PLATRET G., *Investigation of the carbonation front shape on cementitious materials : effetcts of the chemical kinetics*, Cement and Concrete Research, 37 (2007), 1047-1058.

[THI-82] THIRY M., *Les kaolinites des Argiles de Provins : géologie et cristallinité*, Bulletin de minéralogie, 105 (1982), 521-526.

[UBB-98] UBBRIACO P., TASSELLI F., *A Study of the Hydration of Lime-Pozzolan Binders*, Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 52 (3) (1998), 1047-1054.

[URH-87] URHAN S., *Alkali silica and pozzolanic reactions in concrete. Part 1. Interpretation of published results and an hypothesis concerning the mechanism*, Cement and Concrete Research, 17 (1) (1987), 141-152.

[USD-82] USDOWSKI E., *Reactions and equilibria in the systems CO_2-H_2O and $CaCO_3$-CO_2-H_2O (0°C to 50°C)*, Neues Jahrbuch fur Mineralogie, Abhandlungen, 144 (2) (1982), 148-171.

[VAN-94] VAN-DAMME H., *Et si Le Chatelier s'était trompé ?*, Annales des Ponts et Chaussées, 71 (1994), 30-41.

[VIC-96] VICKERS T., MOUKWA M., *Evaluation of test methods and environmental conditions to promote efflorescence formation under laboratory conditions, Journal of Testing and Evaluation*, 24 (2) (1996), 80-83.

[VIL-03] VILLAR-COCINA E., VALENCIA-MORALES E., GONZALEZ-RODRIGUEZ R., HERNANDEZ-RUIZ J., *Kinetics of the pozzolanic reaction between lime and sugar cane straw ash by electrical conductivity measurement : a kinetic-diffusive model*, Cement and Concrete Research, 33 (4) (2003), 517-524.

[WAN-04] WANG A., ZHANG C., SUN W., *Fly ash effects. II. The active effect of fly ash*, Cement and Concrete Research, 34 (11) (2004), 2057-2060.

[WAN-91] WANG H., GILLOTT J.E., *Mechanism of alkali-silica reaction and the significance of calcium hydroxide*, Cement and Concrete Research, 21 (4) (1991), 647-654.

[WEN-05] WENG L., SAGOE-CRENTSIL K., BROWN T., SONG S., *Effects of aluminates on the formation of geopolymers*, Materials Science and Engineering B, 117 (2) (2005), 163-168.

[WIL-96] WILD S., KHATIB J.M., JONES A., *Relative strength, pozzolanic activity and cement hydration in superplasticised metakaolin concrete*, Cement and Concrete Research, 26 (10) (1996), 1537-1544.

[WIL-97] WILD S., KHATIB J.M., *Portlandite consumption in metakaolin cement pastes and mortars*, Cement and Concrete Research, 27 (1) (1997), 137-146.

[XIA-99] XIA B., HUANG H., XIE Y., *Heat treatment on TiO_2 nanoparticles prepared by vapor-phase hydrolysis*, Materials Science and Engineering B, 57 (2) (1999), 150-154.

[XU-98] XU B.-A., GILES D.E., RITCHIE I.M., *Reactions of lime with carbonate-containing solutions*, Hydrometallurgy, 48 (2) (1998), 205-224.

[YES-85] YESKIS D., KOSTER VAN GROOS A.F., GUGGENHEIM S., *The dehydroxylation of kaolinite*, American Mineralogist, 70 (1985), 159-164.

[YOU-68] YOUNG J.F., *The influence of sugars on the hydration of tricalcium aluminate*, Proceedings of the Fifth International Symposium on Chemistry of Cement, II-26 (1968), 256-267.

Annexes

Annexe 1 : Lois régissant les phénomènes capillaires

Lorsqu'un liquide est en contact avec un solide, à l'équilibre, un angle θ de raccordement entre la surface du liquide et celle du solide apparaît (*Figure A1.1*). Cet angle est défini par la relation d'YOUNG-DUPRÉ qui fait intervenir les tensions de surface des trois interfaces en présence :

$$\gamma_{s/g} - \gamma_{s/l} = \gamma_{l/g} \cos\theta \qquad (A1.1)$$

Avec :

$\gamma_{s/g}$ *: tension de surface solide-phase gazeuse* $\gamma_{l/g}$ *: tension de surface liquide-phase gazeuse*

$\gamma_{s/l}$ *: tension de surface solide-liquide* θ *: angle de contact d'équilibre*

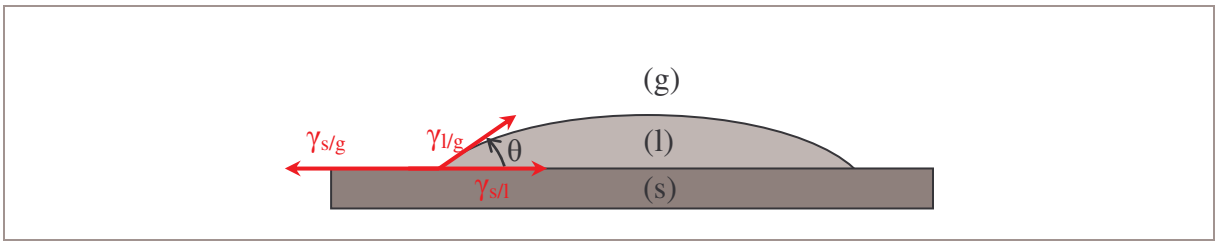


Figure A1.1 : Angle de contact à l'équilibre dans le cas d'un mouillage partiel

De l'eau en phase liquide peut être retenue dans les pores d'une pâte de ciment par capillarité sous l'effet des forces de ménisque qui résultent des tensions interfaciales solide/liquide/phase gazeuse. En effet, dans un tube capillaire contenant un liquide, l'interface liquide-phase gazeuse s'incurve pour former un ménisque *(Figure A1.2)*.

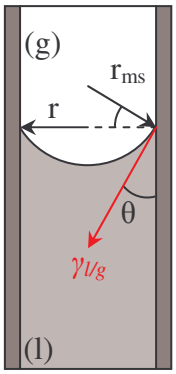


Figure A1.2 : Ménisque formé à l'interface liquide-phase gazeuse

La loi de LAPLACE traduit l'équilibre hydrostatique de l'eau capillaire retenue dans les pores et elle relie la tension superficielle, la courbure moyenne de la surface et la différence de pression à la surface de séparation de deux phases. Dans le cas où l'interface est un ménisque sphérique cette loi s'écrit :

$$\Delta P = P_g - P_l = \frac{2\gamma_{l/g}}{r_{ms}} \qquad (A1.2)$$

Avec :

P_g *: pression de la phase gazeuse* r_{ms} *: rayon du ménisque sphérique*

P_l *: pression de la phase liquide*

Dans le cas d'un pore cylindrique, r_{ms} et r sont liés par l'équation *A1.3* :

$$\frac{1}{r_{ms}} = \frac{\cos\theta}{r} \qquad (A1.3)$$

Avec :

θ *: angle de raccordement entre le liquide et la paroi du tube*

r *: rayon du tube*

θ est défini par la relation d'YOUNG-DUPRÉ. La loi de LAPLACE devient alors :

$$\Delta P = P_g - P_l = \frac{2\gamma_{l/g}\cos\theta}{r} \qquad (A1.4)$$

Avec :

P_g *: pression de la phase gazeuse (air humide = air sec + vapeur d'eau,)* $P_g = P_{as} + P_{ve}$

P_{as} *: pression partielle d'air sec*

P_{ve} *: pression partielle de vapeur d'eau*

La loi de JURIN, qui donne la hauteur à laquelle un liquide monte dans un capillaire dans l'hypothèse d'un pore cylindrique, est déduite de cette équation. En effet sur la *Figure A1.3*, la pression en A est égale à la pression en D (pression atmosphérique). Si l'on néglige le poids de la colonne d'air de hauteur h, on obtient les relations suivantes :

$$P_g - P_l = P_A - P_B = P_D - P_B = P_C - P_B = h\rho_l g \qquad (A1.5)$$

Avec :

h *: hauteur du liquide* g *: accélération de la pesanteur*

ρ_l *: masse volumique du liquide*

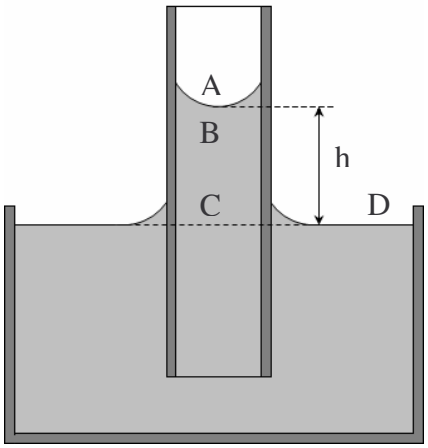


Figure A1.3 : Montée d'un liquide dans un capillaire

En combinant les équations *A1.4* et *A1.5*, on obtient :

$$h\rho_l g = \frac{2\gamma_{l/g}\cos\theta}{r} \qquad (A1.6)$$

La loi de JURIN s'exprime donc ainsi :

$$h = \frac{2\gamma_{l/g}\cos\theta}{r\rho_l g} \qquad (A1.7)$$

La hauteur d'ascension du liquide dans le capillaire est inversement proportionnelle au rayon de ce capillaire au niveau du ménisque. Plus le capillaire sera fin, plus la différence de pression générée sera élevée.

À l'équilibre thermodynamique et à température T, en égalisant les potentiels chimiques de l'eau présente sous forme liquide et sous forme gazeuse, on obtient l'équation de KELVIN suivante :

$$-(P_g - P_l) = \frac{RT\rho_l}{M}\ln H \qquad (A1.8)$$

Avec :

M	*: masse molaire de l'eau*	*T*	*: température absolue du système*
R	*: constante des gaz parfaits*	*H*	*: humidité relative de la phase gazeuse*

P_g - P_l est appelée pression capillaire P_c. H est défini de la manière suivante :

$$H = \frac{P_{ve}}{P_{vs}(T)} \qquad (A1.9)$$

Avec :

P_{ve} *: pression partielle de vapeur d'eau*

P_{vs} *: pression de vapeur saturante de l'eau à la température T considérée*

Toujours à l'équilibre thermodynamique et à température T, on obtient la relation de KEVIN-LAPLACE en combinant les équations *A1.4* et *A1.8*. Cette relation traduit l'équilibre dans les pores de l'eau en phase liquide avec la phase gazeuse :

$$ln\,H = -\frac{2\gamma_{l/g} M \cos\theta}{RT\rho_l r} \qquad (A1.10)$$

Avec :

M *: masse molaire de l'eau*

R *: constante des gaz parfaits*

T *: température absolue du système*

H *: humidité relative de la phase gazeuse*

En considérant un mouillage parfait, le rayon de KELVIN est donné par l'équation *A1.11* :

$$r_k = -\frac{2\gamma_{l/g} M}{RT\rho_l\, ln\,H} \qquad (A1.11)$$

Cela signifie que pour une humidité relative donnée, il y a condensation capillaire à l'intérieur du matériau dans tous les pores (supposés cylindriques) de rayon r, tel que $r < r_k$. Le paramètre H est directement lié à l'état d'énergie de l'eau des pores. L'humidité relative (H) sera par conséquent le paramètre responsable du transfert hydrique. On peut calculer le rayon critique des pores suivant différentes humidités relatives. Si on prend :

$\gamma_{l/g} = 72.10^{-3}$ *N/m* $\qquad T = 298$ *K*

$M = 18$ *g/mol* $\qquad \rho_l = 10^6$ *g/m*^{3}

$R = 8{,}32$ *J/(mol.K)*

On aura r_k en fonction de H :

H = 0,55 → $r_k = 0{,}0017.10^{-6}$ m ≈ 2 nm $\qquad$ H = 0,9 → $r_k = 9{,}93.10^{-5}$ m ≈ 10 nm

H = 0,7 → $r_k = 2{,}93.10^{-9}$ m ≈ 3 nm $\qquad$ H = 0,99 → $r_k = 1{,}04.10^{-7}$ m ≈ 100 nm

En fonction du liquide considéré, la remontée capillaire dans le béton est exprimée par l'équation *A1.12*.

$$h = \sqrt{\frac{\gamma_{l/g} \cos\theta}{2\mu}} \cdot \sqrt{r}\sqrt{t} \qquad (A1.12)$$

Avec :

h	*: remontée capillaire*	θ	*: angle de mouillabilité*
r	*: rayon du capillaire*	μ	*: coefficient de viscosité du liquide*
$\gamma_{l/g}$	*: tension superficielle*	t	*: temps*

Cette relation est obtenue de la manière décrite ci-après. Lors de l'écoulement laminaire d'un liquide dans un capillaire, on peut utiliser la loi de POISEUILLE :

$$Q = \pi r^2 \frac{dh}{dt} = \frac{\pi r^4 \Delta P}{8h\mu} \qquad (A1.13)$$

Avec :

Q *: débit volumique du liquide écoulé*

r *: rayon du capillaire*

ΔP *: différence de pression entre l'entrée et la sortie du capillaire*

t *: temps pendant lequel le volume V de liquide s'est écoulé*

h *: longueur du capillaire ou hauteur atteinte par le liquide*

μ *: coefficient de viscosité du liquide*

Selon les équations *A1.4* et *A1.13*, ΔP peut être exprimé de deux façons :

$$\Delta P = \frac{2\gamma_{l/g} \cos\theta}{r} = \frac{8h\mu}{r^2}\frac{dh}{dt} \qquad (A1.14)$$

On a alors les relations suivantes :

$$h\frac{dh}{dt} = \frac{1}{2}\frac{dh^2}{dt} = \frac{r\gamma_{l/g} \cos\theta}{4\mu} \qquad (A1.15)$$

$$h^2 = \frac{\gamma_{l/g} \cos\theta}{2\mu} \cdot rt \qquad (A1.16)$$

On retrouve l'expression *A1.12* :

$$h = \sqrt{\frac{\gamma_{l/g} \cos\theta}{2\mu}} \cdot \sqrt{r}\sqrt{t} \qquad (A1.12)$$

Annexe 2 : Techniques expérimentales - Compléments

Diffraction des rayons X

Matériel

Pour réaliser un diffractogramme par diffraction des rayons X (DRX), il existe plusieurs configurations possibles de montages expérimentaux. Les diffractomètres de notre étude, fonctionnent en mode BRAGG-BRENTANO. Le Siemens D5000 possède une option de montage en incidence rasante, qui sera exploitée par la suite.

▹ *Montage BRAGG-BRENTANO θ, 2 θ*

Le tube qui émet le faisceau de rayons X est fixe. L'échantillon, situé au centre d'un goniomètre, forme un angle θ avec le faisceau incident qui irradie une partie de la surface de l'échantillon. Le détecteur, quant à lui, effectue un déplacement pour former un angle de 2 θ avec le faisceau incident et enregistre l'intensité du faisceau diffracté. On obtient des diagrammes de diffraction représentant l'intensité du rayonnement diffracté en fonction de l'angle de diffraction (I = f(2 θ)) (*Figure A2.1*).

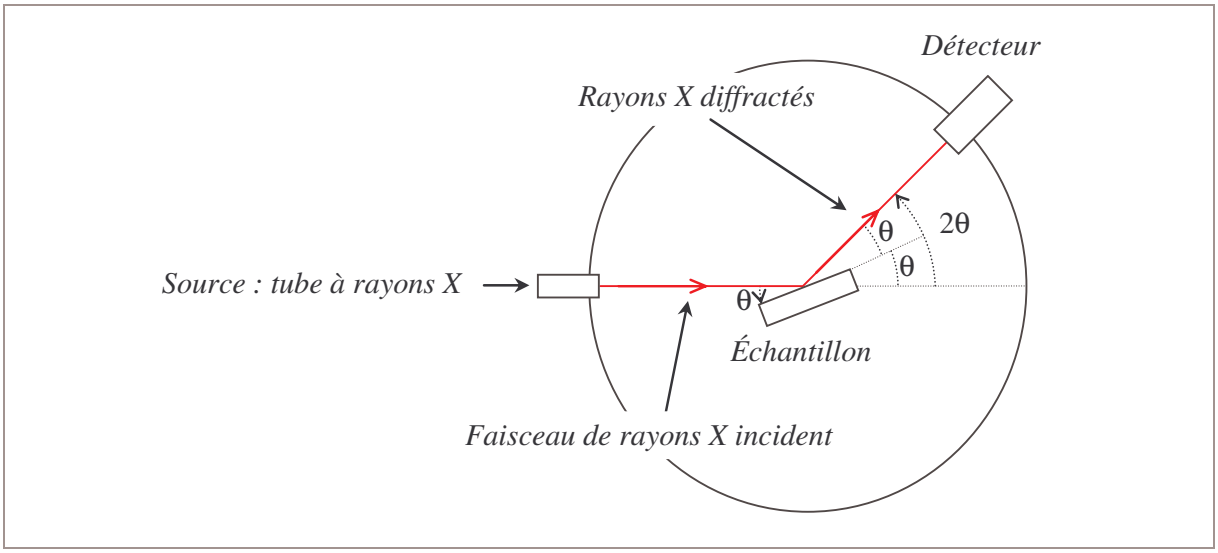


Figure A2.1 : Schéma du montage BRAGG-BRENTANO θ, 2 θ

▹ *Diffraction sous faible incidence*

En utilisant le Siemens D5000 avec son option d'incidence rasante, l'épaisseur du dépôt formé par les efflorescences a été évaluée.

Contrairement au montage θ, 2θ présenté précédemment, en montage α, 2θ l'angle d'analyse α, faible, formé entre la source et l'échantillon, est fixe. Seul le détecteur bouge pour collecter les rayons X diffractés. Il forme un angle de 2θ avec l'échantillon. Lorsque l'angle d'incidence α est augmenté, l'épaisseur analysée est plus profonde. Ainsi, on effectue des diffractogrammes à différents angles α, jusqu'à ce que les phases représentatives du substrat commencent à être détectées (*Figure A2.2*).

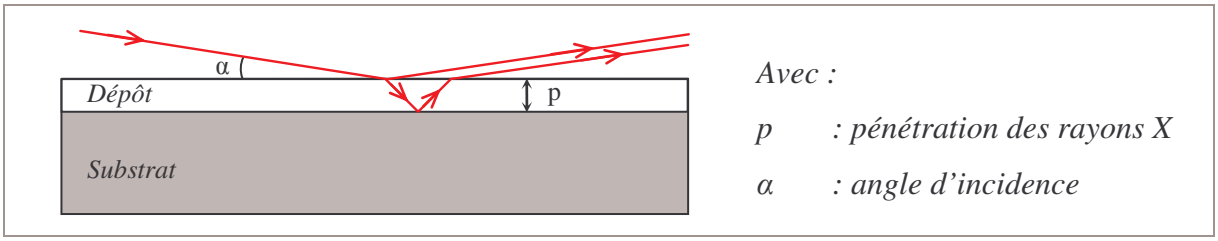


Figure A2.2 : Diffraction des rayons X sous faible incidence

On en déduit ensuite la pénétration des rayons X pour cet angle, grâce aux calculs présentés dans l'*Annexe 4*. Ces calculs mettent en relation la profondeur de pénétration des rayons X et l'angle incident de mesure.

Quantification par la méthode de RIETVELD

La méthode de RIETVELD permet la quantification de la teneur des différentes phases en présence. Cette méthode consiste à simuler un diffractogramme à partir d'un modèle cristallographique de l'échantillon, puis à ajuster les paramètres de ce modèle afin que le diffractogramme simulé soit le plus proche possible du diffractogramme mesuré. L'affinement est basé sur la minimisation par la méthode des moindres carrés de la fonction χ (équation *A2.1*).

$$\chi = \sum_{i}^{N} w_i (y_{i\,mes} - y_{i\,cal})^2 \qquad (A2.1)$$

Avec :

$y_{i\,mes}$: *intensité mesurée au* $i^{ème}$ *pas du diagramme*

$y_{i\,cal}$: *intensité calculée au* $i^{ème}$ *pas du diagramme*

w_i : $w_i = 1/\sigma_i$ *poids associé à l'intensité du* $i^{ème}$ *pas de mesure de variance* σ_i

Spectrométrie IRTF - Module ATR

Principe de la spectrométrie infrarouge à transformée de FOURIER (IRTF)

Le principe de l'analyse est d'envoyer, sur l'échantillon, un rayonnement infrarouge, effectuant un balayage en longueur d'onde de 4000 à 400 cm^{-1}. L'échantillon absorbe une partie du rayonnement. Un spectre infrarouge (IR) est obtenu par la mesure de la différence entre le faisceau incident (I) et le faisceau transmis (I_0) par l'échantillon. L'ensemble des liaisons est repéré par identification de certaines bandes d'absorption présentes sur le spectre. En effet chaque bande d'absorption correspond à un mode de vibration d'une liaison chimique entre deux atomes [DAL-00].

Principe du dispositif de réflexion totale atténuée (ATR)

Le principe du dispositif ATR consiste à faire passer le faisceau IR à travers un cristal (Ge, ZnSe, Si ou diamant), d'indice de réfraction élevé, qui est en contact avec l'échantillon à analyser, d'indice plus faible. Le faisceau IR circulant dans le cristal subit des réflexions à l'interface échantillon/cristal (*Figure A2.3*) [DAL-00].

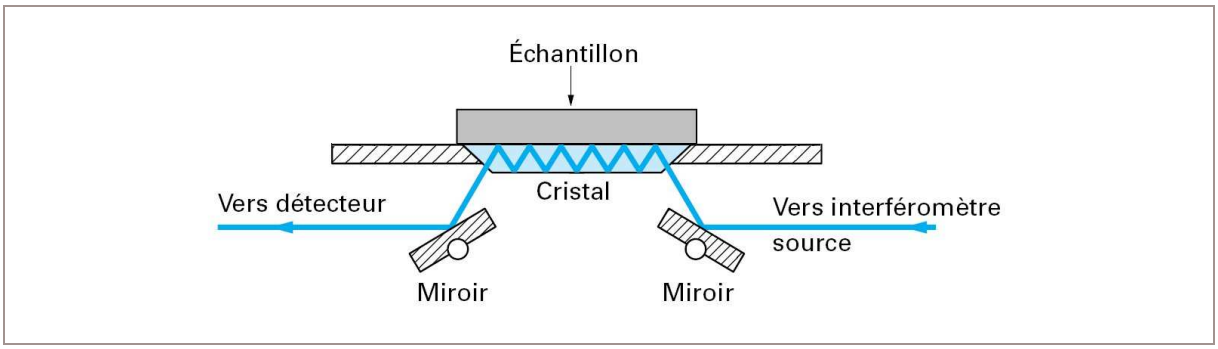


Figure A2.3 : Dispositif ATR

À chaque réflexion, le faisceau pénètre de quelques microns dans l'échantillon. La différence d'indice de réfraction des deux milieux et l'angle d'incidence vont conduire à une suite de réflexions totales, mais atténuées. Une onde, dite onde évanescente, émerge du cristal et est absorbée par l'échantillon. C'est cette onde qui est responsable du spectre IR observé [DEV-04].

Granulométrie laser

Le principe de la mesure est basé sur l'analyse de la tache de diffraction d'un faisceau laser passant au travers d'une poudre mise en suspension. Le signal optique engendré par la tache de diffraction est numérisé. Il est ensuite analysé mathématiquement avec la théorie de MIE, ce qui permet de remonter à la distribution granulométrique de la poudre. Cette théorie suppose que les particules sont sphériques, et elle fait intervenir les indices de réfraction des particules, du milieu dispersant (liquide ou air).

Surface spécifique

Principe

La surface spécifique d'une poudre est la surface, accessible à un gaz, développée par l'ensemble des grains. Elle est mesurée en fixant une monocouche de molécules de gaz (azote ou krypton) sur la surface de chaque grain. Cette technique est basée sur la méthode d'adsorption de BRUNAUER, EMMETT et TELLER (méthode BET).

Matériel

L'appareil utilisé est un analyseur Asap 2000 Micromeritics. Les mesures ont été réalisées avec de l'azote sur des échantillons pulvérulents.

Pycnométrie

La densité des différentes poudres de cette étude est déterminée par pycnométrie à hélium. Les mesures sont effectuées avec l'appareil AccuPyc 1330 de Micromeritics. Le pycnomètre permet, par l'intrusion d'hélium dans la porosité ouverte, de mesurer le volume externe (matière + porosité fermée) d'un matériau donné. Connaissant sa masse, on en déduit sa masse volumique.

Le principe de la technique repose sur la loi de MARIOTTE. Un échantillon de volume V_S est placé dans une cellule de mesure de volume V_1 connu (*Figure A2.4*).

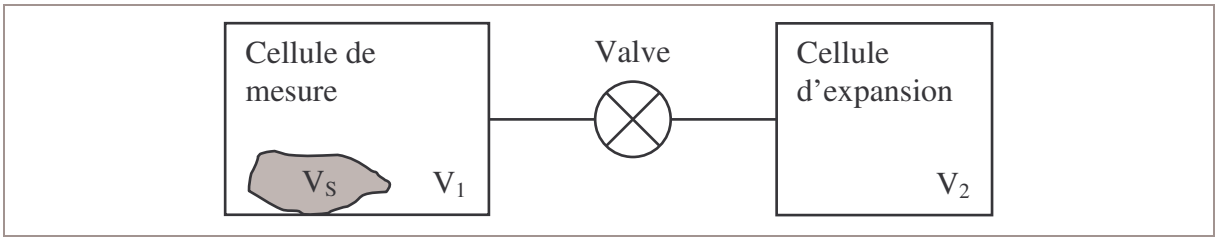


Figure A2.4 : Schéma simplifié du pycnomètre

Après avoir purgé l'air de cette cellule, elle est remplie de gaz (hélium). Lorsque la pression est stabilisée à la valeur P_1, une détente est alors réalisée, par l'ouverture d'une vanne, dans une deuxième cellule de volume V_2 initialement vide. Après équilibre, la nouvelle valeur de la pression (P_2) est mesurée. En considérant le gaz comme un gaz parfait, il est facile de montrer que le volume V_S du solide que l'on a introduit dans la cellule est donné par l'équation *A2.2* :

$$V_S = V_1 - \frac{V_2 P_2}{P_1 - P_2} \qquad (A2.2)$$

Porosimétrie mercure

La mesure de porosimétrie mercure se déroule de la manière suivante : un échantillon du matériau à analyser est placé dans un bain de mercure. Le mercure, soumis à une pression isotrope définie P, pénètre dans les pores de l'échantillon. Puisque la tension superficielle du solide s'oppose à l'intrusion de mercure (liquide non mouillant, $\theta > 90°$), seule une partie des pores est remplie par le mercure. La relation de WASHBURN relie la pression P au rayon r des pores remplis par le mercure :

$$r = -\frac{2\gamma_{Hg} \cos\theta}{P} \qquad (A2.3)$$

Avec :

r *: rayon de pore (nm)*

γ_{Hg} *: tension superficielle du mercure (N/m)*

θ *: angle de contact entre la surface du solide et le ménisque formé par le mercure (°)*

P *: pression isotrope appliquée au mercure (MPa)*

Le mercure qui a pénétré dans l'éprouvette engendre une diminution du niveau de mercure. Cette diminution est enregistrée en fonction de la pression P qui est augmentée par palier. On obtient, à l'aide de l'équation de WASHBURN, une courbe porosimétrique reliant le volume de mercure qui a pénétré, à la dimension des pores : on peut alors établir la distribution de la taille des pores. La distribution obtenue suppose que les pores sont de forme cylindrique.

Annexe 3 : Mise au point du protocole - Résultats de la spectrocolorimétrie

Influence des paramètres imposés dans l'enceinte climatique sur la formation des efflorescences

▹ *Influence de la valeur de l'HR du palier*

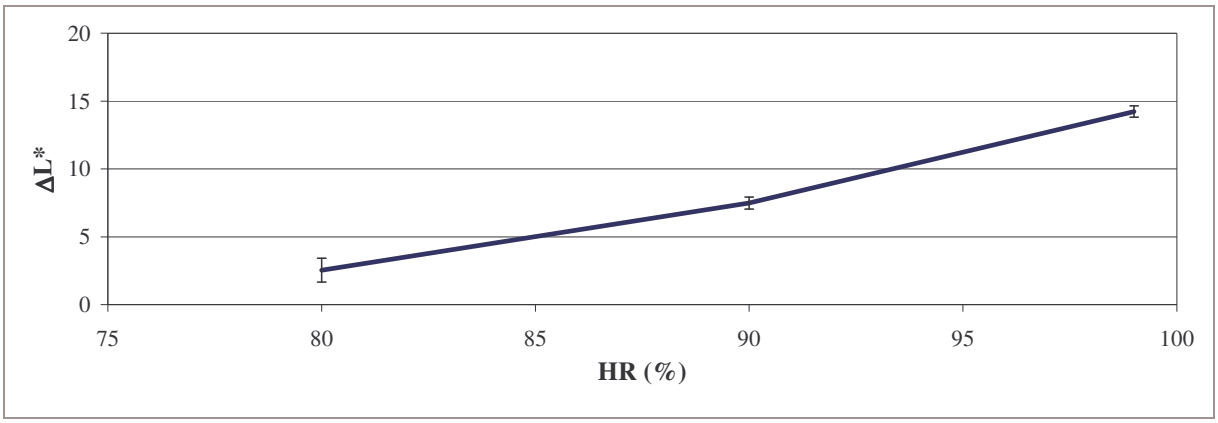


Figure A3.1 : Influence de la valeur de l'humidité relative du palier sur la formation des efflorescences

▹ *Influence de la durée du palier*

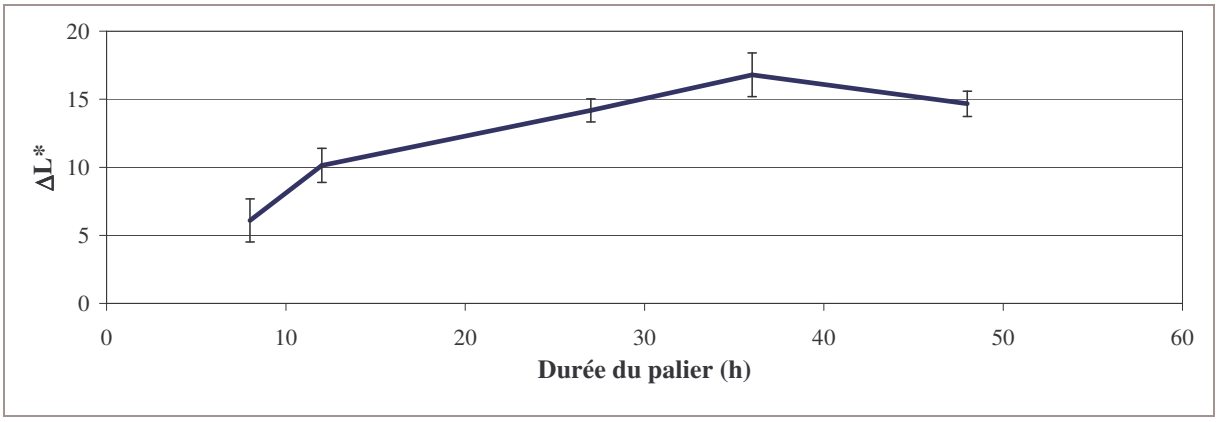


Figure A3.2 : Influence de la durée du palier sur la formation des efflorescences

▹ *Influence de la durée du séchage*

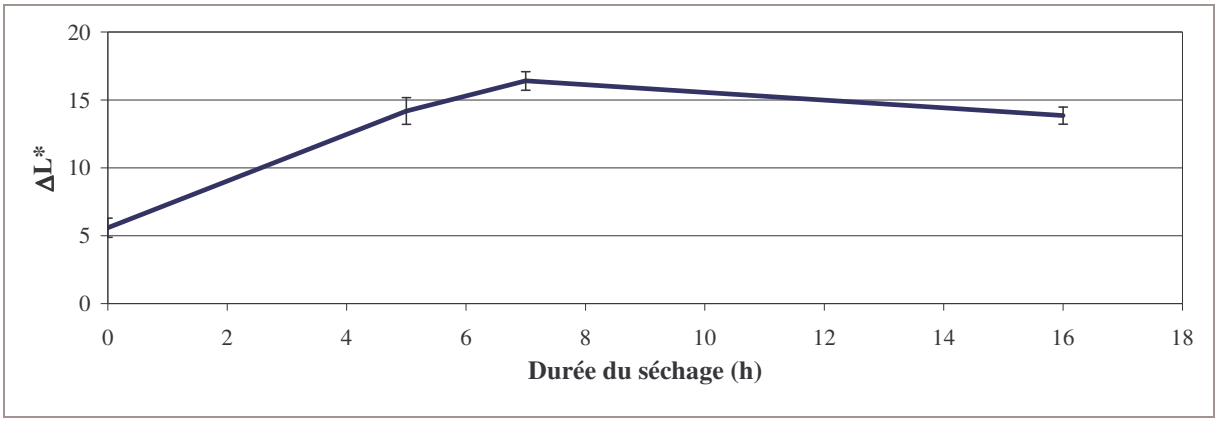


Figure A3.3 : Influence de la durée du séchage sur la formation des efflorescences

▹ *Influence de la température*

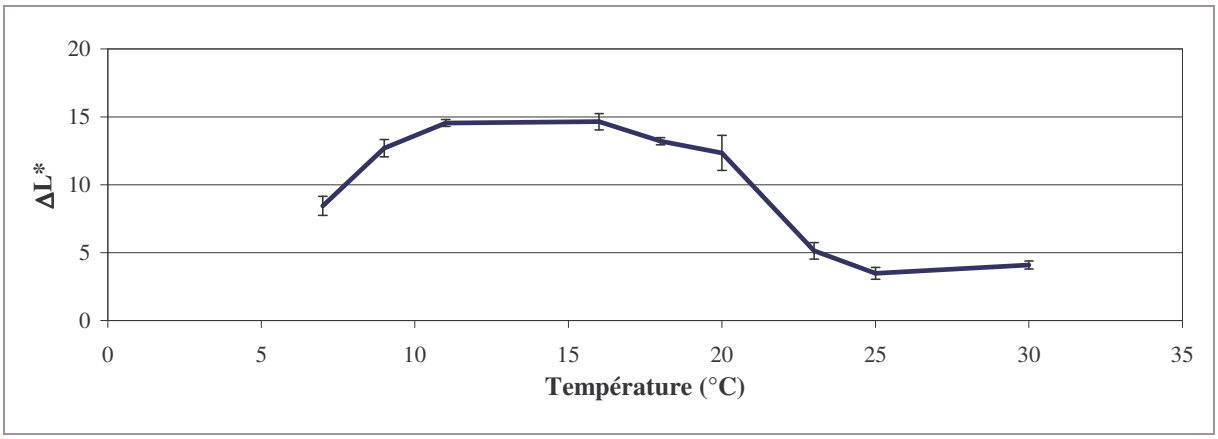


Figure A3.4 : Influence de la température sur la formation des efflorescences

Influence de la préparation du matériau - Influence de la durée d'hydratation du ciment

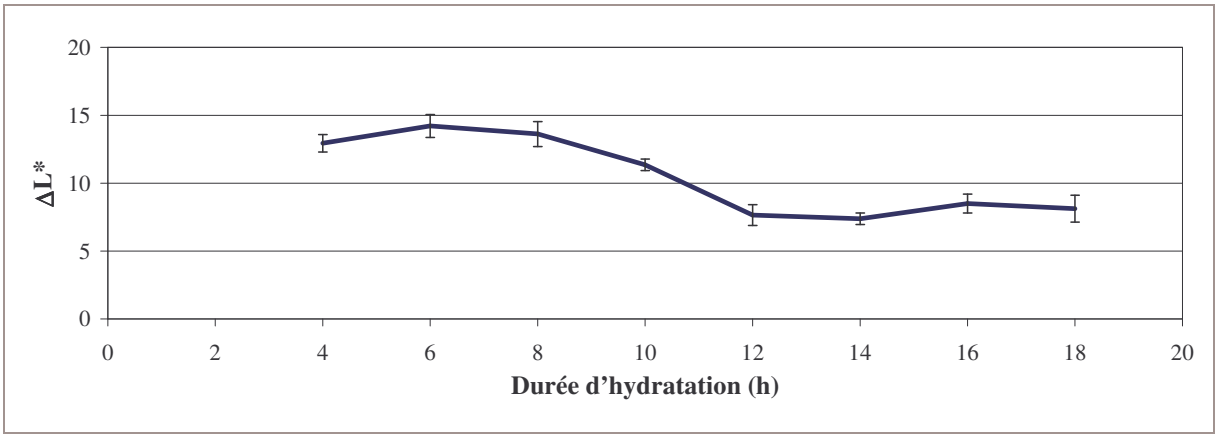


Figure A3.5 : Influence de la durée d'hydratation sur la formation des efflorescences

Annexe 4 : Calcul de la profondeur de pénétration des rayons X sous faible incidence

La profondeur de pénétration T peut être calculée en fonction de l'angle d'incidence α des rayons X sur l'échantillon. Soit α_c l'angle critique d'analyse ; c'est l'angle minimum de diffraction de l'échantillon sous rayons X. On se place à un angle d'analyse α supérieur à α_c.

Suivant l'approximation de l'onde perturbée [SIM-01], l'indice de réfraction d'un milieu s'écrit sous la forme :

$$n = 1 + n' + in'' \qquad (A4.1)$$

Et il est alors possible de relier l'angle d'incidence α à la profondeur d'analyse T(α) :

$$T(\alpha) = \frac{\lambda}{4\pi\, J(\alpha)} \qquad (A4.2)$$

Avec :

λ : longueur d'onde du faisceau X d'analyse : $\lambda = \lambda_{K\,\alpha(Cu)} = 1{,}54$ Å

J(α) : partie imaginaire de C, défini ci-dessous

$$C = (\alpha^2 + 2n' + 2in'')^{1/2} \qquad (A4.3)$$

$$n' = \left(-\frac{e^2}{m_e c^2}\right) \cdot \lambda^2 \cdot \frac{NZ\rho}{2\pi A} \qquad (A4.4)$$

$$n'' = -\frac{\lambda}{4\pi}\mu \qquad (A4.5)$$

Avec :

α : angle d'analyse (rad)

e : charge de l'électron, $e = 4{,}80.10^{-10}$ *esu (esu = unité gaussienne ; 1 esu = 1* $dyne^{1/2}$*.cm et 1 C =* 3.10^9 *esu)*

m_e *: masse de l'électron,* $m_e = 9{,}11.10^{-28}$ *g*

c : vitesse de la lumière, $c = 3.10^{10}$ $cm.s^{-1}$

λ : longueur d'onde du faisceau X d'analyse (cm)

N : *nombre d'Avogadro, N = 6,022.10*^{23}

Z : *numéro atomique moyen du matériau ; la moyenne est calculée par rapport aux pourcentages massiques des éléments du matériau*

ρ : *densité du matériau*

A : *nombre de masse moyen du matériau*

μ/ρ : *coefficient d'absorption massique (cm*^{2}*.g*$^{-1}$*)*

C peut s'exprimer de deux manières différentes :

$$C = (a + ib)^{1/2} = a' + ib' \qquad (A4.6)$$

Avec $\begin{cases} a = \alpha^2 + 2n' \\ b = 2n'' \\ J = b' \end{cases}$

$$C = \left(A \cdot e^{i\theta}\right)^{1/2} = \sqrt{A} \cdot e^{i\theta/2} \qquad (A4.7)$$

J peut alors s'exprimer selon *A4.8*.

$$J = b' = \sqrt{A}\, sin(\theta/2) \qquad (A4.8)$$

Or sin(θ/2) est obtenu à partir des relations *A4.9* et *A4.10* :

$$a = A\, cos\theta \Leftrightarrow cos\,\theta = \frac{a}{A} \qquad (A4.9)$$

$$sin(\theta/2) = \sqrt{\frac{1 - cos\theta}{2}} = \sqrt{\frac{1}{2} - \frac{a}{2A}} \qquad (A4.10)$$

La relation *A4.11* relie J à a et b :

$$J = b' = \sqrt{A} \cdot \sqrt{\frac{1}{2} - \frac{a}{2A}} = \sqrt{\frac{A - a}{2}} = \sqrt{\frac{1}{2}\left[\left(a^2 + b^2\right)^{1/2} - a\right]} \qquad (A4.11)$$

Finalement J(α) s'exprime de la manière suivante :

$$J(\alpha) = \sqrt{\frac{1}{2}\left[\left(\left(\alpha^2 + 2n'\right)^2 + 4n''^2\right)^{1/2} - \alpha^2 - 2n'\right]} \qquad (A4.12)$$

Remarque : l'angle critique d'analyse se calcule par l'expression *A4.13* :

$$\alpha_c = \sqrt{-2n'} \qquad (A4.13)$$

Annexe 5 : La microscopie électronique à balayage environnementale

Les microscopes à pression contrôlée diffèrent des MEB conventionnels principalement par la présence d'un gaz dans l'enceinte où se placent les échantillons. Ces derniers ne sont pas observés sous haut vide mais sous un vide qualifié de "dégradé". Dans le cas du MEBE, ceci est possible grâce à une structure spécifique de la colonne électronique : elle est divisée en plusieurs zones de pression différente, délimitées par des diaphragmes ouverts limitant les échanges de pression entre ces zones. La faible pression de gaz se trouvant autour de l'échantillon, ou "environnement" qui a inspiré le terme MEB "environnemental", peut jouer deux rôles. Le premier est électronique, c'est-à-dire que le gaz peut être vu comme un conducteur de charges électriques et un amplificateur avant détection. Le second rôle que peut jouer l'environnement est thermodynamique, c'est-à-dire que le gaz est un milieu de conditionnement, empêchant la déshydratation d'objets hydratés, ou l'évaporation d'échantillons liquides, pourvu que les pressions atteintes dans l'enceinte soient suffisantes (Extrait de [BOG-06]).

Pour des pressions comprises entre 4-5 Torr, l'amplification du signal par la vapeur d'eau est maximale, ce qui permet d'avoir une bonne qualité d'image [BOG-06]. Aussi, pour observer un échantillon dans une atmosphère d'humidité relative proche de 100 %, avec une pression de 5,3 Torr (700 Pa), la température de l'échantillon doit être abaissée à 2°C (*Figure A5.1*).

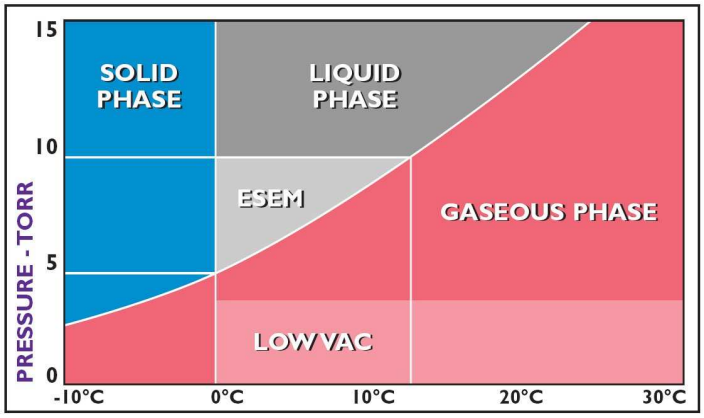


Figure A5.1 : Diagramme de phase de H_2O [QUA-04]

Annexe 6 : Calcul de la composition minéralogique approchée des kaolins et métakaolins

Les résultats combinés de l'analyse chimique par fluorescence X, de la diffraction des rayons X et de l'analyse thermique différentielle et thermogravimétrique (ATD-ATG) permettent d'évaluer les quantités relatives des minéraux contenus dans les produits étudiés. Tout d'abord, le diffractogramme indique la présence des différentes phases cristallisées dans chaque produit (*Tableau A6.1*) :

Kaolin	Kaolinite	Quartz	Microcline	Illite	Anatase
K0	✓	✓	✓	Traces	Traces
K1	✓	✓	Traces	-	✓
K2	✓	✓	-	✓	✓
Métakaolin	**Kaolinite**	**Quartz**	**Microcline**	**Illite**	**Anatase**
MK0	-	✓	✓	Traces	Traces
MK1	✓	✓	Traces	-	✓
MK2	-	✓	-	✓	✓
Produit	**Kaolinite**	**Quartz**	**Cristobalite**	**Illite**	**Anatase**
MK3	✓	✓	Traces	✓	✓
MK4	-	✓	Traces	✓	✓
AE	-	✓	✓	Traces	Traces

Tableau A6.1 : Phases cristallisées détectées par DRX dans les produits étudiés

Les analyses thermiques, présentées dans l'*Annexe 7*, confirment que tous les produits contiennent du métakaolin.

Ainsi, selon le produit et d'après les phases détectées et les teneurs en oxydes mesurées, les hypothèses suivantes sont émises et les calculs suivants sont utilisés :

▹ **Pour K0, K1**

- Le potassium est mobilisé par le microcline, l'illite étant présente seulement en traces dans K0, elle n'est pas prise en compte pour le calcul.
- L'alumine est contenue dans la kaolinite et le microcline.
- La silice est répartie entre la kaolinite, le quartz et le microcline.

$$x_M = \frac{x_{K_2O} \cdot M_M}{M_{K_2O}} \qquad (A6.1)$$

Avec :

x_M : *quantité de microcline ($KAlSi_3O_8$ soit $(K_2O)(Al_2O_3)(SiO_2)_6$) dans le produit (%)*

x_{K_2O} : *quantité de potassium présent dans le produit (%)*

M_{K_2O} : *masse molaire du potassium,* M_{K_2O} = 94,2 g/mol

M_M : *masse molaire du microcline,* M_M = 556,8 g/mol

$$x_K = \frac{x_{Al_2O_3} - x_M \dfrac{M_{Al_2O_3}}{M_M}}{M_{Al_2O_3}} \cdot M_K \qquad (A6.2)$$

Avec :

x_K : *quantité de kaolinite ($Al_2Si_2O_5(OH)_4$ soit $(Al_2O_3)(SiO_2)_2(H_2O)_2$) dans le produit (%)*

$x_{Al_2O_3}$: *quantité d'alumine contenue dans le produit (%)*

$M_{Al_2O_3}$: *masse molaire de l'alumine,* $M_{Al_2O_3}$ = 102 g/mol

M_K : *masse molaire de la kaolinite,* M_K = 258,2 g/mol

$$x_Q = x_{SiO_2} - x_K \frac{2M_{SiO_2}}{M_K} - x_M \frac{6M_{SiO_2}}{M_M} \qquad (A6.3)$$

Avec :

x_Q : *quantité de quartz dans le produit (%)*

x_{SiO_2} : *quantité de silice contenue dans le produit (%)*

M_{SiO_2} : *masse molaire de la silice,* M_{SiO_2} = 60,1 g/mol

▹ **Pour K2**

- Le potassium est mobilisé par l'illite.
- L'alumine est contenue dans la kaolinite et l'illite.
- La silice est répartie entre la kaolinite, le quartz et l'illite.

$$x_I = \frac{x_{K_2O} \cdot M_I}{M_{K_2O}} \qquad (A6.4)$$

Avec :

x_I : *quantité d'illite* $((K,H_3O)Al_2Si_3AlO_{10}(OH)_2$, *pour faciliter les calculs nous choisissons de considérer la formule* $KAl_2Si_3AlO_{10}(OH)_2$ *soit* $(K_2O)(Al_2O_3)_3(SiO_2)_6(H_2O)_2)$ *dans le produit (%)*

M_I : *masse molaire de l'illite,* $M_I = 796{,}8$ *g/mol*

$$x_K = \frac{x_{Al_2O_3} - x_I \dfrac{3M_{Al_2O_3}}{M_I}}{M_{Al_2O_3}} \cdot M_K \qquad (A6.5)$$

$$x_Q = x_{SiO_2} - x_K \frac{2M_{SiO_2}}{M_K} - x_I \frac{6M_{SiO_2}}{M_I} \qquad (A6.6)$$

▹ **Pour MK0**

- Le potassium est mobilisé par le microcline, l'illite étant présente seulement en traces, elle n'est pas prise en compte dans le calcul.
- L'alumine est contenue dans la métakaolinite et le microcline.
- La silice est répartie entre la métakaolinite, le quartz et le microcline.

$$x_M = \frac{x_{K_2O} \cdot M_M}{M_{K_2O}} \qquad (A6.7)$$

$$x_{MK} = \frac{x_{Al_2O_3} - x_M \dfrac{M_{Al_2O_3}}{M_M}}{M_{Al_2O_3}} \cdot M_{MK} \qquad (A6.8)$$

Avec :

x_{MK} : *quantité de métakaolinite* $(Al_2Si_2O_7$ *soit* $(Al_2O_3)(SiO_2)_2)$ *dans le produit (%)*

M_{MK} : *masse molaire de la métakaolinite,* $M_{MK} = 222{,}2$ *g/mol*

$$x_Q = x_{SiO_2} - x_{MK}\frac{2M_{SiO_2}}{M_{MK}} - x_M\frac{6M_{SiO_2}}{M_M} \qquad (A6.9)$$

▹ **Pour MK1**

- Le potassium est mobilisé par le microcline.
- L'alumine est contenue dans la métakaolinite, la kaolinite et le microcline.
- La silice est répartie entre la métakaolinite, la kaolinite, le quartz et le microcline.

$$x_M = \frac{x_{K_2O}\cdot M_M}{M_{K_2O}} \qquad (A6.10)$$

$$x_K = \frac{x_{H_2O}\cdot M_K}{2M_{H_2O}} \qquad (A6.11)$$

Avec :

x_{H_2O} *: quantité d'eau contenue dans le produit (%), déterminée par ATG (Annexe 7)*

M_{H_2O} *: masse molaire de l'eau,* M_{H_2O} *= 18 g/mol*

$$x_{MK} = \frac{x_{Al_2O_3} - x_M\frac{M_{Al_2O_3}}{M_M} - x_K\frac{M_{Al_2O_3}}{M_K}}{M_{Al_2O_3}}\cdot M_{MK} \qquad (A6.12)$$

$$x_Q = x_{SiO_2} - x_K\frac{2M_{SiO_2}}{M_K} - x_{MK}\frac{2M_{SiO_2}}{M_{MK}} - x_M\frac{6M_{SiO_2}}{M_M} \qquad (A6.13)$$

▹ **Pour MK2 et MK4**

- Le potassium est mobilisé par l'illite.
- L'alumine est contenue dans la métakaolinite et l'illite.
- La silice est répartie entre la métakaolinite, le quartz et l'illite.

$$x_I = \frac{x_{K_2O}\cdot M_I}{M_{K_2O}} \qquad (A6.14)$$

$$x_{MK} = \frac{x_{Al_2O_3} - x_I\frac{3M_{Al_2O_3}}{M_I}}{M_{Al_2O_3}}\cdot M_{MK} \qquad (A6.15)$$

$$x_Q = x_{SiO_2} - x_{MK}\frac{2M_{SiO_2}}{M_{MK}} - x_I\frac{6M_{SiO_2}}{M_I} \qquad (A6.16)$$

▹ **Pour MK3**

- Le potassium est mobilisé par l'illite.
- L'alumine est répartie entre la métakaolinite, la kaolinite et l'illite.
- La silice est contenue dans la métakaolinite, la kaolinite, le quartz et l'illite.

$$x_I = \frac{x_{K_2O} \cdot M_I}{M_{K_2O}} \qquad (A6.17)$$

$$x_K = \frac{x_{H_2O} \cdot M_K}{2M_{H_2O}} \qquad (A6.18)$$

$$x_{MK} = \frac{x_{Al_2O_3} - x_I \frac{3M_{Al_2O_3}}{M_I} - x_K \frac{M_{Al_2O_3}}{M_K}}{M_{Al_2O_3}} \cdot M_{MK} \qquad (A6.19)$$

$$x_Q = x_{SiO_2} - x_K \frac{2M_{SiO_2}}{M_K} - x_{MK} \frac{2M_{SiO_2}}{M_{MK}} - x_I \frac{6M_{SiO_2}}{M_I} \qquad (A6.20)$$

▹ **Pour AE**

Pour évaluer la quantité des composants présents dans ce produit, il est possible, dans un premier temps, d'utiliser la méthode de RIETVELD, permettant d'estimer la proportion des différentes phases cristallisées. Les résultats sont reportés dans le *Tableau A6.2*.

Phase cristallisée	Quartz	Cristobalite	Illite	Anatase
Teneur (%)	52,7	41,7	4,6	1

Tableau A6.2 : Composition de la phase cristallisée de AE obtenue avec la méthode de RIETVELD

Ensuite, nous rappelons que les résultats de fluorescence X confirment la présence du quartz et de la cristobalite en révélant une forte teneur en silice. La présence de métakaolinite est également confirmée. En effet, une phase contenant de l'alumine est également mise en évidence. Or, un tel pourcentage d'alumine (17,8 %) ne peut être attribué à la seule présence de l'illite (4,6 % de la phase cristallisée). Une autre phase contenant de l'alumine est donc présente et est nécessairement amorphe, n'étant pas détectée par diffraction des rayons X. Le thermogramme obtenu par ATD révèle un pic exothermique vers 980°C, caractéristique de la métakaolinite (*Annexe 7*). Les hypothèses suivantes sont alors émises :

- Le potassium est mobilisé par l'illite.
- L'alumine est contenue dans la métakaolinite et l'illite.
- La silice est répartie entre la métakaolinite, le quartz, la cristobalite et l'illite.

$$x_I = \frac{x_{K_2O} \cdot M_I}{M_{K_2O}} \qquad (A6.21)$$

$$x_{MK} = \frac{x_{Al_2O_3} - x_I \dfrac{3M_{Al_2O_3}}{M_I}}{M_{Al_2O_3}} \cdot M_{MK} \qquad (A6.22)$$

$$x_Q + x_C = x_{SiO_2} - x_K \frac{2M_{SiO_2}}{M_K} - x_{MK} \frac{2M_{SiO_2}}{M_{MK}} - x_I \frac{6M_{SiO_2}}{M_I} \qquad (A6.23)$$

Avec :

x_C *: quantité de cristobalite (SiO_2) dans le produit (%)*

Pour finir, les proportions de quartz et de cristobalite sont calculées avec l'hypothèse que le produit est réparti entre une phase cristallisée et une phase amorphe uniquement composée de métakaolinite. La proportion de la phase cristallisée est alors connue.

$$x_a = x_{MK} = 1 - x_c \qquad (A6.24)$$

Avec :

x_a *: quantité de la phase amorphe dans le produit (%)*

x_c *: quantité de la phase cristallisée dans le produit (%)*

Connaissant les proportions de quartz et de cristobalite dans la phase cristallisée, leur teneur dans le produit total est alors calculée.

$$x_Q = \frac{x_{Qc} x_c}{100} \qquad (A6.25)$$

$$x_C = \frac{x_{Cc} x_c}{100} \qquad (A6.26)$$

Avec :

x_{Qc} *: quantité de quartz dans la phase cristallisée (%)*

x_{Cc} *: quantité de cristobalite dans la phase cristallisée (%)*

Annexe 7 : Transformations thermiques des kaolins et métakaolins

Analyse de la transformation thermique des kaolins

Différentes transformations ont lieu lors de la calcination d'un kaolin. Ces transformations ont été détaillées dans le *Chapitre I*, paragraphe *III.2.2* et peuvent être suivies par analyse thermique différentielle et thermogravimétrique (ATD-ATG) (*Figure A7.1.a*, *Figure A7.2.a*, *Figure A7.3.a*). L'analyse est réalisée dans un domaine de température situé entre 25°C et 1400°C sur des échantillons d'environ 18 mg.

Le principe de cette technique est de mesurer, lors de la chauffe avec une rampe de température déterminée, la différence de température (ΔT) entre un échantillon et une référence (matériau thermiquement inerte dans la gamme de température étudiée). L'étalonnage de l'appareil donne accès au flux de chaleur alors dégagé. Simultanément, une balance de précision enregistre les variations de masse.

Sur le thermogramme obtenu, entre 450°C et 600°C, une perte de masse accompagnée d'un pic endothermique indique que la kaolinite est déshydroxylée, suivant l'équation bilan R_{DhK}. Un produit amorphe, la métakaolinite, se forme alors.

$$\underset{[kaolinite]}{Al_2O_3(SiO_2)_2(H_2O)_2} \rightarrow \underset{[métakaolinite]}{Al_2O_3(SiO_2)_2} + 2\ H_2O \qquad (R_{DhK})$$

Si la calcination est poursuivie à une température supérieure à 975°C, un pic exothermique apparaît sur le thermogramme et caractérise la "recristallisation" du produit suivant l'équation bilan R_{RMK}.

$$\underset{[métakaolinite]}{3\ Al_2O_3(SiO_2)_2} \rightarrow \underset{[mullite]}{(Al_2O_3)_3(SiO_2)_2} + \underset{[silice]}{4\ SiO_2} \qquad (R_{RMK})$$

Les métakaolins sont également analysés par ATD-ATG. Les thermogrammes obtenus sont caractérisés par un pic exothermique vers 980°C et permettent de vérifier si toute la kaolinite a réagi et, le cas échéant, de pouvoir déterminer la quantité restante grâce à la relation :

$$m_K = \frac{n_{H_2O} \cdot M_K}{2} = \frac{m_{H_2O}}{2M_{H_2O}} M_K \qquad (A7.1)$$

Avec :

m_K : *quantité de kaolinite dans l'échantillon (%)*

n_{H_2O} : *nombre de moles d'eau formée lors de la déshydroxylation (mol)*

M_K : *masse molaire de la kaolinite,* $M_K = 258{,}2$ *g/mol*

m_{H_2O} : *quantité d'eau formée lors de la déshydroxylation (%), déterminée sur la courbe d'ATG*

M_{H_2O} : *masse molaire de l'eau,* $M_{H_2O} = 18$ *g/mol*

Seul MK1 contient encore de la kaolinite (*Figure A7.1.b*, *Figure A7.2.b*, *Figure A7.3.b*).

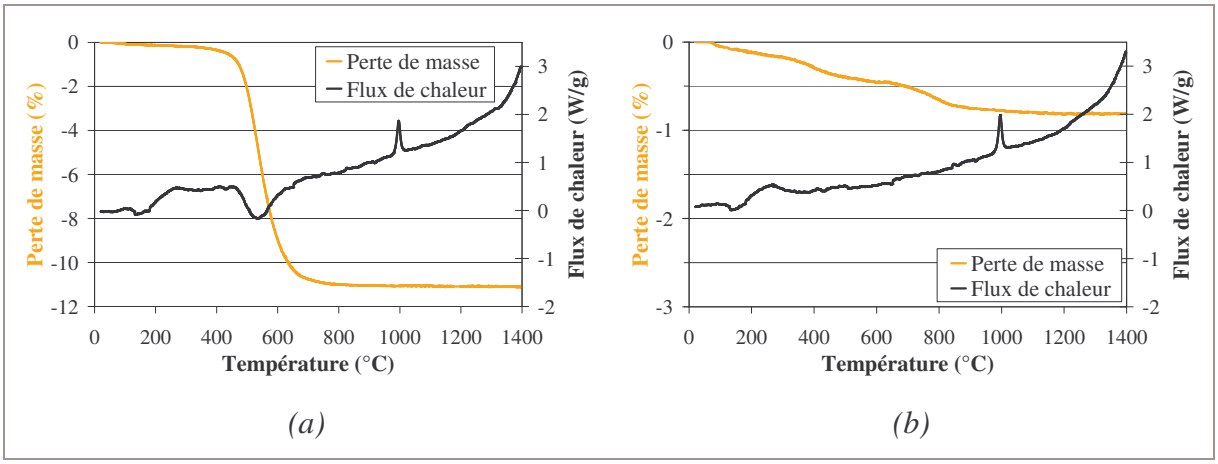


Figure A7.1 : Analyse thermique de K0 (a) de MK0 (b)

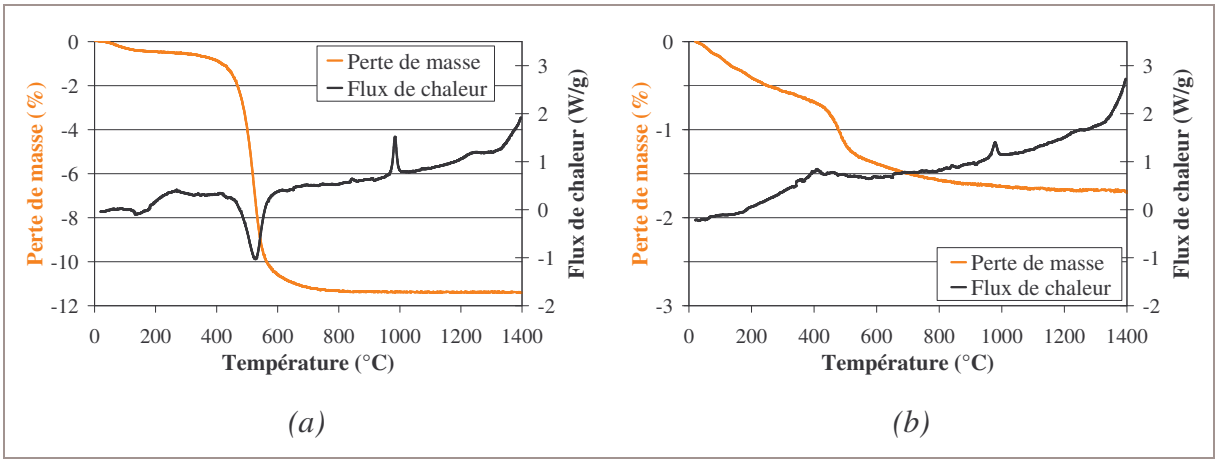


Figure A7.2 : Analyse thermique de K1 (a) de MK1 (b)

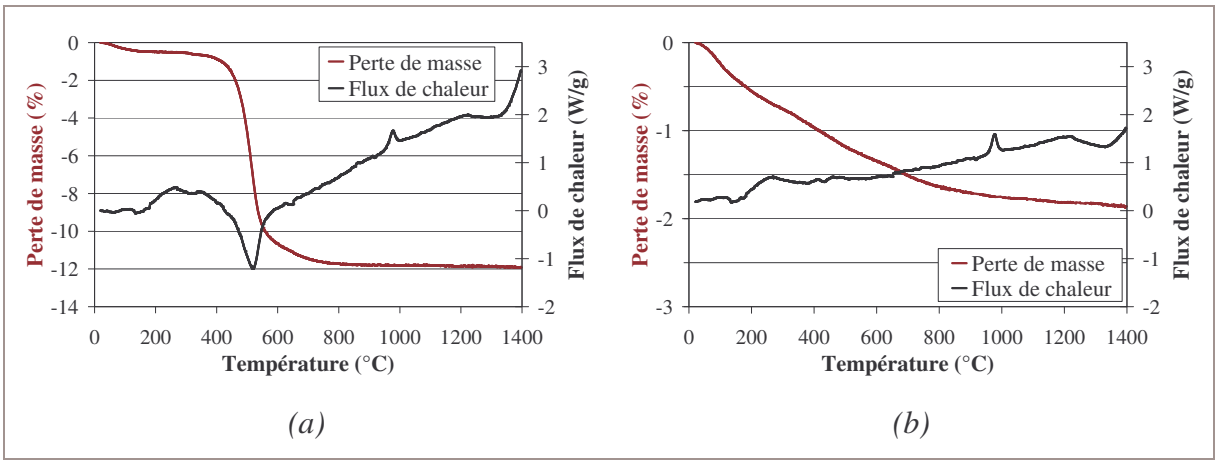


Figure A7.3 : Analyse thermique de K2 (a) de MK2 (b)

Nous remarquons sur les *Figure A7.1.a*, *Figure A7.2.a* et *Figure A7.3.a* que l'intensité du pic exothermique vers 980°C diminue après calcination. JOUENNE a également observé ce phénomène et l'a attribué à l'élimination des OH lors de la calcination [JOU-90].

AMBROISE note que selon les travaux de STUBICAN, les kaolins qui présentent une structure désordonnée (kaolin mal cristallisé) se déshydratent plus rapidement que les kaolins à structure ordonnée. En effet, si nous comparons les courbes d'ATD et d'ATG des kaolins (*Figure A7.4*), nous constatons que la perte de masse et le pic endothermique dus à la déshydroxylation de la kaolinite débutent pour K2 à une température plus basse que pour K1 et K0. De plus, la perte de masse se termine plus rapidement pour K2 que pour K1 et K0 [STU-59] [AMB-84].

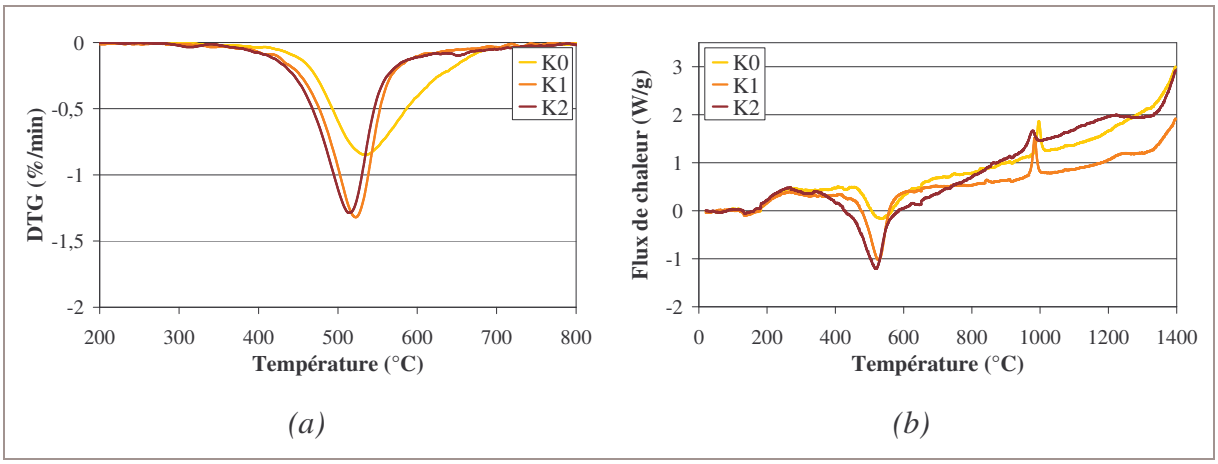


Figure A7.4 : Comparaison des analyses thermiques des kaolins -

(a) Perte de masse (b) Flux de chaleur

ANALYSE DES TRANSFORMATIONS THERMIQUES DES PRODUITS

Analyses thermiques (ATD et ATG)

Les courbes d'ATD-ATD des produits MK3, MK4 et AE sont présentés dans la *Figure A7.5* accompagnées d'une comparaison des flux de chaleur de toutes les pouzzolanes.

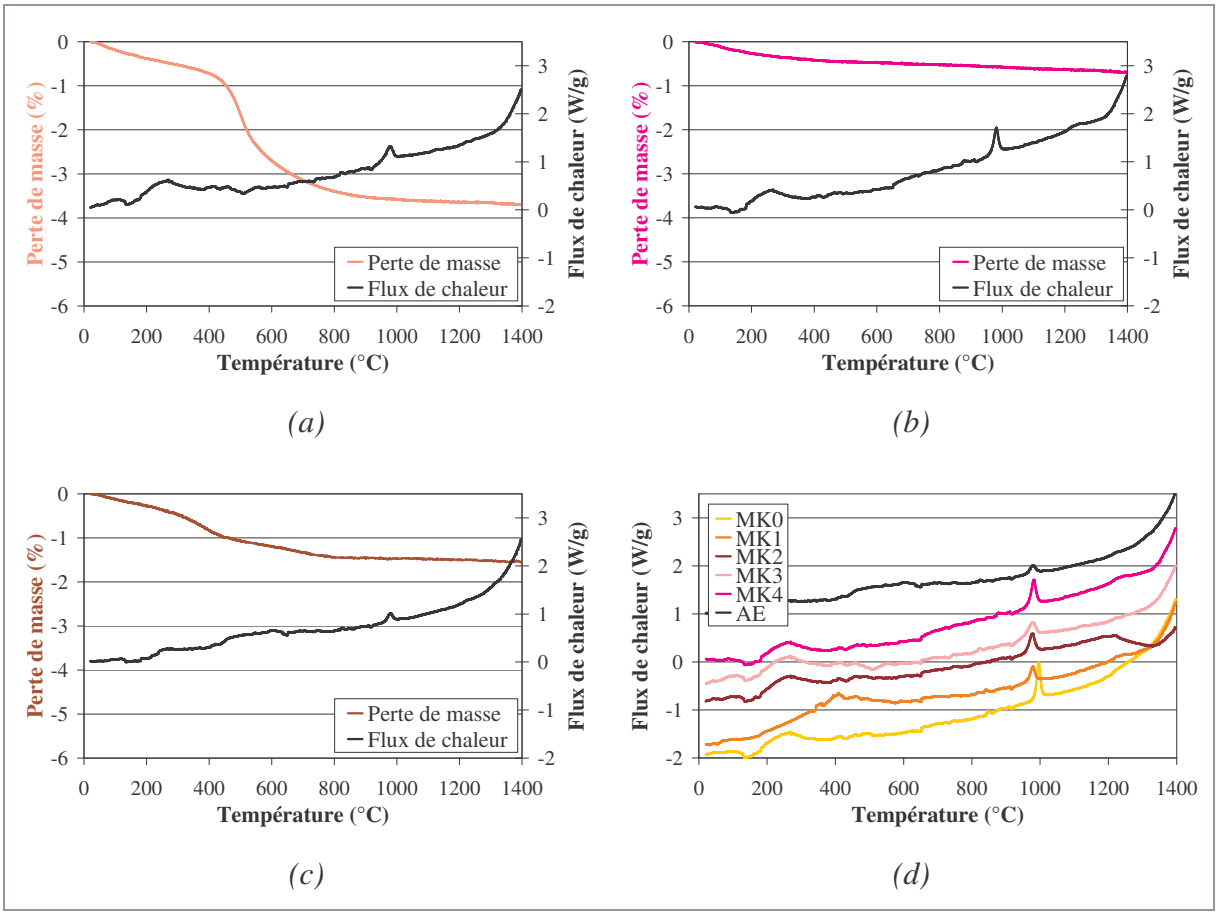


Figure A7.5 : Analyse thermique de MK3 (a) de MK4 (b) de AE (c) et comparaison des flux de chaleur (d)

La perte de masse observée pour MK3 correspond à la déshydroxylation de la kaolinite contenue dans ce produit. AE présente un pic exothermique vers 980°C. Ce pic révèle la présence de métakaolin dans ce produit.

Sur ces thermogrammes, nous allons nous intéresser à l'énergie dégagée lors du phénomène exothermique situé vers 950°C, car il semble qu'il existe une relation entre l'énergie dégagée, la température correspondant à ce pic et la réactivité pouzzolanique. Plus l'énergie dégagée est faible et la température correspondante au maximum de ce pic se décale vers des températures plus basses, et moins le produit est cristallisé [ROL-72] [ELF-95] [SOR-03]. Or, nous savons que moins le produit est cristallisé, plus la réactivité pouzzolanique est importante [UBB-98]. Nous allons donc comparer les énergies dégagées

(ΔH) lors de la "recristallisation" de la métakaolinite, ainsi que la température correspondant au pic exothermique (*Tableau A7.1*). Le ΔH de la réaction (en J/g) est obtenu par l'intégration du pic endothermique, à l'aide du logiciel Setsoft.

Produit	MK0	MK1	MK2	MK3	MK4	AE
ΔH (J/g)	71	30	48	48	59	23
Température (°C)	995	979	976	977	981	978

Tableau A7.1 : Enthalpie et température de "recristallisation" de la métakaolinite

Le classement des produits en fonction de l'enthalpie de réaction décroissante alors dressé, n'est pas du tout cohérent avec le classement réalisé au *Chapitre VII*, paragraphe *I.1.1.1* selon la réactivité des produits, ni avec celui établi au *Chapitre V*, paragraphe *III.* selon l'efficacité des produits sur l'atténuation des efflorescences. En effet, il faut garder à l'esprit que cette réaction peut être influencée par de nombreux paramètres :

- Vitesse de montée en température.
- Atmosphère durant l'échauffement [TEM-98].
- Défauts de surface et désorganisation du réseau du métakaolin [JOU-90] [ELF-95] [SOR-03] liés à la taille des particules (plus les particules sont fines, plus il y a de défauts) [ROL-72] [JOU-90].
- Histoire thermique du produit [JOU-90] [SOR-03].
- Composition minéralogique [CAS-01].

Dans le cas de nos produits, nous supposions que les défauts présents dans le métakaolin étaient le paramètre principal influençant l'enthalpie de réaction. Or, nous ne connaissons pas l'histoire thermique de MK3, MK4 et AE. MK1 et MK3 contiennent de la kaolinite, qui va, au cours de l'analyse, se transformer en métakaolin et contribuer au pic exothermique. Il est alors difficile de séparer les effets dus au métakaolin contenu dans le produit et à la kaolinite qui s'est transformée.

Hormis les défauts présents dans le métakaolin, l'enthalpie de cette réaction dépend de facteurs que nous ne pouvons pas isoler et/ou maîtriser. Pour évaluer la réactivité pouzzolanique, nous n'utiliserons donc pas ce critère.

Analyse par DRX

- **Analyse de MK0, MK1 etMK2**

Les phases cristallisées, présentes au cours de la transformation thermique des métakaolins MK0, MK1 et MK2, sont caractérisées par DRX en température (Bruker D8 Advance).

Pour cela, des diffractogrammes ont été réalisés aux températures suivantes : 30°C, 900°C (juste avant la "recristallisation"), 1050°C (après le premier pic exothermique) et 1400°C (après le deuxième pic exothermique). Pour finir, un dernier diffractogramme est réalisé après refroidissement à 50°C.

Nous connaissons les différentes transformations que subissent la kaolinite et la métakaolinite lors de leur échauffement. Pour interpréter les diffractogrammes réalisés à "haute température", intéressons nous aux transformations thermiques de toutes les phases contenues dans nos produits.

- **Quartz α** : transformation à 573°C en quartz β → transformation réversible
- **Cristobalite α** : transformation à 270°C en cristobalite β → transformation réversible.
- **Quartz β** : transformation lente à partir de 900°C en cristobalite β → transformation irréversible.
- **Anatase** : transformation vers 700°C en rutile (cette température peut largement varier selon la taille des particules d'anatase et les impuretés présentes [XIA-99] [HU-03]) → transformation irréversible.
- **Illite** : déshydroxylation vers 450-700°C ensuite transformation au delà de 1000°C en une phase de structure spinelle → réactions irréversibles.

Par ailleurs, pour interpréter les diffractogrammes, il faut prendre en compte le fait que sous l'effet de la température, les pics sont décalés vers les petits angles par rapport aux pics à 25°C, et ce d'autant plus que la température augmente.

Ainsi, les diffractogrammes obtenus (*Figure A7.6*) nous indiquent que :

- **À 900°C**, le quartz α s'est transformé en quartz β. Une partie du quartz β formé se transforme en cristobalite β. La quantité de phase amorphe diminue.
- **À 1050°C**, seul le diffractogramme de MK2 présente des traces de mullite. L'illite présente au départ n'est plus détectée.
- **À 1400°C**, le métakaolin s'est transformé en mullite qui est clairement détectée pour les trois échantillons.
- **À 50°C**, les diffractogrammes des trois métakaolins présentent, au retour à température ambiante, des pics relatifs à la présence de la mullite. Ces derniers apparaissent à une température plus basse pour MK2 que pour MK0 et MK1.

La comparaison des diffractogrammes obtenus avec MK0, MK1 et MK2, nous permet de constater que seul MK2 présente des traces de mullite à 1050°C.

Ceci est corroboré avec le classement de ces trois métakaolins selon la température décroissante du pic exothermique qui suggère que MK2 "recristallise" pour une température plus basse. Selon JOUENNE, le pic exothermique apparaît à une température plus faible pour les matériaux mal cristallisés [JOU-90] [FRA-03]. Ceci indique que MK2 serait le métakaolin le plus désorganisé, et donc celui qui possède la réactivité pouzzolanique la plus élevée. Cela va dans le sens des différentes analyses réalisées dans ce travail.

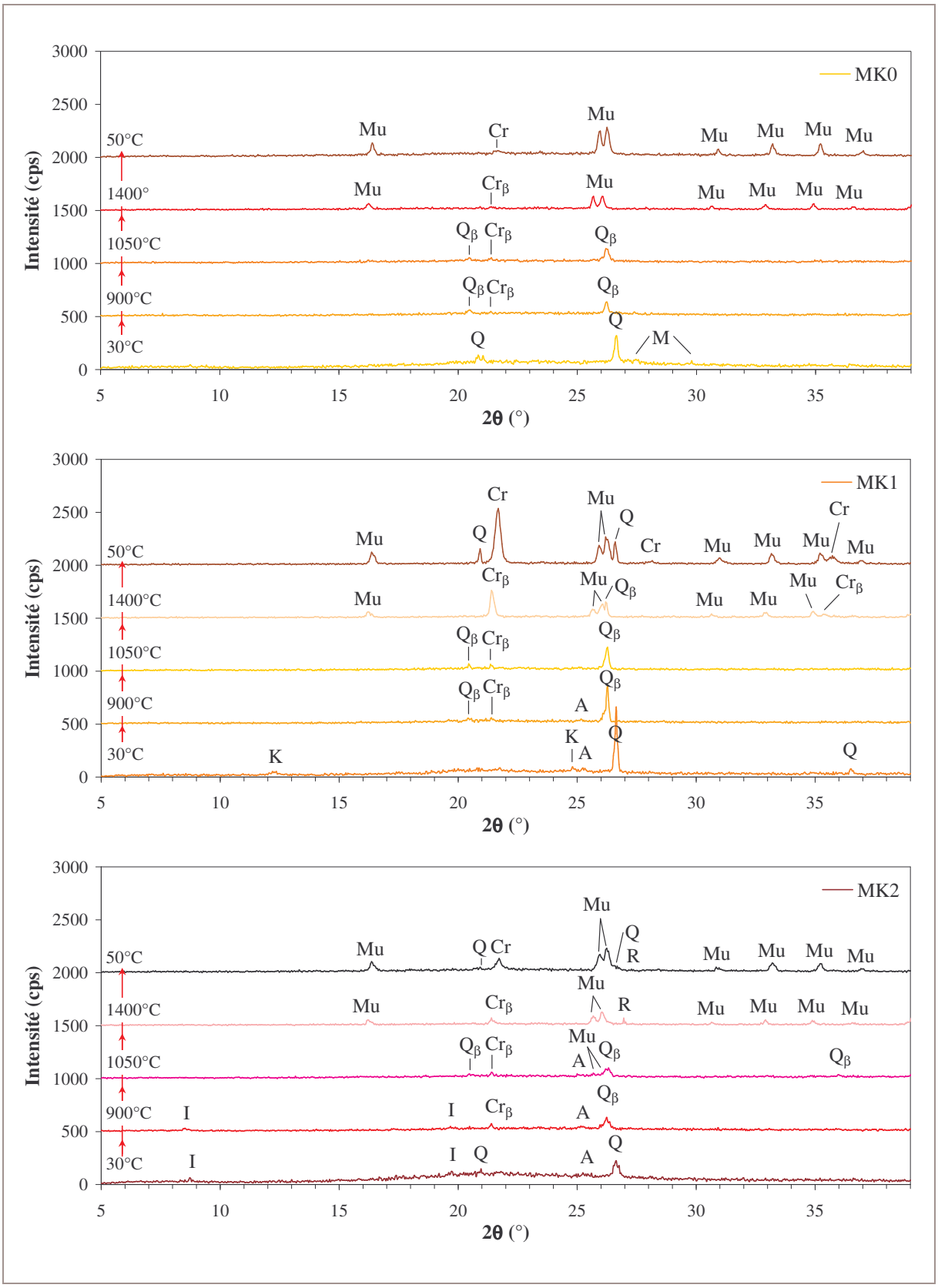


Figure A7.6 : Diffractogrammes réalisés à "haute température" de MK0, MK1 et MK2

K = Kaolinite, Q = Quartz, I = Illite, A = Anatase, M = Microcline, Mu = Mullite,

Q_β = Quartz β, Cr_β = Cristobalite β, R = Rutile, Cr = Cristobalite

♦ Analyse de AE

Une étude similaire est menée pour AE, pour lequel nous nous intéressons plus particulièrement à la transformation du quartz et de la cristobalite, de la phase α à la phase β. Ainsi les températures suivantes ont été choisies : 25°C, 600°C, juste après la transformation du quartz α en quartz β, 1300°C après le deuxième pic exothermique. Pour finir, un dernier diffractogramme est réalisé après refroidissement à 25°C (*Figure A7.7*).

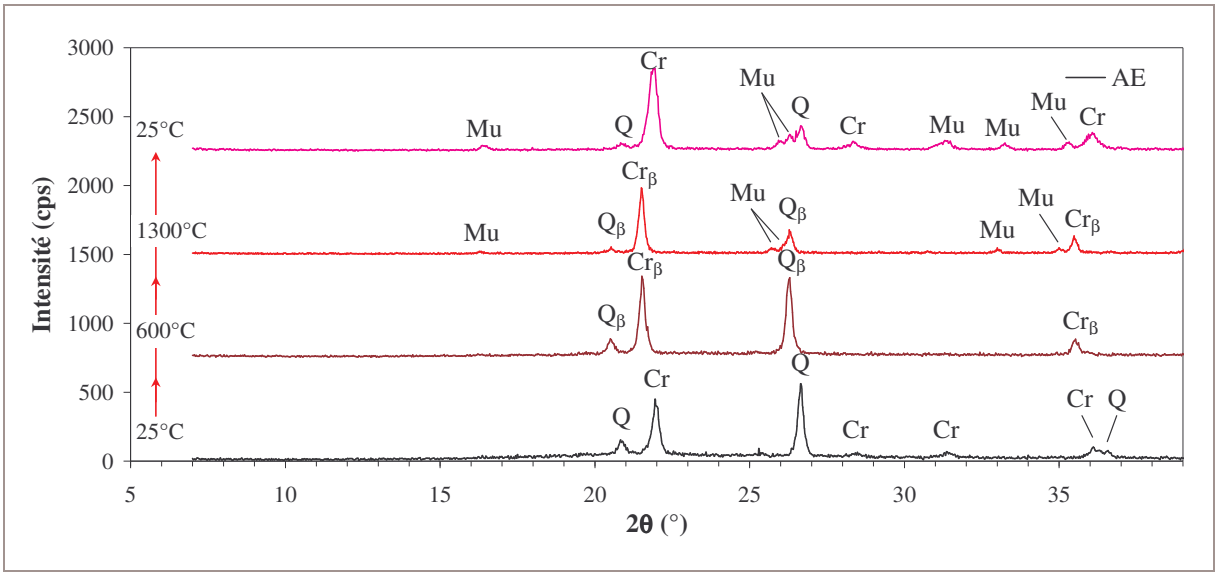


Figure A7.7 : Diffractogrammes réalisés à "haute température" de AE

Q = Quartz, C = Cristobalite, Q_β = Quartz β, Cr_β = Cristobalite β, Mu = Mullite

Les diffractogrammes obtenus nous indiquent que :

- **À 600°C**, la cristobalite s'est transformée en cristobalite β et le quartz α en quartz β.
- **À 1300°C**, le métakaolin s'est transformé en mullite, l'intensité du pic dû à la cristobalite β augmente, celle du quartz β diminue : une partie du quartz β s'est transformé en cristobalite β.
- **À 25°C**, la mullite reste présente. Les pics du quartz α étaient plus intenses que ceux de la cristobalite α au début de cette expérience. Au retour à la température ambiante, l'intensité relative des ces pics a changé. En effet, une partie du quartz β n'est pas retourné sous forme de quartz α, puisqu'elle s'est transformée en cristobalite β, qui elle-même s'est transformée à température ambiante en cristobalite α.

Annexe 8 : Principe de la calcination en four flash

La calcination en four flash présente une première particularité par rapport à une calcination plus traditionnelle, en four rotatif, qui est la forme sous laquelle est calciné le produit. La cuisson flash nécessite que le produit soit sous forme de poudre alors que pour la calcination en four rotatif, un produit sous forme de boulets est utilisé.

Le principe de cette calcination est de porter très rapidement le produit en température pendant une durée très courte. Pour cela, de manière générale, un four flash présente une chambre où un gros volume d'air circule. Le flux d'air tourne à grande vitesse et maintient les particules en suspension pendant un délai de quelques fractions de seconde dans la partie du four où a lieu la déshydroxylation. Les particules retombent ensuite et refroidissent très rapidement.

Annexe 9 : Analyse du système CH-MK

Conductimétrie

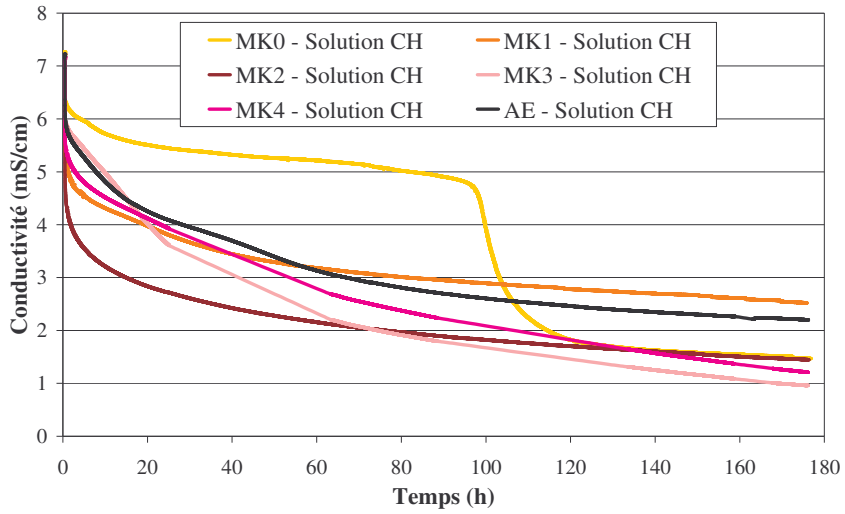


Figure A9.1 : Suivi long de la conductivité ionique de suspensions CH-MK

Analyse des résidus

Analyse par spectrométrie IRTF des résidus issus de la réaction CH-MK2

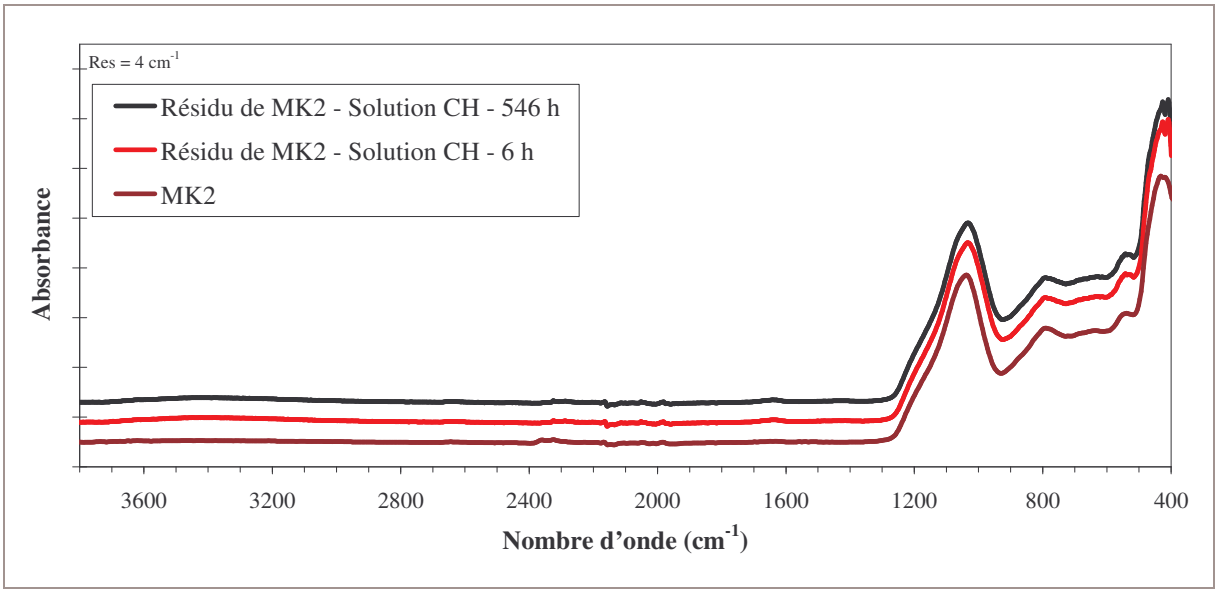


Figure A9.2 : Spectre IR des résidus issus de la réaction CH-MK2

Analyse par DRX des résidus issus des réactions CH-MK

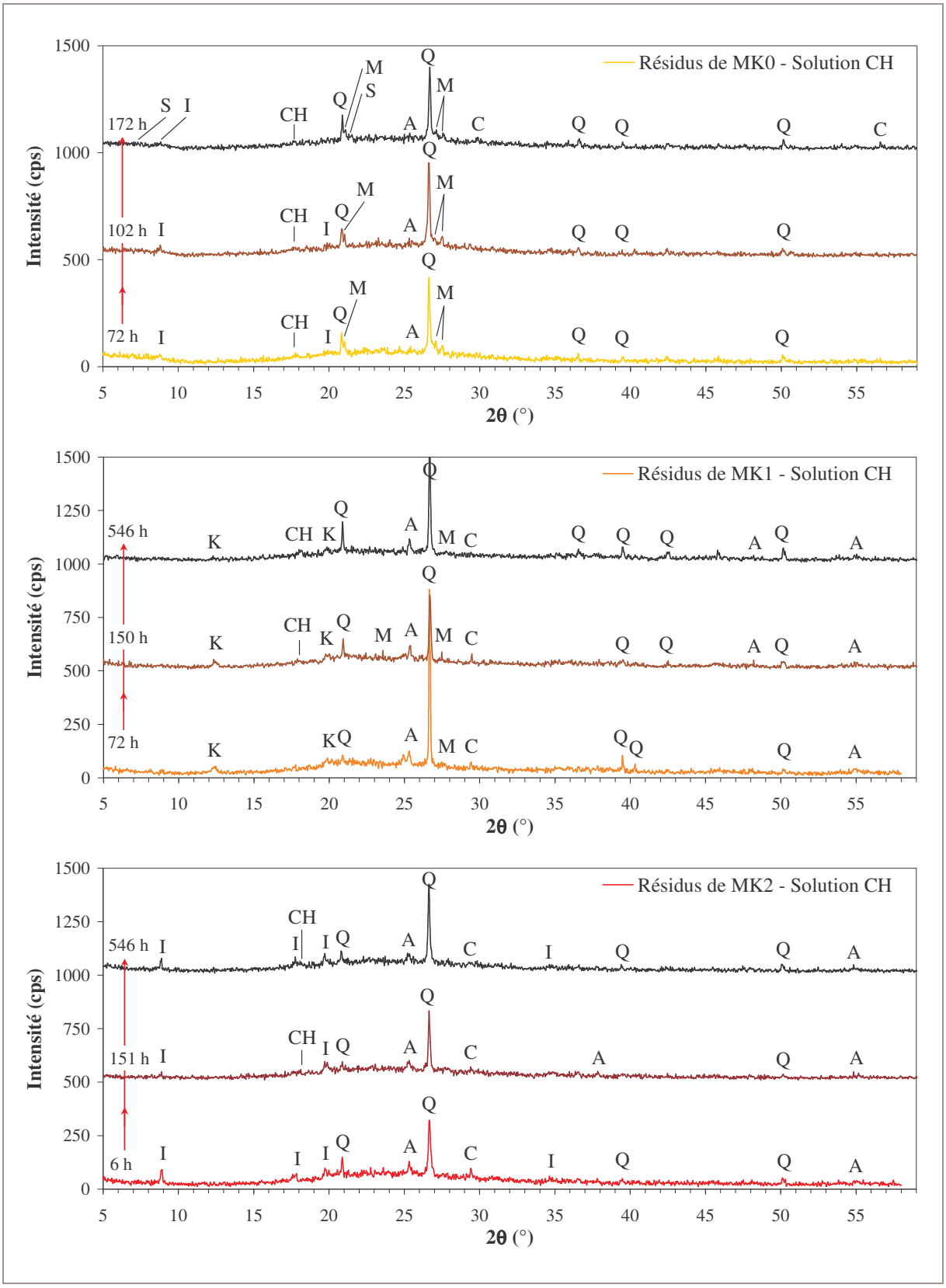


Figure A9.3 : Diffractogramme des résidus issus des réactions CH-MK

Q = Quartz, I = Illite, A = Anatase, CH = Hydroxyde de calcium,

S = Strätlingite, M = Microcline, K = Kaolinite

Annexe 10 : Analyse par DRX des pâtes de ciment substituées

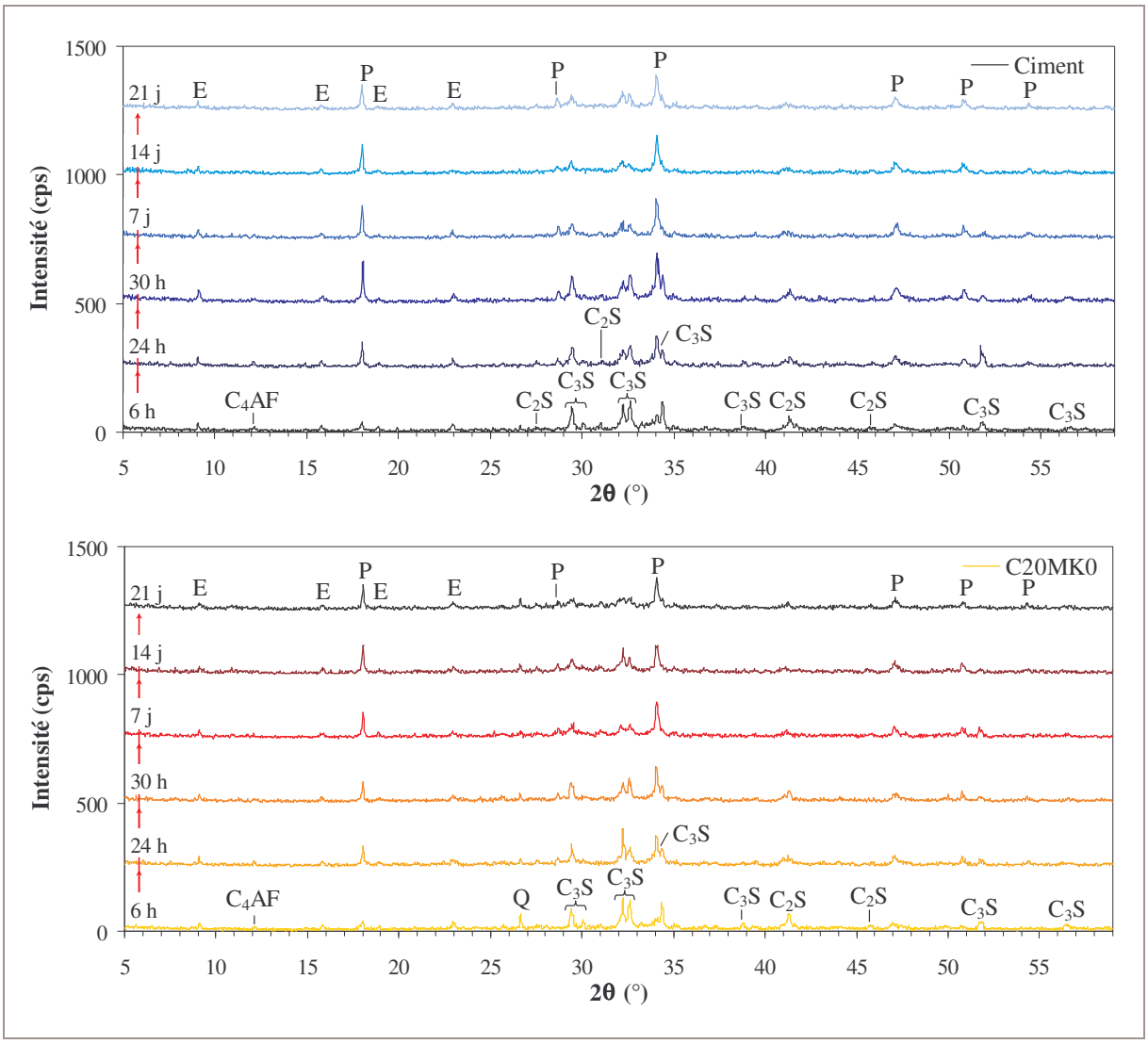


Figure A10.1 : Diffractogramme des pâtes de ciment pures et des pâtes de ciment substituées C20MK0

P = Portlandite, Q = Quartz, E = Ettringite

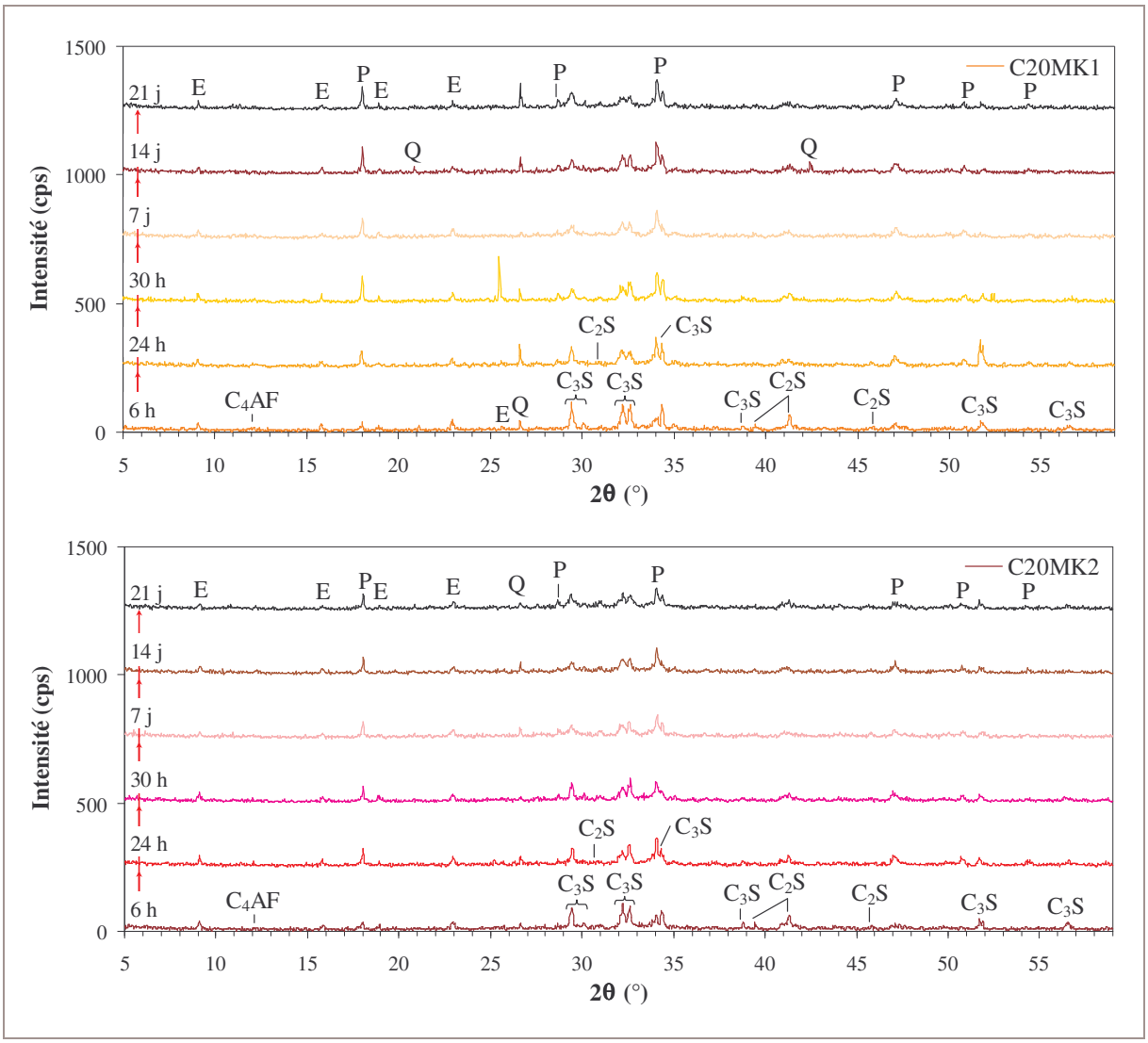


Figure A10.2 : Diffractogramme des pâtes de ciment substituées C20MK1 et C20MK2

P = Portlandite, Q = Quartz, E = Ettringite

Annexe 11 : Séparation des effets chimiques et physiques

Nous allons nous intéresser dans cette annexe aux différentes possibilités envisagées pour étudier séparément les effets chimiques et physiques d'un produit pouzzolanique sur l'atténuation des efflorescences. Cette étude sera aussi l'occasion de confirmer que la porosité de la pâte est le critère primordial pour atténuer les efflorescences.

Nous avions pensé utiliser une poudre inerte chimiquement, comme la zircone, pour mener à bien cette étude [HUS-91], mais nous nous sommes aperçus que la poudre utilisée présentait un effet chimique : elle consommait les ions de la solution CH. Nous avons donc opté pour une autre méthode : l'utilisation de poudres compactées.

L'idée, à travers des essais mettant en jeu des poudres compactées, est de modifier uniquement la porosité d'un échantillon reconstitué, formé par de la poudre compressée.

Préparation des pastilles

Les poudres sont compactées dans une matrice cylindrique de 20 mm de diamètre (*Figure A11.1*). De la poudre est insérée dans la matrice et une presse permet de descendre un piston dans la matrice. Les conditions de pressage déterminent l'épaisseur de la pastille et donc sa porosité, mais aussi sa friabilité. Ainsi, la quantité de poudre utilisée, la vitesse de descente du piston, la force maximale à exercer sur la poudre et la durée du maintien de cette force sont des paramètres à déterminer en fonction de la poudre utilisée. Après quelques essais, nous avons fixé la quantité de poudre de ciment à 2,5 g, la vitesse du piston à 100 mm/s, sans temps de maintien. Ces conditions permettent d'obtenir une pastille de ciment qui ne s'effrite pas.

La porosité est calculée suivant l'équation *A11.1* :

$$p = 1 - \frac{m/d}{\pi r^2 e} \qquad (A11.1)$$

Avec :

p : *porosité totale de la pastille (%)*

m : *masse de la poudre (g)*

d : *densité de la poudre mesurée par pycnométrie hélium (Annexe 2) (g/cm^3)*

r : *rayon de la matrice (cm)*

e : *épaisseur de la pastille mesurée au pied à coulisse (cm)*

Le déplacement du piston et la force exercée sur la poudre sont enregistrés par des capteurs. Ces données nous permettent de suivre l'épaisseur de la pastille en fonction de la force exercée. Ainsi, nous jouons sur la force pour faire varier la porosité totale de la pastille, via l'épaisseur obtenue (*Figure A11.1*).

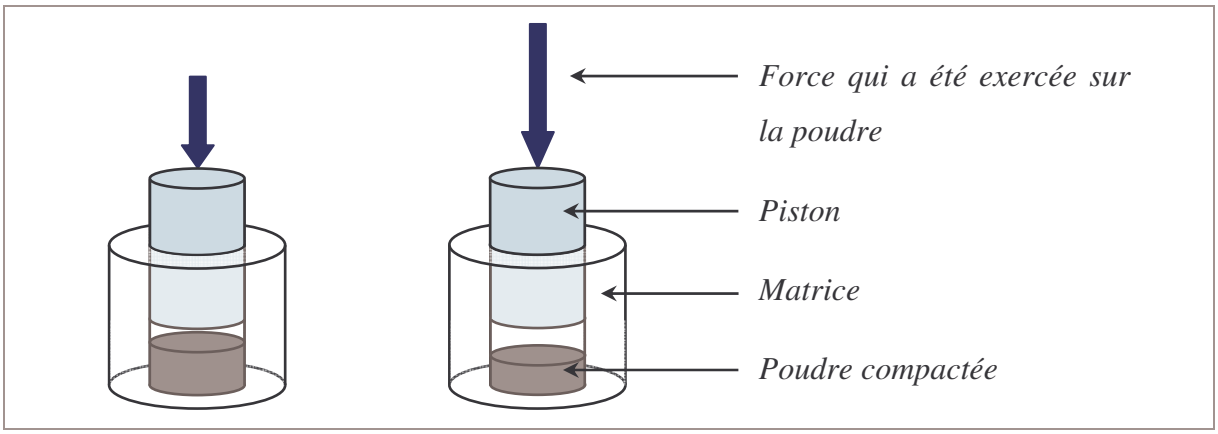


Figure A11.1 : Épaisseur des pastilles suivant la force exercée

Démarche de l'étude

Les poudres sont pressées de façon à avoir deux porosités totales différentes, environ 50 % et environ 35 %.

Nous choisissons de compresser des poudres de ciment anhydre mais également des poudres de ciment hydraté. Pour cela, des pâtes de ciment sont préparées de la manière décrite au *Chapitre II*, paragraphe *III.1*. À l'échéance choisie, l'hydratation des échantillons est stoppée (*Chapitre II*, paragraphe *III.2*), ils sont ensuite broyés à 200 µm. Les poudres obtenues sont compactées. Trois durées d'hydratation sont choisies, 0 h (poudre anhydre), 6 h

et 24 h. Nous vérifions, par porosimétrie mercure, que la distribution de la taille d'entrée des pores varie en fonction de la porosité totale.

Le test d'efflorescences est mené sur les pastilles. La mesure du ΔL^* n'a pas pu être réalisée. En effet, nous constatons que pour les échantillons dont l'hydratation est stoppée, b^* a une valeur non négligeable. Ce changement de teinte provient probablement de l'étape de stoppage à l'acétone/éther. Après le test d'efflorescences, b^* est de nouveau faible. Aussi, nous comparons la clarté L^* des pastilles après le test d'efflorescences, uniquement entre des poudres de même durée d'hydratation, pour lesquelles la clarté L^*, avant le test, est identique. Par contre, nous ne pouvons pas comparer, pour une porosité proche, l'effet de la durée d'hydratation, puisque les références, dans ce cas, ne sont pas similaires.

Pastilles de ciment anhydre

Nous avons réalisé des pastilles de porosité totale 36 % et 48 %. Ces pastilles sont notées Panh-36 % et Panh-48 %. Nous vérifions que nous obtenons des diamètres moyens de pores capillaires distincts (*Figure A11.2*).

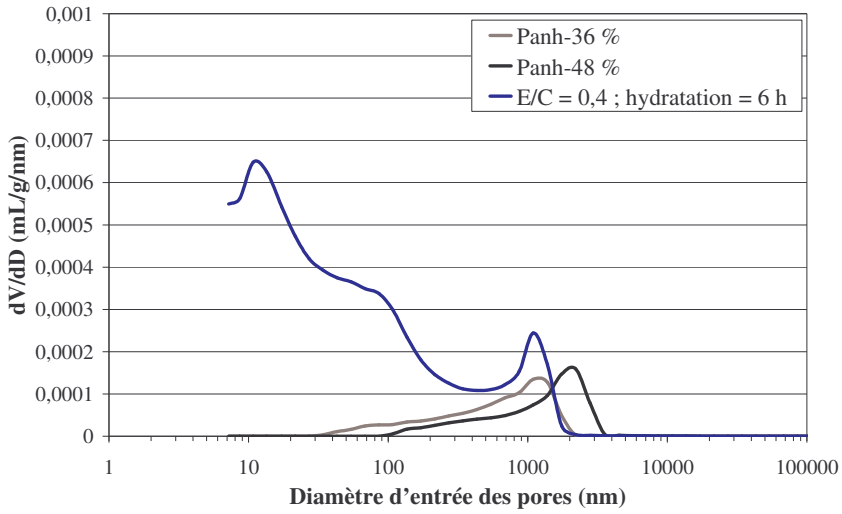


Figure A11.2 : Distribution du diamètre d'entrée des pores de pastilles de ciment anhydre

Nous constatons, par ailleurs, que la taille des pores capillaires des pastilles n'est pas trop éloignée de celle des pâtes de ciment. Pour la pâte de ciment hydratée 6 h le diamètre moyen est de 1095 nm, alors que pour la pastille de porosité totale de 36 %, il est de 1094 nm. Le diamètre des pores capillaires pour la pastille de porosité totale 48 % est de 1382 nm.

Le test d'efflorescences montre que la différence de porosité engendre une variation de L^* (*Figure A11.3*).

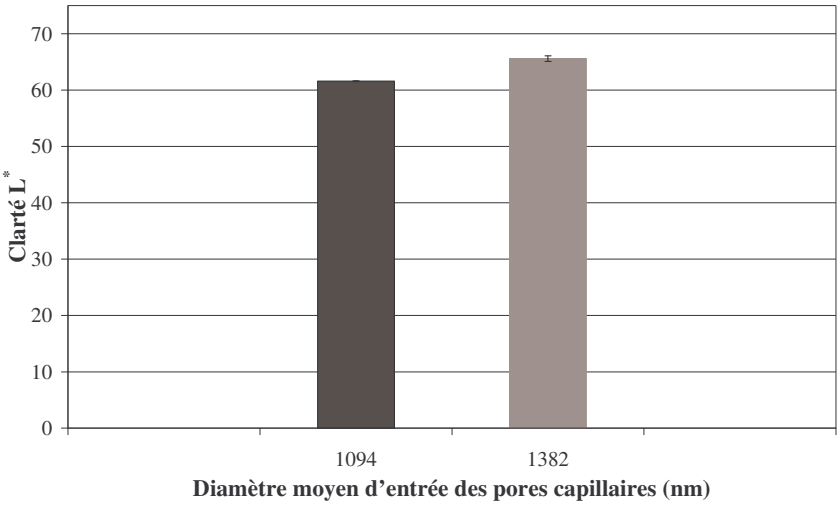


Figure A11.3 : Résultat du test d'efflorescences sur pastilles de ciment anhydre

Nous confirmons que, lorsque seul le diamètre d'entrée des pores diminue, la formation des efflorescences est atténuée ($L^* = 66$ pour un diamètre de pores de 1382 nm et $L^* = 62$ pour 1094 nm).

Pastilles de ciment hydraté

La distribution de la taille des pores est établie pour des pastilles de ciment hydraté 6 h et 24 h (*Figure A11.4*).

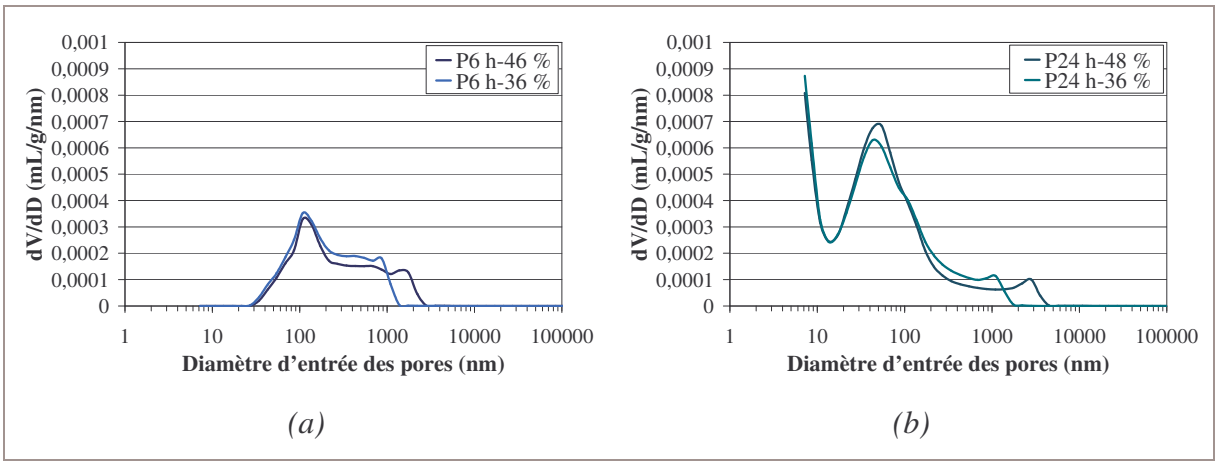


Figure A11.4 : Distribution du diamètre d'entrée des pores de pastilles de ciment hydraté - (a) 6 h (b) 24 h

Nous remarquons également que pour une porosité totale différente, le diamètre d'entrée des pores capillaires est distinct. Nous constatons par ailleurs que la présence d'une autre porosité, celles des pores associés aux hydrates apparaît pour 6 h d'hydratation, et est très présente pour 24 h d'hydratation [BRE-90] [BAR-94].

Une variation de clarté L^* est repérée en fonction de la porosité (*Figure A11.5*).

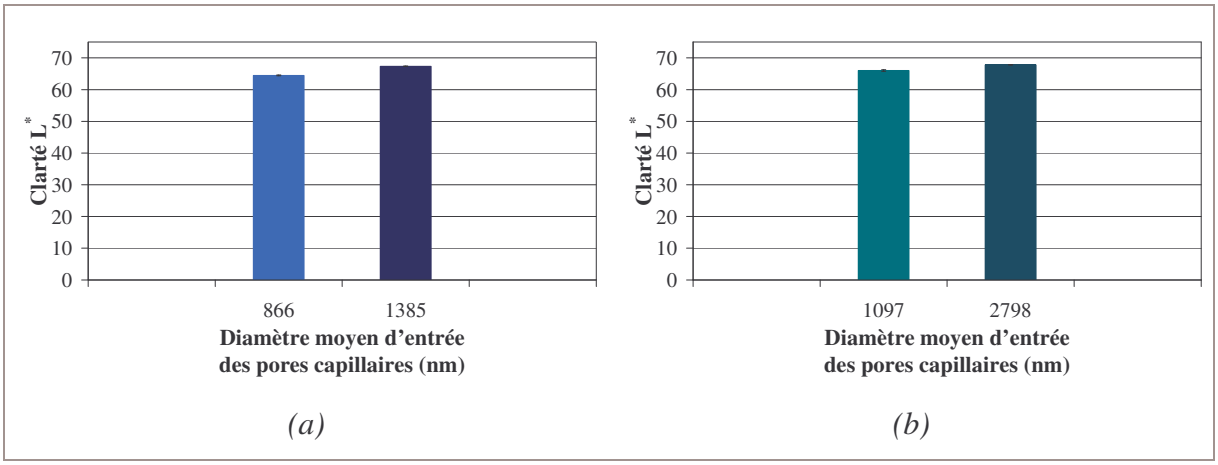


Figure A11.5 : Résultat du test d'efflorescences sur pastilles de ciment hydraté - (a) 6 h (b) 24 h

Pour chaque durée d'hydratation étudiée, la clarté L^* diminue avec une baisse du diamètre moyen des pores capillaires.

Conclusion

Cette étude confirme que la variation d'apparition des efflorescences est en relation directe avec la taille des pores capillaires. La taille de ces pores agit sur les transferts hydriques, paramètres très influents sur le phénomène. La perspective de cette étude serait d'approfondir les connaissances des liens existant entre les transferts hydriques, la taille des pores capillaires et l'apparition des efflorescences, en s'inspirant des études qui ont été réalisées pour les efflorescences secondaires [VIC-96].

Par ailleurs, la porosité étant un facteur important, nous avions pensé à comparer l'effet d'un produit fermant la porosité, comme la fumée de silice. Néanmoins, les résultats de cette étude ne seront pas présentés, bien que ces produits soient très efficaces sur les efflorescences. En effet, un souci de protocole opératoire n'a pas permis de réaliser une comparaison correcte entre les résultats obtenus avec la fumée de silice et ceux obtenus avec les métakaolins.

Annexe 12 : Étude de l'influence du kaolin et du mode de calcination - Résultats de la spectrocolorimétrie

Effet de kaolins distincts calcinés de manière identique

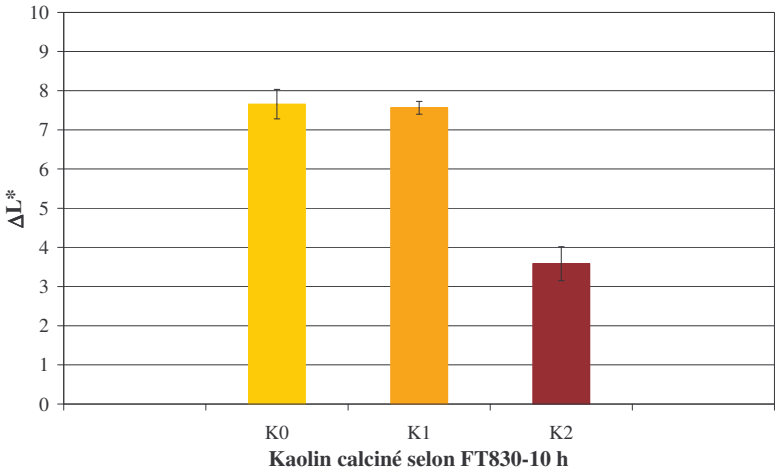


Figure A12.1 : Effet de kaolins distincts calcinés de manière identique

Influence du mode de calcination

▹ *Influence du mode de calcination de K0 sur la formation des efflorescences*

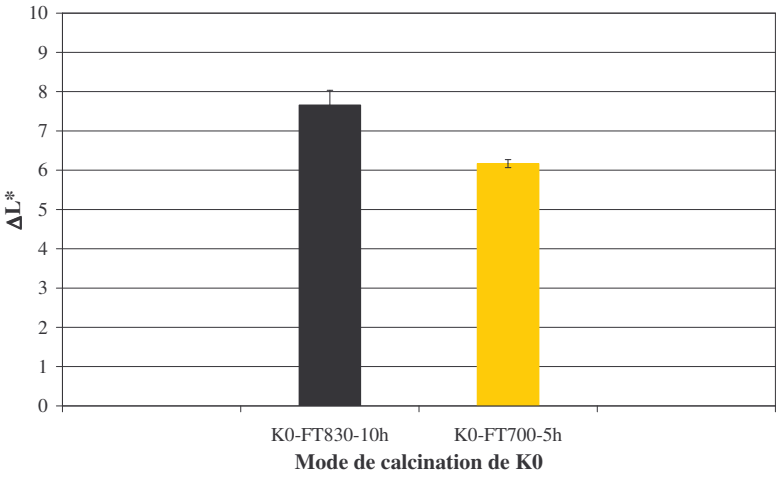


Figure A12.2 : Mesure de ΔL^* - Influence du mode de calcination de K0

▹ *Influence du mode de calcination de K1 sur la formation des efflorescences*

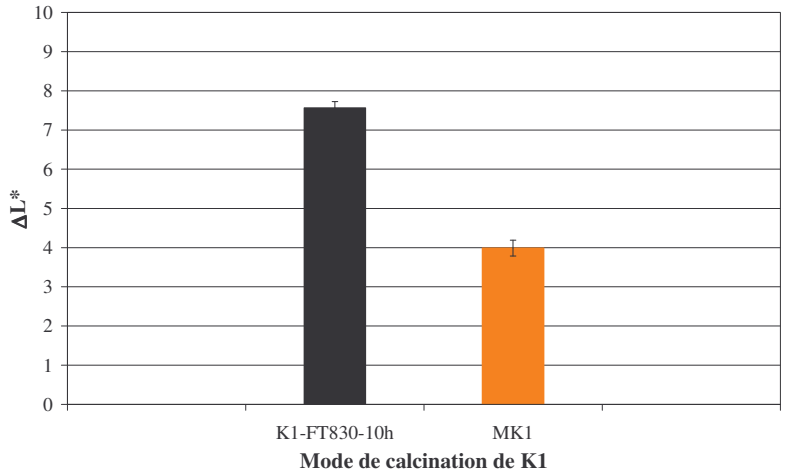


Figure A12.3 : Mesure de ΔL^* - Influence du mode de calcination de K1

▹ *Influence du mode de calcination de K2 sur la formation des efflorescences*

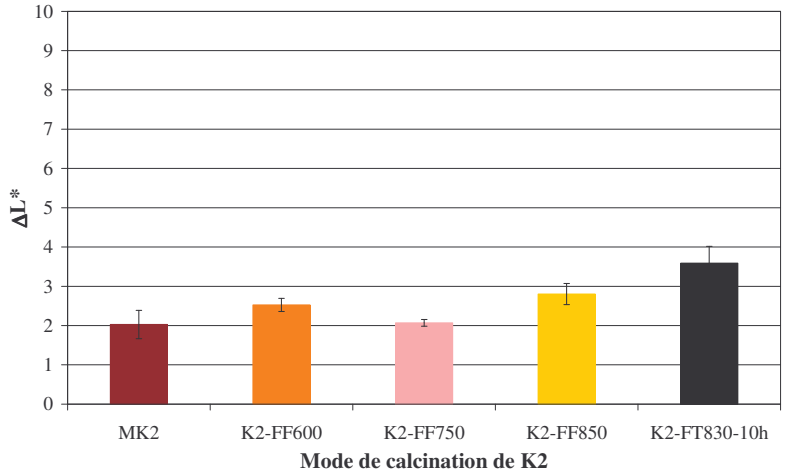


Figure A12.4 : Mesure de ΔL^* - Influence du mode de calcination de K2

Annexe 13 : Compléments d'études

À travers les études que nous allons présenter dans les annexes suivantes nous avons cherché à offrir un certain nombre de pistes de réflexion et de méthodologies intéressantes pour les perspectives à apporter à ce travail de thèse. Ainsi, ces études sont des points de départ pour des études futures, ou le début de réponse à un questionnement. Elles ne sont donc pas approfondies totalement.

Nous allons aborder le problème de l'influence de la présence de vapeur d'eau sur l'étape de déshydroxylation. Ensuite, nous nous sommes demandés dans quelle mesure MK2, qui est très réactif, pouvait présenter un vieillissement, afin de s'assurer de la stabilité de ce produit. Nous allons examiner ce problème par un recuit en présence d'humidité. Pour finir, l'étude des efflorescences sur un matériau plus complexe, le bois béton, est abordée dans l'*Annexe 14*.

Influence de l'humidité durant la cuisson

Nous avons noté que la vitesse de déshydroxylation avait une influence sur le désordre du métakaolin obtenu [CAS-01]. De nombreux auteurs ont constatés que la vitesse de hydroxylation diminue avec la présence de vapeur d'eau [BIC-05] [PER-02] [YES-85]. Afin d'étudier ce paramètre, nous avons procédé à deux types d'essais. Tout d'abord, nous avons réalisé des essais dans le four tubulaire en cuisant K2 à 830°C pendant 10 h sous un flux d'air humidifié. Nous avons fait varier la pression de vapeur d'eau introduite dans le four. D'autre part, K2 présentant une humidité de 10 %, a été calciné en four flash pilote, ces essais ont été effectués par le fournisseur de ce produit.

Air humidifié introduit dans le four tubulaire

Pour étudier l'influence de l'humidité relative lors de la calcination, nous avons tout d'abord pensé à introduire dans le four de calcination de l'air contenant une quantité variable de vapeur d'eau. Ceci est réalisé dans le four à notre disposition, le four tubulaire. Le flux d'air introduit dans le four est humidifié par bullage dans une eau à température différente afin d'avoir dans le four une pression de vapeur d'eau allant de 10 hPa à 23 hPa. Nous

comparons l'influence de ces pressions de vapeur d'eau sur la réactivité pouzzolanique des produits obtenus (*Figure A13.1*).

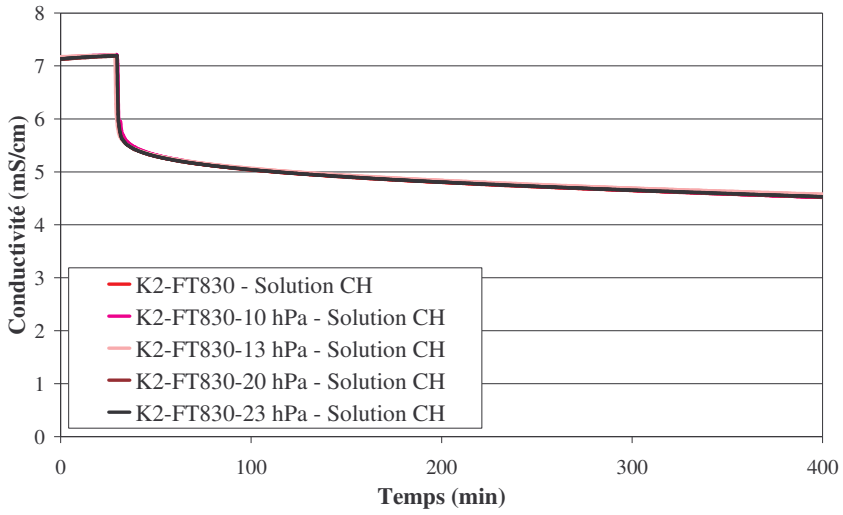


Figure A13.1 : Suivi conductimétrique de K2 calciné sous air humidifié

Nous n'observons aucune différence significative de conductivité à 400 min (variation entre 4,5 mS/cm et 4,6 mS/cm). La surface spécifique de ces produits est mesurée et nous constatons que les valeurs obtenues sont très proches (*Tableau A13.1*).

Pression de vapeur d'eau (hPa)	0	10	13	20	23
Surface spécifique BET (m²/g)	21	22	22	22	21

Tableau A13.1 : Surface spécifique BET de K2 calciné FT830-10 h sous air humidifié

À partir de ces deux caractérisations, nous constatons que la variation de l'humidité à l'intérieur de ce type de four n'a aucun impact sur la réactivité pouzzolanique du produit formé, et nous supposons donc que cela n'a eu aucun impact sur la déshydroxylation, contrairement aux observations des données bibliographiques. Cette méthodologie n'étant pas concluante, une autre manière d'aborder cette étude est testée.

K2 HUMIDIFIÉ

À l'occasion des calcinations dans le four flash pilote présentés dans le *Chapitre VII,* paragraphe *II.1.2*, le kaolin K2 a été humidifié à hauteur de 10 %, et a été cuit aux mêmes températures que K2 sec.

Conductivité

Nous vérifions dans un premier temps que nous avons une variation de la réactivité pouzzolanique grâce à l'analyse du suivi conductimétrique (*Figure A13.2*).

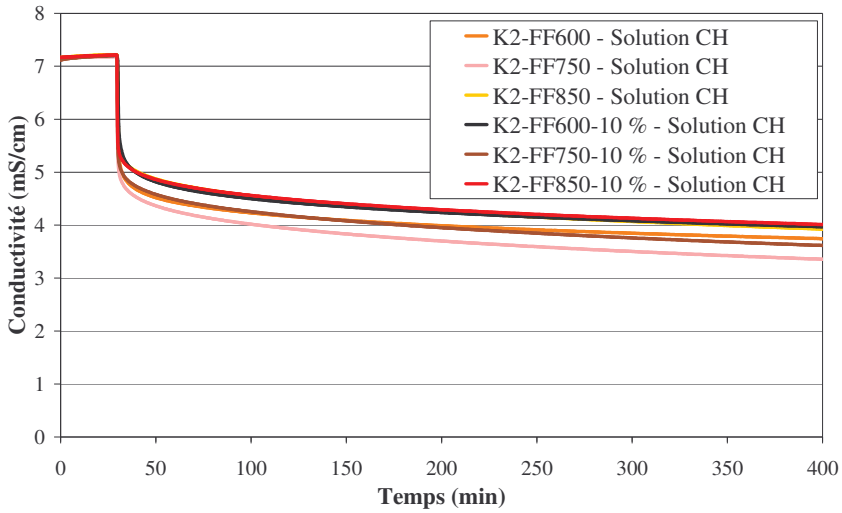


Figure A13.2 : Suivi conductimétrique de K2 calciné humidifié

Cette analyse révèle, dans ce cas, une influence de l'humidité du produit sur sa réactivité après une cuisson dans le four flash pilote. Pour chaque température de calcination et lorsque K2 est humidifié, nous observons une diminution de la réactivité pouzzolanique, traduite par un abaissement de la conductivité plus faible (*Tableau A13.2*).

Température (°C)	600	600	750	750	850	850
Humidité (%)	-	10	-	10	-	10
Baisse de conductivité (mS/cm)	3,3	3,2	3,8	3,6	3,5	3,2

Tableau A13.2 : Baisse de conductivité en fonction des paramètres de calcination de K2 en four flash pilote

Par exemple, pour une température de 750°C, la diminution de conductivité passe de 3,8 mS/cm à 3,6 mS/cm lorsque K2 est humidifié.

Test d'efflorescences

Des pâtes de ciment ont été confectionnées avec une teneur de 20 % en produits obtenus après cuisson de K2 humidifié. Les échantillons réalisés ont subi le test d'efflorescences. La réactivité amoindrie du produit par l'humidification, quelque soit la température de traitement en four flash, engendre une réduction des efflorescences plus faible (*Figure A13.3*).

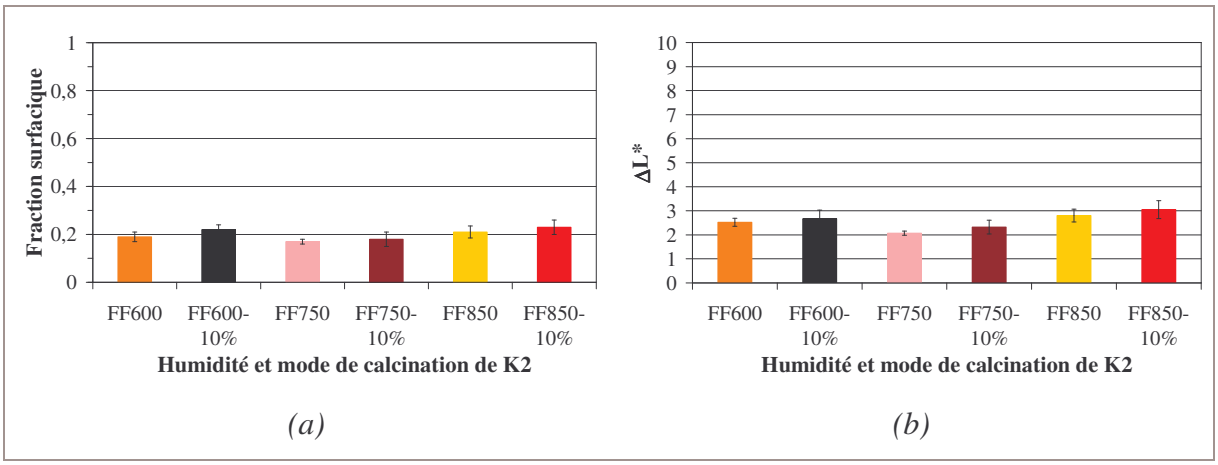


Figure A13.3 : Influence de l'humidité de K2 lors de sa calcination sur la formation des efflorescences - (a) Fraction surfacique (b) ΔL^*

Ainsi, à cause de l'humidification de K2, la fraction surfacique passe, pour des températures de calcination de 600°C, 750°C et 850°C, respectivement de 0,19 à 0,22, de 0,17 à 0,18 et de 0,21 à 0,23.

Conclusion

▹ Les paramètres testés pour les cuissons en four tubulaire, température de calcination et présence d'humidité dans le four, n'ont pas eu d'impact sur la réactivité pouzzolanique du produit. Aussi, nous proposons pour ce type de cuisson d'étudier un ultime paramètre : la montée en température. En effet, CASTELEIN *et al.* montrent que plus elle est élevée, plus le produit obtenu est réactif [CAS-01].

▹ Nous avons observé qu'un kaolin peut contenir de l'eau libre (de l'ordre de 10 % pour le kaolin sous forme de boulets, et 2 % pour le kaolin broyé). Les kaolins utilisés dans cette étude ont alors été séchés dans une étuve à 40°C afin d'évacuer cette eau. Or, sous certaines conditions, l'humidité contenue dans un kaolin peut atténuer la réactivité pouzzolanique du métakaolin obtenu. Ainsi, il serait intéressant d'approfondir cette étude en humidifiant K2 en divers proportions afin de définir l'humidité maximale du kaolin pour laquelle aucune différence de réactivité n'est détectée, et ce pour divers modes de calcination.

Modification de la réactivité pouzzolanique

MK2 est le produit qui présente la réactivité pouzzolanique la plus élevée. Mais cette réactivité est-elle stable dans le temps ? Est-ce que les conditions de stockage, par exemple dans un lieu humide, peuvent altérer sa réactivité ? Tel est le questionnement qui nous a amené à étudier la possibilité de modifier la réactivité pouzzolanique de MK2, en vue d'un vieillissement accéléré de ce métakaolin.

Influence de vapeur d'eau sur le recuit de MK2 à 300°C

Nous avons examiné ce problème par un recuit de MK2 en présence d'humidité.

Différents traitements sont réalisés dans le four tubulaire à 300°C pendant 10 h :

- Sans vapeur d'eau.
- Avec vapeur d'eau, dont la pression varie entre 10 hPa et 23 hPa.

Nous vérifions tout d'abord si la vapeur d'eau, lors de ce recuit, présente un effet sur la réactivité pouzzolanique de MK2 (*Figure A13.4*).

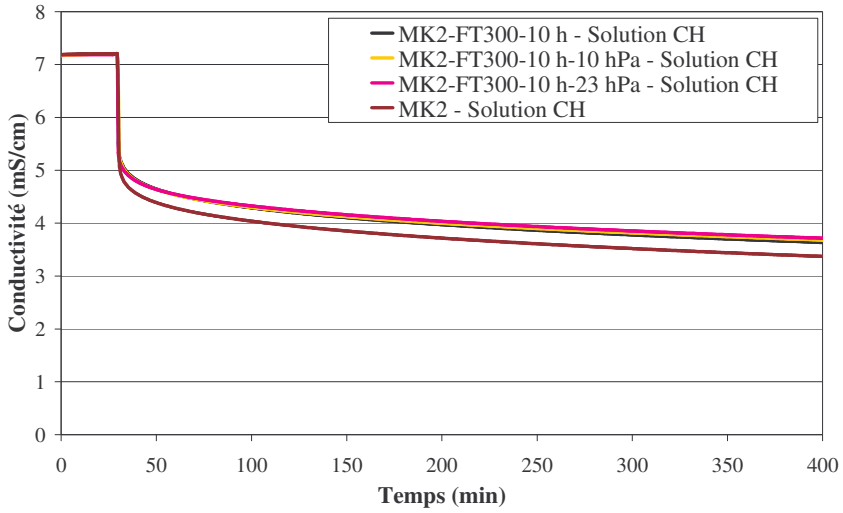


Figure A13.4 : Suivi conductimétrique de MK2 recuit à 300°C en présence de vapeur d'eau

Le recuit modifie la réactivité pouzzolanique de MK2, puisque la baisse de conductivité à 400 min passe de 3,8 mS/cm à 3,6 mS/cm. Par ailleurs, les résultats de la mesure des surfaces spécifiques de ces produits sont présentés dans le *Tableau A13.3*.

Pression de vapeur d'eau (hPa)	0	10	23
Surface spécifique BET (m²/g)	20	20	20

Tableau A13.3 : Surface spécifique BET de MK2 recuit FT300-10 h sous air humidifié

Nous constatons avec ces deux caractérisations, que la vapeur d'eau n'a pas d'effet sur un recuit en four tubulaire à 300°C. Nous ne pouvons donc pas conclure quant à la possibilité de réaliser un vieillissement accéléré du produit par la présence de vapeur d'eau. Cependant nous notons que le recuit en lui-même modifie la réactivité du produit pouzzolanique.

Influence de la température de recuit

Le recuit à 300°C permet d'abaisser la réactivité pouzzolanique de MK2. Nous comparons alors l'effet d'un recuit à une température plus élevée (800°C) sur la réactivité pouzzolanique (*Figure A13.5*).

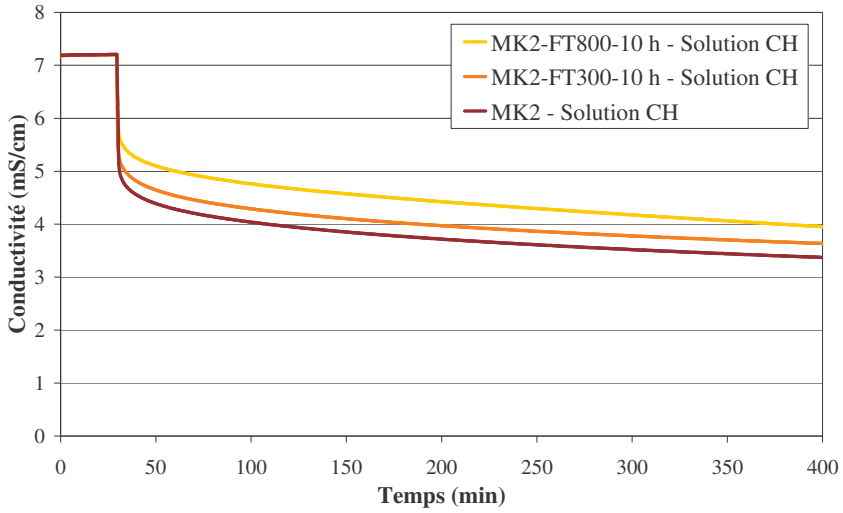


Figure A13.5 : Suivi conductimétrique de MK2 recuit à 300°C et 800°C

Le recuit à 800°C permet d'atténuer de manière plus prononcée la réactivité pouzzolanique de MK2, puisque la diminution de la réactivité à 400 min est alors de 3,2 mS/cm.

Le test d'efflorescences sur des pâtes de ciment substituées par 20 % de MK2 recuit nous permet d'étudier l'influence de ces recuits sur l'apparition des efflorescences (*Figure A13.6*).

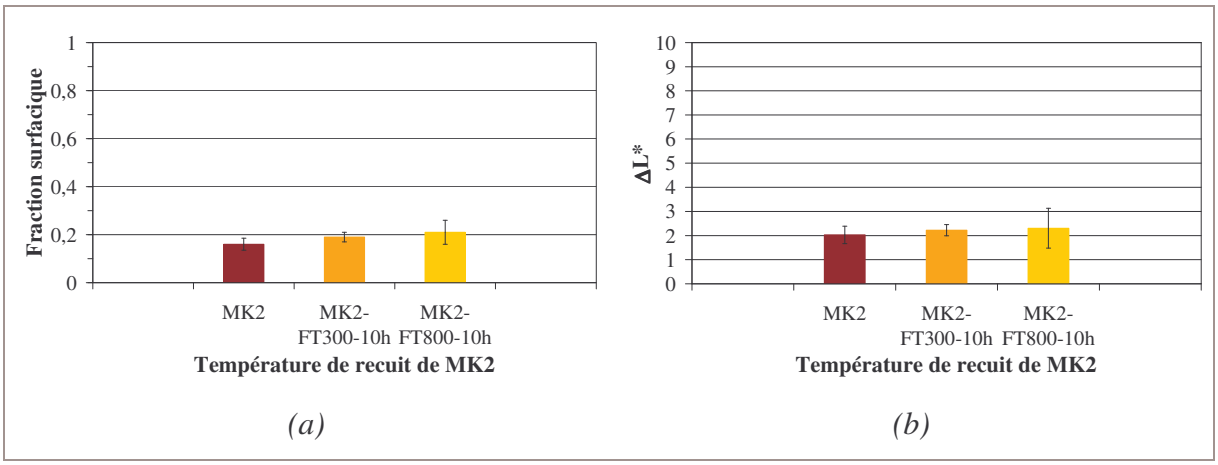


Figure A13.6 : Test d'efflorescences sur MK2 recuit - (a) Fraction surfacique (b) ΔL^*

Les efflorescences ont tendance à être moins atténuées lorsque la température du recuit augmente. Les écarts sont faibles, au vu des écarts-types ($s_{CaCO_3} = 0{,}16$ pour MK2 et $0{,}19 < s_{CaCO_3} < 0{,}21$ pour MK2 recuit à 300°C et à 800°C).

Conclusion

Une étude plus approfondie de la réduction de la réactivité pouzzolanique par un recuit serait intéressante pour mieux comprendre ce phénomène. En effet, nous supposons que le recuit permet aux défauts d'être éliminés. Nous n'avons pas pu montrer, avec notre procédure, l'influence de la vapeur d'eau sur le vieillissement du produit. Néanmoins il serait souhaitable de s'assurer que dans des conditions de recuit différentes, ce paramètre n'intervient pas.

Annexe 14 : Compléments d'études - Efflorescences sur les bétons de bois

Les bétons de bois sont des matériaux composites à matrice cimentaire, éventuellement adjuvantée, dans lesquels les granulats sont partiellement ou totalement remplacés par des granulats végétaux. Très peu d'études, traitant des efflorescences apparaissant sur ces matériaux, ont été réalisées. Les efflorescences sur les bétons de bois sont cependant un réel problème industriel, que rencontre la société avec laquelle cette étude a été initiée.

Le brevet de la société James Hardie Research PTY limited précise que les matériaux composites à fibres cellulosiques ont une perméabilité à l'eau plus élevée que le béton [MER-02]. Il en résulte une capacité aux mouvements hydriques plus importante. Cette propriété provient de la présence des fibres cellulosiques. Celles-ci sont constituées de canaux et de cavités internes (lumen) permettant le transfert de l'eau (*Annexe 15*). Les pores des fibres cellulosiques peuvent se remplir d'eau lorsque le matériau est soumis, pendant une période prolongée, à de la pluie ou une forte humidité relative. La porosité des fibres cellulosiques favorise le transfert de l'eau et des ions en solution à travers le composite. Au cours du séchage, les espèces dissoutes peuvent précipiter, soit à l'extérieur provocant des efflorescences, soit dans les pores capillaires de la matrice ou des fibres. Par ailleurs, de part son caractère hydrophile, le bois peut absorber une partie de l'eau de gâchage, modifiant ainsi le rapport eau/ciment (E/C) et donc la compacité et le séchage du matériau. Au cours du mélange ciment/fibre de bois, des bulles apparaissent, créant une porosité supplémentaire. De plus, l'hydratation du ciment est retardée par la présence des fibres cellulosiques du bois [GOV-04].

Ainsi, par rapport à une pâte de ciment pure, les mouvements hydriques, intervenant sur le transport des ions Ca^{2+}, et l'hydratation du ciment, intervenant sur la porosité et la disponibilité des ions calcium, sont modifiés. D'après le brevet précédemment cité, le mécanisme d'apparition des efflorescences sur ce type de matériau est identique à celui du ciment. Seules les propriétés différentes de ce matériau modifient les conditions d'apparition des efflorescences.

Réalisation des échantillons

Des bétons de bois, qui sont des matériaux composites, sont utilisés par la société Socarel, partenaire de cette étude, pour fabriquer des murs antibruits. Ainsi, des échantillons de béton de bois ont été réalisés afin d'étudier l'apparition des efflorescences sur ce type de matériau. Ces échantillons composites sont élaborés sous forme d'éprouvettes 4*4*16 cm puis conservés lors de la période de cure dans leur moule et protégés par une feuille adhésive (Parafilm M®) (*Figure A14.1*).

Figure A14.1 : Béton de bois sans efflorescence

Ces composites sont préparés d'après la composition indiquée par Socarel, qui, en pratique, adapte la masse de bois et la quantité d'eau en fonction de l'humidité du bois, afin que le composite ait une densité constante de 1,2, ainsi la proportion volumique de bois est constante (*Tableau A14.1*).

Composant	Ciment	Granulat	Bois	Colorant	Eau
Masse (g), volume (mL)	250	310	130	7,5	100

Tableau A14.1 : Composition du composite pour une humidité du bois de 70 %

Après mélange, l'ensemble est compacté par damage afin d'assurer le maintien mécanique suffisant à sa manipulation.

Apparition des efflorescences sur le béton de bois

Nous souhaitons faire apparaître des efflorescences sur le béton de bois. Pour complexifier progressivement le matériau étudié, les différents composants de ce matériau ont été ajoutés au ciment séparément. La *Figure A14.2* présente le résultat des tests d'efflorescences effectués sur des mélanges élaborés avec les proportions indiquées sur la figure (avec E/C = eau/ciment, G/C = granulat/ciment, B/C = bois/ciment). Seul le composite bois/ciment a développé des efflorescences après le test.

E/C = 0,4 ; B/C = 0 ; G/C = 1,24 *(a)*

E/C = 0,4 ; B/C = 0,52 ; G/C = 0 *(b)*

E/C = 0,4 ; B/C = 0,52 ; G/C = 1,24 *(c)*

Figure A14.2 : Ajouts séparés - (a) Composite ciment/granulat (b) Composite ciment/bois (c) Composite ciment/bois/granulat

Le granulat utilisé dans ce matériau est une pouzzolane issue de roche volcanique. Il peut être noté que ce granulat semble éviter la formation des efflorescences. Ainsi les tests effectués sur le composite n'ont pas été satisfaisants. Les efflorescences n'apparaissent quasiment pas, contrairement à ce qui a été observé sur site par l'industriel Socarel (*Figure A14.3*).

Figure A14.3 : Efflorescences sur bétons de bois, observées sur site

Des modifications ont été apportées afin d'obtenir un test concluant. Des essais ont été menés avec du bois séché (humidité = 13 %) et du bois imbibé d'eau, la durée du palier du test de référence a été rallongée (48 h). Aucune de ces configurations n'a conduit à l'apparition d'efflorescences. Les paramètres déclenchant le phénomène dans le cas de ce matériau sont modifiés par rapport à ceux du ciment et restent à être déterminés.

Apparition des efflorescences sur le composite bois/ciment

Afin d'étudier l'apparition des efflorescences sur un matériau proche des bétons de bois, le granulat ne sera alors pas utilisé. Nous allons donc travailler avec le composite bois/ciment. Le bois utilisé est séché (humidité = 15 %) et le rapport eau/ciment (E/C) est de 0,6.

Pour évaluer la variation de la formation des efflorescences, la méthode utilisée pour les échantillons de ciment n'est pas adaptée. En effet, l'apparition des efflorescences sur ce matériau est très hétérogène. Cependant, les zones de la surface touchées par les efflorescences et les zones non touchées sont bien distinguables. Ainsi, pour ce matériau l'analyse d'image peut être utilisée afin d'évaluer la fraction surfacique d'efflorescences présente à la surface.

Une étude de faisabilité de l'utilisation de l'analyse d'image est réalisée. Les photos des composites présentant des efflorescences sont exploitées avec le logiciel Aphelion. Une macro (procédure automatisée) a été réalisée avec ce logiciel, elle permet de repérer sur l'image les zones blanchies par les efflorescences, de les isoler du reste de l'image afin de calculer la fraction surfacique qu'elle représente. Cette macro est présentée en *Annexe 16*. Cette méthode d'évaluation, que nous présentons, est relativement simpliste et pourrait très bien faire l'objet d'améliorations. Notre but était, d'une part, de vérifier que l'analyse d'image est une méthode viable pour quantifier le phénomène d'efflorescences sur ces échantillons. D'autre part, l'objectif était d'évaluer la tendance de la variation de l'apparition des efflorescences (augmentation, atténuation) pour confirmer l'impression visuelle.

À l'aide de l'analyse d'image, nous allons étudier la variation des valeurs de quelques paramètres relatifs au test d'efflorescences, afin d'avoir un maximum de formation. Pour cette optimisation, la même démarche que pour les échantillons de ciment est utilisée, c'est-à-dire les paramètres sont modifiés séparément, les uns après les autres. Les paramètres initiaux étant ceux utilisés pour les pâtes de ciment.

Adaptation du rapport B/C

Le rapport bois/ciment (B/C) a été adapté afin que l'apparition des efflorescences soit le plus reproductible possible sur ce composite (*Figure A14.4* et *Figure A14.5*).

Les études menées sur le composite seront réalisées, par la suite, avec un mélange bois/ciment de rapport B/C = 0,32, car c'est pour ce rapport que la formation des efflorescences est la plus importante ($s_{CaCO_3} = 0{,}07$) et la plus homogène.

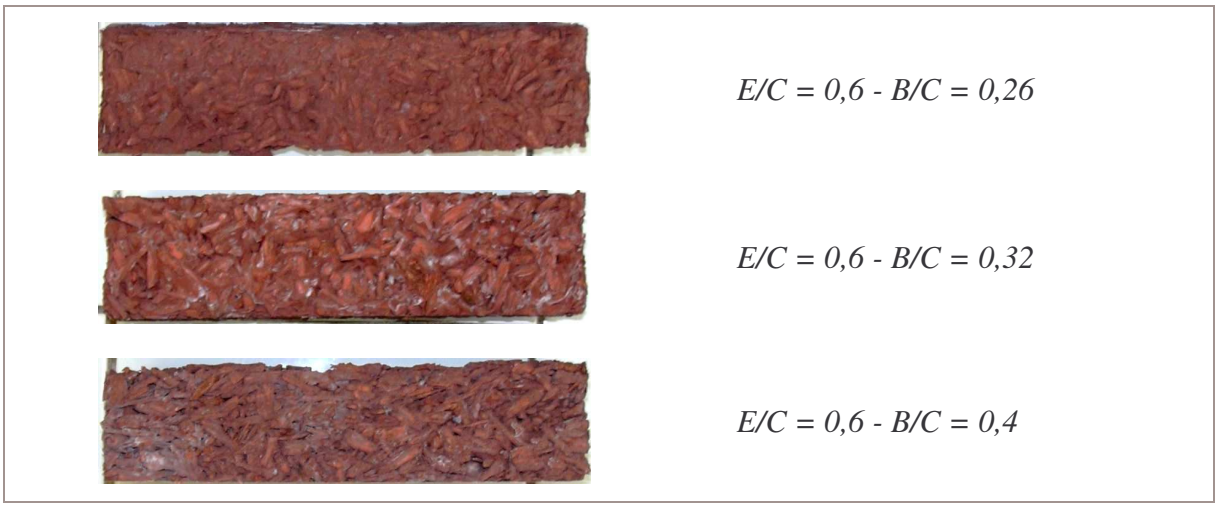


Figure A14.4 : Adaptation de B/C

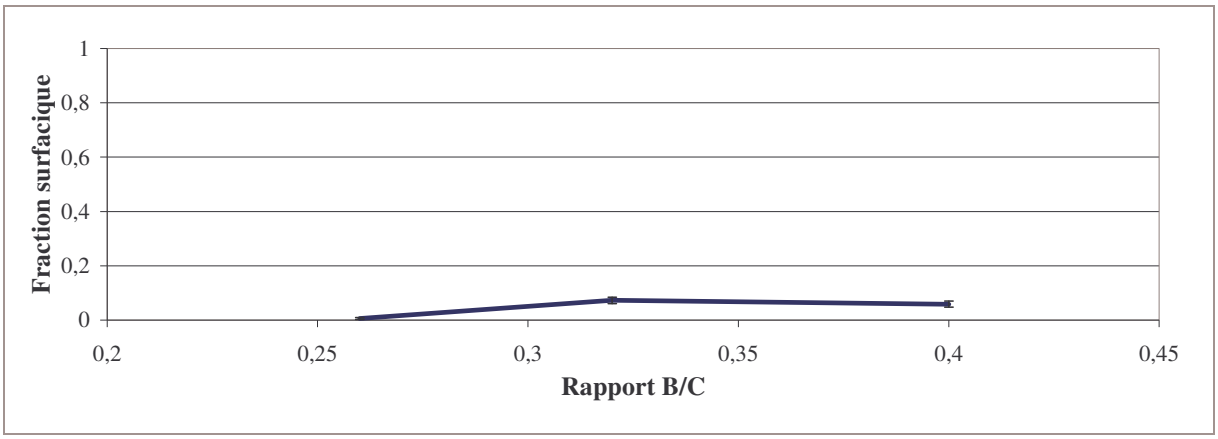


Figure A14.5 : Influence du rapport B/C sur la fraction surfacique

Adaptation de la durée d'hydratation avant le test

Le bois influant l'hydratation du ciment, nous supposons qu'il peut modifier la durée d'hydratation la plus propice aux efflorescences, établie pour le ciment seul (*Figure A14.6*).

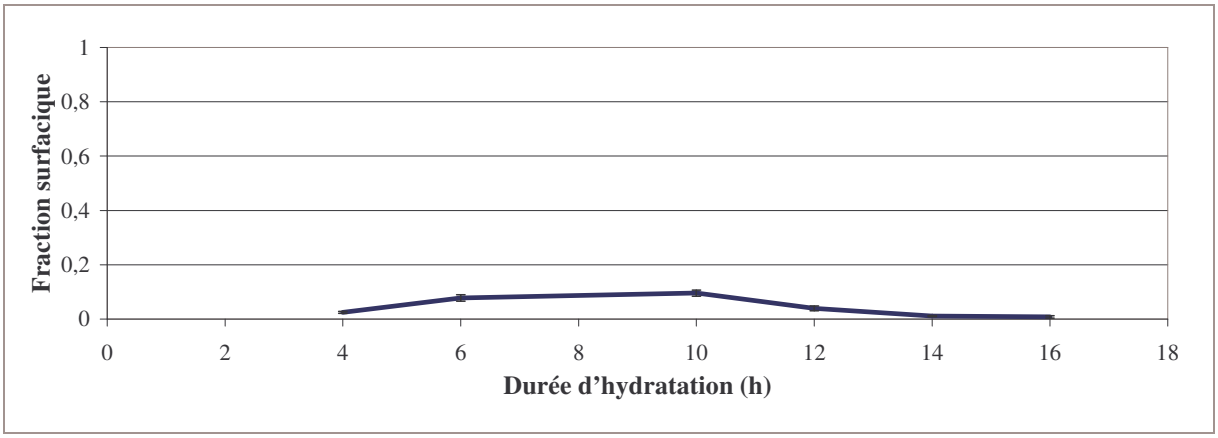


Figure A14.6 : Influence de la durée d'hydratation sur la fraction surfacique

Nous constatons effectivement que dans ce cas, une durée d'hydratation de 10 h permet de former un peu plus d'efflorescences (s_{CaCO_3} = 0,1).

Atténuation des efflorescences sur le composite bois/ciment

Les paramètres du test d'efflorescences sont fixés à une période de 10 h d'hydratation du composite bois/ciment, avec B/C = 0,32 et E/C = 0,6.

Nous comparons alors l'effet de la substitution du ciment par MK0 et AE, sur l'atténuation des efflorescences (*Figure A14.7*).

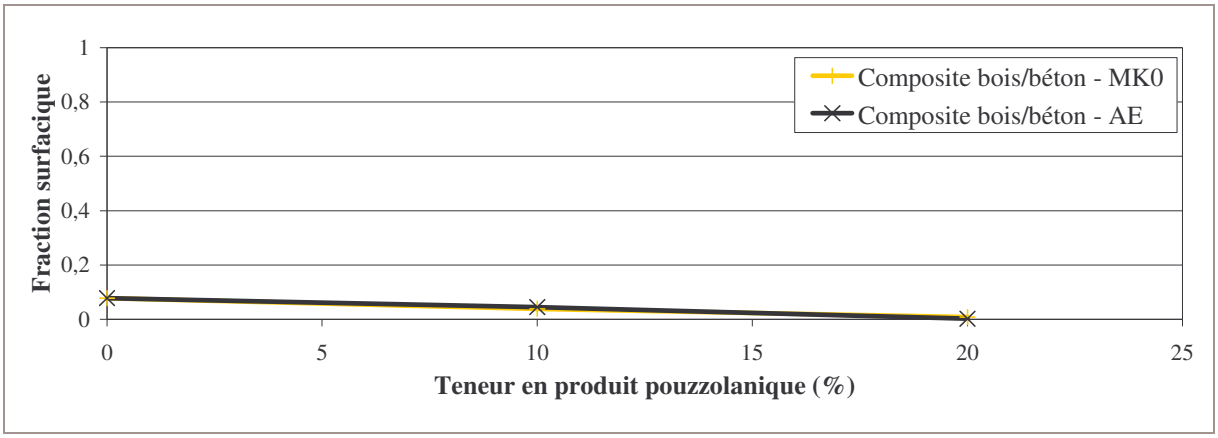


Figure A14.7 : Influence de la teneur en produit pouzzolanique sur la fraction surfacique

La même tendance que pour les mélanges ciment/produits pouzzolaniques est observée. Plus la teneur du produit augmente, plus les efflorescences sont atténuées. Cependant nous n'arrivons pas à distinguer de différences significatives entre l'effet de MK0 et de AE.

Nous avions choisi de tester les produits MK1 et MK2 en conditions réelle par le partenaire industriel puisque ces produits sont les plus efficaces pour les pâtes de ciment. Cependant plusieurs essais ont été réalisés, mais les conditions n'ont pas permis l'apparition d'efflorescences ni sur le témoin ni sur les échantillons contenant ces métakaolins, nous n'avons donc pas pu vérifier leur efficacité en conditions réelles.

Conclusion

Il est difficile de travailler avec les bétons de bois, les conditions d'apparition des efflorescences sur ce matériau semblent plus spécifiques que pour le ciment, et n'ont pas pu être établies.

Annexe 15 : Structure du bois

Échelle macroscopique

Le bois est un matériau anisotrope. Ainsi, l'apparence macroscopique du bois diffère selon les plans de coupe ou les plans ligneux du tronc. On définit ainsi trois directions principales. L'axe du tronc (longitudinal) selon lequel sont orientées les cellules (ou trachéides). Les deux autres axes se définissent par rapport aux cernes : il s'agit des directions tangentielle et radiale.

Une coupe transversale permet de distinguer les éléments suivants (*Figure A15.1*) :

- **L'écorce** : elle est composée de deux parties : le liège (écorce externe), constitué de cellules mortes et le liber (écorce interne), qui conduit la sève.
- **Le cambium**, organe de croissance qui forme le liber vers l'extérieur et les cellules du bois vers l'intérieur.
- **L'aubier** : il représente la partie vivante de l'arbre. Ce sont les cellules qui assurent la circulation de l'eau et de la sève.
- **Le duramen** (ou bois de cœur) : il est constitué de cellules mortes.

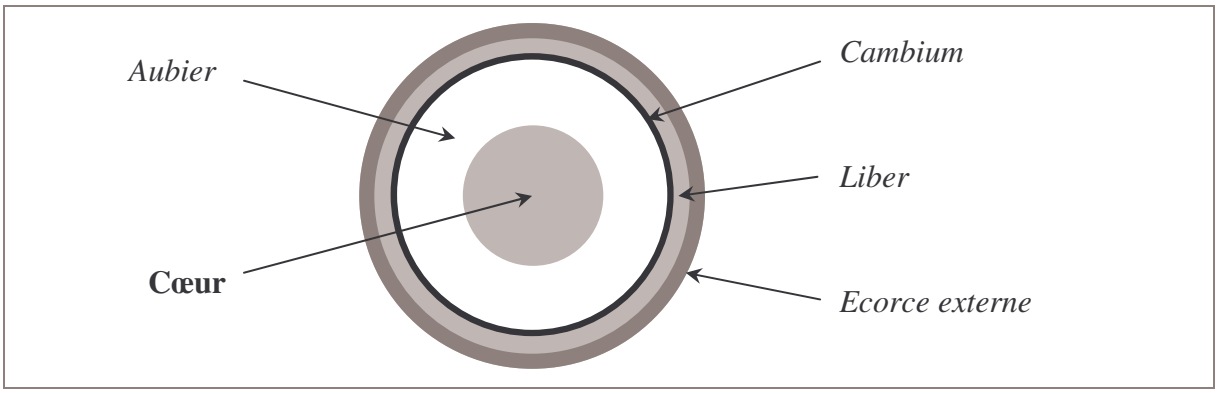
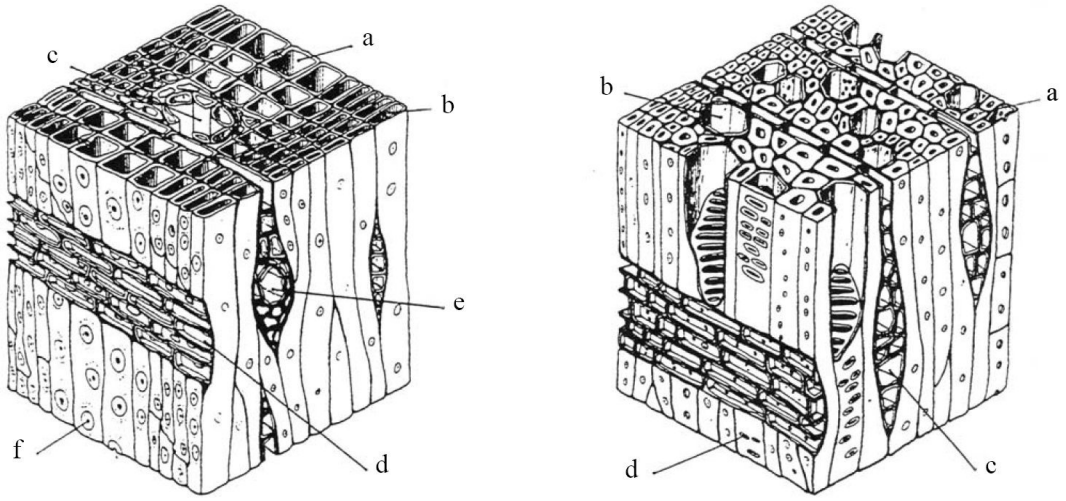


Figure A15.1 : Coupe transversale d'un tronc d'arbre

Les diverses parties du bois se distinguent par leur aspect, leur porosité et la composition chimique des substances qu'elles renferment. Les cernes annuels sont de deux types, correspondant aux périodes de croissance de l'arbre : le bois de printemps (ou initial) et le bois d'été (ou final).

Échelle microscopique

Au niveau microscopique, les structures des feuillus et des résineux sont différentes (*Figure A15.2*). Les résineux sont constitués à 95 % de trachéides (cellules allongées aux extrémités fermées, communiquant entre elles par des ponctuations) et des cellules parenchymateuses (tissus de réserve et de remplissage). Le bois de printemps présente des trachéides à parois fines et cavités internes (lumen) importantes alors que le bois d'été est constitué de trachéides à parois épaisses et cavités internes étroites. Les feuillus sont composés de fibres (cellules allongées aux extrémités effilées et aux parois épaisses), de vaisseaux (cellules à lumen important) et des cellules parenchymateuses.



a- Trachéide (bois initial)
b- Trachéide (bois final)
c- Canal résinifère
d- Rayon ligneux
e- Rayon ligneux avec canal résinifère
f- Ponctuation

(a)

a- Fibre
b- Vaisseau
c- Rayon
d- Ponctuation

(b)

Figure A15.2 : (a) Anatomie des résineux (b) Anatomie des feuillus

Annexe 16 : Analyse d'image

Une macro permettant de traiter automatiquement nos images de composites bois/ciment avec le logiciel Aphelion est créée et utilisée (*Figure A16.5*). Les étapes principales de cette macro sont résumées et expliquées ci-dessous :

- Toutes les images contenues dans un dossier spécifié sont analysées. Les images sont traitées l'une après l'autre.
- L'image analysée est décomposée selon ses composantes rouge bleu vert (RBG) pour former trois nouvelles images.

Le but de cette opération est de permettre la détection des zones touchées par les efflorescences. En effet, les pixels d'une image sont formés par le mélange de trois couleurs, rouge bleue et verte. Ce sont les composantes RBG. Chacune de ces composantes a une valeur qui va de 0 à 255. Lorsque chaque composante est égale à 0, on obtient du noir, et lorsqu'elles sont toutes à 255 on obtient du blanc. Ce qui nous intéresse est de repérer les pixels qui sont attribués aux efflorescences et donc qui se rapprochent du blanc. Aussi en décomposant l'image selon ces trois composantes, on obtient trois images dont les pixels ne possèdent alors qu'une seule composante dont la valeur va de 0 à 255. Il est alors plus simple de repérer les pixels d'une de ces images dont la valeur se situe entre une valeur seuil choisie et 255. Nous travaillons alors sur l'image décomposée selon la composante bleue (*Figure A16.1*).

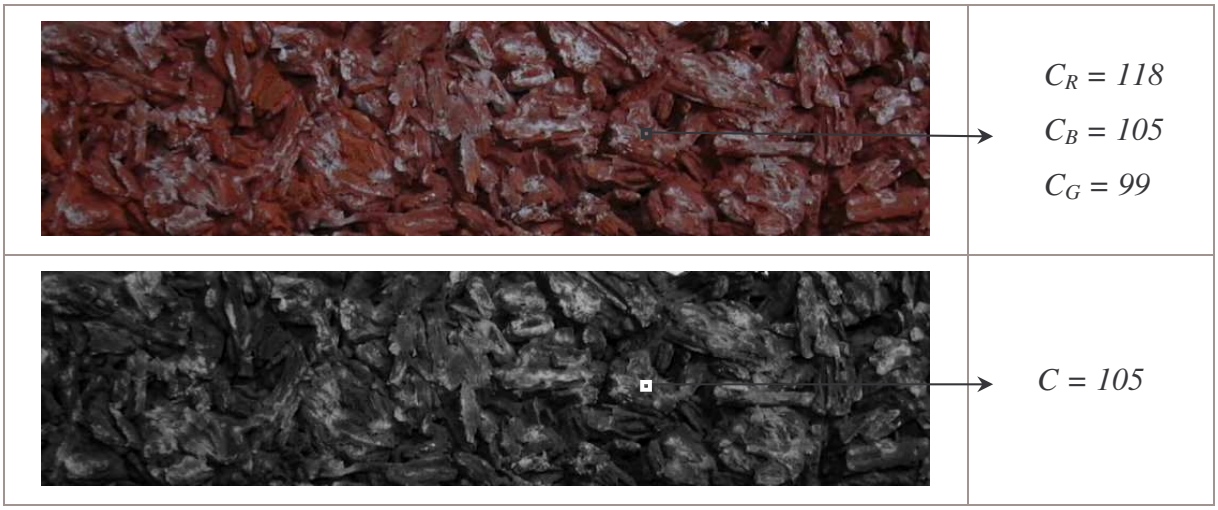


Figure A16.1 : Décomposition d'une image dans sa composante bleue

- Avant la détection de ces pixels, le contraste de l'image est amélioré en étalant la valeur des pixels de l'image analysée entre 0 et 255. Cela permet aussi de s'assurer que la valeur maximale des pixels soit bien de 255 (*Figure A16.2*).

Figure A16.2 : Amélioration du contraste

- La segmentation de l'image est réalisée avec le seuil défini : seuls les pixels dont la valeur se situe entre les deux limites définies (le seuil et 255) sont conservés dans cette image. L'image obtenue est binaire, la valeur des pixels de la zone segmentés est à 1, celle des pixels de la zone non segmentée est à 0.
- Ensuite tous les pixels de la zone segmentée sont colorés en blanc : leur valeur est mise à 255 (*Figure A16.3*).

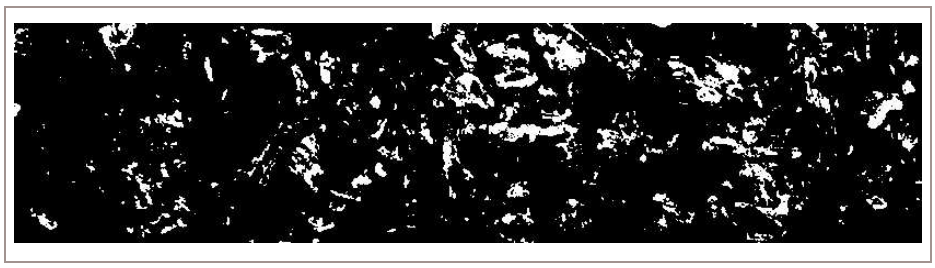


Figure A16.3 : Zone segmentée en blanc

- L'image de départ est recomposée en affichant les zones segmentées en blanc.

Pour réaliser cette opération, les pixels de chaque image RGB sont comparés un à un avec ceux de l'image segmentée. Le pixel ayant la valeur la plus élevée est conservé : dans l'image R, B ou G, les pixels qui correspondent à la zone segmentée prennent la valeur de 255. Les autres pixels ne sont pas modifiés (dans l'image segmentée les pixels en-dehors de la zone ont pour valeur 0). Ensuite les trois images RGB modifiées sont rassemblées pour réobtenir l'image couleur de départ avec, en blanc, les zones segmentées représentant les efflorescences (*Figure A16.4*).

Figure A16.4 : Image avec zones présentant les efflorescences colorées en blanc

- La surface totale est calculée en récupérant les valeurs des longueurs de l'image.
- L'aire de la surface segmentée est calculée.
- La fraction surfacique d'efflorescences est calculée en divisant l'aire de la surface segmentée par la surface totale de l'image.
- Le résultat de la valeur de la fraction surfacique est écrit dans un fichier Excel.

```
Sub Main()

'Définition du répertoire dans lequel les images présentes sont toutes analysées
rep$ = "D:\Mes documents\Analyse_image_aphelion\"

'Définition de la valeur du seuil utilisé
Dim seuil As integer
seuil=100

'Création d'un répertoire pour stocker les images modifiées
On Error Resume Next
        MkDir rep$+"seg\"
        If Err <> 0 Then
                MsgBox "Folder already exists"
        End if

Dim Excel As Object
Dim WkBook as Object
Dim Sheet As Object
Dim c As Object
Dim Cell As Object
```

```
'Ouverture d'Excel
ExcelOpened = true
On Error goto NoExcel
Set Excel = CreateObject("excel.application")
'Excel visible
Excel.Visible = True
'Création d'un nouveau classeur Excel
Set WkBook = Excel.Workbooks
WkBook.Add
'Activation de la première feuille du classeur
Set Sheet = Excel.ActiveSheet
'Insertion de valeurs dans les cellules du classeur
Set c = Sheet.Cells

'Comptage du nombre d'images présentes dans le répertoire
Dim a$(1000)
        a(1) = Dir$(rep + "*.jpg")
        i% = 1
        While (a(i%) <> "") And (i% < 1000)
                i% = i% + 1
                a(i%) = Dir$
        Wend
        s=i% - 1

'Boucle pour traiter les images du répertoire une à une
        for b = 1 to s
        InImg = AphImgNew (a(b))
        AphImgRead InImg, rep$ + a(b)

'Création de trois nouvelles images pour la décomposition RGB
R_image = AphImgNew ("R")
G_image = AphImgNew ("G")
B_image = AphImgNew ("B")
```

```
'Décomposition de l'image en trois images RGB et enregistrées dans les images crées
AphImgColorToRGB InImg, R_image, G_image, B_image
'Les valeurs de l'image B sont étalées entre les valeurs 0 et 255
Dim fr1 As long, fr2 As long
Dim range() as double
AphImgRange B_image, range
min = range(0)
max = range(1)
fr1 = AphFRange (min, max)
fr2 = AphFRange (0, 255)
recadre_image = AphImgNew ("recadre")
AphImgLinearScale B_image, recadre_image, fr1, fr2

'Segmentation de l'image
thresh = AphThreshold(seuil, 255)
threshold_image = AphImgNew ("threshold")
AphImgThreshold recadre_image, threshold_image, thresh

'Récupération des dimensions de l'image en pixels
dim size() as long
AphImgGetSize threshold_image, size
xSize = size(0)
ySize = size(1)

'Les pixels des zones segmentées sont mis à 255
AphImgMultiplyConstant  threshold_image, threshold_image , 255
AphImgSetClass AphImg("threshold"), "Grey"

'Les pixels des zones segmentées sont copiés dans les trois images RBG
AphImgMaximum R_image, threshold_image, R_image
AphImgMaximum G_image, threshold_image, G_image
AphImgMaximum B_image, threshold_image, B_image
```

```
'L'image couleur montrant les zones segmentées en blanc est reconstituée et enregistrée
AphImgRGBToColor R_image, G_image, B_image, AphImgNew(a(b)+"-seg")
AphImgFree R_image
AphImgFree G_image
AphImgFree B_image
AphImgFree recadre_image
AphImgWrite AphImg(a(b)+"-seg"), rep$ + "seg\" + "seg_" + a(b) , "AphJpegFile"
AphImgFree AphImg(a(b)+"-seg")
AphImgFree AphImg(a(b))

'Calcul de la surface segmentée
Dim volume_seg() As Double
AphImgArea threshold_image, volume_seg
AphImgFree threshold_image

'Calcul de la fraction surfacique de blanc et écriture du résultat dans la feuille Excel
Set cell = c.Item(b,1)
cell.value =     a(b)
Set cell = c.Item(b,2)
cell.value =     volume_seg(0)/size(0)/size(1)

        next
'Fin de la boucle

Set Excel = Nothing
ExcelOpened = true
NoExcel:
if ExcelOpened = false then
        MsgBox "Unable to open Excel"
        end if

End Sub
```

Figure A16.5 : Macro aphelion

École Nationale Supérieure des Mines de Saint-Étienne

N° d'ordre : 491 GP

Name : Stéphanie DELAIR

Title : Study of the reduction of the formation of efflorescence on cimentitous material by using pozzolanic products

Speciality : Process Engineering

Keywords :

Efflorescence, calcium carbonate, cement, pozzolanic reaction, métakaolin.

Abstract :

Formation of efflorescence on cimentitous materials is a natural phenomenon. It is a white superficial deposit of salt of calcium carbonate on the surface of the material, which occurs under specific climatic conditions. This phenomenon leads mainly to an aesthetic deterioration of cementitous constructions, which can nevertheless become an important economic problem because of customers' complaints.

The aim of the study is to better understand the phenomenon, in order to avoid it. To do so, a procedure was performed to produce primary efflorescence in laboratory conditions, and was associated with a method of quantification of efflorescence formation.

The reduction of the formation of efflorescence by replacement of a part of cement with pozzolanic products was studied. The use of very different products allowed the identifying, through multiple characterizations, of the properties of these pozzolans which allow them to ease most effectively the formation of efflorescence.

École Nationale Supérieure des Mines de Saint-Étienne

N° d'ordre : 491 GP

Nom : Stéphanie DELAIR

Titre : Étude de l'atténuation des efflorescences sur les matériaux cimentaires au moyen de produits pouzzolaniques

Spécialité : Génie des Procédés

Mots clefs :

Efflorescences, carbonate de calcium, ciment, réaction pouzzolanique, métakaolin.

Résumé :

L'apparition des efflorescences sur une construction cimentaire est un phénomène naturel. Il s'agit de la formation d'un dépôt blanc de carbonate de calcium à la surface du matériau, suite à son exposition à des conditions climatiques particulières. Ce phénomène conduit uniquement à une détérioration esthétique qui peut néanmoins engendrer des problèmes économiques importants, car source de litiges client-fournisseur.

Cette étude se propose de mieux comprendre ce phénomène, afin de l'atténuer. Pour ce faire, un protocole d'apparition contrôlée des efflorescences primaires a été mis au point, et a été associé à une méthode de quantification des efflorescences.

L'atténuation des efflorescences par la substitution d'une partie du ciment par un produit pouzzolanique a été étudiée. L'utilisation de produits très différents a permis d'identifier, à travers de nombreuses caractérisations, les propriétés de ces pouzzolanes qui leur permettent d'atténuer le plus efficacement les efflorescences.