



HAL
open science

Étude de l'influence de la dissolution sous contrainte sur les propriétés mécaniques des solides : fluage du plâtre

Edgar-Alejandro Pachon-Rodriguez

► To cite this version:

Edgar-Alejandro Pachon-Rodriguez. Étude de l'influence de la dissolution sous contrainte sur les propriétés mécaniques des solides : fluage du plâtre. Autre [cond-mat.other]. Université Claude Bernard - Lyon I, 2011. Français. NNT : 2011LYO10284 . tel-00697835v2

HAL Id: tel-00697835

<https://theses.hal.science/tel-00697835v2>

Submitted on 3 May 2013

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.

UNIVERSITÉ DE LYON
UNIVERSITÉ CLAUDE BERNARD - LYON 1

ÉCOLE DOCTORALE DE PHYSIQUE ET D'ASTROPHYSIQUE DE LYON

ÉTUDE DE L'INFLUENCE DE LA DISSOLUTION
SOUS CONTRAINTE SUR LES PROPRIÉTÉS
MÉCANIQUES DES SOLIDES
— FLUAGE DU PLÂTRE —

Thèse présentée le *14.12.2011* à l'Université de Lyon pour obtenir le grade de Docteur
(Mention Physique)
par

Edgar-Alejandro PACHÓN-RODRÍGUEZ

devant la commission d'examen composée de :

L. BOCQUET	Professeur Université Lyon 1	Président du jury
J. COLOMBANI	Maître de conférences Université Lyon 1	Directeur de Thèse
E. FINOT	Professeur Université de Bourgogne	Rapporteur
J-P. GRATIER	Professeur Université Joseph Fourier	Rapporteur
G. HOUVENAGHEL	Lafarge Centre de Recherche	Examineur
S. MEILLE	Maître de conférences INSA de Lyon	Examineur
D.K. DYSTHE	Professeur Université d'Oslo	Examineur

Thèse effectuée au Laboratoire de Physique de la Matière Condensée et Nanostructures (LPMCN), Université Lyon 1 / CNRS, 43 boulevard du 11 novembre; 69622 Villeurbanne

REMERCIEMENTS

Le travail qui est présenté dans ce manuscrit a été réalisé au sein de l'équipe " liquides et interfaces " du Laboratoire de Physique de la Matière Condensée et Nanostructures (LPMCN) de l'Université Claude Bernard - Lyon 1 et du groupe mécanique et modes constructifs du Laboratoire Central de Recherche (LCR) du groupe Lafarge.

Je tiens donc à remercier ces deux établissements pour m'avoir accueilli et avoir mis à ma disposition les meilleures conditions de travail.

Je remercie le groupe Lafarge et la région Rhône-Alpes pour leur soutien financier.

Je remercie M. Bruno ZUBER pour m'avoir accueilli au sein du LCR

Je remercie Mme. Elisabeth CHARLAIX pour m'avoir accueilli au sein du LPMCN et pour ses observations et suggestions très enrichissantes.

J'exprime mes profonds remerciements à M. Jean COLOMBANI pour la confiance qu'il m'a accordée, pour avoir encadré mes travaux et m'avoir permis de mener à bien ce projet,. Il m'a appris l'interférométrie holographique et m'a ensuite confié le rétablissement de la méthode numérique. Ses nombreux conseils et explications m'ont permis de comprendre et de progresser énormément dans un domaine plutôt lointain à mon parcours d'ingénieur mécanicien. Je remercie aussi pour la grande autonomie qu'il m'a laissée tout au long de ce projet.

MM. Jean-Pierre GRATIER et Eric FINOT ont accepté de juger mon travail, je tiens à les remercier. Je suis également très honoré de la présence dans mon jury de M. Lydéric BOCQUET pour son expertise en liquides et interfaces.

Je remercie MM. Emmanuel GUILLON et Geert HOUVENAGHEL qui ont successivement, pris la responsabilité du projet au sein du LCR, pour leur disponibilité et pour les discussions très instructives et les nombreuses suggestions très enrichissantes lors de nos réunions de résultats et bilan du projet. De plus je tiens à souligner l'aide précieuse que m'a apportée M. G. HOUVENAGHEL pour ses commentaires et corrections sur les articles scientifiques issus de ce projet.

Mme. Agnès PIEDNOIR a suivi de près mon travail avec un œil critique. Elle m'a appris la Microscopie à Force Atomique avec la plus grande rigueur et gentillesse ainsi que quelques astuces pour optimiser mes mesures et analyses de résultats. Sa disponibilité et son charisme m'ont permis d'avoir une ambiance de travail très agréable. Je l'en remercie très chaleureusement.

Au sein du LCR j'ai eu le plaisir et la chance de partager avec M. Fabrice MARANDEAU ses derniers mois de vie active. Il m'a fait connaître le matériau plâtre et a été toujours disponible pour m'assurer les meilleures conditions de travail. Son énorme savoir-faire qu'il a un peu partagé avec moi m'a permis de développer une expertise dans la fabrication des échantillons de plâtre. Les nombreuses discussions techniques et personnelles que nous avons eues ont été très enrichissantes et ses conseils ont été toujours très constructifs et pleins de sagesse. Je tiens à lui réitérer mes vifs remerciements.

Je remercie MM. Gilles CHANVILLARD et Ellis GARTNER au sein du LCR et MM. François RENARD et Dag K. DYSTHE pour les discussions scientifiques très précieuses et enrichissantes qui ont d'une manière ou d'une autre éclairé notre chemin dans notre recherche.

Grâce à la démarche de M. Sylvain MEILLE avant de quitter le LCR, ce projet de partenariat avec Lafarge a pu voir le jour. Sa disponibilité et sa collaboration lors de mes recherches bibliographiques m'ont permis de progresser plus efficacement dans mon étude de l'état de l'art. Je tiens donc à l'en remercier.

Un grand merci à l'ensemble des techniciens au sein du LCR qui ont collaboré à mes essais. Je remercie plus particulièrement Mme. Karine JACQUEMET et M. Marc FOUILHE qui ont travaillé à mes côtés dans ce projet, qui ont toujours veillé à m'assurer les meilleures conditions de travail et m'ont fortement aidé avec les mesures sur la machine de traction/compression.

Je remercie les stagiaires de master qui nous ont aidés tout au long de ce projet dans les mesures de dissolution par interférométrie holographique et tout particulièrement, je pense à Mlle. Sylvana NYD.

Je remercie l'ensemble du personnel du LPMCN pour l'ambiance conviviale dans laquelle mes travaux se sont déroulés. Je remercie plus particulièrement ceux avec qui j'ai fait des pauses pour sortir de temps en temps de l'ambiance scientifique : à Ludivine pour les nombreuses discussions sur le tennis ou le basket (dommage qu'on ne supportait jamais le même joueur ou la même équipe), Vasilica pour les longs échanges sur les cultures roumaines et colombiennes, Alessandro et Guido pour les discussions en italien (grazie Guido per il tuo aiuto con LaTeX), Choongyeop pour les longues discussions sur la vie du post-doc, Xu, Baudouin et Laurent pour les débats sur le foot et les opportunités que nous avons eu de jouer ensemble et Xixi pour être ma coéquipière à la pétanque.

Pour ma part, ces trois années ont été très riches sur le plan scientifique comme sur le plan humain. Je suis très heureux d'avoir partagé avec toutes ces personnes et je remercie chacun d'entre vous pour le climat de sympathie et bonne humeur dans lequel j'ai eu la chance de travailler.

*à mes parents,
à ma famille,
à Martina*

Table des matières

Introduction	1
1 Etude Bibliographique	5
1.1 Historique	5
1.2 Système $\text{CaSO}_4\text{-}2\text{H}_2\text{O}$	6
1.2.1 Le gypse	7
1.2.2 Hémihydrates et Anhydrites	9
1.2.3 Hydratation de l'hémihydrate	10
Principe et Modèles	10
Paramètres modifiant l'hydratation	12
Taux de gâchage	16
1.2.4 Microstructure du plâtre pris	17
Formation de l'édifice cristallin	17
Forces Intercristallines	20
1.3 Propriétés mécaniques du plâtre pris	23
1.3.1 Module d'Young	23
Plâtre pur	23
Influence de la cristallisation	25
Influence de l'eau et des adjuvants	25
1.3.2 Loi de Comportement	27
Contrainte à la rupture	27
Paramètres modifiant la loi de comportement	28
1.3.3 La Ténacité	32
Ténacité du plâtre pris	32
Paramètres influençant la résistance à la fissuration	36
1.3.4 Fluage	38
1.4 Dissolution des minéraux	41
1.5 Dissolution sous contrainte	47
1.5.1 Fluage par dissolution sous contrainte	47
2 Matériaux et Techniques Expérimentales	53
2.1 Matériaux	53
2.1.1 Cristaux de gypse	53
2.1.2 Nuance du plâtre	54
2.1.3 Additifs utilisés	55

2.2	Techniques expérimentales	59
2.2.1	Dissolution du gypse dans l'eau pure ou en présence d'additifs	59
2.2.2	Observations par AFM	59
2.2.3	Détermination des coefficients de dissolution et diffusion par Interférométrie Holographique	63
	Holographie et Interférométrie	63
	Holographie numérique	64
	Dissolution pure	67
	Dissolution sous contrainte	67
2.2.4	Etude du fluage du plâtre	69
	Fluage en milieu humide	69
	Fluage en immersion	69
3	Influence de la dissolution sur le fluage du plâtre	73
3.1	Fluage en milieu humide	74
3.1.1	Plâtre pur	74
3.1.2	Plâtre additivé	75
3.2	Fluage sous immersion	76
	Contrainte à la rupture	77
3.2.1	Plâtre pur	79
3.2.2	Plâtre additivé	80
	Influence de la charge appliquée et de la concentration d'adjuvant	80
	Influence des additifs sur le fluage en immersion du plâtre	84
	Influence des additifs sur la microstructure du plâtre	85
3.2.3	Plâtre additivé par adsorption	87
	Contrainte à la rupture	87
	Influence de la concentration d'adjuvant	88
	Influence des additifs	91
3.3	Dissolution du gypse	92
3.3.1	Coefficients de dissolution et diffusion du gypse dans l'eau pure	92
3.3.2	Coefficient de diffusion et de dissolution du gypse dans l'eau additivée	93
	Influence de la concentration	98
3.4	Relation entre la dissolution du gypse et le fluage du plâtre immergé	99
3.5	Conclusion	102
4	Etude de la dissolution sous contrainte	105
4.1	Observation atomique de la dissolution du gypse dans l'eau	106
4.1.1	Détermination des vitesses de mouvement des marches atomiques	106
	Influence de la concentration de gypse dans l'eau	106
	Influence de la force	111
	Influence des additifs	117
4.2	Dissolution sous contrainte	121
4.3	Conclusion	122
	Conclusions Générales	125
	Bibliographie	129
	Annexes	135

Introduction

Le plâtre pris est un matériau poreux à texture désordonnée, constitué de cristaux de gypse enchevêtrés. Il doit sa bonne cohésion à cet enchevêtrement et aux interactions inter cristallines. Par rapport aux autres matériaux de construction, le plâtre a de forts avantages concernant les propriétés d'isolation thermique et acoustique grâce à sa faible densité apparente et sa grande porosité (50%). La conductivité thermique du plâtre est de l'ordre de $0,25 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, contre $50 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ pour l'acier [1]. Par ailleurs, grâce à sa capacité d'adsorption d'eau, le plâtre, a une bonne résistance au feu et un pouvoir de régulation de l'hygrométrie à l'intérieur des endroits où il est utilisé. Cela pour un faible coût de production. Toutefois, ce matériau aux propriétés mécaniques faibles n'est pas un objet de recherche courant contrairement aux autres matériaux de construction (ciment, béton, etc.). Cependant, le plâtre est un liant hydraulique (microstructure évoluant et se développant au cours de l'hydratation), mais de structure nettement plus simple que celle du ciment, et pouvant servir à la compréhension des autres matériaux de construction.

Les propriétés mécaniques du plâtre dépendent de la taille, de la distribution de la taille et du faciès des cristaux de gypse, de la porosité mais aussi de l'humidité. Lorsque la cristallisation se fait en aiguilles l'enchevêtrement est alors optimal ; l'édifice ainsi formé est consolidé par la formation de liaisons tenon-mortaises, alors les propriétés du plâtre sont meilleures. Une distribution de taille homogène et des aiguilles petites et nombreuses permettent une meilleure cohésion du matériau. En revanche, après l'adsorption d'un petit pourcentage d'eau, les propriétés mécaniques du plâtre sont altérées significativement [2, 3].

En 1998, *Badens* [3] a étudié la tenue en fluage du plâtre pris. Dans cette étude il a été mis en évidence un fluage par glissement visqueux des cristallites les unes sur les autres puis par endommagement du matériau à une humidité relative de 97% et à température ambiante. Alors, il a été conclu que l'eau adsorbée aux interfaces des cristaux de gypse est à l'origine de la perte de rigidité et résistance du plâtre pris aux fortes humidités relatives.

Une hypothèse pour expliquer cet effet néfaste de l'eau, c'est l'influence des phénomènes de dissolution sur les propriétés mécaniques des solides immergés ou en atmosphère humide. Cette influence est une conséquence du mécanisme appelé *Dissolution sous Contrainte*. Lors de ce phénomène, le déplacement de matière induisant la déformation plastique est provoqué par la dissolution-précipitation du solide du fait du changement de potentiel chimique induit par la contrainte appliquée. Lors du fluage, les composés aux interfaces cristallines les plus contraints se dissolvent, diffusent dans la phase liquide, et finalement précipitent aux joints de grains moins

contraintes, entraînant une modification de la géométrie des grains, donc une déformation plastique.

Le processus de cristallisation du gypse est fortement influencé par les additifs et les impuretés du gypse qui exécutent leur action spécifique sur la surface du cristal. La cinétique de cristallisation mais aussi la croissance et la forme du cristal de gypse ainsi que ses propriétés peuvent être modifiées. Des types spéciaux d'additifs (*i.e.* Phosphonate) sont généralement assumés comme préférentiellement adsorbés aux points actifs de croissance sur la surface du cristal [4]. Quelques des plus courants additifs utilisés en applications commerciales sont dérivés des acides carboxylique et phosphonique (*i.e.* l'acide citrique et l'acide tartrique). Ces additifs sont utilisés comme retardateurs de croissance du gypse dans les matériaux de construction [5].

Badens [3], a montré que certains additifs (*i.e.* les acides tartrique et borique) sont efficaces pour atténuer l'altération des propriétés mécaniques du plâtre pris en milieu humide. Il a été montré que pour le plâtre pris additivé, la quantité d'eau absorbée aux fortes humidités relatives est moins importante. Les premiers pourcentages d'eau absorbée génèrent une diminution quasi-totale des propriétés mécaniques.

Pour faire une corrélation entre les propriétés mécaniques et les phénomènes de dissolution, ainsi que l'influence des additifs, nous menons des études à trois échelles :

- Une échelle *nanométrique*, à l'aide de la Microscopie à Force Atomique (AFM), nous permettant de réaliser une étude in situ du comportement atomique de la surface du solide (analyses de directions et vitesses de mouvement de marches atomiques)
- Une échelle *microscopique*, à l'aide de l'Interférométrie Holographique, nous permettant de mesurer des grandeurs de transfert du système (*i.e.* les coefficients de dissolution et diffusion)
- Une échelle *macroscopique*, nous permettant de mesurer des grandeurs phénoménologiques résultantes

Dans le premier chapitre, le point sur les connaissances actuelles sur la microstructure du plâtre pris et ses propriétés mécaniques est fait. Les hypothèses sur l'influence de l'eau sur les propriétés mécaniques du plâtre sont reprises et analysées. Finalement, les approches sur la dissolution et la dissolution sous contrainte du gypse dans l'eau sont étudiées. Dans le chapitre *II*, une révision des techniques expérimentales ainsi que des matériaux utilisés et la préparation des échantillons est faite. Dans le chapitre *III* nos études le fluage du plâtre pur et additivé ainsi que la cinétique de dissolution du gypse dans l'eau pure et en présence des même additifs dans lesquels le plâtre a été testé. Une corrélation des deux phénomènes est faite en utilisant les connaissances acquises sur la déformation par dissolution sous contrainte vue dans le premier chapitre. Finalement, dans le chapitre *IV* on fait une observation atomique du phénomène de dissolution du plâtre dans l'eau pure et additivé pour mieux décrire et comprendre les mécanismes ayant lieu à l'interface solvant - gypse qui gèrent le processus de dissolution.

Chapitre 1

Etude Bibliographique

1.1 Historique

Le plâtre est un des plus vieux matériaux utilisé pour la construction par l'homme, avec la chaux et la terre cuite. Ses premières utilisations datent de la lointaine Antiquité en Anatolie (Turquie). Son abondance dans la nature ainsi que sa facilité de production (nécessité de faibles températures) expliquent l'ancienneté de son usage. Des traces de plâtre se retrouvent ensuite dans l'Egypte ancienne où les joints de la grande pyramide de Kheops, à Gizeh, ont été réalisés avec un mélange de plâtre de chaux et de poudre en marbre ; puis dans la Grèce antique.

Dès l'époque gallo-romaine, les habitants de la région parisienne ont su transformer le gypse en plâtre pour construire leurs maisons. Ils trouvaient le gypse à proximité, dans de petites carrières, presque à fleur de sol. Les Romains, eux, se servaient du plâtre pour les enduits et les sculptures.

Grâce à ses qualités ignifuges, en 1667, un an après le grand incendie de Londres, Louis XIV publie un édit pour le rendre obligatoire en France en enduit intérieur et extérieur, de façon à limiter les risques de propagation du feu.

Aux Etats-Unis à la fin du XIX siècle, le *plasterboard*, ancêtre de la plaque de plâtre est créé. Le principe : un panneau *sandwich* avec un cœur de plâtre et des feuilles de carton sur chaque face. Après la crise de 1929, puis la Seconde guerre mondiale, les industries de nombreux pays occidentaux se trouvent dans une situation difficile. Ces pays doivent répondre à des besoins considérables en construction, mais disposent de moyens et de techniques obsolètes. Soutenus par le Plan Marshall, des experts partent aux Etats-Unis pour étudier de nouvelles techniques de construction rapides et productives. Alors, le choix du *plasterboard* s'impose.¹

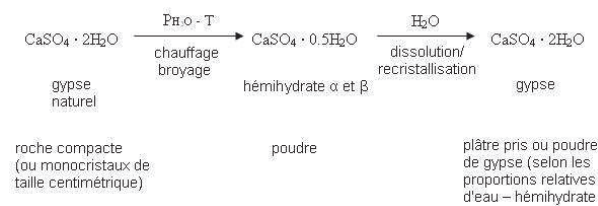
Actuellement le plâtre est utilisé soit directement en enduits, ou bien en éléments préfabriqués carreaux ou plaques. C'est un matériau particulièrement adapté à une utilisation en intérieur, grâce à ses propriétés d'isolation thermique et acoustique et sa résistance au feu [6].

1. source : site internet de la société Lafarge

1.2 Système $\text{CaSO}_4\text{-}2\text{H}_2\text{O}$

Le plâtre pris est obtenu après l'hydratation, de la poudre de plâtre (hémihydrate). Ce qui est plutôt un processus de dissolution de la poudre (hémihydrate) et une recristallisation sous forme de gypse (dihydrate) [2].

L'obtention du plâtre à partir du gypse naturel est faite selon le schéma suivant [3] :



Comme on peut voir dans la figure 1.1, le système $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ présente plusieurs phases, toutes, dépendantes de la pression de vapeur d'eau dans le système ainsi que de la température. Au niveau industriel, les conditions de pression de vapeur d'eau et de température dans les fours ne sont pas toujours homogènes alors, le plâtre commercial, constitué principalement de hémihydrate, peut contenir aussi des phases plus ou moins hydratées.

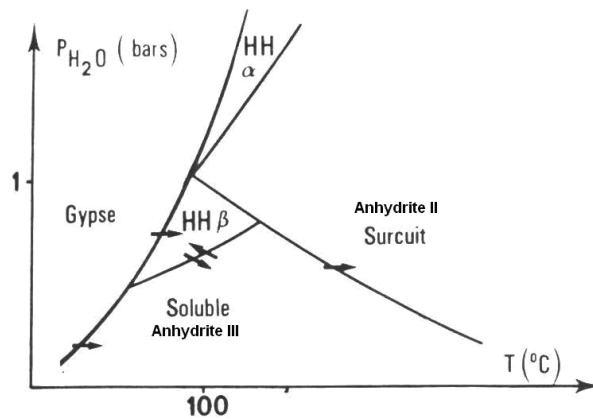


FIGURE 1.1 – Diagramme d'équilibre des différentes phases du système $\text{CaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ [3]

1.2.1 Le gypse

Le gypse, de formule chimique : $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, présente une microstructure de maille monoclinique décrite par *Cole et Lancucki* [7], qui compte 4 molécules de gypse. Le groupe d'espace $I2/a$ est utilisé, avec les paramètres de maille suivants :

$$a = 5,670 \text{ \AA}; b = 15,201 \text{ \AA}; c = 6,533 \text{ \AA}; \beta = 118^\circ 36'; \text{ volume de cellule} = 494,37 \text{ \AA}^3$$

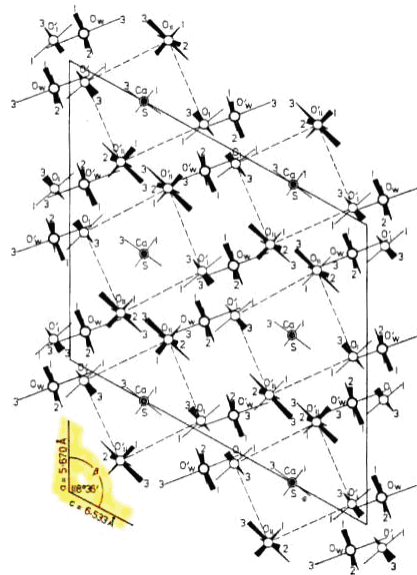


FIGURE 1.2 – Structure du cristal de gypse raffinée à l'aide de la diffraction tridimensionnelle des rayons X. Vue du plan cristallographique ac du gypse [7]

La structure consiste en l'empilement de couches d'ions de calcium Ca^{2+} et sulfate

La projection de la structure sur le plan (001) (Figure 1.3) donne une représentation assez nette de la microstructure.

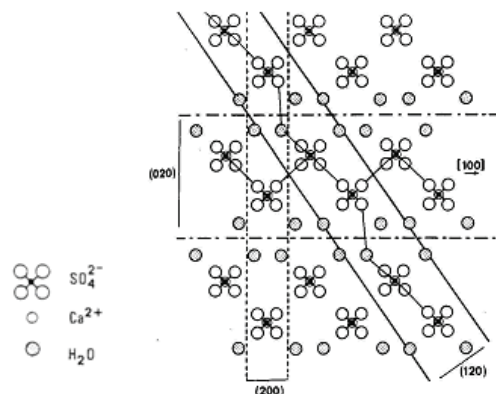


FIGURE 1.3 – Projection de la structure cristalline du gypse sur le plan (001) [8]

Dans la structure du gypse on retrouve deux types de liaisons chimiques :

- Des liaisons ioniques (fortes) dans les feuillets $\text{Ca}^{2+}/\text{SO}_4^{2-}$ dues aux différences de charges électriques
- Des liaisons hydrogènes entre les molécules d'eau et les atomes d'oxygène des ions de sulfate. L'atome d'oxygène de la molécule d'eau étant relié à un ion de calcium, celles-ci sont beaucoup moins fortes que les liaisons ioniques $\text{Ca}^{2+}/\text{SO}_4^{2-}$ [6]

L'aspect global extérieur du cristal est donné par sa morphologie et le faciès. Les faces les plus rencontrées dans le faciès sont celles dont la croissance est la plus lente. La théorie des *PBC* (*Periodic Bond Chains*) de *Hartman et Perdok* (1955) permet, à partir de considérations cristallographiques et énergétiques, de déduire les formes de croissance dont les faces croissent couche par couche à partir de la connaissance des chaînes périodiques de liaisons entre atomes selon une direction donnée. A partir de cette théorie, *Simon et Bienfait* [9], et puis *Weijnen et al.* [4] ainsi que *Van der Voort et Hartman* [10] ont montré que les faces (010), (120), (011) et $(\bar{1}11)$ possèdent des chaînes de liaison fortes. Elles vont croître le plus lentement et auront une extension maximale dans le faciès final. Ces couches sont limitées par des lisières $\langle 001 \rangle$, $\langle 100 \rangle$, $\langle 1\bar{1}0 \rangle$, $\langle 211 \rangle$. Selon les calculs, la séquence d'importance morphologique relative des faces est :

$$(010) > (120) > (011) > (\bar{1}11)$$

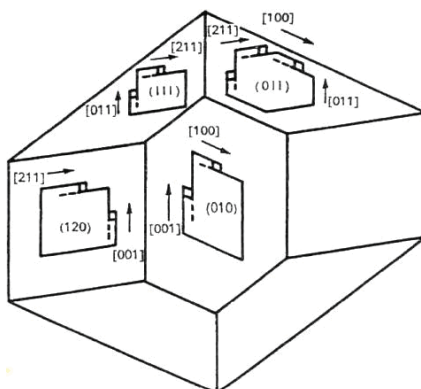


FIGURE 1.4 – Schéma des couches de croissance du gypse sur les faces. [9]

$(\bar{1}11)$ étant la face la moins stable donc, celle de croissance la plus rapide ; la forme d'équilibre théorique ne présente que des faces (010), (120) et (011) uniquement. Cependant, en pratique, le cristal de gypse dans une solution aqueuse pure a un faciès majoritairement aciculaire et présente les faces (010), (120) et $(\bar{1}11)$. Ce désaccord entre la théorie et la pratique a été attribué par *Simon et Bienfait* [9] au fait d'une différence d'interaction des molécules d'eau avec les faces (011) et $(\bar{1}11)$. Cette interprétation a été mise en question [4] mais n'a jamais eu d'autre interprétation.

Les liaisons hydrogènes développées par les molécules d'eau en surface sont moins fortes que les liaisons ioniques. Cela rend le plan (010) un plan de clivage facile. Des mesures de contrainte de clivage en cisaillement sur un monocristal de gypse confirment une cohésion moins forte selon le plan (010). Des valeurs entre 0,2 et 0,5 MPa pour (010) sont relevées, selon la direction d'application de la charge, tandis que pour (120) et (011) les contraintes sont supérieures de plus d'un ordre de grandeur (entre 10 et 14 MPa) [6].

1.2.2 Hémihydrates et Anhydrites

L'hémihydrate de formule chimique brute : $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$, a une microstructure (monoclinique) similaire à celle du gypse, empilement de couches de sulfate de calcium et de molécules d'eau.

Son obtention se fait après broyage et cuisson à $110 - 140$ °C, et selon les conditions de pression de vapeur d'eau, on peut obtenir deux types d'hémihydrates.

- Si la cuisson se fait en autoclave (pression de vapeur d'eau supérieure à 1 bar), on parle de voie humide. Le gypse est dissous et recristallise "parfaitement et non poreux" sous forme d'hémihydrate α . L'hémihydrate α demande peu d'eau pour former du dihydrate, c'est pourquoi le rapport E/P est en moyenne 0,3. Le plâtre pris formé à partir du hémihydrate α a de très bonnes propriétés mécaniques, cependant, son coût de fabrication est élevé et par conséquent il n'est utilisé qu'en odontologie ou pour des applications de moulages spatiaux
- Si la cuisson se fait à une pression de vapeur d'eau inférieure à 1 bar, on parle alors d'une préparation par voie sèche. L'eau du gypse est éliminée à l'état vapeur. Le solide obtenu, appelé hémihydrate β garde la même morphologie du gypse mais il est très poreux à cause du départ de l'eau. Ce hémihydrate n'est gâchable qu'à des rapports E/P supérieurs à 0,6, et le plâtre pris obtenu à partir de celui-ci, a des propriétés mécaniques moins bonnes que celui obtenu à partir du hémihydrate α . Toutefois, sa fabrication est moins coûteuse alors, il a des nombreuses applications, notamment dans l'industrie du bâtiment

Les deux formes de hémihydrates diffèrent dans leur réactivité avec l'eau et dans la résistance mécanique des produits d'hydratation. Ceci pouvant être lié à leurs microstructures ; des études avec *diffraction de rayons X (DRX) et analyses chimiques et thermiques* [11], ont montré, dans un premier temps, que les différences entre les hémihydrates α et β sont fortement liées à la taille des cristaux et non à des différences dans sa structure cristallographique. Cependant, cette affirmation a été mise en question et puis reprise plusieurs fois. Affirmations décrivant *i.e.* une microstructure monoclinique pour l'hémihydrate α et une autre plutôt trigonale pour l'hémihydrate β , suivies d'affirmations où les formes α et β ne diffèrent que par la taille et l'arrangement des cristaux, ont été proposées [12]. Des analyses *DRX* plus récentes et des mesures de relaxation avec *Résonance Magnétique Nucléaire rapide (RMN)* mettent en évidence des différences dans la structure des cristaux des deux formes, et ces différences peuvent être reliées à la réactivité des hémihydrates avec l'eau et à la résistance mécanique des produits du dihydrate [12,13].

Une température de cuisson au-delà de 150 °C génère une déshydratation plus poussée du gypse, ce qui conduit à la formation de l'anhydrite III ($\gamma - \text{CaSO}_4$). Cette anhydrite est très facilement hydratée en hémihydrate sous conditions atmosphériques normales. Sa formule : $\text{CaSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, avec x compris entre 0,06 et 0,11. Une cuisson à une température encore plus élevée permet l'obtention de l'anhydrite II puis l'anhydrite I qui sont très stables "*difficilement réhydratables*".

1.2.3 Hydratation de l'hémihydrate

Principe et Modèles

Les premières études sur l'hydratation de l'hémihydrate ont été menées par *Lavoisier 1768*² et puis par *Le Chatelier 1883*³. Ce dernier a proposé la théorie de la dissolution-cristallisation. L'hémihydrate (avec une solubilité toujours supérieure à celle du gypse sous températures inférieures à 100 °C) dissout complètement, et le gypse cristallise à partir de cette solution saturée. Selon ce modèle, la force motrice de l'hydratation est la différence apparente entre la solubilité de l'hémihydrate de départ et le gypse final. La dissolution de l'hémihydrate conduit à une solution dont la concentration ionique est très supérieure à celle obtenue par dissolution de gypse dans les mêmes conditions. Il en résulte une précipitation spontanée de cristaux de gypse. La sursaturation de gypse s'écrit alors :

$$\beta = \frac{a(\text{Ca}^{2+}) * a(\text{SO}_4^{2-})}{a(\text{Ca}^{2+})_{eq} * a(\text{SO}_4^{2-})_{eq}} \quad (1.1)$$

avec :

$a(\text{Ca}^{2+})$ et $a(\text{SO}_4^{2-})$: activités des ions libres calcium et sulfate en solution

$a(\text{Ca}^{2+})_{eq}$ et $a(\text{SO}_4^{2-})_{eq}$: activité des ions libres en solution à l'équilibre

β doit être différent à 1 pour que la dissolution ($\beta < 1$) - croissance ($\beta > 1$) soient possibles.

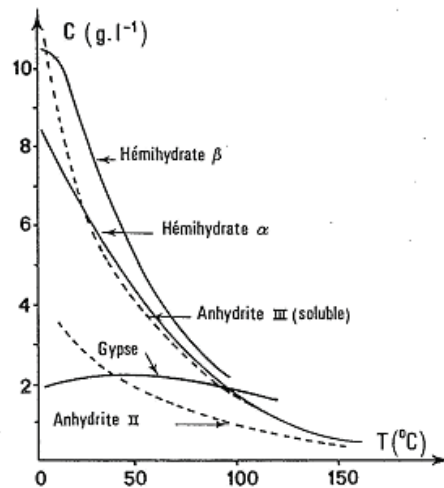


FIGURE 1.5 – Solubilité des sulfates de calcium [14]

D'autres théories ont été proposées, comme celle d'*Emley 1917*⁴ et *Chassevent 1926*⁵, qui proposent le modèle *topotactique* selon lequel c'est l'eau qui diffuse à travers de la surface des grains d'hémihydrate en provoquant à l'intérieur de sa microstructure une précipitation

2. [14] A. Lavoisier, Mémoire Math. Phys. 5 (1768) 341.
3. [14] H. Le Chatelier, Compt. Rend. (Paris) 96 (1883) 715.
4. [14] M. Emley, Trans. Am. Ceram. Soc. 19 (1917) 573.
5. [14] L. Chassevent, Ann. Chem. 6 (1926) 264.

de germes de dihydrate.

En 1926 *Neville*⁶, 1927 *Budnikoff*⁷ et 1963 *Hansen*⁸, proposent la théorie *colloïdale* selon laquelle les grains d'hémihydrate se recouvrent d'espèces intermédiaires $\text{CaSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ($x < 2$) qui forment un gel. La cinétique de transformation de ce gel contrôle la cristallisation du gypse.

Ou bien, celle de la *germination hétérogène* de *Ridge* 1969⁹, et reprise par *Gartner* [15], selon laquelle le gypse peut apparaître à la surface de l'hémihydrate ou des autres particules solides (*i.e.* particules de gypse présentes comme des impuretés) et croître ensuite à partir de ces germes.

Le gypse se forme, par germination hétérogène sur les particules d'hémihydrate, dès que celles-ci entrent en contact avec la solution. Une fois que les particules d'hémihydrate dissolvent les cristaux de gypse quittent leur surface et par attraction peuvent aussi donner lieu à une deuxième germination. Si une germination homogène a lieu, elle ne se passe qu'après une germination hétérogène [14].

Il est accepté pour la majorité, que l'hydratation de l'hémihydrate a lieu au travers d'un mécanisme de solution. La saturation/sursaturation de la solution, mène à la germination et la croissance des cristaux. Pour que cette germination ait lieu, l'embryon de germination doit atteindre une taille critique. Le rayon critique r_c est lié à la sursaturation S [12] :

$$r_c = \frac{2\sigma^*\bar{V}}{k_B T \log(S)} \quad (1.2)$$

Où, σ^* est l'énergie par unité surface, \bar{V} est le volume moléculaire, k_B est la constante de Boltzmann et T est la température en kelvin.

La forme générale de réaction cinétique des sulfates de calcium est sigmoïdale [12]. Dans cette forme, on peut identifier trois zones : *i*) une période d'induction, *ii*) une période d'accélération et *iii*) une période correspondant à la fin du processus d'hydratation. Plusieurs modèles cinétiques du processus d'hydratation ont été proposés. Le plus conventionnel est l'équation d'*Avrami*, qui est appliquée aux processus contrôlés par germination. Concentrée sur la germination et la croissance, cette équation ne tient pas compte de la phase de dissolution de la réaction, la dissolution étant un facteur très important dans l'hydratation de l'hémihydrate. *Ridge* et *Schiller* ont proposé des équations basées sur la géométrie des cristaux de l'hémihydrate et du dihydrate, avec l'hypothèse que, les taux de dissolution de l'hémihydrate et la recristallisation du dihydrate sont proportionnels aux surfaces des respectifs cristaux. *Hand*, en utilisant le calcul numérique à comparé le modèle de *Ridge* et *Schiller* avec l'équation de *Avrami*. Il a trouvé que ces équations sont compatibles pour certains domaines des valeurs expérimentaux, et que dans les limites de l'évidence expérimentale présentée, il n'y a pas d'évidence sur quel modèle doit être préféré.

Si l'hydratation exothermique de l'hémihydrate avec de l'eau est faite sous conditions adiabatiques, la variation de la température est proportionnelle à la quantité de dihydrate formé. D'après cette affirmation, la réaction d'hydratation a été suivie comme une relation $\Delta T = f(t)$

6. [14] H.A. Neville, J. Phys. Chem. 30 (1926) 1037.

7. [14] P.P. Budnikoff, Kolloid Z. 42 (7927) 148.

8. [14] W.C. Hansen, Mater. Res. Std. 3 (1963) 359.

9. [12,14] M.J. Ridge and J. Beretka, Rev. Pure Appl. Chem. 19 (1969) 17.

[11]. Des *analyses thermiques différentielles (ATD)*, des *analyses du changement de la résistance électrique* des mélanges de plâtre [11] et des analyse à l'aide de la *RMN* [13], permettent l'observation des trois zones dans la réaction cinétique des sulfates de calcium.

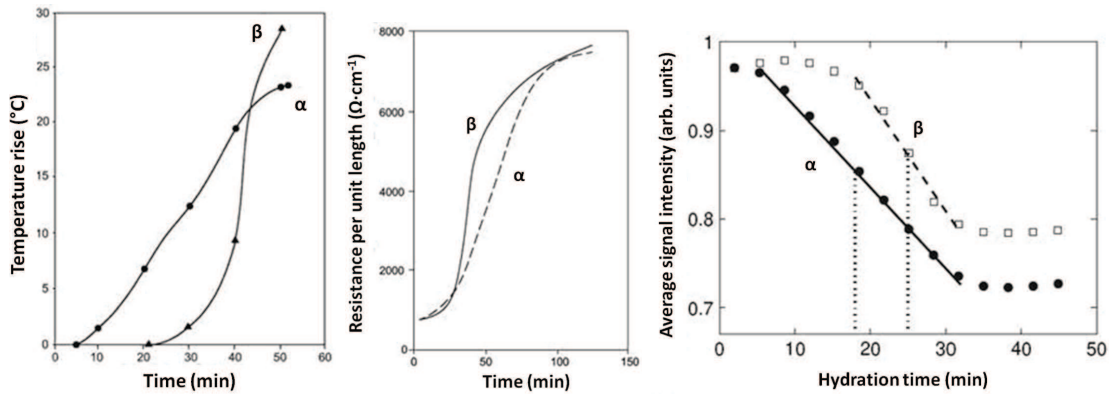


FIGURE 1.6 – (a) Hydratation des hémihydrates α et β , suivie par le changement de la température. (b) La résistance électrique des mélanges de plâtre pris. (c) Comparaison de la dynamique d'hydratation des plâtres α et β , en utilisant leurs périodes d'accélération issues des profils de RMN.

On remarque une période d'induction plus large pour l'hémihydrate β que pour l'hémihydrate α , mais l'hémihydrate β hydrate beaucoup plus rapide du fait que sa surface est plus importante, ce qui permet de trouver beaucoup plus de sites de germination pour la cristallisation du gypse.

Paramètres modifiant l'hydratation

La température et les additifs influencent la cinétique d'hydratation de l'hémihydrate. Pour modifier la cinétique d'hydratation on peut utiliser soit des inhibiteurs, soit des accélérateurs de prise. Dans le milieu industriel, de nombreux ajouvants (*retardateurs, accélérateurs, épaississants, rétenteurs d'eau, fluidifiants, agents basiques, résines liantes, hydrofugeants, etc.*) sont utilisés. Ces éléments (surtout les ajouvants) et leur influence sur les caractéristiques et propriétés du plâtre ont fait l'objet des nombreuses études.

De nombreuses molécules chimiques peuvent jouer l'un ou l'autre rôle, mais une accélération peut être aussi obtenue en milieu pur. La réactivité du sulfate de calcium hémihydraté dépend de sa solubilité, la taille et la forme des cristallites, leur surface spécifique et la nature et la densité des germes de gypse initialement présents dans le système influençant la solubilité [8]. D'après ces essais de conductimétrie, *Amathieu* [8] a conclu que le broyage de l'hémihydrate et puis l'ajout du gypse, surtout du gypse broyé, accélèrent le processus d'hydratation par des cristallites de gypse. De même il a été montré, que la température influence l'hydratation et qu'à une température de 35 °C la cinétique d'hydratation trouve son maximum.

Les acides organiques et leurs sels neutres (KCl, K_2SO_4 , NaCl) ont un effet accélérateur, même plus efficace que celui du gypse comme accélérateur, qui consiste en une augmentation de la vitesse de dissolution de l'hémihydrate. Autres accélérateurs sont les cations comme le Cu^{2+} et le Zn^{2+} qui ont une densité de charge plus élevée que le Ca^{2+} . Leur incorporation dans le

réseau se traduit alors par une plus grande vitesse de croissance [3].

Généralement, il est observé, que les acides organiques faibles et leurs sels avec les bases fortes jouent le rôle de retardateurs. Les colloïdes organiques qui sont produits de la décomposition et de l'hydrolyses des bio-polymères comme les protéines ou les sels d'acide phosphorique ou borique, jouent aussi le rôle de retardateurs de l'hydratation de l'hémihydrate [12]. Les inhibiteurs ont la propriété de retarder la cristallisation et souvent modifient la forme des cristaux. Le mécanisme de croissance du gypse est aussi dépendant de la germination alors une taille critique est nécessaire. Ainsi, le rôle principal des inhibiteurs est de bloquer le développement des embryons au dessous de la taille critique, gênant la germination et retardant ainsi l'apparition des germes qui deviendront cristallites. Ils peuvent aussi ralentir la croissance en s'adsorbant sur divers sites des surfaces cristallines [8]. Ces sites, décrits comme les sites de croissance sont présents au niveau des marches (Ils peuvent être provoqués soit par une dislocation, soit par une germination de surface en deux dimensions) ou aux crans de celles ci. Du fait du grand nombre de leurs liaisons non compensées, les crans sont considérés comme les sites de croissance les plus actifs sur la surface des cristaux. La croissance peut être alors empêchée par l'adsorption des ions des inhibiteurs soit sur les terrasses entre deux marches consécutives soit au long des marches (gradins) ou aux crans présents aux marches [16].

D'après *Cabrera et Vermileya (1958)*¹⁰, si l'adsorption se fait sur les terrasses, la propagation des marches au long de la surface peut être bloquée par une palissade d'ions inhibiteurs. Si les ions sont séparés par une distance inférieure à deux fois la valeur du rayon d'un germe critique bidimensionnel, les marches ne sont pas capables de passer à travers. Cependant, il a été vu que la croissance est bloquée avec un faible pourcentage de surface couverte par l'inhibiteur. Alors, un autre mécanisme d'inhibition a été proposé, référant à une adsorption préférentielle de l'inhibiteur aux sites de croissance sur la surface. L'adsorption aux crans ou encore au long des marches, requiert beaucoup moins de couverture de la surface par les inhibiteurs que celle prédite par le modèle de *Cabrera et Vermileya*. Si on fait l'hypothèse que le processus d'inhibition, comme celui de croissance, est contrôlé par la diffusion de surface, on peut espérer que les ions de l'inhibiteur retrouvent les mêmes barrières énergétiques que les unités de croissance du cristal. Selon le modèle de *Cabrera et Vermileya* le temps de relaxation pour la diffusion de surface est très grand, alors il est très difficile que les ions inhibiteurs adsorbés puissent surpasser cette barrière énergétique, par conséquent ils s'accrochent aux positions aléatoires où ils ont été adsorbés. Par contre, dans le modèle d'adsorption préférentielle, où les temps de relaxation pour la diffusion de surface ainsi que pour l'entrée à un cran sont relativement courts, les ions inhibiteurs sont alors capables de se déplacer librement sur la surface du cristal avant qu'ils ne soient attrapés au niveau d'un cran [16].

Amathieu [8] affirme que la qualité du processus d'adsorption est due au positionnement de l'inhibiteur sur la surface du cristal et à la liaison chimique. La vitesse de formation de la liaison dépend donc de l'affinité existant entre la molécule de l'inhibiteur et la surface cristalline. La force de cette liaison détermine alors la mobilité de la molécule.

Amathieu [8] a confirmé que les molécules inhibitrices doivent posséder un ou plusieurs groupements actifs capables de se lier avec l'ion Ca^{2+} . Il a aussi confirmé qu'un adjuvant est d'autant plus retardateur qu'il possède plus de groupements actifs (plus de facilités d'ancrage sur

10. [16] N. Cabrera and D.A. Vermileya, in : Growth and Perfection of Crystals, Eds. R.H. Doremus, B.W. Roberts and D. Turnbull (Wiley, New York. 1958) p. 393.

la surface cristalline soit en se liant directement avec l'ion Ca^{2+} , soit en réalisant des liaisons hydrogènes avec l'ion SO_4^{2-}). Nombreux adjuvants ont été étudiés, surtout des acides carboxyliques et phosphoniques ainsi que leurs sels. Leur adsorption est fortement liée au pH qui détermine la nature des espèces ionisées donc les conditions d'adsorption des molécules sur le cristal. Cette dépendance est étudiée pour l'adsorption des phosphonates sur les cristaux de gypse dans les travaux de *Gill et Nancollas* [17] et de *Weijnen et Rosmalen* [18].

Le poids moléculaire influence aussi l'effet inhibiteur. Lorsqu'il augmente, les capacités d'adsorption et de formation de ponts entre les cristaux s'accroissent alors que la mobilité des ions diminue. En revanche, lorsque les chaînes sont trop longues elles ont tendance à se replier sur elles-mêmes et donc à offrir moins de possibilités de liaisons avec le cristal. Leur diffusion vers les cristaux est donc plus difficile [8].

L'efficacité de certains acides carboxyliques ainsi que l'influence de sa concentration ont été aussi étudiées en utilisant des mesures du taux de variation de la température lors de l'hydratation ainsi que la conductimétrie [12], [19].

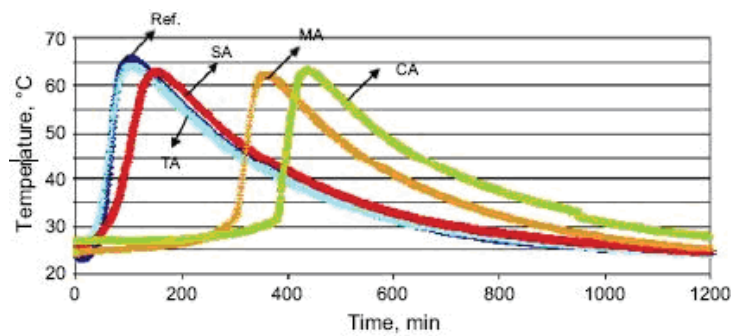


FIGURE 1.7 – Variation de la température avec le temps d'hydratation de l'hémidrate α en présence de 0,05% d'acides carboxyliques (Citrique (CA), Malique (MA), Tartrique (TA) et Succinique (SA)) ($E/P = 0,35$) [12].

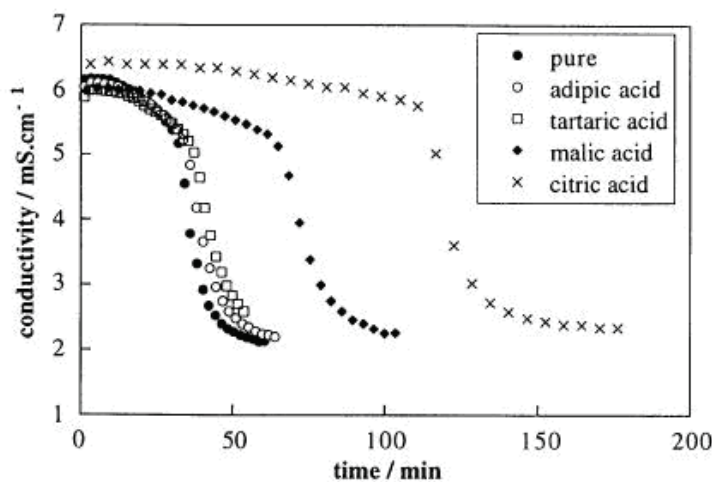


FIGURE 1.8 – Variation de la conductivité avec le temps d'hydratation de l'hémidrate β à 20 °C dans une solution pure et en présence d'adjuvants à une concentration initiale de 1000ppm [19].

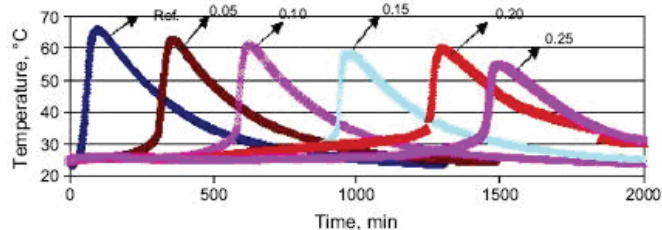


FIGURE 1.9 – Variation de la température avec le temps d’hydratation de l’hémihydrate α en présence de différentes concentrations (*wt%*) d’acide malique ($E/P = 0,35$) [12].

Dans les figures (1.7) et (1.9), il a été trouvé que d’autant plus la période d’induction est grande, plus le temps pour atteindre la température maximale est long, et plus grand est le pouvoir retardateur de l’acide. Une comparaison des mesures de la quantité d’additif absorbé par le gypse, par électrophorèse capillaire, avec les résultats observés sur la figure (1.8) a montré que l’acide le plus adsorbé est celui qui a les plus grands effets du taux de retardation de la cristallisation [19].

Généralement on fait l’hypothèse que les molécules inhibitrices relativement petites, comme la plupart des phosphonates, sont préférentiellement adsorbées aux sites de croissance (crans et gradins) sur la surface du cristal. Une forte interaction électrostatique, comme celle fournie par les groupes PO_3^{2-} , est primordiale pour induire les ions inhibiteurs à se placer sur la surface du cristal. Une fois le contact avec la surface du cristal a été établi, les groupes protonés PO_3H^- , seront capables de former des complexes plus forts avec le calcium que les groupes acides complètement déprotonés. A très hautes valeurs de pH , où même les faibles groupes acides commencent à se déprotoner, l’efficacité des phosphonates inhibiteurs commence à diminuer. La haute sensibilité du gypse pour les ions inhibiteurs avec des groupes anioniques doublement chargés peut être expliquée par la formation d’une couche d’eau autour des ions de calcium sur la surface du gypse. Dû à la grande énergie d’hydratation des ions de calcium, ils vont être bien protégés par des molécules d’eau, soit originaires de la structure du cristal, soit de la solution environnante. Ainsi, seulement les ions inhibiteurs avec groupes anioniques très chargés pourront probablement être capables de perturber la couche d’eau fortement polarisée, exposant alors les ions de calcium en dessous, à des possibilités de fortes liaisons coordinatrices [18].

Les groupes anioniques singulièrement chargés peuvent être la cause pour laquelle les petits composants carboxyliques ne soient pas efficaces comme inhibiteurs. Une très haute densité de charge anionique étant nécessaire pour pénétrer la couche d’eau formée autour des ions de calcium, il est nécessaire d’une grande quantité de groupes d’acides carboxyliques dissociés dans une seule molécule inhibitrice. En même temps, il faut qu’il reste un nombre de groupes d’acides carboxyliques protonés suffisant pour assurer une forte liaison coordinatrice avec les ions de calcium dans la surface. Pour répondre à ces deux besoins, ils doivent avoir au moins 15 groupes d’acides carboxyliques par molécule, tandis que la plupart des phosphonates commerciaux contiennent que 3-5 groupes d’acides phosphoniques par molécule. Même, ceux qui contiennent moins de 3 groupes d’acides phosphoniques par molécule, contiennent, en revanche, des groupes fonctionnels additionnels, comme des groupes d’acides carboxyliques, hydroxyle ou aminoacides, qui sont aussi capables de se complexer avec les ions de calcium dans la surface du cristal et/ou de former des ponts hydrogènes avec les ions de sulfate ou les molécules d’eau du cristal [18].

Selon *Badens* [19], en utilisant des acides carboxyliques, il y a deux possibilités pour l'action des additifs lors de la cristallisation :

- Adsorption de la molécule d'additif à la surface du cristal par complexation avec la formation des liaisons entre les groupes d'acides carboxyliques ionisés et les ions de calcium du cristal
- Complexation dans la solution de la molécule d'additif avec le complexe du sulfate de calcium ; cela suit deux hypothèses : *i*) un ion d'oxygène du group carboxylique ionisé de la molécule de l'additif prend la place d'un ion d'oxygène du group du sulfate du complexe dans la solution et *ii*) qu'un oxygène du group hydroxyle (non dissocié) de la molécule de l'additif prend la place d'un oxygène de la molécule d'eau du complexe dans la solution

Une analyse chimique et structurale met en évidence que la distance entre les ions de calcium des faces $(\bar{1}11)$ et (210) du cristal de gypse est $4,0 \text{ \AA}$, et que la première présente un charge surfacique positive alors que la deuxième présente un charge neutre. Il est alors conclu qu'en plus de l'importance de la correspondance structurale (correspondance avec la distance entre deux ions d'oxygène des deux groupes carboxyliques de la molécule d'additif considéré), la densité de charge joue un rôle très important. Ainsi, plus importante est la densité de charge anionique de l'additif, plus il est performant.

Taux de gâchage

Le rapport E/P est le rapport entre la quantité d'eau utilisée pour hydrater une quantité de "poudre de plâtre" ou hémihydrate. Ce rapport est appelé taux de gâchage. La quantité stoechiométrique d'eau nécessaire pour hydrater l'hémihydrate en gypse est de $0,186 \text{ g}$ d'eau pour 1 g d'hémihydrate, ce qui représente un rapport E/P de $0,186$. En pratique, cette valeur conduit à une pâte très épaisse, difficile à mettre en œuvre. En général le gâchage du plâtre se fait avec un rapport E/P ($0,3 - 0,5$) pour l'hémihydrate α et un rapport ($0,5 - 1,2$) pour l'hémihydrate β . L'eau en excès par rapport à la stoechiométrie doit s'évaporer ce qui provoque la formation de pores. Cette porosité, fonction du taux de gâchage, influence les propriétés mécaniques finales.

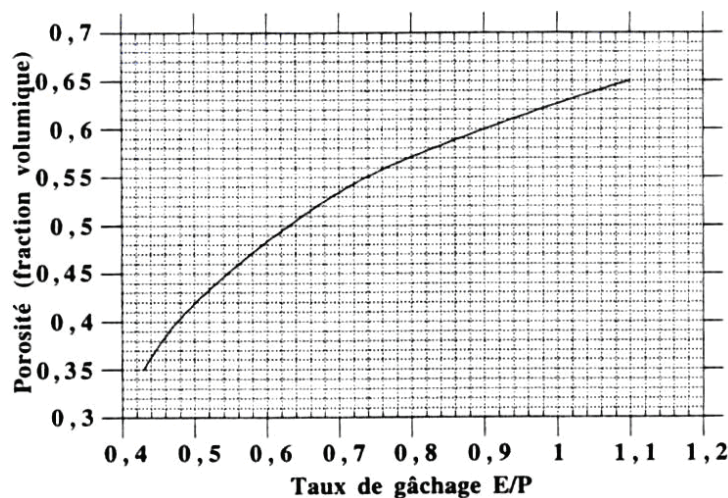


FIGURE 1.10 – Variation de la porosité en fonction du taux de gâchage. [2, 3]

1.2.4 Microstructure du plâtre pris

La microstructure du plâtre pris, affecte une grande quantité de propriétés physiques et énergétiques du matériau, et particulièrement, sa rigidité qui est due au squelette formé par les cristaux enchevêtrés [20]. La résistance mécanique dépend de : *i*) la taille et la forme des cristaux ; *ii*) la force des contacts entre cristaux ; *iii*) les impuretés qui puissent faire partie des cristaux, en les durcissant ou les prédisposant à la fracture ; *iv*) la porosité qui est déterminée par le taux de gâchage. D'après *Meille* [6], *Gartner* [15] et *Amathieu* [21], le consensus actuel sur la microstructure et la texture des plâtres pris ainsi que son influence sur les propriétés mécaniques semble d'être basé sur les hypothèses suivantes :

- Chaque cristallite de gypse est aléatoirement orientée par rapport aux autres
- La résistance mécanique augmente avec une diminution de la taille des cristallites
- La résistance mécanique est liée à la surface totale des contacts entre cristaux par unité de volume
- Les fractures se propagent entre les cristaux (contacts inter-cristallins) plutôt qu'à travers d'eux
- Une grande quantité d'additifs organiques retardent la croissance des cristaux de gypse, changent la morphologie et diminuent le nombre de cristallites par unité de volume, menant ainsi à la réduction de la surface de contact et de la résistance mécanique.

Formation de l'édifice cristallin

L'orientation de toute cristallite, doit être dépendante de l'orientation de son germe initial attachée à des changements d'orientation produits par la gravité, le mouvement du fluide, et les interactions avec les cristallites voisines et la possibilité aussi, avec des autres phases qui peuvent être présentes durant l'hydratation. Grâce à ces dernières, il semble qu'au moins les premiers contacts "gypse/gypse" ne sont pas tout à fait aléatoires, mais qu'ils sont déterminés par les forces entre particules, spécialement en suspension dans le fluide dans un temps où la structure n'est pas encore bien formée et où il y a plein d'espace pour la rotation des petites particules. Il existe des petits espaces entre surfaces solides dus à la compétition entre les faibles forces d'attraction de *Van der Waals* et les forces répulsives de solvatation et des forces électrostatiques. Alors, il est possible que le nouveau matériau solide puisse migrer à l'intérieur de ces espaces. Les facteurs qui peuvent être espérés pour retarder ou inhiber le processus de croissance à tout degré de sursaturation, semblent d'être [15] :

- Le pontage ou formation d'un contact de faces, équivalent à un joint de grains
- Une pression augmentée (force normal) au point du contact le plus proche. (Lorsque cette pression devient égale à la valeur maximale possible en termes thermodynamiques, il n'y a plus de croissance à ce site)

Gmouh et al [22] ont vu une variation relative de la géométrie du plâtre lors de l'hydratation. Une première période de contraction est associée à la dissolution de l'hémihydrate dans l'eau ; le volume de la pâte étant inférieur à la somme des volumes de l'hémihydrate et l'eau mélangés. Lors de cette période l'épaississement du mélange est gouverné par les forces de *Van der Waals* et des liaisons hydrogènes. Cette période est suivie par une période de gonflement correspondant à la répulsion entre cristaux " en contact " et en train de croître. Cet épaississement est dit gouverné par des forces de valence entre cristaux et par des liaisons hydrogènes dues à l'eau attrapée dans les cristaux.

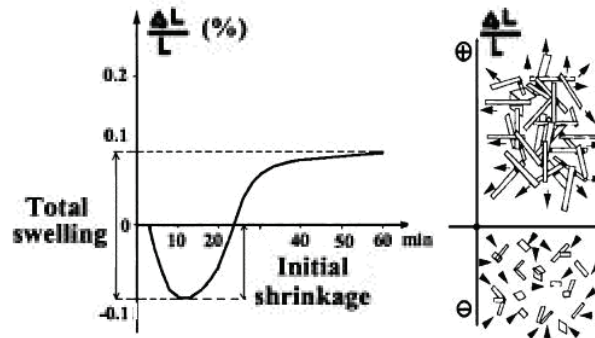


FIGURE 1.11 – Schéma décrivant les processus de contraction/gonflement du plâtre lors de l'hydratation. [22]

La microstructure du plâtre pris se présente comme un enchevêtrement des cristaux (aiguilles) de gypse. Elle est dépendante des conditions de cristallisation : saturation, pH , température, présence d'additifs mais aussi de la microstructure de l'hémihydrate initial. La taille moyenne des cristaux dans des conditions classiques de gâchage (23 °C sans adjuvants) est de $20 \times 2 \times 2 \mu\text{m}^3$ [6]. Les cristaux forment principalement deux types des de liaisons : interactions entre cristaux au sein d'agrégats formés de plusieurs aiguilles ou liaisons tenon - mortaises résultant des pressions qu'exercent les cristaux les uns sur les autres lors de la cristallisation. Ces derniers assurent la rigidité de l'édifice de plâtre pris.

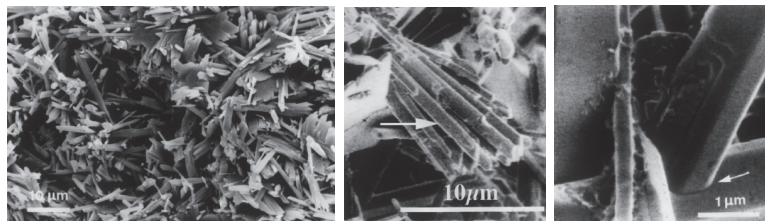


FIGURE 1.12 – (a) Image au MEB de la microstructure du plâtre pris (échelle affichée 10 μm) (b) Image au MEB du contact des faces, parallèle à l'axe des cristaux (échelle affichée 10 μm) (c) Image au MEB du contact Tenon - Mortaise entre cristaux de gypse (échelle affichée 1 μm) [23]

Des analyses avec la RMN, le MEB, et la thermographie à rayons X traitée par micro-ordinateur ($\mu - CT$) [13] ont permis de mieux observer les caractéristiques des plâtres α et β , lors de la hydratation. Les cristaux de plâtre α présentent des formes et un enchevêtrement réguliers, tandis que les cristaux de plâtre β sont plus minces, courts et semblent d'être empilés plutôt que enchevêtrés. Le plâtre α présente de pores avec un rayon entre 0 et 65 μm , et on remarque que la taille moyenne des pores diminue lors de l'hydratation. En revanche, pour le plâtre β qui présente des pores avec un rayon variant entre 0 et 75 μm , les pores augmentent de taille moyenne lors de l'hydratation. La rapide hydratation du plâtre β aboutit en espaces de pores plus grands (figures 1.13 et 1.14).

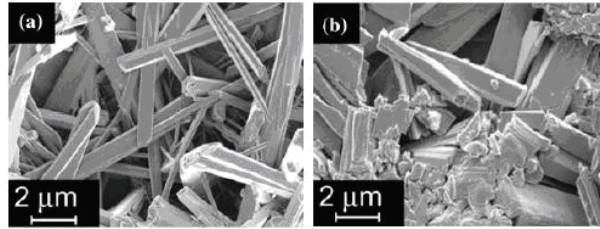


FIGURE 1.13 – Images au MEB des plâtres (a) α et (b) β [13]

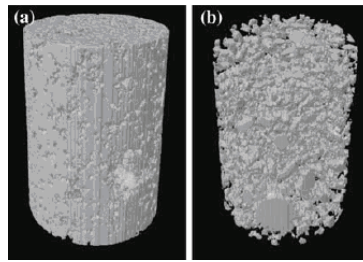


FIGURE 1.14 – Images en 3D des structures des plâtres, obtenues avec la μ -CT. (a) plâtre α ; (b) plâtre β [13]

Comme il a été expliqué auparavant, plusieurs paramètres peuvent modifier l'hydratation donc la croissance des cristaux de gypse, et par conséquent la structure de plâtre résultante. En ajoutant du gypse (1 et 6% par rapport à la masse du plâtre) *Gmouh et al* [22] ont remarqué une influence prouvée sur les courbes de contraction/gonflement et la variation dans la structure du plâtre pris :

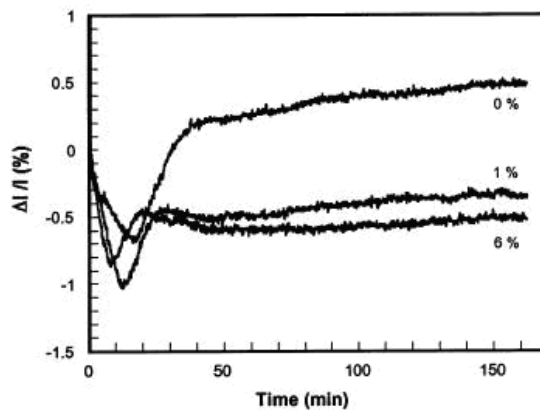


FIGURE 1.15 – Comportement de contraction/gonflement du plâtre additivé avec du gypse (taille des grains : $160 \leq \phi \leq 400 \mu\text{m}$) [22]

Sur la figure 1.15 on remarque qu'une augmentation en concentration de gypse génère : une augmentation de la contraction, une accélération de la prise ainsi qu'une diminution du gonflement total.

La forme d'aiguilles caractéristique des cristaux de gypse conformant la microstructure du plâtre pris, peut être aussi modifiée par l'adsorption d'additifs lors de l'hydratation. La quantité

de molécules adsorbées peut varier considérablement dépendant de la nature des faces du cristal, dont la morphologie de la surface dépend de la structure du cristal. Si l'énergie d'adsorption est suffisamment grande, souvent, l'adsorption d'additifs amène une modification du faciès. En outre, l'adsorption peut entraîner des modifications sur la charge de la surface, la composition de la double couche et par conséquent sur la tendance des cristaux à se disperser ou s'agglomérer [21].

Forces Intercristallines

Les propriétés mécaniques du plâtre pris ne s'expliquent pas par l'enchevêtrement mais par les fortes forces d'adhérence développées aux contacts entre cristaux. L'effet des forces entre particules comme *Van der Waals* et les interactions de *doubles couches* est important seulement pour les petits objets, dans le domaine colloïdal. Cependant, dans le cas du plâtre, du fait du très bon parallélisme entre les surfaces cristallines, ces forces s'exercent sur des larges surfaces et sont, dans une grande mesure, responsables de la cohésion et des propriétés mécaniques du plâtre pris. De plus, lorsque la quantité d'eau dans le plâtre est inférieure à 2% de son poids, les forces capillaires deviennent importantes [24]. En absence des forces externes, l'épaisseur des films d'eau intercrystallins correspond à la distance à la quelle les interactions répulsives des *doubles couches* annulent la somme des forces de *Van der Waals* et les forces *capillaires*. L'épaisseur des couches de molécules d'eau séparant les surfaces des cristaux "en contact" peut varier entre 125 Å, pour un plâtre saturé en eau, et 15 Å, pour le plâtre sec [24]. Des études sur les forces intercrystallines ont été menées par *Finot et al* [25,26]. En utilisant la *Microscopie à Force Atomique (AFM)* ils ont mis en contact les différentes faces des cristaux de gypse (plâtre α) et déterminé les forces résultantes pour chaque couplage. Les trois faces étudiées présentent des grandes différences dans leurs microstructures et compositions et par comparaison elles peuvent être identifiées. La face (120) est constituée d'ions de sulfate de calcium. La surface de la face (010) est faite de molécules d'eau et ions de sulfate comme espèce sous-jacente. La face ($\bar{1}01$) est l'unique à présenter des ions de calcium et sulfate mélangés avec les molécules microstructurales d'eau [26]. Pour les mesures en solution aqueuse, il a été montré que le degré de sursaturation a une forte influence sur les forces d'adhésion, une augmentation des forces est observée avec l'augmentation de la sursaturation sauf pour le couple (010)/(010). Il a été aussi montré que les forces d'interaction entre les faces de différents indices incluant la face (120) sont différentes de celles incluant les autres faces. Au contraire, les mesures à l'air (humidité relative 20% et 80%) ont montré que ce sont les interactions incluant la face ($\bar{1}01$) les plus importantes et que l'augmentation de l'humidité relative génère une augmentation de l'adhésion entre cristaux [25].

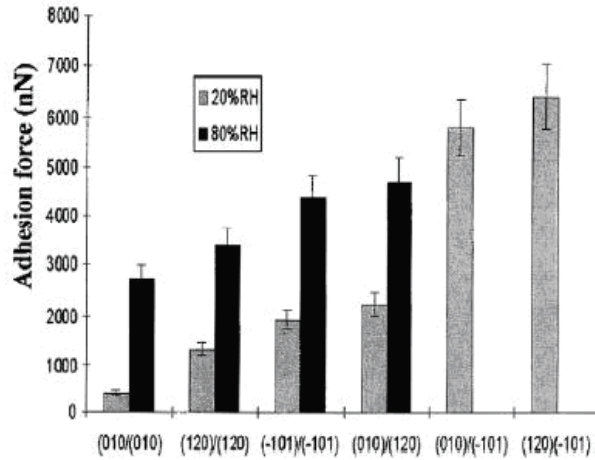


FIGURE 1.16 – Forces d’adhésion entre cristaux de gypse à 20% et 80% HR. Les forces entre $(\bar{1}01)/(010)$ et $(\bar{1}01)/(120)$ à 80%HR étaient trop grandes pour être mesurées [22].

En solution aqueuse, quatre types de forces dépendantes de la rugosité, la réactivité et la structure chimique de chaque face sont observées [25] :

- La couche de molécules d’eau, toujours présente sur la face (010) est polarisée générant une charge effective responsable des forces répulsives mesurées entre ces faces à courtes distances (< 1 nm)
- En solutions sursaturées, la face (120) devient très réactive et présente deux types d’interactions :
 - Une répulsion électrostatique à longues portées due à la superposition des doubles couches électriques, toujours observées lorsqu’il y a présence d’au moins une telle face
 - Une grande force d’adhésion entre deux faces (120) est attribuée à la corrélation ionique
- L’adhérence entre les faces $(\bar{1}01)$ est due aux forces attractives de *Van der Waals*.

La densité de charge varie alors dans l’ordre suivant : $q_{(120)} > q_{(010)} > q_{(\bar{1}01)}$.

A l’air les interactions entre les faces correspondent à trois types de forces [25] :

- Des faibles forces d’adhésion de *Van der Waals* ($0,3 \mu\text{N}$) ont été observées entre les faces (010) et sont attribuées à la plus haute surface composée de molécules structurales d’eau. Ces dipôles font des interactions avec les atomes sous-jacents (groupes de sulfates) et confèrent une grande réactivité aux faces (010), ce qui n’a pas été observé pour les autres faces. Des forces moyennes (à distances entre 1 et $3 \mu\text{m}$) ont été mesurées pour les couples $(120)/(120)$, $(\bar{1}01)/(\bar{1}01)$ et $(010)/(120)$ où les groupes de sulfate forment la couche plus externe de la surface
- Grandes *forces électrostatiques* (jusqu’à $6,5 \mu\text{N}$) ont été mesurées entre les couples $(010)/(\bar{1}01)$ et $(\bar{1}01)/(120)$ résultantes des ions de calcium présentes sur la face $(\bar{1}01)$. Toutes les autres faces présentent des dipôles d’ions de sulfate chargés négativement
- Des *forces capillaires* ont été ajoutées aux deux autres forces pour des mesures au-delà de 35% HR (formation d’un ménisque d’eau). Ces forces peuvent excéder celles de *Van der Waals* pour les faces (010). La rugosité limite sa contribution sur les autres faces. Cependant, pour la face (010) elles seraient moindres que pour les autres faces.

Finot et al [26], ont étudié les forces intercrystallines résultantes lors de la prise du plâtre. Une première période caractérisée par les forces de répulsion et les très faibles forces d'adhésion a été observée. Deux explications ont été données pour cela :

- D'abord, la surface de l'hémihydrate est chargée peut être dû à sa dissolution ce que génère une déficience de forces de corrélation ionique, responsables de la forte attraction entre les faces du gypse
- Deuxièmement, lorsqu'une couche de gypse recouvre l'hémihydrate et pendant les premiers étapes de la cristallisation, la face prédominante du gypse est la (010). L'interaction avec une autre face (010) entraîne une répulsion. L'adsorption d'ions de sulfate aux marches atomiques de la face (010) résulte en une charge effective négative. Les charges effectives résultantes des couches de dipôles formées par les molécules d'eau sur cette même face, s'ajoutent aux dernières. Ces forces répulsives peuvent annuler les forces attractives de *Van der Waals* diminuant ainsi l'adhérence.

Après la formation des premiers cristaux de gypse il y a une augmentation des forces d'adhérence dont le maximum mesuré correspond aux forces d'interaction entre deux faces (120) dans une solution sursaturée. La face (120) est la seule face du gypse à offrir toutes les conditions favorables pour avoir des forces de corrélation ionique. Ces forces sont responsables de l'attraction entre surfaces. De plus, l'adsorption d'ions SO_4^{2-} sur les terrasses des faces (120) enduit des densités de charge beaucoup plus importantes par rapport aux autres faces.

1.3 Propriétés mécaniques du plâtre pris

La microstructure du plâtre pris joue un rôle très important sur ses propriétés mécaniques. Les propriétés mécaniques comme la *dureté*, le *module d'Young*, et la *contrainte à la rupture* sont les plus faciles à analyser et afin de les relier à la microstructure, le paramètre le plus simple et plus utilisé est la porosité [6].

En pratique, la traction pure est un essai très difficile à mettre en œuvre. Par conséquent, la loi de comportement est déterminée à partir des essais de flexion à 3 ou 4 points. La flexion à 4 points, étant considérée comme une flexion pure, est beaucoup plus fiable qu'une flexion à 3 points [3].

1.3.1 Module d'Young

Plâtre pur

Le *module d'Young* E a fait l'objet de nombreuses études. Son évolution avec la porosité totale p a souvent été représentée par des lois empiriques du type linéaire ou exponentiel :

$$\begin{aligned} E &= E_0(1 - Cp) \\ E &= E_0 \exp(-Cp) \end{aligned} \quad (1.3)$$

avec E_0 le *module d'Young* du plâtre non-poreux et C une constante.

Plusieurs modèles en reliant E à la porosité ont été proposés : *Sokora 1968*, *Phani 1986*, *Rössler 1989*, en utilisant des mesures de compression ou ultrasoniques. *Coquard* [2] a déterminé une loi empirique du type puissance à partir des mesures de flexion 3 points. Cette relation, étant valable dans un domaine de porosité 25 – 70%.

$$E = 27(1 - 1,15p)^{1,84} \text{ [GPa]} \quad (1.4)$$

En mesurant les vitesses ultrasoniques longitudinale et transversale, *Badens* [3] a déterminé les modules élastiques et le coefficient de *Poisson* du plâtre pris à partir des relations universelles :

$$E = \frac{\rho(1 + \nu)(1 - 2\nu)}{(1 - \nu)} C_L^2 \quad (1.5)$$

$$\nu = \frac{2C_T^2 - C_L^2}{2(C_T^2 - C_L^2)} \quad (1.6)$$

avec :

ρ , masse volumique du plâtre pris ($kg * m^{-3}$)

C_T et C_L , les vitesses ultrasoniques transversale et longitudinale du plâtre pris ($m \cdot s^{-1}$)

A $E/P = 0,8$ la valeur du coefficient de *Poisson* est de l'ordre de 0,2 ; le *module d'Young* trouvée (3,7 GPa) est en accord avec les valeurs de *Coquard* (3,8 GPa) et de *Péronnet* (3,6 – 4 GPa).

Une comparaison entre la mesure des vitesses ultrasoniques (dynamique) et la mesure à flexion 4 points (statique) a été menée pour déterminer une loi, plus précise, reliant le *module*

d'Young à la porosité [6]. Pour les mesures dynamiques, le *module d'Young* et le coefficient de *Poisson* sont déterminés selon les équations 1.5 et 1.6. Pour les mesures statiques, le *module d'Young* est déterminé à partir de la pente initiale de la courbe de flexion 4 points, où sa relation avec la flèche y , est décrite par :

$$E = \frac{F_F(2l + l^2l' - 2l'^2)(l - l')}{8wyh^3} \quad (1.7)$$

avec :

F_F , force appliquée

l , la distance entre appuis inférieurs

l' , la distance entre appuis supérieurs

w , l'épaisseur de l'éprouvette

h , l'hauteur de l'éprouvette

Comme il était attendu, ces expériences ont montré une diminution du *module d'Young* avec une augmentation de la porosité. De plus, les mesures dynamiques (fréquence de sollicitation mécanique : 250 kHz) donnent des valeurs de E supérieures à celle des mesures statiques, ce qui est attendu car cette méthode n'endommage pas l'éprouvette. Les mesures dynamiques, sont alors, plus précises pour la détermination du *module d'Young*.

Les modèles d'homogénéisation peuvent être appliqués, généralement, pour de taux de porosité inférieurs à 40%. Les estimations des propriétés élastiques d'un assemblage de cristaux de gypse sans porosité de *Voigt-Reuss-Hill*, sont appliquées au modèle proposé par *Ramakrishnan*, pour des taux de porosité plus importants. Cette approche (analytique) représentée par la relation suivante, a permis un très bon ajustement avec les mesures (surtout les mesures dynamiques) [6] :

$$\frac{E}{E_0} = \frac{(1 - p)^2}{1 + p} \quad (E_0 = 40,8GPa)(Voigt-Reuss-Hill) \quad (1.8)$$

$$\nu = \frac{(4\nu_0 + 3p - 7\nu_0p)}{4(1 + 2p - 3\nu_0p)} \quad (\nu_0 = 0,34)(Voigt-Reuss-Hill) \quad (1.9)$$

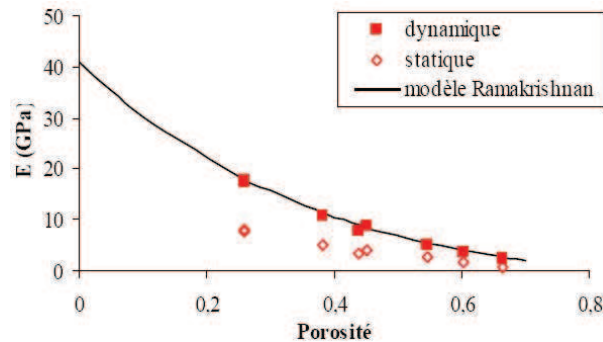


FIGURE 1.17 – Evolution du module d'Young du plâtre en fonction de la porosité, ajustement avec la relation de Ramakrishnan [6].

Influence de la cristallisation

Comme déjà mentionnées, la taille et forme des cristaux ont une forte influence sur les propriétés mécaniques. Ainsi, à porosité constante, l'influence de la cristallisation sur le *module d'Young* a été étudiée par *Dany* [27] et *Meille* [6]. La variation des conditions de gâchage (variation de la température ou l'ajout de gypse broyé) modifie la cinétique d'hydratation donc la microstructure résultante.

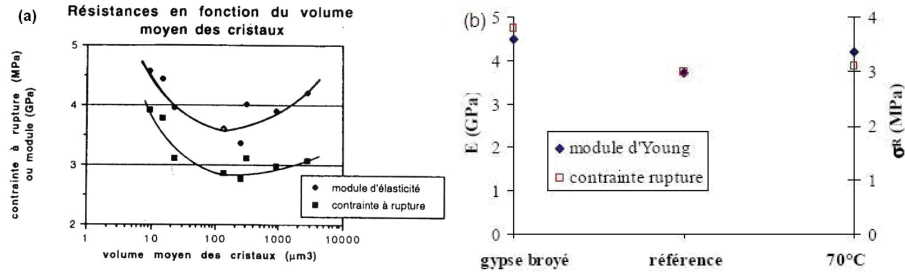


FIGURE 1.18 – (a) Résistance mécanique en fonction du volume moyen des cristaux [27]. (b) Evolution du module d'Young et de la contrainte à la rupture en flexion 4 points pour des plâtres gâchés à $E/P = 0,8$ (classement croissant selon la taille des cristaux) [6].

D'après ces résultats il est évident qu'il y a une variation importante des propriétés mécaniques selon la taille des cristaux. Les résultats aux extrémités des graphiques présentent des résistances mécaniques meilleures que celles des résultats au centre. Il est alors possible d'avoir propriétés aussi bonnes avec une microstructure qui présente des gros cristaux avec un nombre de contacts peu élevé et de gros pores, ou des petits cristaux bien enchevêtrés avec une structure très homogène.

Influence de l'eau et des adjuvants

En réalisant des analyses en atmosphères humides, *Badens* [23] a étudié l'influence de l'eau sur le *module d'Young*. Les mesures des vitesses ultrasoniques ont permis de déterminer les *modules d'Young* qui ont été utilisés pour déterminer les variations du module d'Young, $\Delta E/E$, selon la relation suivante :

$$\frac{\Delta E}{E} = \frac{(E_{HR} - E_{HR=12\%})}{E_{HR=12\%}} \quad (1.10)$$

où

E_{HR} est la valeur du *module d'Young* à une certaine humidité relative HR

$E_{HR=12\%}$ est la valeur du *module d'Young* à une humidité relative de 12%, où le dihydrate est en équilibre avec l'hémihydrate à 291 K. Celle-ci est la valeur plus grande pour le *module d'Young* dans une gamme de pression d'eau partielle où le gypse est stable.

L'influence de l'eau sur le *module d'Young* a été observée sur le plâtre pur et sur le plâtre additivé (Acides tartriques, borique, malique et adipique) [3]. L'acide adipique a eu un effet néfaste, tandis que les autres additifs contribuent à diminuer l'effet de l'eau sur le *module d'Young*. Cela est attribué à la modification de l'adsorption et le mouillage de l'eau sur le plâtre par l'adsorption des additifs sur les cristaux de gypse.

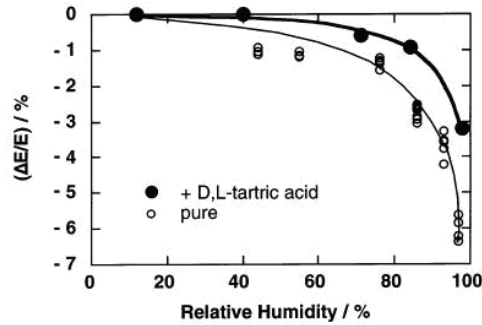


FIGURE 1.19 – Diminution de la valeur du module d'Young relatif en fonction de l'humidité relative, pour un échantillon de plâtre pur, et un échantillon de plâtre adjuvanté avec 100ppm d'acide tartrique avec la même porosité (57%) [23]

L'isotherme d'adsorption d'eau a été établie par gravimétrie différentielle, en mesurant la variation du poids des échantillons de plâtre en fonction de l'humidité dans l'air. La courbe d'adsorption obtenue correspond à une isotherme de type II selon la classification de *Brauner*.

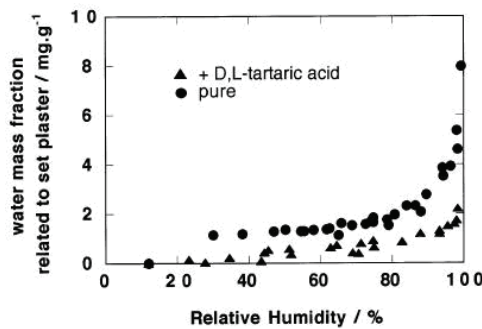


FIGURE 1.20 – Isotherme d'adsorption d'eau d'un échantillon de plâtre pur et d'un échantillon de plâtre adjuvanté avec 100 ppm d'acide tartrique avec la même porosité (57%) mesurée à 291 K [23].

L'incrément du poids des échantillons est dû à l'adsorption d'eau aux surfaces libres des aiguilles de gypse ainsi qu'à l'adsorption d'eau aux frontières des grains des cristaux de gypse. Un angle de contact entre l'eau et la surface du gypse de 15° a été trouvé. Cela signifie que lorsqu'on s'approche de la coexistence eau - gypse, l'épaisseur du film d'eau adsorbé à la surface libre du gypse aura tendance à une valeur finie qui peu être supposée d'être de plusieurs monocouches.

Les interactions aux frontières des grains de gypse mouillées par la couche d'eau correspondent à des interactions à longue portée, établies soit entre les grains ioniques de gypse à travers de la couche d'eau, où dans cette couche si elle contient des anions de sulfate et cations de calcium dissous. L'adsorption des additifs comme l'acide tartrique bloque l'adsorption d'eau aux frontières des grains (Couches d'eau absorbées aux surfaces libres et frontières des grains finies). Alors la diminution du *module d'Young* du plâtre pris à hautes humidités est due à l'épaississement de la couche d'eau aux frontières des grains. Les cristaux de gypse pouvant donc glisser au long de la " surface des frontières des grains ", ce sont les liaisons tenon-mortaise qui maintiennent la rigidité du plâtre pris [23].

1.3.2 Loi de Comportement

Contrainte à la rupture

La contrainte à la rupture du plâtre pris a été étudiée par *Coquard* [2] et *Peronnet* [28] qui ont utilisé la *statistique de Weibull* selon laquelle les matériaux contiennent des défauts répartis aléatoirement et sa rupture entraîne celle du matériau. La probabilité de rupture est reliée au volume et la contrainte appliquée selon la relation :

$$P_f = 1 - \exp\left(\frac{-V(\sigma - \sigma_u)}{\sigma_0}\right)^m \quad (1.11)$$

avec :

P_f , probabilité de rupture à une contrainte σ

m , module de Weibull

V , volume sollicité mécaniquement m^3

σ , contrainte appliquée à l'échantillon $\text{N} \cdot \text{m}^{-1}$

σ_u , contrainte seuil

σ_0 , facteur de normalisation $\text{N} \cdot \text{m}$

Le paramètre m traduit la dispersion des propriétés à la rupture, plus il est faible, plus le matériau présente une grande dispersion des contraintes à la rupture, plus il est fragile. Ce paramètre peut varier entre 10 et 30 pour les céramiques et aller jusqu'à 100 pour certains métaux.

Plus grand est le volume sollicité V_t , plus grande est la probabilité de trouver des défauts critiques et plus la contrainte à la rupture σ_r sera faible. Cet effet a été observé par *Coquard* [2] dans ses mesures de la contrainte à la rupture des plâtres. Il peut être mis en équation à partir de la relation suivante (on néglige la contrainte seuil) :

$$\sigma_r^m * V_t = \int_V \sigma^m dV \quad (1.12)$$

Le module de Weibull (m) est représentatif de l'étalement de la loi. Pour le déterminer on effectue une régression linéaire de la relation 1.11 en négligeant σ_u :

$$\ln \left[\ln \left(\frac{1}{1 - P_f(\sigma)} \right) \right] = m * \ln(\sigma) + \ln \left(\frac{V}{\sigma_0^m} \right) \quad (1.13)$$

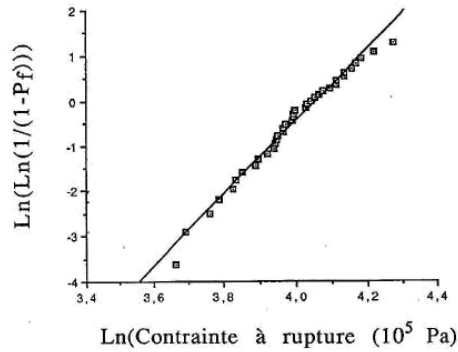


FIGURE 1.21 – Ajustement des valeurs expérimentales au modèle de Weibull pour le plâtre pris [2].

On remarque de la Figure (1.21) que la statistique de Weibull s’applique bien. Une valeur de m égal à 9 est retrouvée, ce qui confirme la large dispersion des contraintes à la rupture.

Paramètres modifiant la loi de comportement

Une variation importante de la loi de comportement du plâtre en présence d’eau a été observée [2, 3] Le plâtre sec présente un comportement élastique et celui devient élastoplastique avec l’augmentation de l’eau absorbée (augmentation de HR). Des très petites quantités d’eau détériorent les propriétés mécaniques du plâtre, et au-delà de 2% par rapport à la masse les propriétés se stabilisent [6].

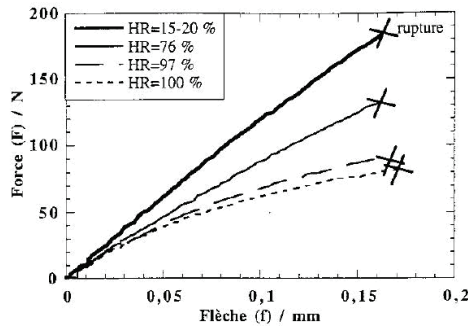


FIGURE 1.22 – Lois de comportement du plâtre pris ($E/P = 0,8$) à quatre humidités relatives différentes [3].

D’après *Badens* [3] même à 97% HR , si on reste dans un domaine de contraintes inférieur à 29,1 KPa, on reste dans un domaine élastique. A ce pourcentage de HR un module $d’Young$ 4,38 GPa a été déterminé. Finalement, une diminution de la contrainte à la rupture en flexion d’environ 60% entre l’état sec et saturé en eau est remarquée.

Le temps de saturation en eau influence le comportement du plâtre pris. La contrainte à la rupture de différents types de plâtre testés est diminuée avec l’augmentation de celui-ci. Cela signifie que la perméabilité, variant selon la microstructure (dépendante de tous les paramètres modifiant la cristallisation), influence aussi les lois de comportement des plâtres [6].

L'influence de la dissolution a fait aussi partie de ces études. Des éprouvettes de plâtre ont été immergées dans l'eau claire, l'eau saturée en gypse et l'eau avec NaCl dissous. Seulement les éprouvettes immergées dans l'eau avec NaCl dissous ont suivi une détérioration des propriétés mécaniques. Les éprouvettes immergées dans l'eau claire et l'eau saturée en gypse ont montré une dégradation superficielle, toutefois sans montrer aucune diminution des propriétés mécaniques. Il a été alors conclu, que l'effet de la dissolution est négligeable pour des faibles temps de conservation.

La densité, donc la porosité, est aussi un paramètre très influant sur la contrainte à la rupture. Des plâtres plus denses donc ayant plus points de contact, présentent une contrainte à la rupture beaucoup plus importante. Cette influence, déjà connue, est équivalente sur les plâtres secs et les plâtres saturés en eau, avec une diminution de la contrainte d'environ 55% [6].

L'effet de la cristallisation a été aussi l'objet des études de *Peronnet* [28] et *Meille* [6]. Comme il a été montré sur la figure (1.18), la taille des cristaux a une influence sur les propriétés mécaniques. L'utilisation d'acide citrique a aussi montré une variation (diminution) de la contrainte à la rupture expliquée par l'enlancement des cristaux et une augmentation des flèches à la rupture liée à un moins bon enchevêtrement des cristaux [6].

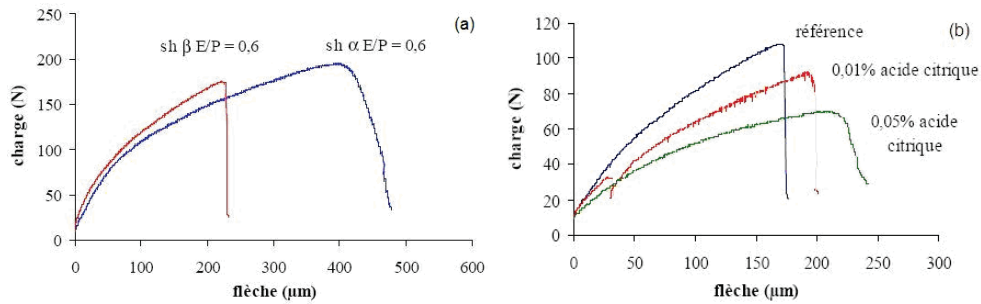


FIGURE 1.23 – (a) Courbes charge-flèche de plâtre pris saturés en eau ($E/P = 0,6$), à partir de hémihydrates α et β , vitesse d'essai $10 \mu\text{m}/\text{mm}$. (b) Courbes charge/flèche pour des plâtres pris saturés en eau gâchés à $E/P = 0,8$ avec ajout d'acide citrique [6].

La vitesse d'essai a une très faible influence sur la contrainte à la rupture, en revanche elle a une forte influence sur la déformation à la rupture : Augmentation de la déformation avec la diminution de la vitesse d'essai. Selon *Meille* [6] cette influence est à corrélérer avec la présence de glissements, sensibles à la vitesse d'essai.

La mesure du frottement interne permet de mieux déterminer les effets de l'humidité sur le plâtre pris en ordre d'identifier les mécanismes microstructuraux développés lors du comportement mécanique en présence d'eau. Le frottement interne ou amortissement, normalement dénotée Q^{-1} , est une mesure de la dissipation d'énergie dans le matériau. Pour un système en vibration, il est proportionnel au rapport entre l'énergie dissipée lors dans un cycle ΔW , avec le maximum de l'énergie stockée dans l'échantillon W_{el} . Pour les matériaux viscoélastiques, Q^{-1} est donnée par :

$$Q^{-1} = \frac{\Delta W}{2\pi W_{el}} = \tan(\phi) \quad (1.14)$$

où ϕ est l'angle perdu entre la charge appliquée et la déformation résultante.

Deux méthodes ont été utilisées pour mesurer le frottement interne [6, 29], la *pendule de torsion* et la *vibration en flexion*. D'après les résultats des mesures de frottement interne, il est déduit qu'il existe un mécanisme de glissement inélastique à faibles contraintes (friction interne constante) et un glissement frictionnel entre les aiguilles de gypse à contraintes suffisamment grandes. Ces résultats mettent aussi en évidence un argument pour relier l'effet de l'eau au mécanisme de glissement, augmenté par la lubrification due à l'incrément de l'épaisseur d'eau entre cristaux.

La haute valeur de la friction interne du plâtre saturé en eau à basse contrainte peut être attribuée à la diminution de la cohésion superficielle intrinsèque des cristaux de gypse due à l'adsorption d'eau. En s'infiltrant entre les cristaux de gypse, les molécules d'eau forment une couche qui diminue leur interaction alors, les liaisons sont plus faibles que celles du matériau sec [29, 30].

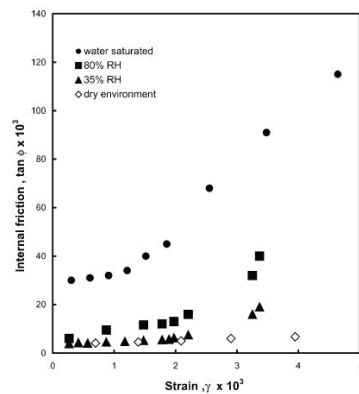


FIGURE 1.24 – *Frottement interne vs. Amplitude de la contrainte à différentes conditions d'humidité* [29]

L'effet de l'humidité est mieux précisé en mesurant le frottement interne et le *module d'Young* par vibration en flexion. D'après ces résultats il est visible que lors de la première absorption de 0,1% d'eau, le frottement interne évolue vers une valeur constante et il y a une perte totale du *module d'Young*. La haute sensibilité du plâtre à l'humidité est due aux faibles interactions impliquées dans sa cohésion. La présence d'eau en très petites quantités est suffisante pour diminuer brutalement les liaisons entre cristaux. L'augmentation du frottement interne reflète la cinétique d'adsorption d'eau aux contacts, responsable de la dissipation viscoélastique [29].

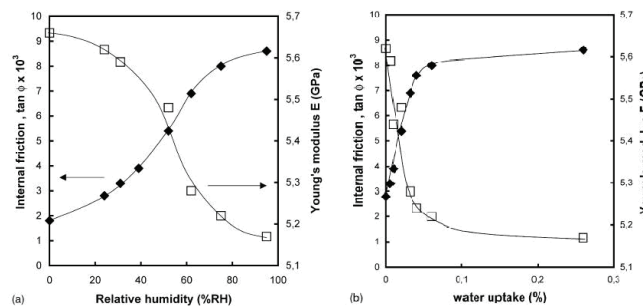


FIGURE 1.25 – *Frottement interne et Module d'Young obtenus à faible amplitude de contrainte en vibration en flexion, comme fonction de (a) l'humidité, (b) de la quantité d'eau absorbée* [29]

La dépendance du frottement interne sur la contrainte permet conclure que la dissipation d'énergie est produite par mécanismes de glissement viscoélastiques (non dépendant de la contrainte) et plastiques (dépendants linéairement de la contrainte). Alors, les résultats du pendule de torsion ont été décrits par un modèle rhéologique élastoviscoplastique simple [29,30] :

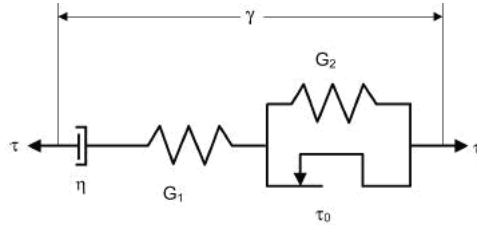


FIGURE 1.26 – Modèle élastoviscoplastique décrivant le frottement interne du plâtre, composé par un élément de maxwell en série avec un ressort en parallèle avec un patin [29, 30]

Sous amplitude de torsion γ , la perte d'angle du modèle est donnée par :

$$\tan \phi = \frac{G_1}{2\pi f \eta} \quad \text{pour } \gamma \leq \frac{\tau_0}{G_1} \quad (1.15)$$

$$\tan \phi = \frac{G_1}{2\pi f \eta} + \frac{4G_1}{\pi(G_1 + G_2)} \left(\frac{G_1}{\tau_0} \gamma - 1 \right) \quad \text{pour } \gamma \geq \frac{\tau_0}{G_1} \quad (1.16)$$

où

f est la fréquence

G_1, G_2 sont les raideurs de l'élément de *Maxwell* et du ressort respectivement

η est la viscosité de l'élément de *Maxwell*

τ_0 est le seuil de cisaillement du patin

γ est l'amplitude de la déformation en torsion

1.3.3 La Ténacité

Ténacité du plâtre pris

Dans les matériaux fragiles, les défauts jouent le rôle de concentrateur de contrainte. Certaines contraintes localement mesurées, peuvent être supérieures aux contraintes appliquées, et entraîner la décohésion du matériau. Alors une forte dispersion observée dans l'étude de la contrainte à la rupture est liée au caractère statistique de la distribution des défauts dans le matériau. La ténacité permet de caractériser la résistance du matériau à la fissuration. Pour connaître cette caractéristique du matériau, une entaille de taille connue est faite sur les échantillons, celle-ci permet l'amorçage de la fissuration lors de l'application d'une contrainte. Pour déterminer, l'état de contrainte au voisinage de cette fissure on utilise *l'approche locale d'Irwin* [2] : Le champ de contraintes autour du fond de la fissure est lié au facteur d'intensité de contrainte K indépendant du matériau, selon la relation suivante :

$$\sigma_{ij} \propto \frac{K}{(2\pi r)^{1/2}} f_{ij}(\theta) \quad (1.17)$$

σ_{ij} : Composantes du tenseur des contraintes à une distance r et à un angle polaire θ du fond de la fissure

f_{ij} : Polynôme en θ dépendant du type de sollicitation et de la géométrie de l'essai

Les déplacements u_{ij} sont alors décrits comme ci-dessous :

$$u_{ij} \propto \frac{K}{2E} \sqrt{\frac{r}{2\pi}} g_{ij}(\theta) \quad (1.18)$$

valeur critique du facteur d'intensité K_c , au dessus laquelle la fracture a lieu, est appelé Ténacité. Il existe trois modes de sollicitations mécaniques pour la fissure, le mode I est un mode de clivage et les modes II et III sont des modes de cisaillements perpendiculaire ou parallèle au fond de la fissure ; le mode I est le plus critique pour l'ouverture d'une microfissure.

La ténacité en mode I (K_{Ic}) est déterminée selon la relation :

$$K_{Ic} = \sigma_r \sqrt{\pi a} Y \left(\frac{a}{h} \right) \quad (1.19)$$

avec :

σ_r , contrainte à la rupture

Y , facteur de forme de l'éprouvette, $f(a,w)$

a , longueur de l'entaille

h , hauteur de l'éprouvette

Une énergie est nécessaire pour propager la fissure et faire avancer la zone endommagée. Le taux de restitution d'énergie nécessaire à la propagation d'une fissure, est relié à la ténacité, en régime de contrainte plane, par [2,31] :

$$G_c = \frac{1}{E} \left(K_{Ic}^2 + K_{IIc}^2 + (1 + \nu) K_{IIIc}^2 \right) \quad (1.20)$$

où ν est le *module de Poisson*.

Alors l'énergie consommée pour créer les surfaces de la fissure s'écrit :

$$G_k = (2\gamma_s + \gamma_p) \quad (1.21)$$

avec :

γ_s , énergie de surface du matériau

γ_p , composante plastique de l'énergie de surface, dans le cas où le matériau présente une certaine plasticité. Très difficile à obtenir expérimentalement

Pour une contrainte uniaxiale σ appliquée, la ténacité est fonction du rayon du fond de l'entaille ρ :

$$K_{Ic} = \lim_{\rho \rightarrow 0} \left(\frac{\pi}{2} \sigma \sqrt{\rho} \right) \quad (1.22)$$

Pour les matériaux réels il existe une valeur critique pour ρ au dessous de laquelle K_{Ic} est constante [2].

Propagation de fissures dans le plâtre pris

Un diagramme $v - K_I$ (vitesse de propagation des fissures en fonction du facteur d'intensité de contrainte) est utilisé pour caractériser le comportement d'un matériau en propagation de fissures souscritique en mode I .

Une approche pour expliquer la propagation souscritique (verres et céramiques) basée sur la présence de mécanismes dissipatifs au fond de fissures sensibles à la vitesse de propagation ; a été proposé par *Maugis*. Un seuil K_{I0} en dessous duquel il n'y a pas fissuration, caractérise l'énergie de surface du matériau [6].

Pour étudier la propagation lente de fissures la technique de double torsion a été utilisée à plusieurs reprises. *Takatsu* a réalisé des mesures en relaxation, mais ses résultats ont été mis en cause par *Saadaoui* du fait que dans une reprise de la méthode, des résultats très proches ont été trouvés pour des éprouvettes entaillées et non. Alors il a proposé de mesurer in-situ la propagation de fissures pour déterminer le diagramme $v - KI$. Les résultats ainsi obtenus mettent en cause un seuil pour K et l'approche de *Coquard* pour estimer l'énergie de surface du fait de l'utilisation d'une valeur de K_I très élevée [6].

La détermination du diagramme $v - K_I$, à l'aide de l'hypothèse de *Maugis*, a permis d'estimer l'énergie de surface entre deux cristaux de gypse. Une énergie de $250 \text{ mJ} \cdot \text{m}^{-2}$ est estimée et comparée à l'énergie de clivage du cristal de gypse dans le plan (010) égale à $360 \text{ mJ} \cdot \text{m}^{-2}$. L'énergie de contact entre cristaux est nécessairement inférieure à celle de clivage des cristaux, car les cristaux clivés sont très rarement observés dans les faciès de rupture du plâtre pris [6].

D'après *Meille* [6], K_{Ic} et G_{Ic} caractérisant une rupture catastrophique, sont difficiles à relier avec les paramètres descriptifs de la microstructure. Alors, les courbes de résistance à la propagation de fissures qui montrent l'énergie nécessaire à l'amorçage de la fissure et la résistance locale du matériau lors de la propagation, permettent de caractériser les différents mécanismes actifs lors de la fissuration. Ces mécanismes peuvent être caractérisés et reliés à des paramètres microstructuraux. Trois groupes de mécanismes influencent la résistance à la fissuration : Le

pontage, les mécanismes d'écrantage de la fissure et les interactions directes avec la microstructure. Le plâtre n'étant pas prédisposé pour ces deux derniers mécanismes.

Pour étudier la résistance à la propagation de fissures *in-situ*, Meille [6, 32], a utilisé les courbes de charge et l'émission acoustique. L'émission acoustique et des observations au MEB de la fracture, lui ont permis de déterminer les mécanismes se produisant lors de différentes zones observées dans la courbe de charge.

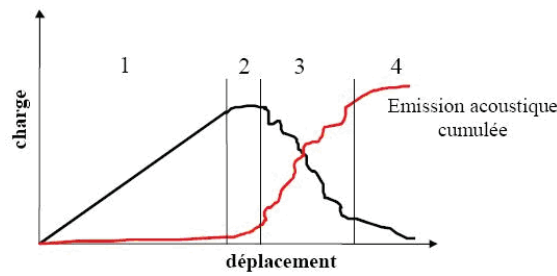


FIGURE 1.27 – Interprétation des essais d'émission acoustique : zones distinctes [6]

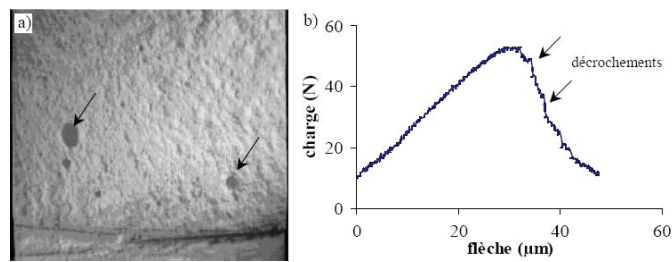


FIGURE 1.28 – (a) Faciès de rupture d'une éprouvette de plâtre (entaille en bas d'image), deux cavités sont apparentes dans le ligament de l'éprouvette. (b) Courbe de comportement correspondante [6].

A partir des courbes de charge (flexion 3 points), on obtient les courbes de résistance à la propagation de fissures K_R . En utilisant le facteur géométrique de *Strawley*, K_R est donnée par la relation [32] :

$$K_R = \frac{3}{3} \frac{Pl}{wh^2} \sqrt{a} Y(\alpha) \quad (1.23)$$

$$Y(\alpha) = \frac{1,99 - \alpha(1 - \alpha)(2,15 - 3,93\alpha + 2,7\alpha^2)}{(1 + 2\alpha)(1 - \alpha)^{3/2}} \quad (1.24)$$

avec :

P , la charge appliquée

a , la longueur de fissure

l , distance entre appuis

h , hauteur de l'éprouvette

w , largeur de l'éprouvette

α , profondeur relative de l'entaille (a/W)

$Y(\alpha)$, facteur de forme de l'éprouvette

La courbe de la résistance à la propagation de fissures dans le plâtre pris est déterminée en considérant que la fissure est amorcée dès le début de la non-linéarité du comportement. Une augmentation typique de K_R est observée, suivie par un plateau. Le facteur d'intensité de contrainte à l'amorçage de la fissure K_0 est presque constant, tandis qu'une augmentation significative de la valeur du plateau, K_{\max} , est observée lorsque la taille relative de l'entaille augmente [32].

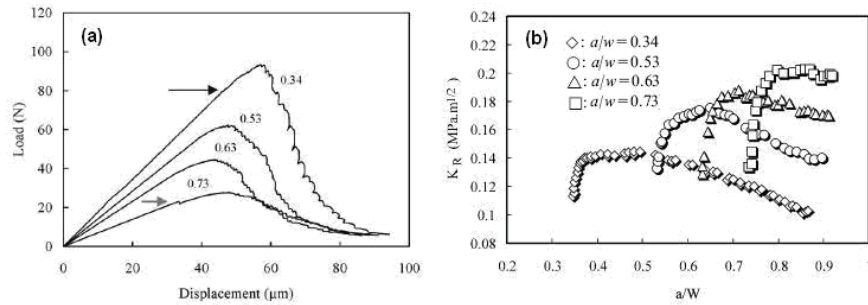


FIGURE 1.29 – (a) Courbes de charge pour différentes profondeurs relatives d'entaille (a/W). Les flèches indiquent l'amorçage de la propagation de fissures. (b) Influence de la profondeur relative de l'entaille (a/W) sur les courbes K_R [32]

La propagation de fissures a lieu d'une façon discontinue, par coalescence de la fissure principale avec des fissures secondaires. Cela, induit une accélération brutale. La connexion avec des fissures non coplanaires induit des ramifications de la fissure. Lorsqu'une fissure continue à croître, les autres ramifications s'arrêtent et deviennent invisibles à l'arrière de la fissure [32]

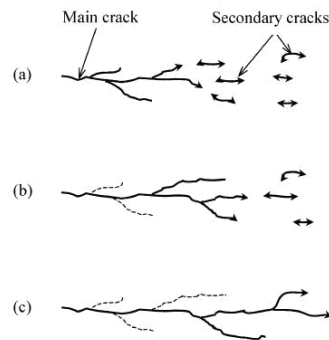


FIGURE 1.30 – Schéma du processus de propagation de fissures. Connexion avec les fissures secondaires (b-c) et ramification [32]

D'après des observations au *MEB* d'une fissure de plâtre, il a été confirmé le pontage de la fissure par des cristaux de gypse. Les fissures secondaires peuvent avoir son origine aux cavités ou pores dû à la concentration d'efforts induite par la fissure principale ou les pores adjacents. Cela a été confirmé par simulation numérique grâce à la méthode des éléments finis. Une relation avec la taille de l'entaille a été établie : La probabilité de former et propager des fissures secondaires est d'autant plus élevée que la zone en tension est étendue donc lorsque la profondeur de l'entaille augmente [32].

Pour le plâtre, l'existence de deux mécanismes actifs lors de la propagation de fissures a été établie. Les aspects discontinus du processus suggèrent que le pontage par cristaux de gypse n'est pas entièrement développé dû aux interactions avec les fissures secondaires. Un modèle qualitatif a été alors proposé, pour décrire la contribution de chaque mécanisme à la résistance à la propagation de fissures. Il est basé sur une compétition entre les mécanismes augmentant la résistance à la propagation de fissures (pontage, création de fissures) et ceux la diminuant (interaction entre fissures primaire et secondaire, destruction du pontage). Une fissure est pontée par les cristaux de gypse et ce pontage est sensé croître avec la propagation de la fissure. Cependant, quand la fissure principale retrouve une fissure secondaire ou un grand pore, une ouverture brutale a lieu entraînant la destruction du pontage. Ce processus se répète à la nouvelle pointe de la fissure, avec un différent pontage selon l'hétérogénéité de la microstructure et les fissures secondaires [32].

La tenacité à la pointe de la fissure tip est donné par la relation [32] :

$$K_{tip} = K_{ap} - K_{br} - K_{cr} \quad (1.25)$$

où

K_{ap} est le facteur d'intensité de la contrainte appliquée

K_{br} est la contribution du pontage

K_{cr} est la contribution des fissures secondaires

Paramètres influençant la résistance à la fissuration

Des études menées par *Peronnet* [31] et *Meille* [6] ont montré une influence de la microstructure. La porosité et la taille des cristaux sont des facteurs modifiant la résistance à la fissuration. L'influence de la cristallisation sur la résistance à la fissuration suivant une évolution comparable à l'influence sur le *module d'Young* et la *contrainte à la rupture*. L'ajout d'un pourcentage d'acide citrique (0,25% en masse) par *Meille* [6] montre une diminution de la *résistance à la fissuration*, avec la particularité de trouver un rapport avec le plâtre pris pur similaire au rapport trouvé pour des autres propriétés mécaniques (E , σ_r).

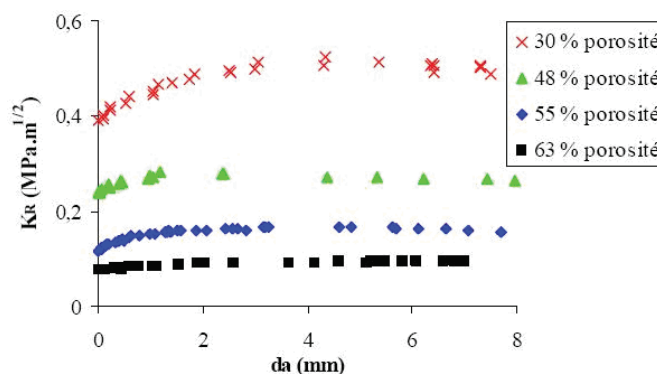


FIGURE 1.31 – Evolution de K_R avec l'accroissement de la fissure da , pour des plâtres de différentes porosités, $a/W = 0,5$ et vitesses d'essai $5 \mu\text{m} \cdot \text{min}^{-1}$ [6]

Un essai pour étudier l'influence de l'humidité a été fait par *Peronnet* [28]. Cela permet d'avoir une vague idée de l'influence de l'eau, car on voit une diminution de la ténacité pour

les plâtres humides par rapport aux plâtres secs. En profitant le fait que le plâtre " est non soluble dans l'éthanol ", *Coquard* [2], a étudié l'influence de l'eau sur la ténacité en immergeant le plâtre dans des solutions eau-éthanol pendant plusieurs jours et puis les testant en flexion. Ces résultats montrent la diminution de la ténacité avec l'augmentation du pourcentage d'eau dans la solution. Ces résultats sont rapportés à γ_s du gypse alors, la variation relative de γ_s avec l'ajout de l'eau dans la solution montre une forte diminution de γ_s pour un faible pourcentage d'eau. Cependant, comme on a vu précédemment, les conclusions sur γ_s du gypse ont été mises en cause par *Meille* [6].

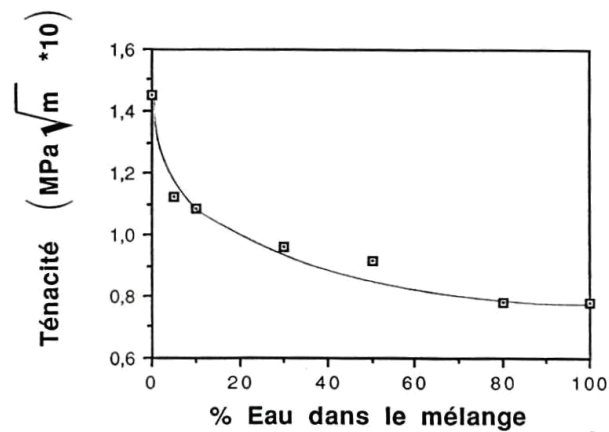


FIGURE 1.32 – Evolution de la ténacité d'un plâtre pur ($E/P = 0,82$) dans un mélange eau/éthanol [2]

1.3.4 Fluage

Il s'agit d'une déformation lente et continue dans le temps sous l'effet d'une charge constante dont les phénomènes actifs peuvent être différents à ceux d'un essai habituel. Une déformation permanente reste après la suppression de la contrainte.

La courbe classique de fluage permet d'observer trois stades de déformation après la déformation élastique initiale : d'abord une diminution de la vitesse de déformation suivie par une zone à vitesse de déformation constante représentée par la partie linéaire de la courbe, et finalement une augmentation de la vitesse de déformation jusqu'à la rupture.

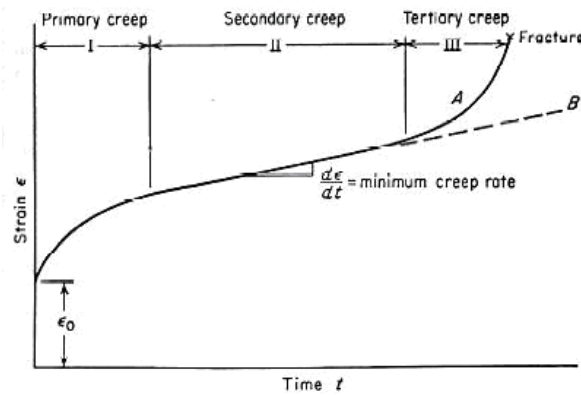


FIGURE 1.33 – Courbe classique de fluage

Les mécanismes du fluage du plâtre étant très mal connus, plusieurs auteurs ont testé le plâtre pris et même les monocristaux de gypse pour pouvoir les caractériser. Le fluage des monocristaux a montré un mécanisme de glissement entre plans contenant de l'eau de structure, lorsque la charge appliquée est perpendiculaire au plan de clivage (010) et une rupture (possiblement par clivage) lorsque la charge s'applique dans une autre direction, quelle que soit l'humidité lors de l'essai *Cracker et Shiller (1962)*. Au contraire, à une échelle beaucoup plus grande, le plâtre est fortement influencé par l'humidité, une absorption d'eau entre 0,12 et 1% en masse étant suffisante pour augmenter fortement le fluage. Cela met en évidence l'importance primordiale des mécanismes intercrystallins sur le fluage [6].

D'après les résultats de *Griggs*, une relation linéaire entre la vitesse de déformation et la contrainte a été observée. Une contrainte seuil du 20% au dessous laquelle il n'existe plus de *rupture différée* a été mise en évidence. L'endommagement du plâtre pris à partir d'une certaine déformation (0,5% en compression) s'accélère et entraîne sa rupture, le plâtre semblant donc d'être sensible à la rupture différée [6].

Badens [3] a étudié le fluage en flexion trois points, des plaques de plâtre pris préparées à partir d'hémihydrate β . Elle a observé l'influence de la densité liée au taux de gâchage et l'influence de la contrainte et l'influence de l'humidité. Cependant, seulement les essais à très fortes humidités ont donné des résultats reproductibles. La densité étant un paramètre très important, son augmentation amène une amélioration du comportement en fluage. En traçant le logarithme de la vitesse stationnaire v_s en fonction du logarithme de la contrainte σ , à une

température donnée (à 25 °C, 97% *HR*), elle a déterminé le coefficient de Norton n , utilisé dans la loi de Norton, concernant le fluage secondaire :

$$v_s = B \cdot \sigma^n \quad (1.26)$$

avec B une constante.

Alors, il a été trouvé une valeur du coefficient de Norton de l'ordre de 1, dite correspondante à un glissement visqueux entre cristallites les unes sur les autres. Il a été conclu ainsi que ce mécanisme et un endommagement non caractérisé sont les responsables du fluage du plâtre à très hautes humidités relatives. D'autre part, les mécanismes de fluage du plâtre ne sont pas les mêmes selon sa teneur en eau dû, probablement, à un type de contact différent selon que les joints de grains soient mouillés ou secs.

D'autres auteurs ont testé le plâtre en fluage dans des différentes solutions, tenant compte de la solubilité du gypse dans celles-ci. Il a été conclu qu'il est nécessaire d'attendre plusieurs jours avant de pouvoir mesurer l'influence de la dissolution du gypse sur le fluage. En outre, le rôle de la solubilité n'est pas trop clair.

L'hypothèse de la dissolution/recristallisation comme effet de l'eau sur le plâtre est souvent mise en cause, car des expériences comme celle de *Coquard* [2] où le plâtre a été séché par percolation avec du pentanol pour éviter la précipitation et la valeur de la dureté ainsi trouvée est similaire à celle du plâtre séché normalement ; aussi par le fait, que la diminution immédiate des propriétés en présence d'eau ne peut pas être expliquée par une dissolution du fait que le temps d'action de la dissolution est de quelques jours minimum. D'autres hypothèses sont alors nécessaires pour expliquer l'effet de l'eau sur le plâtre [6].

Comme ça a été mentionné auparavant, *Badens* [23] propose une théorie de couches d'eau aux contacts entre cristaux. La diminution des propriétés mécaniques est expliqué par un épaissement des couches permettant aux aiguilles glisser les unes par rapport aux autres, en laissant la responsabilité de la rigidité aux liaisons tenon - mortaise. Cependant, *Meille* [6] conclut que ce phénomène n'est pas vérifié car l'effet de variation dimensionnelle entraîné par l'épaississement des couches d'eau entre cristaux, peut être expliqué par des modifications de l'énergie de surface du matériau.

Kato [33] a suivi en fluage en compression, le comportement du plâtre mouillé par des liquides d'énergies de surface différents. Une relation entre les propriétés mécaniques et la tension superficielle des liquides est observée, où la déformation et vitesse de déformation en fluage augmentent et le module élastique diminue avec une diminution de l'énergie de surface du gypse mouillé par le liquide. Le contact entre cristaux étant assuré par des forces de *Van der Waals*, ces phénomènes sont expliqués par une diminution de l'énergie de surface au niveau des contacts entre cristaux.

Meille [6] a validé cette hypothèse car des liquides d'énergies de surface variables influencent directement sur les liaisons de *Van der Waals* entre cristaux et peuvent expliquer la diminution des propriétés mécaniques. Il fait alors référence aux études de diminution de l'énergie de surface étudié par *Coquard* [2] qui se basent sur l'idée qu'un liquide capable de diminuer l'énergie de surface du solide peut faire chuter sa résistance mécanique. Le bilan énergétique montre que si un solide est mouillé par un liquide diminuant sa tension de surface, l'énergie de surface γ_s

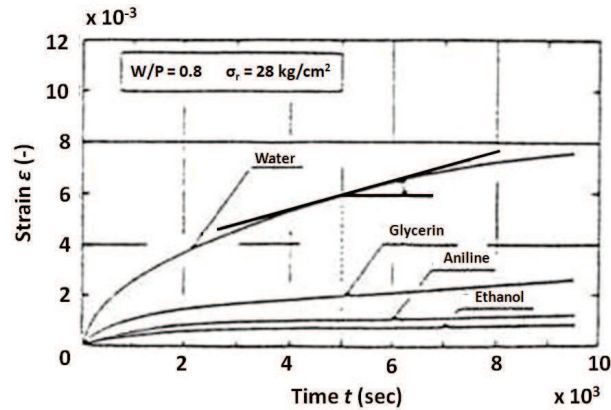


FIGURE 1.34 – Fluage en compression du plâtre mouillé par des différents liquides [33]

entre deux cristaux diminue également. Finalement il est conclu [6] que, malgré une manque de fiabilité sur les valeurs et les hypothèses utilisées pour *Coquard*, cette approche reste très intéressante et apporte une explication à la diminution instantanée des propriétés mécaniques du plâtre en présence d'eau.

D'après *Baykara*, la cohésion restant importante même en milieux aqueux, l'eau forme des ménisques autour des zones de contact entre particules et non un film épais entre contacts. Le glissement est ainsi favorisé par la dissolution du gypse dans l'eau qui préduit la surface des contacts entre cristaux. La capacité de " couper " les interfaces dépend de la solubilité du solide dans le liquide mais également du degré de mouillabilité du solide par le liquide [6]. Les observations avec *l'AFM* de *Finot* [34] montrent une présence de marches cristallines d'une hauteur d'environ 200 nm sur la face (010) du cristal de gypse. Le contact doit alors montrer des aspérités et non des surfaces bien parallèles favorisant ainsi le mécanisme décrit ci-dessous.

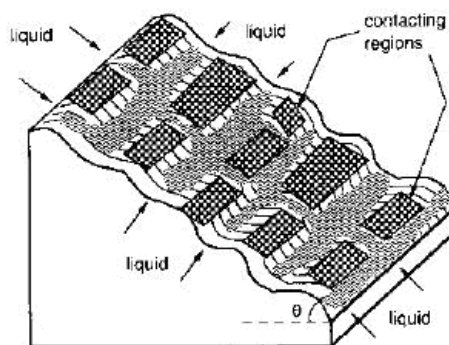


FIGURE 1.35 – Structure en " îlots " des contacts entre grains de KCl(*Baykara*) [6]

1.4 Dissolution des minéraux

La croissance et la dissolution des minéraux gouvernent des processus très importants dans un vaste nombre de domaines, allant de la géochimie ou l'environnement jusqu'à l'ingénierie. Par conséquent, la compréhension des cinétiques des phénomènes de croissance et dissolution lors du contact des fluides avec les solides est un sujet de très grande importance. Les paramètres influençant ces phénomènes sont nombreux (la structure du minéral, les défauts de surface, les agents adsorbés, la surface réactive, la pression, la température, le pH, les conditions hydrodynamiques, la différence d'enthalpie libre ΔG entre solide et liquide, etc.) et ils jouent un rôle très important dans la cinétique des mécanismes. La compréhension de ces processus nécessite la connaissance précise des taux de réaction de surface des minéraux. Toutefois, malgré le grand nombre d'études faites et de modèles qui ont été proposés, il reste encore un bon nombre de questions, *i.e.*, (i) Comment quantifier correctement la surface impliquée dans l'interaction cristal - fluide? (ii) Quelle est la dépendance du taux de dissolution par rapport à l'écart à l'équilibre, ΔG ? (iii) Comment décrire la relation entre l'enthalpie libre, ΔG , et la surface réactive? Sachant que cette dernière évolue en permanence à cause de la dissolution (iv) Quelle est la validité des modèles basés sur la théorie des états de transition (TST) ou des modèles basés sur les théories BCF - Burton, Cabrera, Frank 1951? (v) Ces modèles décrivent-ils toute la cinétique de dissolution des minéraux? (vi) Quelle est l'influence des piqûres d'attaque et de leur densité? Etc.

De nombreuses études sur la cinétique des réactions minéral-eau basées sur des mesures du taux de dissolution par des expériences en volume (réacteur, disque rotatif, tube agité, réacteur mixte et canaux) ont été réalisées jusqu'à maintenant. Dans ces expériences on ne mesure pas directement le taux de réaction du minéral, mais la concentration des espèces chimiques dans l'eau agitée, où les échantillons se dissolvent. Le taux de dissolution est donc déduit du temps d'évolution de cette concentration. Une comparaison de ces résultats dans le cas du gypse par *Colombani* [35], montre une forte dépendance des paramètres des essais et une forte incohérence entre les valeurs des taux de réaction du gypse mesurés par différentes techniques.

Plus récemment, des expériences locales (*Microscopie à Force Atomique AFM, et Interférométrie par Balayage Vertical VSI*) ont permis d'observer l'évolution de la surface à une échelle atomique lors de la dissolution du cristal [36]. Cela a permis de déduire la cinétique à partir des vitesses de mouvement des marches atomiques ou la mesure de retrait perpendiculairement à la surface. Ces mesures donnent des résultats, plus ou moins précis, qui ont toujours besoin d'un modèle pour les décrire et les comprendre.

La cinétique de dissolution des minéraux pourrait être comprise comme un processus de croissance inversé et donc on penserait à un modèle de croissance (germination et génération en spirale de *Burton, Cabrera et Frank*) inversée (dissolution en spirale) pour la décrire. Toutefois, dans les études de croissance le système est proche de l'équilibre alors que dans les études de dissolution, le système est souvent loin des conditions d'équilibre (expérimentalement, en dissolution, les conditions proche de l'équilibre sont difficiles à maintenir). En conséquence, des grands efforts ont été faits pour développer des méthodes pour extrapoler aux conditions très proches de l'équilibre des taux de dissolution obtenus expérimentalement. La méthode la plus versatile pour cela provient de la théorie des états de transition (TST).

Actuellement, le taux de dissolution R est généralement représenté par des lois dérivées

empiriquement basées sur la théorie des états de transition (*TST*), *Aagaard et Helsgeson 1982*, *Casey 1995*, *Lasaga 1998*, *Fan et Teng 2007*, comme ci-dessous :

$$R = A \left(1 - \exp \left(\iota \frac{\Delta G}{\Re T} \right) \right) \quad (1.27)$$

ici

A et ι sont des constantes qui peuvent varier avec des paramètres comme le pH, la température, des molécules d'inhibiteurs, entre autres.

ΔG est la différence d'enthalpie libre entre le minéral solide et dissous dans le solvant, liée à la concentration d'espèces dissoutes.

Même si ces relations ont été trouvées empiriquement, elles ont permis de décrire, globalement, la cinétique de dissolution dans un grand nombre de travaux. Toutefois, ces lois ne permettent pas de répondre à toutes les questions énumérées plus haut.

Comme il a été mentionné par *Lüttge et al. [37]*, la détermination des taux moyens de réaction doit être faite en incluant les phénomènes jusqu'à la plus petite échelle (i.e. celle des liaisons chimiques) dans les études à grandes échelles. Dans ce contexte, *Lüttge et al. [36–43]* ont mené une analyse fouillée de la cinétique de dissolution des minéraux permettant d'éclairer les idées pour établir un modèle décrivant la dissolution de cristaux. Ils sont partis du fait que la dissolution présente deux mécanismes tout à fait différents et que celle-ci n'a pas un comportement linéaire lorsqu'on approche l'équilibre.

A partir du modèle de dissolution en spirale (*Cabrera et Levine 1956*), *Lasaga et Blum* ont mis en évidence le fait qu'au-delà d'une valeur critique de sous-saturation, G_{crit} , les dislocations (vis) émergeant à la surface se transforment en piqûres d'attaque qui en plus de creuser le cristal (dissolution en spirale), deviennent source de marches atomiques. Pour une faible sous-saturation (ΔG au dessous de ΔG_{crit}), le faible taux de dissolution peut être décrit différemment, car dans ce cas, ΔG n'est pas assez important pour créer des piqûres à partir des dislocations vis et la dissolution est donc gérée par l'effet des marches déjà existantes et/ou des dislocations coin et/ou des défauts ponctuels. En revanche, à forte sous-saturation, les trains de marches atomiques issues des piqûres d'attaque contrôlent le taux de dissolution global. En conséquence, le mécanisme de dissolution est plus rapide [42].

Pour développer ce modèle de dissolution, *Lasaga (1998)*, *Lasaga et Lüttge [36,38]*, ont repris l'équation de *Gibbs-Thomson*, qui lie la taille du grain à la solubilité du minéral, et ils y ont ajouté le champ de déformation autour des dislocations, $u(r)$.

$$u(r) = \frac{\mu b^2 / 8\pi^2 \kappa}{r_h^2 + r^2} \quad (1.28)$$

où,

- μ est le module de cisaillement en volume du minéral
- b est le vecteur de Burgers
- κ (≈ 1) facteur qui dépend de la dislocation
- r_h est le rayon qui limite la valeur de l'énergie de déformation proche du centre de la dislocation
- r est la distance entre une marche atomique et son centre de départ (la dislocation)

Cette modification influence aussi la concentration à l'équilibre des molécules dissoutes autour du train de marches laquelle devient fonction de r . Ils ont alors déterminé une expression pour la vitesse des marches circulaires, $v(r)$, en fonction de la sous-saturation permettant de quantifier l'évolution des ondes de dissolution.

$$v_{\text{step}} = v_{\infty} \left(1 - \exp(\Delta G/k_B T) \tanh\left(\frac{L}{2x_s}\right) \right) \quad (1.29)$$

$$v(r) = v_{\text{step}} \left(1 - \frac{1 - \exp\left(\frac{\gamma_s \bar{V}}{r k_B T}\right) \exp\left(\frac{u(r) \bar{V}}{k_B T}\right)}{1 - \exp\left(\frac{\Delta G}{k_B T}\right)} \right) \quad (1.30)$$

où,

- L est la distance entre marches
- x_s est la distance de diffusion superficielle moyenne
- v_{∞} est une vitesse constante
- γ_s est l'énergie libre de surface
- \bar{V} est le volume moléculaire
- v_{step} est la vitesse d'une série de marches droites.

Les vitesses très rapides proches du centre du défaut et l'existence d'un minimum juste après sont les faits les plus remarquables sur la figure (1.36). Les premières sont en accord avec le postulat d'une dislocation comme source du train de marches. Quant au minimum observé, suivi d'une augmentation de la vitesse jusqu'à atteindre une vitesse limite, il a été démontré que c'est à partir de cette valeur de distance au centre, r_{pit} , que la marche atomique démarre pour ensuite progresser à la surface avec une vitesse $v(r)$.

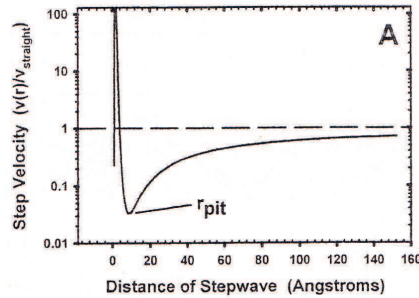


FIGURE 1.36 – Profil typique théorique de vitesse de marche en fonction de leur distance au centre de la dislocation pour des valeurs typiques du feldspath (normalisé à 1 atome Si/mol), $\Delta G = -2$ kcal/mol et $T = 25$ °C [38]

On remarque aussi le fait que l'expression de $v(r)$ tend vers zéro lorsque ΔG prend des petites valeurs. De ce fait, on appelle ΔG_{crit} la valeur de ΔG à laquelle $v(r_{\text{pit}}) = 0$. Au dessous de cette valeur, les marches sont immobiles et ne progressent plus à la surface. La dislocation émergente n'est donc plus une source de trains de marches. Aussi, le taux de dissolution décroît rapidement vers zéro. Cette valeur de ΔG_{crit} est très importante pour la quantification du taux de dissolution de plusieurs matériaux. Sur la figure (1.37) cette valeur est fortement dépendante de l'énergie libre de surface, γ_s , et beaucoup moins de la taille du cœur creux, r_h .

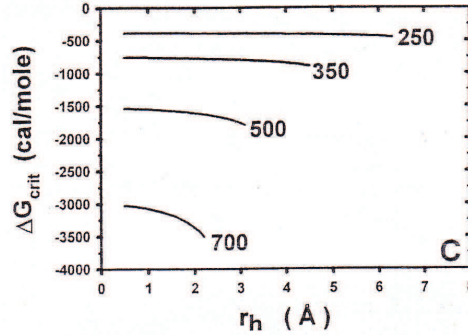


FIGURE 1.37 – Valeurs théoriques de ΔG_{crit} pour des trains de marches générés par piqûres d’attaque, en fonction de l’énergie libre de surface σ et le rayon du cur creux r_h [38]

Finalement, la loi générale du taux de dissolution R est liée à l’enthalpie libre, ΔG , par la relation suivante :

$$R = R_0 (1 - \exp(\Delta G/k_B T)) \tanh\left(\frac{B_0}{f(\Delta G)}\right) f(\Delta G) \quad (1.31)$$

où, R_0 et B_0 sont des constantes et

$$f(\Delta G) \equiv \left(1 - \frac{1 - \exp(\frac{\Delta G_{crit}}{k_B T})}{1 - \exp(\frac{\Delta G}{k_B T})}\right) \quad (1.32)$$

Il faut alors remarquer que lorsque $\Delta G \ll 0$ (loin de l’équilibre), $f(\Delta G)$ s’approche d’une valeur constante et le taux de dissolution devient

$$R_{\text{loin de l'eq}} = R_0' (1 - \exp(\Delta G/k_B T)) \quad (1.33)$$

avec R_0' donnée par la relation

$$R_0' = R_0 \tanh\left(\frac{B}{\exp(\Delta G/k_B T)}\right) \exp(\Delta G/k_B T) \quad (1.34)$$

Ainsi, l’équation générale du taux de dissolution, loin de l’équilibre, se comporte comme une expression normale de la TST.

Comme on peut voir sur la figure (1.38), le développement des lois de taux de dissolution basées sur ces énergies a montré une loi de type TST proche de l’équilibre qui au lieu d’atteindre un plateau à plus fortes sous-saturations, prend une forme beaucoup plus complexe. Ceci met en évidence la variation du mécanisme de dissolution loin et proche de l’équilibre. Ce changement de mécanisme est alors une corroboration du modèle de dissolution par train de marches.

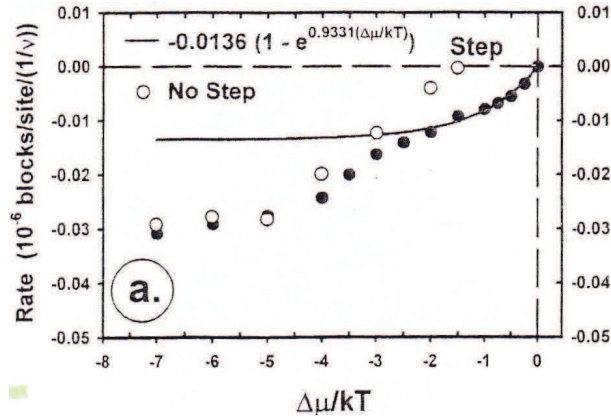


FIGURE 1.38 – Variation globale théorique de la dissolution en fonction de la sous-saturation. $\Delta\mu$ est le changement globale du potentiel chimique d'énergie libre de la réaction de dissolution. Les points noirs représentent la dissolution globale du minéral. Les points blancs représentent la variation du taux de dissolution pour une surface plate libre de défauts (dissolution par germination de trous - modèle de train de marches). La ligne continue représente la variation du taux de dissolution selon un mécanisme de dissolution de marches (comportement du type TST) [40]

Sur la figure (1.38), on observe que le taux de dissolution d'une surface plate, libre de défauts, qui se dissout par le mécanisme de germination de trous (source des trains de marches) s'ajuste parfaitement au taux de dissolution global du minéral dans une région loin de l'équilibre (forte sous-saturation). En revanche, proche de l'équilibre, le taux de dissolution du minéral suit le modèle habituel de dissolution par progression de marches. On voit alors que le mécanisme de germination de trous perturbe complètement le mécanisme de dissolution de marches. Ceci met alors en évidence d'abord le rôle de la germination de trous comme responsable du changement de mécanisme de dissolution et deuxièmement, que ces deux mécanismes ne s'additionnent pas.

En présence de plusieurs piqûres d'attaque, la convergence de deux trains de marches annule les deux ondes. Ainsi, la densité de piqûres a tout simplement un rôle passager qui résulte de son influence sur le temps dont la première onde a besoin pour aller ailleurs sur la surface et atteindre un état stationnaire. Ce modèle de train de marches atomiques, concorde parfaitement avec les études expérimentales qui montrent que le taux de dissolution globale dépend peu de la densité de piqûres d'attaque alors qu'il est très dépendant de la sous-saturation [38].

Les écarts sur les taux de dissolution déterminés dans plusieurs essais sur l'albite (toujours aux mêmes conditions), ont mené à *Lüttge* [42] à affirmer que l'histoire du cristal étudié et le sens de l'observation par rapport à l'état de saturation (départ de ou approche de l'équilibre), jouent aussi un rôle très important dans la détermination du taux de dissolution d'un minéral. Si on observe un cristal exposé à une forte sous-saturation (ΔG important), on retrouve le mécanisme des trains de marches du fait de la germination immédiate des piqûres d'attaque. Lorsqu'on approche l'équilibre, même au-delà de ΔG_{crit} , il n'y a pas de changement brutale du taux de dissolution dû à la présence des trains de marches du fait des piqûres d'attaque restantes à la surface. Il faut alors attendre que les piqûres d'attaque disparaissent pour avoir un état stable dans lequel on aura un taux de dissolution géré par le mécanisme de dissolution de marches. Si par contre, proche de l'équilibre, on s'éloigne vers un ΔG important, le taux de dissolution R sera géré par le mécanisme de dissolution de marches (marches déjà existantes, activation des dislocations coin et des défauts ponctuels). Une fois que ΔG atteint ΔG_{crit} , on amorce la germi-

nation des piqûres d'attaque (du fait de l'activation des dislocations vis) qui vont être sources des trains de marches et donc il y aura un changement " brutal " du mécanisme responsable de la dissolution. La figure (1.39) représente ce phénomène.

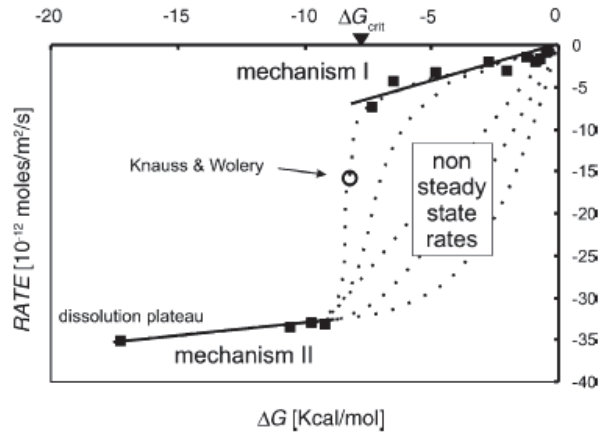


FIGURE 1.39 – Ajustement des modèles du taux de dissolution aux données expérimentales de dissolution de l'albite. Mécanisme I : dissolution des marches. Mécanisme II : germination de piqûres d'attaque (trains de marches). Les lignes pointillées montrent l'influence de ΔG sur le taux de dissolution sous l'hypothèse que deux mécanismes différents ont lieu [42]

Lüttge [42] remarque le fait que tous les taux intermédiaires mesurés ne sont pas des taux à l'état stable. Ceux-ci sont plutôt une transition apparente entre un $taux(I)$ et un nouveau taux qui devrait être la somme des $taux(I) + taux(II)$. Comme c'était mentionné précédemment, en partant à fortes sous saturations et en approchant de l'équilibre, ces taux intermédiaires ne sont pas à un état stable du fait de la présence des piqûres d'attaque germées à partir des dislocations vis. Il faudra alors attendre qu'elles disparaissent pour retrouver un état stable et donc le $taux(I)$. De ce fait, la vitesse d'approche à l'équilibre est aussi importante dans la description de la cinétique de dissolution.

1.5 Dissolution sous contrainte

1.5.1 Fluage par dissolution sous contrainte

La présence d'eau aux interstices des minéraux polycristallins peut amener une modification importante de leurs propriétés mécaniques. Cela attire fortement l'attention de physico-chimistes et géologues. Dans les roches la déformation par dissolution sous contrainte est le résultat de l'altération par dissolution du fait de l'interaction entre les minéraux dans la roche et les solutions interstitielles [44].

Les effets des liquides sur la plasticité des cristaux sont nombreux et dépendent de beaucoup de paramètres. Les plus importants sont la nature chimique des composants (déterminant l'énergie d'interface solide-liquide $\gamma(SL)$ et la solubilité), la température et la contrainte. Si la solubilité d'un matériau solide dans le liquide intergranulaire est non-négligeable, alors le fluage par dissolution sous contrainte devient le mécanisme de déformation prédominant [45].

En présence d'eau aux interstices, les cristaux d'un minéral sous l'influence d'une contrainte, peuvent se dissoudre localement et la matière dissoute peut diffuser ailleurs et précipiter sur une zone du solide à plus faible contrainte. Ce transport de matière pouvant amener à la déformation du solide est appelé *Dissolution sous contrainte* [44]. Depuis le travail de *Sorby 1863*, le fluage par dissolution sous contrainte est reconnu comme un des mécanismes les plus importants de la déformation de roches dans la croûte terrestre [44, 46–58].

Comme mentionné par *Raj* [47], le concept de fluage par dissolution sous contrainte est analogue aux mécanismes classiques de *fluage par diffusion* [59] qui a lieu dans les poly-cristaux métalliques à très hautes températures. Dans ce dernier, le transfert de la matière entraîne un changement de la forme des grains ce qui est mesurable à l'échelle macroscopique par une déformation. La cinétique du fluage par diffusion est généralement contrôlée par la diffusion de la matière, atome par atome, à travers des interfaces des grains [59] et à travers de la structure du cristal elle-même (*Herring 1950*). Dans le fluage par dissolution - précipitation, la matière est transportée par diffusion à travers d'un film mince de liquide aux interfaces des grains et ce phénomène de dissolution - précipitation entraîne un changement de la forme des grains et donc une déformation à l'échelle macro.

La dissolution sous contrainte est un processus physicochimique complexe géré par l'augmentation du potentiel chimique du solide sous contrainte par rapport au solide libre de contrainte. Cela cause les trois processus dissipatifs déjà décrits : dissolution, diffusion et précipitation où celui qui présente la cinétique la plus lente sera le processus contrôlant le taux de déformation.

Il existe trois modèles pour décrire le taux de déformation des minéraux par dissolution sous contrainte. Leur principale différence est liée à l'épaisseur du film d'eau et le chemin à travers lequel la matière diffuse. Les trois modèles sont (i) *le film mince* [44, 46], où les cristaux sont séparés par un film d'eau structurée de quelques nanomètres d'épaisseur. Dans ce modèle, la dissolution est due à la contrainte exercée par le liquide sous pression et la matière est transportée vers une zone où le liquide est à pression atmosphérique pour y précipiter ; (ii) *îles-canaux* [47, 49] *Patterson 91, Spiers 95* où on suppose une structure rugueuse aux limites des grains dans laquelle il y a des contacts solide-solide " îles " à travers lesquels la contrainte est transmise, et des " canaux " formant un réseau qui contiennent le liquide permettant le transfert de matière hors

des zones sous contrainte. Les îles et les canaux se déplacent régulièrement mais en général, la structure reste la même; (iii) *joint de grains* (Gratz 1991) [52], où la surface des cristaux est constituée de nombreuses îles séparées par micro-fractures. Les contacts " îles " contiennent à film mince et la diffusivité dans ces films est, quelques ordres de grandeur, moins importante que la diffusivité dans les canaux " fractures ". De ce fait, le taux de retrait de la matière est contrôlé par la diffusion aux films minces mais il est plus important que dans le modèle de *Weyl* dû à la présence des micro-fractures. Dans les cas (ii) et (iii) le liquide est à pression atmosphérique et la dissolution est donc due à l'énergie emmagasinée par le solide autour de la surface de contact où la contrainte est transmise.

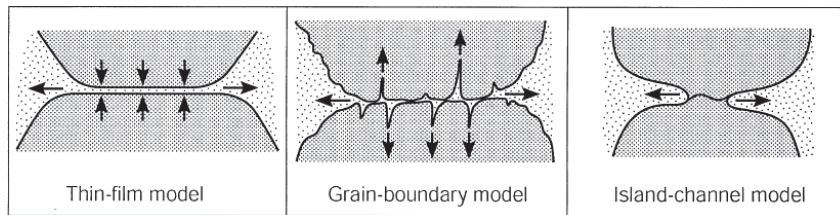


FIGURE 1.40 – Les trois mécanismes de dissolution sous contrainte proposés. Les flèches verticales représentent la direction de la pression ou la propagation des fractures et les flèches horizontales représentent le transport de matière [60]

Dysthe et al [55] ont observé les zones de contact après un essai d'indentation de NaCl par dissolution sous contrainte. A l'aide d'interférométrie ils ont mis en évidence la structure du type " îles-canaux " laissée sur la surface d'indentation des fils d'or. Ils proposent donc un modèle, pour un indenteur sur une surface qui dissout sous contrainte, dans lequel on a une combinaison des deux modèles les plus acceptés (film mince et îles-canaux). Dans ce modèle, il existe des zones de contact " îles " et canaux mais les zones de contact présentent des films minces comme on peut voir sur la figure 1.41.

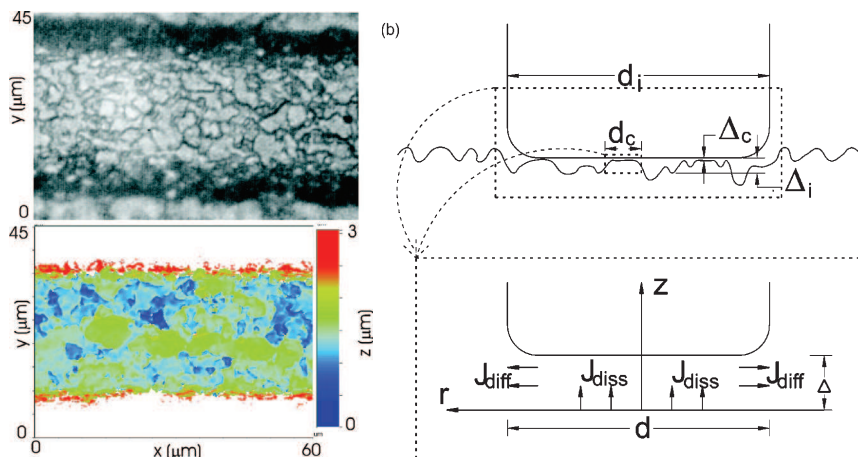


FIGURE 1.41 – (a) Structure du type " îles-canaux " laissée sur la surface d'un cristal de NaCl par un fil d'or après un test d'indentation par dissolution sous contrainte; (b) Modèle simplifié d'un indenteur sur une surface qui dissout sous contrainte. Combinaison des modèles : îles-canaux et film mince [55].

L'analyse thermodynamique des différents modèles permet alors d'exprimer le taux de déformation selon les relations suivantes [44, 46–49, 61] :

$$\dot{\epsilon} = A_s k_s \frac{\sigma^n}{d} f_s(\phi) \quad (\text{pour un taux contrôlé par la réaction}) \quad (1.35)$$

$$\dot{\epsilon} = A_d D \delta c_{sat} \frac{\sigma}{d^3} f_d(\phi) \quad (\text{pour un taux contrôlé par le transport}) \quad (1.36)$$

$$\dot{\epsilon} = A_p k_p \frac{\sigma^m}{d} f_p(\phi) \quad (\text{pour un taux contrôlé par la précipitation}) \quad (1.37)$$

Ici, $\dot{\epsilon}$ représente le taux de déformation ; A_s , A_d et A_p sont des constantes ; k_s et k_p sont les coefficients de dissolution et précipitation dépendants de la température ; D est le coefficient de diffusion ; c_{sat} est la solubilité du solide ; δ est l'épaisseur moyenne du fluide aux limites des grains ; σ est la contrainte effective appliquée ; d est la taille des contacts inter-cristallins et ϕ est la porosité. Les exposants n et m représentent, respectivement, l'ordre de la relation entre la vitesse de dissolution ou précipitation et la force motrice, et typiquement, prennent des valeurs entre 1 et 3 dépendant du mécanisme de la réaction. $f_x(\phi)$ représente des fonctions dépendantes de la porosité qui décrivent l'effet du changement de la géométrie.

Plusieurs minéraux comme le gypse [61–63], la calcite [56, 58], le chlorure de sodium [45, 54, 55], le chlorure de potassium [45], le quartz [52, 57] entre autres, ont été analysés au cours des années pour vérifier ces relations théoriques et en déduire dans chaque cas le processus contrôlant la dissolution. Ici, on s'est surtout intéressé aux analyses sur le gypse et la calcite puisque la dissolution des autres minéraux est soit beaucoup plus lente et soit beaucoup plus rapide que celle du gypse. Les tests de tassement d'agrégats de gypse menés par *de Meer et al.* [61–63] ont mis en évidence que le fluage dans une solution aqueuse de gypse saturée, est promu par l'augmentation de la contrainte effective appliquée et par la diminution de la taille des grains, mais qu'il ralentit du fait de l'augmentation de la déformation. Leurs données expérimentales ont été en concordance avec les modèles théoriques décrivant un mécanisme de fluage contrôlé par la réaction à l'interface. D'après *Christoffersen* [64], dans les conditions utilisées pour ces essais, la dissolution est plus rapide que la précipitation. En conséquence, ils [61–63] ont finalement suggéré que le tassement du gypse est plus lié à un mécanisme de dissolution sous contrainte contrôlé par la précipitation.

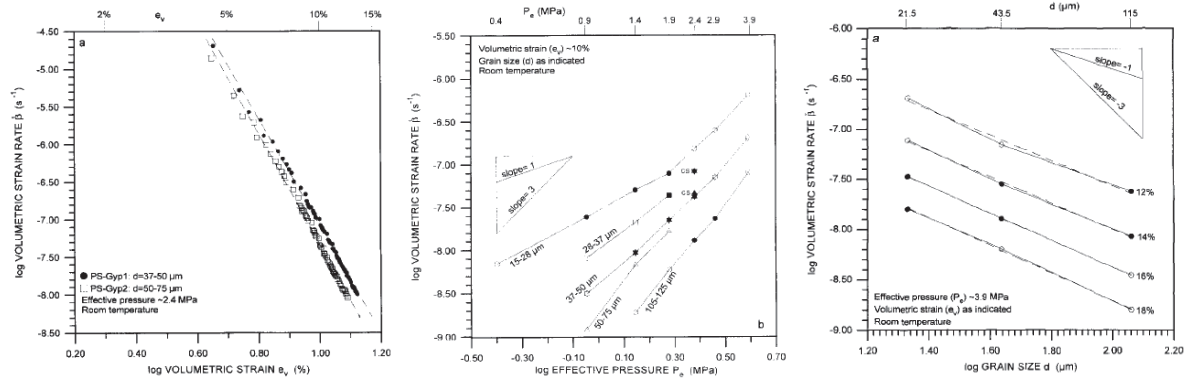


FIGURE 1.42 – Résultats des expériences de tassement du gypse dans une solution aqueuse de gypse saturée. (a) Influence de la déformation sur le taux de déformation ; (b) Influence de la contrainte appliquée sur le taux de déformation ; (c) Influence de la taille des cristaux sur le taux de déformation [62].

Les résultats de *Zhang et al.* [56] sur l'indentation de la calcite en présence d'ions de phosphate ont mis en évidence leur influence sur le mécanisme de dissolution sous contrainte. Puisque les réactions interfaciales sont très sensibles aux impuretés dans la solution, ils remarquent l'influence de la chimie dans le fluide aux pores sur le taux de déformation par dissolution sous contrainte. Leurs résultats montrent qu'un incrément de la concentration de phosphate entraîne une diminution du taux de fluage de la calcite. Ainsi, l'hypothèse du fluage par dissolution sous contrainte implique que les paramètres k_s , k_p , ou $D\delta c_{sat}$ doivent être influencés par la concentration de phosphate. Ils insinuent que le produit $D\delta c_{sat}$ ne doit pas trop être influencé par la concentration de phosphate dans le fluide aux pores parce que les coefficients de diffusion de tous les ions impliqués (Ca^{2+} , CO_3^{2-} , HPO_3^{2-} et PO_4^{3-} , etc.) sont très similaires dans l'eau. Finalement, dû à la très forte concordance entre l'effet de la concentration du phosphate sur le taux de déformation normalisé ($\dot{\epsilon}/\dot{\epsilon}_0$) et le coefficient de précipitation normalisé (k_p/k_0), ils suggèrent que le fluage par dissolution sous contrainte en présence du phosphate est un mécanisme contrôlé par la précipitation. Toutefois, ils avouent que n'ayant pas assez de données sur l'influence de la concentration de phosphate sur la dissolution de la calcite, ils ne peuvent pas négliger l'idée d'un mécanisme contrôlé par la dissolution.

Conclusion

L'étude bibliographique a permis de mieux comprendre le plâtre, la formation de sa microstructure et ses propriétés mécaniques. Elle a aussi mis en évidence, l'effet néfaste de l'eau sur les propriétés mécaniques du plâtre qui avec un faible pourcentage d'adsorption d'eau baisse complètement son *module d'Young*, sa *contrainte à la rupture*, sa *ténacité* entre autres. Jusqu'à présent les études réalisées sur cet effet ont été portées sur les propriétés de réponse immédiate et pour lesquelles le lent mécanisme de dissolution/recristallisation a été logiquement mis en cause. Toutefois, l'étude des mécanismes de déformation par dissolution sous contrainte faites depuis nombreuses années en géologie, ont ouvert la voie pour la validation de notre hypothèse de ce mécanisme de dissolution sous contrainte comme un des responsables majeurs du fluage du plâtre humide. Cette étude bibliographique a en plus mis en évidence l'influence des additifs (complexants de calcium) sur la dissolution/croissance du gypse ainsi que sur les propriétés mécaniques du plâtre. Une étude du comportement mécanique du plâtre sous ces conditions et de l'influence des différents paramètres se montre alors pertinente.

L'étude de la dissolution est alors importante pour comprendre les mécanismes qui ont lieu à la surface des cristaux de gypse (éléments de la microstructure du plâtre) lors du contact avec l'eau. La compréhension de sa cinétique de dissolution et l'observation des effets des additifs permettra de mieux comprendre ce mécanisme. L'étude bibliographique sur la dissolution des minéraux porte sur l'importance des paramètres comme la distance à l'équilibre et l'histoire du cristal mais surtout sur la convenance de la *théorie des états de transition* (TST) pour décrire ce phénomène. C'est cette dernière celle qu'on utilisera pour notre approche analytique de la dissolution sou contrainte.

Chapitre 2

Matériaux et Techniques Expérimentales

2.1 Matériaux

Nos études étant menées à trois échelles différentes, nous faisons des observations directement sur les cristaux de gypse et sur des nuances de plâtre mises sous les mêmes conditions pour pouvoir relier les résultats.

2.1.1 Cristaux de gypse

Les cristaux de gypse sont utilisés pour les études aux échelles micro et nano correspondantes aux observations avec l'*AFM* et l'Interférométrie Holographique respectivement. Ils sont obtenus par découpage à la scie à fil diamanté d'un grand monocristal clivé de gypse fourni par la société *Lafarge* et extrait de la mine de *Mazan*.

C'est un gypse pur à environ 99,5% avec des impuretés de calcite, quartz et magnésie.

D'après observations précédentes, *Finot et al.* [65], ont conclu que la face (010) est hydrophile et très réactive contrairement aux faces (120) et $(\bar{1}01)$ moins hydrophiles qui restent stables et plutôt indépendantes de l'humidité relative. Ils ont montré en milieu aqueux que la croissance de la face (010) du gypse se fait latéralement suivant les bords des marches atomiques avec une vitesse dépendante des directions de ces marches atomiques. La croissance de la face (120) découle de l'extension latérale de la face (010) et la croissance de la face $(\bar{1}01)$ a lieu aux sites actifs. Par conséquent notre observation est concentrée sur le processus de dissolution de la face (010) du cristal de gypse dans l'eau. Les cristaux sont coupés perpendiculairement à la face de clivage (010) du gypse. Ils sont coupés sur la forme de carreaux faisant $5 \times 5 \text{ mm}^2$ en moyenne sur la surface (010) et plusieurs *mm* sur la direction perpendiculaire à la surface (010). Cela, permet de cliver plusieurs fois un même échantillon et ainsi avoir toujours une surface plus propre par un clivage frais.

2.1.2 Nuance du plâtre

Des barrettes de plâtre pur ou adjuvanté sont testées en flexion trois points et en fluage pour observer son comportement mécanique en milieu humide ainsi qu'en immersion dans l'eau saturée en gypse pour déterminer les effets de l'eau et l'influence des additifs.

Pour son élaboration, nous utilisons un semihydrate β provenant de l'usine de *Meriel* du groupe *Lafarge*. C'est un semihydrate pur à 99,23% avec des impuretés de gypse, calcite, quartz et magnésie. Il est gâché à $E/P = 0,8$ avec de l'eau ultra pure pour avoir les mêmes conditions que dans l'étude de la dissolution aux autres deux échelles. Le rapport $E/P = 0,8$ est classique au niveau industriel. Pour avoir une bonne reproductibilité les conditions de gâchage sont sensées d'être reproduites alors nous utilisons toujours les mêmes quantités de semihydrate (550 g).

Le semihydrate est toujours ajouté à l'eau (avec ou sans additifs) dans une période d'environ une minute en s'assurant de bien le répartir dans le bol et d'éviter les bulles. Le mélange est fait à l'aide d'un malaxeur pour l'odontologie (*BEGO Motova 300*) avec un programme permettant de bien malaxer avec des vitesses constantes dans les deux sens de rotation et des périodes de repos pour permettre la sortie des bulles assurée par le système sous vide qui permet aussi de fermer et tenir le pot (cycle de deux minutes avec dont 30 secondes de repos à la fin du cycle).

La pâte est laissée reposer quelques secondes jusqu'à avoir une viscosité adéquate, elle est alors versée dans le moule (6 barrettes de $180 \times 20 \times 20$ mm³). Quand la pâte est suffisamment visqueuse elle est arasée et puis on attend la prise correspondante à environ 50% de l'hydratation du plâtre.

Les barrettes sont démoulées et mises dans un sac plastique jusqu'au lendemain pour assurer l'hydratation complète du semihydrate. Pour les séries d'essais en milieu humide, les barrettes sont, après hydratation, séchées dans une étuve et puis mises dans une enceinte à humidité relative contrôlée (23 °C - 95% *HR*) jusqu'à être testées. Les barrettes destinées aux séries en immersion (additivées par gâchage avec l'adjuvant) sont, après hydratation, immergées dans l'eau saturée en gypse où elles sont maintenues jusqu'à être testées (7 jours après).

Les concentrations des additifs utilisés dans ces expériences ont été déterminées expérimentalement du fait du compromis entre les propriétés mécaniques des plâtres additivés et leur temps de prise lors du gâchage. Les concentrations d'additif entraînant des temps de prise très longues ne sont pas souhaitées du fait de la décantation provoquée ce que ne permet pas d'avoir des barrettes de plâtre homogènes.

Pour la série d'essais en immersion des plâtres additivés par adsorption, les barrettes sont, après hydratation, séchées dans une étuve et puis immergées dans une solution d'eau saturée en gypse en présence des additifs de façon à que l'additif soit adsorbé sur la surface des cristaux de gypse. Les barrettes sont maintenues dans cette solution jusqu'à être testées.

Comme nous avons vu dans le chapitre précédent, d'après *Weijnen et al.* [18] pour ralentir presque complètement la dissolution des minéraux il suffit de bloquer les sites actifs sur la surface du cristal ($\approx 1\%$ de la surface). Pour arrêter la dissolution, il suffirait alors de couvrir la totalité des marches atomiques sur la surface du cristal ($\approx 2 - 3\%$ de la surface) avec l'agent inhibiteur.

De ce fait, pour déterminer la quantité d'additif à ajouter dans les solutions utilisées pour cette dernière série d'essais nous avons estimé la surface du gypse à couvrir dans les échantillons de plâtre qui vont être testés en fluage.

D'après *Meille* [6] et *Ghomari*¹ la surface spécifique du plâtre ($E/P = 0,8$) est supérieure à $103 \text{ m}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$ ce que permet de calculer une surface de gypse dans le plâtre supérieure à 75 m^2 . Pour le calcul on prendra alors une surface spécifique de $1,33 \times 10^3 \text{ m}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$ ce qui nous permet de trouver une surface de gypse de 100 m^2 .

Sous l'hypothèse que les molécules des additifs occupent une surface effective de 1 nm^2 , on détermine le nombre de moles qu'il faut pour couvrir complètement la surface du gypse dans le plâtre. On détermine alors une valeur de $2 \times 10^{-4} \text{ mol}$. Si on suppose alors que les molécules ont en moyenne une masse molaire de $300 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, la quantité d'additif à ajouter dans la solution pour couvrir la surface du cristal est 60 mg .

Pour une barrette de plâtre ($E/P = 0,8$) de $120 \times 20 \times 20 \text{ mm}^3$, son poids après séchage est environ 75 g . Après 19 heures d'immersion dans l'eau, le plâtre présente une prise d'eau autour de 43% de sa masse. La concentration d'additif à utiliser dans la solution est déterminée par le rapport entre la quantité d'additif à ajouter ($0,06 \text{ g}$) et la quantité d'eau prise par la barrette ($\approx 32 \text{ g}$). En ajoutant 25% à cette valeur on obtient une concentration $c_{réf}$ égale à 0,231%.

Additifs	Masse active (%)	Masse $c_{réf}$ ($\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$)
“ phosphate “	100,0	2,311
Sequion 50K33	45,5	4,970
Dequest 2054	43,25	5,344
Trilon p	39,0	4,746

TABLE 2.1 – Masse d'additif utilisée à $c_{réf}$

Dans le produit commercial, certains additifs sont présents en solution aqueuse. De ce fait, la *masse active* correspond au pourcentage d'additif(s) pur présent dans la solution.

2.1.3 Additifs utilisés

Les adjuvants utilisés dans nos études sont connus pour leur effet comme agents complexants du calcium. Ceux-ci sont donc utilisés comme des inhibiteurs de la dissolution du gypse dans l'eau ainsi que comme des agents antifuage. Leurs molécules présentent des ligands leur permettant de se lier aux ions présents sur la surface du cristal de gypse. Si ces molécules présentent des ligands polydentés sa liaison avec les ions de la surface du gypse sera favorisée entropiquement par rapport à celle avec l'eau qui est un ligand monodenté. Ces additifs sont alors décrits ci-dessous :

1. <http://www.univ-tlemcen.dz/enseignements/gc/ghomari/CoursMDC/platre.pdf>

Acide Tartrique²

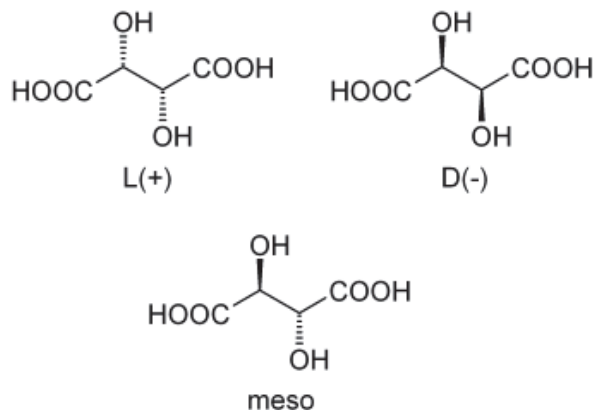


FIGURE 2.1 – molécule d'acide tartrique

2,3-dihydroxybutanedioïque, qui a pour formule brute $C_4H_6O_6$.

Masse molaire : $150,0868 \pm 0,0054 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ (C 32,01%, H 4,03%, O 63,96%)

T° fusion : 206 °C

Solubilité dans l'eau : $206 \text{ g} \cdot \text{l}^{-1}$ à 20 °C

Masse volumique : $1,79 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$

Acide Borique³

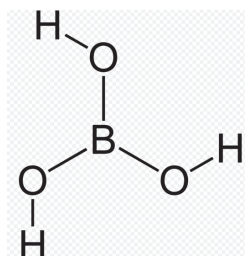


FIGURE 2.2 – molécule d'acide borique

sa formule brute est la suivante : H_3BO_3 ou $B(OH)_3$. Son nom *IUPAC* est aussi borate d'hydrogène. Il a comme synonymes l'acide boracique et l'acide orthoborique. Son apparence est de cristaux incolore ou poudre blanche sans odeur.

Masse molaire : $61,833 \pm 0,008 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ (H 4,89%, B 17,48%, O 77,63%)

T° fusion : 171 °C

Solubilité dans l'eau à 20 °C : $47,2 \text{ g} \cdot \text{l}^{-1}$

Masse volumique : $1,435 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ (15 °C)

2. http://fr.wikipedia.org/wiki/Acide_tartrique

3. http://fr.wikipedia.org/wiki/Acide_Borique

“phosphate”⁴

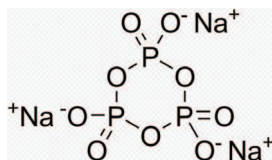


FIGURE 2.3 – molécule du STMP

Le *Sodium Trimétaphosphate* (STMP) est un métaphosphate de sodium. Il s’agit du sel de sodium de l’acide trimétaphosphorique. Sa formule brute est Na_3PO_3 . Son apparence est de cristaux blancs.

Masse molaire : $305,885 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$
Solubilité dans l’eau : $2,2 \text{ g} \cdot \text{l}^{-1}$
Masse volumique : $2,49 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$

Sequion 50K33^{5, 6} et Dequest 2054⁷

Il s’agit de deux additifs commerciaux qui présentent la même molécule comme composant principal mais qui peuvent avoir une légère différence du fait des autres composants (des sels) présents dans la solution. *i.e.* le *Dequest 2054* contient des faibles pourcentages ($w\%/w < 6\%$) de chlorure de potassium et de phosphite de dipotassium. Dans le cas du *Sequion 50K33* ces autres composants ne sont pas détaillés dans la fiche de données de sécurité fournie par le fabricant.

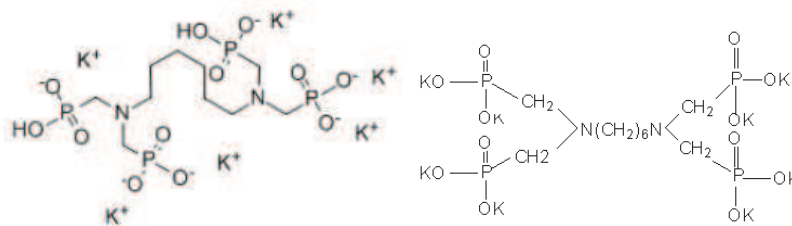


FIGURE 2.4 – molécule principale du Sequion 50K33 et du Dequest 2054

Hexamethylenediamine tetra (methylene phosphonic acid) Hexapotassium salt (**K6HDTMP**). Sa formule brute est $C_{10}H_{22}K_6N_2O_{12}P_4$. Son apparence est un liquide jaune clair.

Masse molaire : $792 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$; 23% d’acide actif et 35% de sel actif
pH (50 $\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$ solution) : 7
Masse volumique : $1,25 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$

4. http://en.wikipedia.org/wiki/Sodium_trimetaphosphate

5. <http://www.wuzhouchem.com/cataloged/WWP/SCI/K6HDTMP.htm>

6. www.bozzetto-group.com/en/performance-chemicals-products-sequion-50-series-k-33/

7. <http://www.canadacolors.com/docs/spec/357880.pdf>

Trilon p

Sel de sodium d'un acide carboxylique polyamino, solution aqueuse.

Sa molécule ainsi que ses propriétés physiques et chimiques n'ont pas été retrouvés dans les sites de libre accès (internet, bouquin de chimie, etc.). Pour cette raison on présente ici une formule proposée d'après les données de la fiche de sécurité du produit.

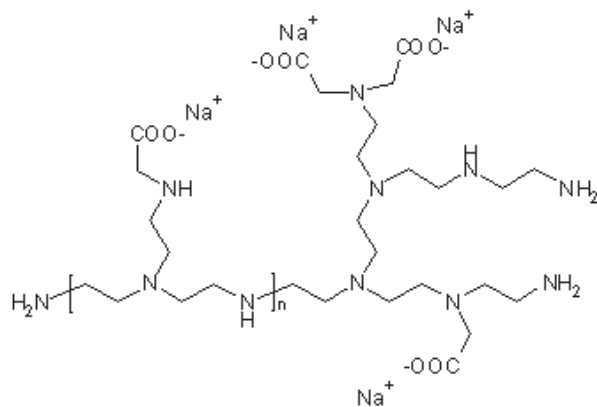


FIGURE 2.5 – molécule proposée pour le Trilon P

Sa formule brute serait $C_{10}H_{16}N_2O_8$

2.2 Techniques expérimentales

2.2.1 Dissolution du gypse dans l'eau pure ou en présence d'additifs

La dissolution du gypse dans l'eau pure ou en présence des additifs est étudiée à l'aide de la *microscopie à force atomique (AFM)* et *l'interférométrie holographique*. Avec *l'AFM* nous déterminons les vitesses de mouvement des marches atomiques sur la surface des cristaux de gypse immergées dans une solution d'eau sous-saturée avec ions Ca^{2+} et SO_4^{2-} ou en présence d'additifs et l'interférométrie numérique nous permet de déterminer les coefficients de dissolution et de diffusion du gypse dans l'eau pure ou en présence d'additifs respectivement.

2.2.2 Observations par AFM

Son principe de fonctionnement est basé sur le concept du *STM (Scanning Tunneling Microscope)*. Un cantilever avec une pointe de taille micrométrique balaye la surface d'un échantillon pour obtenir certaines propriétés de cette surface. Une céramique piézoélectrique contrôle les mouvements de la pointe normale à la surface imagée et peut faire rapidement et précisément des mouvements même de 0,01 nm. La pointe (normalement dure) est souvent faite de *Nitride de Silicium* et c'est son déplacement qui est mesuré. Elle est intégrée à un cantilever flexible et élastique qui fléchit sous l'effet des forces produites entre la pointe et la surface. Un faisceau laser est réfléchi par la surface du cantilever sur une photodiode qui détecte la déflexion du cantilever donc les variations de la hauteur sur la surface [66].

La *Microscopie à Force Atomique* est souvent utilisée pour la détection des forces exercées entre la pointe solidaire d'un levier et la surface d'un échantillon. Plusieurs études ont été menées dans ce contexte, notamment les travaux de *Finot* [25, 26, 34, 65, 67] où il a mis en évidence les forces surfaciques des cristaux de gypse.

L'AFM permet aussi d'obtenir des images allant d'une échelle micrométrique jusqu'à une échelle atomique de la surface d'un matériau. La formation des images n'est pas dépendante de la conductivité électrique des échantillons analysés comme c'était le cas pour le *STM*. Elle est également applicable aux matériaux conducteurs ou isolants. Pour cette caractéristique *l'AFM* est très utilisé pour les observations des minéraux. De plus, *l'AFM* travaille parfaitement dans l'eau où autres liquides transparents donc il est possible d'observer *in-situ* des processus comme la dissolution ou la croissance des cristaux [66].

L'AFM présente trois modes d'imagerie. Les modes *contact*, *non contact* et *tapping*.



FIGURE 2.6 – Schéma des modes d'imagerie en contact, non contact et tapping de l'AFM [66]

Pour le mode *contact* la pointe n'oscille pas et elle reste toujours en contact avec la surface de l'échantillon. La déflexion est alors mesurée par le déplacement du signal par rapport au zéro

des quadrants d'un photomètre. L'interaction entre la pointe et la surface pouvant être attractive ou répulsive selon la nature de la surface. Les données collectées $Z(X,Y)$ dans la boucle de rétrocontrôle génèrent une image (x par y points ou pixels) et l'échelle Z est représentée par un dégradé de couleurs [34, 66]. Les images de Force Latérale complètent le mode contact en mesurant la torsion du cantilever. Elle est liée à la variation des forces de friction entre la pointe et la surface. Cela permet de mettre en évidence les variations locales d'adhérence, d'élasticité, ou de réactivité chimique de la surface.

Pour les modes *non contact* et *tapping* la distance entre la pointe et la surface est modulée à une fréquence proche de la fréquence de résonance naturelle du cantilever. Les variations de l'interaction entre la surface et la pointe sont détectées comme des variations de la fréquence, de l'amplitude ou de la phase. Ce mode permet une forte réduction du temps moyen d'interaction entre la pointe et la surface. En mode *non contact* la céramique piézoélectrique contrôle la distance pointe-surface pour maintenir l'amplitude d'oscillation constante à une distance minimale de plusieurs nanomètres et le contact direct avec la surface est évité. En mode *tapping* la pointe est en contact avec la surface au minimum de la distance d'approche, mais elle ne l'est plus pour le reste du cycle d'oscillation. Cela permet de réduire aussi l'interaction ainsi que le dommage généré par la pointe surtout sur les surfaces souples [66]. Ce mode a un intérêt pour déceler les variations des propriétés élastiques de la surface (changement de la nature chimique, contraintes appliquées) [34].

Le gypse comme la calcite a des plans de clivage parfaits et ses surfaces sont chimiquement actives en contact avec de l'eau ou des solutions aqueuses, la calcite ayant des taux de dissolution plus convenants pour l'observation. Pour ces raisons ainsi que pour son importance dans la science du ciment, ces minéraux ont beaucoup servi comme, objets d'étude en *AFM*.

Pour l'observation, les cristaux de gypse (découpés comme décrit auparavant) sont clivés et placés dans une cellule où ils sont tenus par des ressorts pour empêcher leur déplacement lors de l'observation. La face fraîchement clivée est celle à observer. Une solution aqueuse de gypse, sous-saturée, à une concentration donnée est préparée la veille des observations. Elle est placée dans la salle des mesures où la température est contrôlée pour s'assurer qu'il n'y aura pas d'effet de température et donc de variation de la concentration. Pour empêcher aussi une variation de la concentration lors des mesures à cause de la dissolution du gypse dans la solution, celle-ci est pompée à travers de la cellule pour créer un flux permettant de maintenir la concentration constante autour du cristal. Une pointe en nitrure de silicium dont les caractéristiques (sensibilité à l'air, sensibilité dans la solution et raideur) sont déterminées précédemment, est utilisée pour faire les observations.

Les mesures sont réalisées avec un microscope *MFP-3D Stand Alone / Asylum Research AFM (6310 Hollister Avenue, Santa Barbara - California 93117 USA)*. L'*AFM* est utilisé en mode *contact*.

D'abord la surface est imagée pour observer son état et déterminer les directions cristallographiques. D'après les études de plusieurs auteurs [7,9,10,68–70], il est connu que les directions [001] et [100] ont une présence privilégiée sur la surface (010) du gypse. Les vitesses de mouvement des marches atomiques selon la direction [001] sont plus faibles que celles des marches atomiques selon la direction [100].

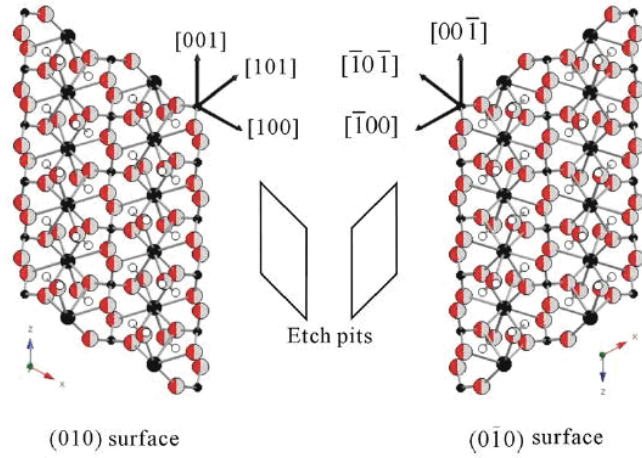


FIGURE 2.7 – Structure atomique des surfaces (010) et (0 $\bar{1}$ 0) composées des directions $\langle 001 \rangle$ et $\langle 100 \rangle$ [68]

Comme il a été mentionné par Teng [71] la mesure des vitesses de déplacement des marches atomiques en AFM montre une certaine difficulté et imprécision dues aux incertitudes associées à l'électronique et à la mécanique de l'AFM mais aussi à l'absence d'une référence stationnaire dans la zone d'image due à la croissance/dissolution de la surface. Alors nous utilisons une des deux méthodes proposées pour améliorer la qualité des mesures des vitesses de déplacement des marches atomiques. Selon cette méthode de Teng [71], l'AFM est mise en mode " *slow scan axis disabled* ". Alors, pour une marche en mouvement la pointe image le déplacement d'un point (ou plus précisément d'un segment de taille égale au diamètre de la pointe) au bord de la marche.

Si l'angle de balayage de l'AFM est ajusté de façon que la direction de la marche atomique soit parallèle à l'axe y , l'angle θ_x entre la marche apparente sur l'image et l'axe x est suffisant pour déterminer la vitesse de mouvement de la marche atomique V_s selon la relation :

$$V_s = \frac{f_B \cdot S_e}{N \cdot \tan \theta_x} \quad (2.1)$$

où,

- f_B , fréquence (*lignes/sec*)
- S_e , taille de l'image ou échelle
- N , nombre de lignes dans l'image

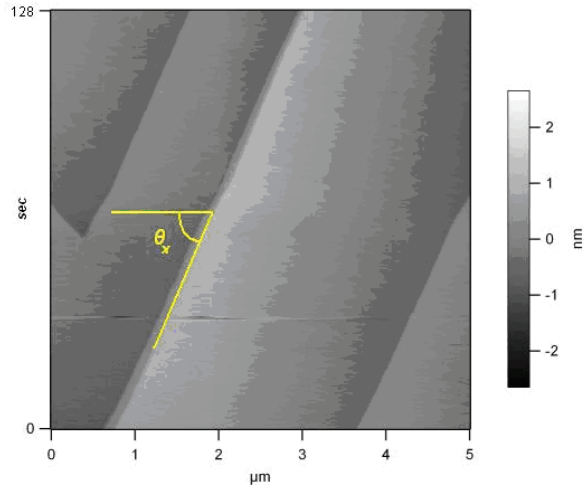


FIGURE 2.8 – Image Spatio-temporelle utilisée pour déterminer la vitesse à partir de l'angle θ_x

Pour que la direction de la marche atomique soit bien parallèle à l'axe y , nous utilisons la relation proposée par Teng [71]. Il s'agit de déterminer l'angle réel θ_T entre la marche atomique et l'axe x à partir des angles entre l'axe x et les marches apparentes en imageant vers le haut θ_U et vers le bas θ_D (*slow scan axis enabled*) 2.9 :

$$\theta_T = \arccot \left(\frac{\cot \theta_D + \cot \theta_U}{2} \right) \quad (2.2)$$

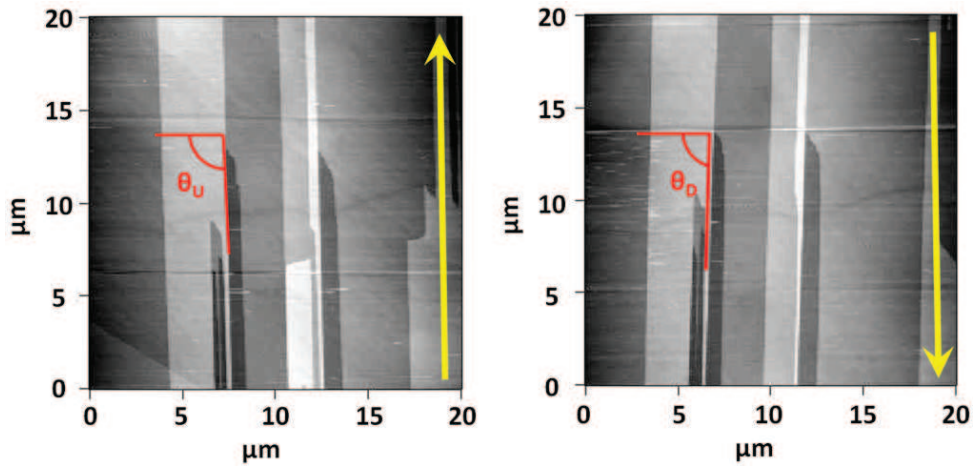


FIGURE 2.9 – Mesure des angles en images "up et down" pour déterminer l'angle θ_T

2.2.3 Détermination des coefficients de dissolution et diffusion par Interférométrie Holographique

L'*interférométrie holographique* est une méthode qui permet la détermination simultanée du taux de dissolution du gypse dans l'eau au niveau de sa surface et du coefficient de diffusion de ses ions dans l'eau. De plus l'observation d'un champ de concentration bidimensionnel dans le liquide, permet d'identifier n'importe quel flux non diffusif (convection naturelle, instabilité gravitationnelle, etc.), garantissant ainsi la fiabilité des résultats.

Holographie et Interférométrie

Tous les capteurs utilisés en optique sont sensibles à l'intensité lumineuse. Cette intensité I est la valeur moyenne dans le temps du produit de l'amplitude complexe U par sa valeur conjuguée U^* . En utilisant un éclairage cohérent, la phase des ondes réfléchies par un objet est porteuse d'une information très riche sur cet objet. Cependant, les capteurs ne sont pas sensibles à la phase de l'onde lumineuse alors cette information est perdue. Pour enregistrer cette information, il faut utiliser une technique interférentielle [72].

Un phénomène d'interférence se produit lorsque deux ou plusieurs ondes se superposent. L'amplitude de l'onde résultante est fonction des amplitudes des ondes incidentes, ainsi que le déphasage entre ces ondes. Pour que les interférences entre des ondes lumineuses puissent être observées, il est nécessaire que :

- Les ondes aient une même fréquence. *Condition de Cohérence Temporelle*
- Elles soient issues d'un même point de la source. *Condition de Cohérence Spatiale*
- Les directions de vibration de leurs vecteurs lumineux soient parallèles entre elles. *Condition de Polarisation*

Les interférences ne permettent pas d'accéder à la phase d'une onde mais seulement à la différence de phase entre deux ondes.

L'holographie a comme caractéristique principale l'enregistrement du champ d'onde total, c'est-à-dire à la fois l'amplitude et la phase de l'onde diffusée par l'objet. Comme tous les récepteurs ne sont sensibles qu'à l'intensité, il est nécessaire de convertir l'information contenue dans la phase en variation d'intensité. En utilisant une source cohérente et en ajoutant une onde de référence à l'onde diffusée par l'objet on peut créer des interférences donc la transformation nécessaire. Ces interférences peuvent être traduites en [72] :

- Variations du coefficient de réflexion ou de transmission du milieu photosensible. Lors de la restitution, l'hologramme module l'amplitude du faisceau de référence alors il est appelé *hologramme d'amplitude*
- Variations de l'épaisseur ou de l'indice de réfraction du milieu photosensible. Lors de la restitution, l'hologramme modifie uniquement la phase de l'onde de référence alors il est appelé *hologramme de phase*

La réponse des matériaux utilisés comme support d'enregistrement des hologrammes n'est pas linéaire, il est alors possible que l'image de l'objet restituée soit déformée. Afin de l'éviter, il est nécessaire de travailler dans la zone linéaire du support. Le rapport des intensités des

faisceaux objet et référence est par conséquent très important. Si le rapport I_o/I_r est très faible, le contraste de l'image est très faible mais l'hologramme est d'excellente qualité car il n'est pas déformé. Si au contraire, le rapport I_o/I_r est proche de 1 l'image est très contrastée mais le signal présente des distorsions car on sort du domaine linéaire. Dans la pratique un rapport de 0,3 est choisi de façon à avoir un bon compromis entre le contraste et la qualité de l'image holographique restituée.

Holographie numérique

Son principe est très simple et consiste à remplacer la traditionnelle plaque holographique pour un capteur *CDD*. L'interférence entre l'onde objet et l'onde de référence se fait directement sur le capteur et elle est transférée sous forme d'image dans un ordinateur pour être traitée numériquement. Une simulation de la reconstruction de l'image virtuelle ou réelle de l'objet est faite par calcul numérique.

En holographie classique, la restitution de l'onde est obtenue par l'illumination de l'hologramme avec la même onde de référence utilisée lors de l'enregistrement de l'hologramme. Le phénomène physique permettant cette restitution est la diffraction de l'onde de référence par la microstructure de la plaque photographique contenant l'hologramme (franges d'interférence). Le phénomène de diffraction intervenant dès que la lumière trouve un obstacle ou une ouverture. Ainsi, la reconstruction numérique revient à calculer la figure de diffraction due à une structure diffractante (l'hologramme dans notre cas). Pour cela, le principe de *Huygens-Fresnel* est utilisé avec des excellents résultats [72].

En *interférométrie Holographique Numérique*, deux hologrammes sur lesquels sont enregistrés les intensités lumineuses $I_1(u,v)$ et $I_2(u,v)$ correspondant à deux états différents de l'objet, sont enregistrés. L'onde reconstruite de la superposition de ces deux hologrammes ne donne accès qu'au cosinus de $\Delta\varphi$ ce qui ne permet pas de déterminer la différence de phase de façon univoque. Chaque hologramme numérique est alors reconstruit séparément. On obtient ainsi les amplitudes complexes $U_1(x,y)$ et $U_2(x,y)$ correspondant respectivement aux ondes objet dans l'état 1 et dans l'état 2. A partir de ces amplitudes on calcule la phase de l'onde objet :

$$\varphi_i(x,y) = \arctan \left(\frac{\text{Im } U_i(x,y)}{\text{Re } U_i(x,y)} \right) \quad (2.3)$$

Les phases φ_1 et φ_2 ainsi calculées prennent leurs valeurs entre $-\pi$ et $+\pi$. La différence de phase entre les deux ondes reconstruites correspondantes à deux états différents de l'objet est calculée comme ci-dessous :

$$\Delta\varphi(x,y) = \begin{cases} \varphi_1 - \varphi_2 & \text{si } \varphi_1 \geq \varphi_2 \\ \varphi_1\varphi_2 - \pi & \text{si } \varphi_1 \leq \varphi_2 \end{cases} \quad (2.4)$$

Pour les calculs à partir de 2.3 seulement la phase modulo 2π est connue et par conséquent la différence de phase obtenue par 2.4 l'est aussi. Pour convertir la différence de phase modulo 2π en une distribution de phase de variation continue, un algorithme de " *phase unwrapping* " est utilisé.

Le montage utilisé pour l'Interférométrie Holographique Numérique est montré par le schéma ci-dessous. Un laser avec une longueur d'onde λ de 532 nm est utilisé. Le traitement numérique est fait avec le logiciel MatlabTM.

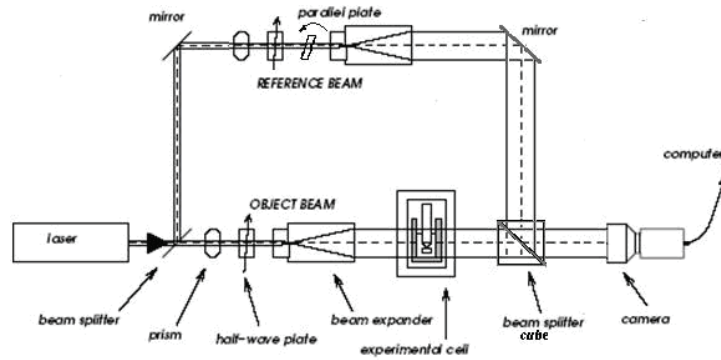


FIGURE 2.10 – Montage pour l'Interférométrie Holographique Numérique

La différence de phase $\Delta\varphi$ de l'objet entre le temps t_0 et t est vue à travers de $N = \Delta\varphi/(2\pi)$ franges d'interférence. La méthode, donne accès à toute évolution de la phase $\Delta\varphi = 2\pi e\Delta n/\lambda$ (e trajet à travers de la cellule optique) et par conséquent à toute évolution de l'indice de réfraction Δn du liquide. Ainsi, le changement de la molalité du solute $\Delta m = \Delta n/(\partial n/\partial m) = N\lambda/(e(\partial n/\partial m))$ dans la solution est enregistré [73].

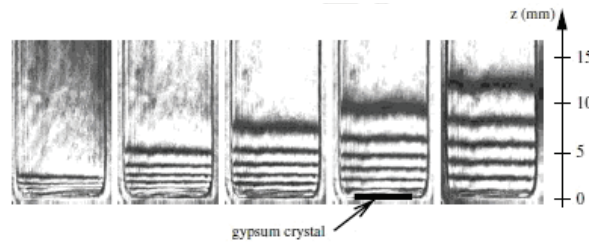
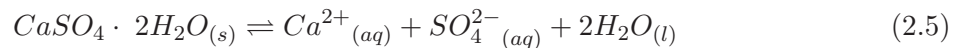


FIGURE 2.11 – Interférogrammes obtenus par interférométrie holographique classique lors de la dissolution d'un cristal de gypse dans l'eau pure 9, 60, 120, 180 et 400 minutes après le début de l'expérience [73]

La réaction chimique décrivant le phénomène de dissolution étudié peut être écrit comme :



Par la symétrie de l'expérience il est réduit à un problème de diffusion dans une seule dimension (au long de la coordonnée verticale z). En absence d'autres sels, les deux espèces aqueuses sont présentes à chaque valeur de z avec la même molalité préservant l'électro-neutralité locale. Cette méthode est sensible aux changements d'indice de réfraction sans tenir en compte les espèces qui causent ce changement [73].

$$m(z,t) \approx m_{Ca^{2+}}(z,t) \approx m_{SO_4^{2-}}(z,t) \quad (2.6)$$

Pour évaluer la molalité m tout au long de la coordonnée verticale z comme une fonction du temps, la deuxième loi de *Frick* est utilisée. Si le coefficient de diffusion D est considéré comme une constante, alors cette loi peut être écrite comme [73] :

$$\left(\frac{\partial m}{\partial t}\right)_z = D \left(\frac{\partial^2 m}{\partial z^2}\right)_t \quad (2.7)$$

Cette relation doit être résolue dans l'espace et dans le temps en utilisant les deux conditions aux limites décrites ci-dessous [73] :

- Un bilan des masses à l'interface de dissolution implique que la quantité de gypse que quitte le solide passe entièrement dans le liquide, alors :

$$F_{\text{dissolution}}(0,t) = F_{\text{diffusion}}(0,t) \quad F : \text{flux} \quad (2.8)$$

Après certaines hypothèses cette relation peut être écrite comme :

$$\left(\frac{\partial m(0,t)}{\partial z}\right)_t = -\frac{k_s \beta_s}{D \rho} \left(\frac{1 - m(0,t)}{m_{\text{sat}}}\right) \quad (2.9)$$

avec :

$$\beta_s = s_r / s$$

s_r , surface totale de l'interface gypse/eau

s , section transversale de la cellule perpendiculaire au transport de masse

k_s , Coefficient de dissolution du gypse dans l'eau

ρ , Masse volumique de la solution

m_{sat} , Molalité à équilibre chimique

- Au plus haut de la cellule (ménisque eau-air) il n'y a pas de flux de diffusion :

$$J_{\text{diffusion}}(L_H,t) = \frac{1}{s} F_{\text{diffusion}}(L_H,t) = 0 \quad (2.10)$$

avec : L_H , hauteur de l'eau dans la cellule optique

La solution de l'équation 2.7 est alors :

$$m(z,t) = m_{\text{sat}} \left\{ \operatorname{erfc}\left(\frac{z}{2\sqrt{Dt}}\right) - \exp\left[\frac{k_s \beta_s z}{D \rho m_{\text{sat}}} + \left(\frac{k_s \beta_s}{D \rho m_{\text{sat}}}\right)^2 Dt\right] \times \operatorname{erfc}\left(\frac{z}{2\sqrt{Dt}} + \frac{k_s \beta_s}{D \rho m_{\text{sat}}} \sqrt{Dt}\right) \right\} \quad (2.11)$$

où erfc est la fonction d'erreur complémentaire.

Les valeurs de m_{sat} , D et k_s sont obtenues par un ajustement des données expérimentales des courbes $m(z,t)$ avec l'expression ci-dessus.

Dissolution pure

Pour déterminer les coefficients de dissolution (k_s) et de diffusion (D) du gypse dans l'eau pure et additivée, il suffit de placer la cuve optique à l'intérieur de la cellule et la remplir avec la solution dans laquelle on va étudier la dissolution du gypse. Une fois que l'hologramme de référence et de l'onde de référence ont été enregistrés, on immerge le cristal de gypse dans la cuve (le plaçant au fond de celle-ci) et on enregistre périodiquement des hologrammes nous permettant d'obtenir des interférogrammes comme celui sur la figure 2.12. Comme nous avons vu ci-dessus, c'est à partir de ces interférogrammes que nous allons déterminer les coefficients k et D .

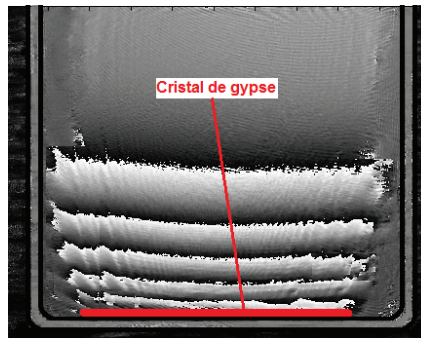


FIGURE 2.12 – *Interférométrie holographique de la dissolution d'un cristal de gypse dans l'eau pure*

Les solutions d'eau additivée ont été préparées en ajoutant l'additif souhaité dans l'eau ultra pure et en agitant avec un agitateur magnétique pendant une période d'environ 30 minutes. D'après ce que nous avons observé précédemment, les concentrations utilisées (0,1% – 0,3%) nous permettent d'assurer une couverture totale de la surface avec l'additif et donc un effet inhibiteur complet.

Dissolution sous contrainte

Pour étudier la dissolution sous contrainte du gypse dans l'eau pure et additivée et déterminer quel est l'effet sur les coefficients de dissolution et de diffusion ainsi que sur sa solubilité, nous avons développé une cellule nous permettant d'appliquer sur le cristal une contrainte uniaxiale. Comme on peut observer sur la figure 2.2.3, cette cellule présente une vis micrométrique nous permettant de contrôler l'avancement de la tige et donc la contrainte appliquée au cristal. On utilise aussi un capteur de force de type compression pour mesurer la charge appliquée. De plus il y a aussi un joint d'étanchéité pour éviter la perte de la solution versée à l'intérieur de la cellule. Sur la figure 2.2.3, on observe aussi autres éléments comme le porte-échantillons qui permet de placer le cristal dans une position idéale pour assurer le contact avec la paroi postérieure de la cellule et l'élément parallélépipédique qui lui transmet la charge. La procédure pour l'obtention des interférogrammes permettant de déterminer les coefficients k_s et D ainsi que c_{sat} est la même que nous avons décrit pour l'étude de la dissolution pure du gypse dans l'eau.

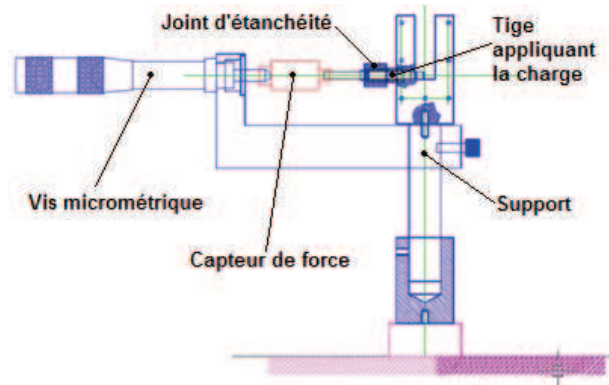


FIGURE 2.13 – Schéma de la cellule développée pour étudier, par interférométrie holographique, la dissolution sous contrainte d'un cristal de gypse dans l'eau pure ou additivée

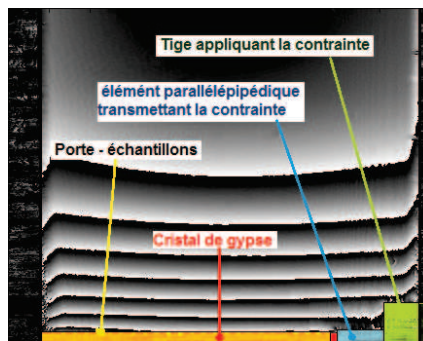


FIGURE 2.14 – Interférométrie holographique de la dissolution sous contrainte d'un cristal de gypse dans l'eau pure. Représentation des éléments dans la cellule permettant de placer le cristal et d'appliquer la contrainte

2.2.4 Etude du fluage du plâtre

L'observation du comportement du plâtre pris pur ou adjuvanté testé en fluage est important pour déterminer l'effet de l'eau et l'influence des additifs. Comme il a été mentionné dans l'étude bibliographique, les mécanismes du fluage du plâtre produits par l'effet de l'eau sont mal connus. Les hypothèses alors mentionnées, amènent vers l'importance de l'énergie de surface et du processus de dissolution qui génère une réduction de la surface totale de contact entre cristaux. La dissolution peut se voir incrémenté dû au fait de la variation du potentiel chimique de la surface sous l'effet des contraintes, ce que nous appelons Dissolution Sous Contrainte.

Fluage en milieu humide

Nous avons observé dans la littérature l'influence du taux d'humidité sur le comportement mécanique des plâtres. Nous avons vu comme une augmentation du taux d'humidité entraîne une augmentation d'eau absorbée dans les plâtres et par conséquent une forte diminution des propriétés mécaniques. Pour avoir des données précises du fluage des plâtres purs et additivés en milieu humide qui puissent nous servir de références pour nos études en immersion nous testons les échantillons de plâtre sous conditions de très forte humidité (23 °C - 95% HR).

Pour nos essais de fluage en milieu humide, nous utilisons un montage de flexion 3 points qui est mis dans une enceinte fermée. L'humidité à l'intérieur de l'enceinte est contrôlée par l'utilisation d'un mélange de sels qui nous permet d'avoir un taux d'humidité de 95% HR à 23 °C. Les barrettes de plâtre sont donc testées en fluage sous ces conditions pour une période de 15 jours. La déformation de l'éprouvette est associée à la rétraction du capteur de déplacement. Les données sont récupérées dans un ordinateur et traitées postérieurement pour tracer les courbes de comportement du matériau.

Fluage en immersion

Pour nos assurer que les résultats obtenus à l'échelle macro aient une bonne relation avec nos expériences dans les autres deux échelles, nous voulons que les cristaux de gypse dans le plâtre soient complètement mouillés comme il est le cas en *AFM* ou en *holographie*. Pour cela, nous avons décidé de maintenir les barrettes de plâtre immergées dans l'eau (ultra-pure) saturée en gypse avant et pendant les essais. L'eau saturée en ions de gypse est en équilibre avec le solide donc il n'y a lieu à une dissolution sauf altération de cet équilibre (convection, changements de température, contraintes, etc.).

Pour tester le fluage du plâtre en immersion, une cellule de flexion trois points est mise dans un bac rempli d'eau (ultra-pure) saturée en gypse. Le niveau d'eau est contrôlé pour assurer l'immersion de l'éprouvette ainsi que pour éviter le contact de l'eau avec le capteur de déplacement. Par conséquent et contrairement à son mode d'utilisation normal, le capteur est mis partiellement rétracté et sa récupération est associée à la déformation de l'éprouvette. Les données sont récupérées dans un ordinateur et traitées postérieurement pour tracer les courbes de comportement du matériau.

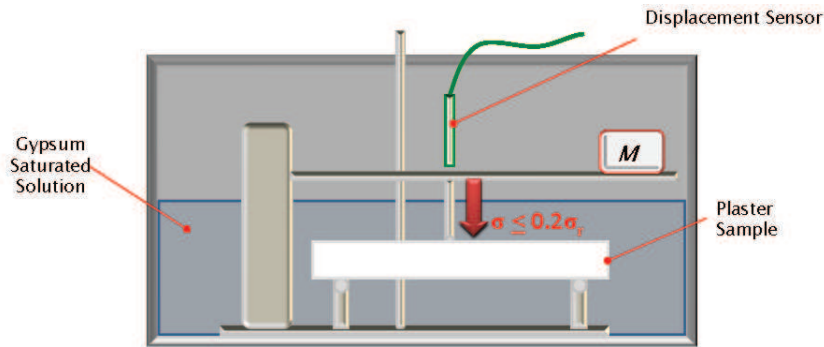


FIGURE 2.15 – Schéma du montage de flexion trois points mis dans un bac rempli d'eau saturée en gypse utilisé pour les tests en fluage des éprouvettes de plâtre pur ou adjuvanté

Comme nous avons vu dans le chapitre bibliographique, une contrainte seuil du 20% au dessous laquelle il n'existe plus de rupture différée a été mise en évidence. Alors les plâtres qui vont être testés en fluage sont d'abord testés en flexion (trois points pour avoir une corrélation avec les tests de fluage) pour déterminer leurs contraintes à la rupture et déterminer les contraintes à appliquer en fluage. La relation suivante est utilisée pour déterminer la contrainte à la rupture σ_r de chaque échantillon testé en flexion :

$$\sigma_r = \frac{3F_F L}{2wh^2} \quad (2.12)$$

avec :

F_F , force appliquée (N)

L , espace entre appuis (mm)

w , largeur de l'éprouvette (mm)

h , hauteur de l'éprouvette (épaisseur) (mm)

D'après l'étude bibliographique la densité liée à la porosité, est un paramètre très importante et influençant sur les propriétés mécaniques des matériaux. Elle est prise en compte pour déterminer la charge appliquée en fluage. Une masse est posée sur la tige tenant le couteau qui applique la charge sur l'éprouvette, comme il est montré sur le schéma de la figure (2.15), de façon à transmettre une contrainte du 20% la contrainte à la rupture du nuance de plâtre testé.

Pour étudier l'influence des additifs, plusieurs additifs ont été ajoutés à des différentes concentrations lors du gâchage du plâtre ou bien après gâchage (par absorption lors de l'immersion dans une solution aqueuse de gypse saturée en présence des différents additifs). Les éprouvettes obtenues, sont testées comme décrit et les effets des additifs sont observés sur les courbes de comportement en fluage mais aussi en flexion trois points. Les résultats sont comparés avec le plâtre pur.

Les conditions des tests de fluage sont reproduites pour les tests au niveau *micro* et *nano* de façon à pouvoir corréler les résultats et en sortir des conclusions fiables.

Chapitre 3

Influence de la dissolution sur le fluage du plâtre

Nous avons vu dans le premier chapitre que l'eau, même en très petites quantités (0,1% de masse d'eau prise), a une très forte influence sur les propriétés mécaniques du plâtre. Il a été mentionné que cette influence peut être liée à une diminution de l'énergie de surface [2, 33, 34] ainsi qu'aux phénomènes de dissolution qui diminuent progressivement la surface totale de contact entre cristaux (*Baykara (91)*) et modifient la forme des cristaux (voir 1.5 *Dissolution sous contrainte*). Ce chapitre traite de l'influence de l'eau sur le fluage du plâtre et de l'effet des additifs utilisés pour diminuer cette influence. Parallèlement, on présente l'étude de la dissolution du gypse dans l'eau et l'influence des additifs, utilisés dans les tests de fluage. Finalement on met en évidence, à l'aide des expressions de fluage par dissolution étudiées dans la littérature, une relation entre le fluage du plâtre et la dissolution des cristaux de gypse.

3.1 Fluage en milieu humide

Plusieurs auteurs [2,3,6] se sont intéressés au comportement du plâtre humide. Ils ont étudié sa rigidité, sa résistance, sa ténacité et même le fluage ainsi que l'influence de plusieurs paramètres comme le type de semihydrate, la porosité, la taille des cristaux, le pourcentage d'eau prise, et les adjuvants. Cela a permis de mieux comprendre quels sont les effets de tous ces paramètres sur le module élastique, la loi de comportement (contrainte à la rupture), la propagation de fissures et le fluage. Cependant, il y a encore quelques questions comme quelles sont les causes des effets de l'eau sur les propriétés mécaniques des plâtres, mis à part le glissement intercrystallin, et quel est le mode de fonctionnement des adjuvants qui diminuent considérablement les effets néfastes de l'eau sur le comportement des plâtres.

Le fluage est un phénomène de déformation lent et contrairement aux autres propriétés mécaniques du plâtre qui présentent une influence immédiate de l'eau, celui a donc besoin d'un mécanisme avec une cinétique relativement lente. Précédemment, dans l'étude de la littérature, il a été exposé la mise en cause l'effet de la dissolution sur les propriétés mécaniques des plâtres du fait de la cinétique relativement lente du processus de dissolution du gypse par rapport aux effets immédiats observés sur les plâtres humides.

Nous nous intéressons ici au fluage du plâtre humide et à la possible relation entre la cinétique de longue durée de ce processus avec celle de la dissolution du gypse.

3.1.1 Plâtre pur

Les nuances de plâtre ont été gâchées, pré-conditionnées et testées comme décrit dans le chapitre 2 (voir 2.1.2 et 2.2.4). Sur la figure 3.1 on peut voir une courbe de fluage (*temps - déformation*) de barrettes de plâtre testée dans un montage de flexion 3 points à fortes conditions d'humidité (95% *HR* et 23 °C)

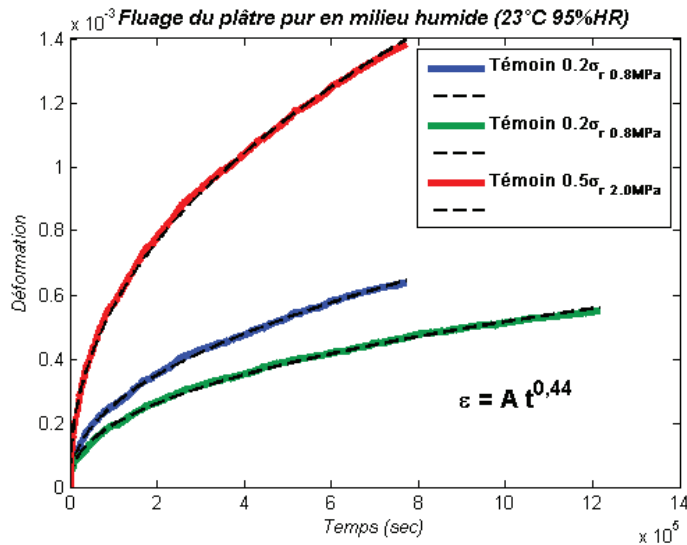


FIGURE 3.1 – Courbes de fluage en atmosphère humide (23 °C - 95% HR) des barrettes de plâtre pur (120 × 20 × 20 mm³) $E/P = 0,8$ testées à 20% et 50% de leur contrainte à la rupture. Ajustement avec une loi de type $\varepsilon = A \cdot t^n$ (lignes pointillées)

Dans les essais de flexion 3 points nous avons déterminé une contrainte à la rupture de 3,7 MPa pour le plâtre pur à 95%HR - 23 °C et un écart type, sur six essais, de 0,416 MPa. Les barrettes dont le fluage est montré sur la figure 3.1 ont été testées à 0,8 MPa ($0,2\sigma_r$) et 2,0 MPa ($0,5\sigma_r$). On remarque alors l'influence de la charge appliquée puisque comme attendu, à une valeur de contrainte plus importante, la vitesse de fluage est plus importante. Les courbes expérimentales sur cette figure 3.1 ont été ajustées par une loi de type $\varepsilon = A \cdot t^n$ où n vaut 0,44. Cette valeur est proche de la valeur de 0,3 trouvé par *Dysthe et al.* [54] dans leurs essais de fluage par dissolution par indentation du NaCl.

3.1.2 Plâtre additivé

Nous avons aussi testé les plâtres additivés. Ces échantillons ont été préparés comme décrit dans le chapitre 2 où l'adjuvant a été ajouté lors du gâchage du plâtre. Le premier effet important des additifs qu'on remarque sur le comportement mécanique des plâtres est leur influence sur la résistance. Le tableau ci-dessous, montre les valeurs de la contrainte à la rupture des plâtres additivés humides, obtenues dans les tests de flexion 3 points.

Echantillon	Contrainte à la rupture (MPa)	Ecart type (MPa)
Plâtre + 0,15% "phosphate"	4,642	0,362
Plâtre + 0,20% Sequion 50K33	1,933	0,196
Plâtre + 0,05% Dequest 2054	4,700	0,207
Plâtre + 0,20% Trilon P	3,563	0,199
Plâtre + 0,30% Acide Borique + 0,025% Acide Tartrique	4,837	0,219

TABLE 3.1 – contrainte à la rupture des plâtres additivés testés en flexion 3 points à 95%HR et 23 °C

On voit alors, qu'en état humide il y a une légère variation de la résistance mécanique des plâtres additivés. On remarque une faible augmentation de la résistance mécanique dans le cas des plâtres adjutants avec le "phosphate", le Dequest et les acides tartrique et borique. Toutefois, le faible nombre d'essais réalisés ainsi que la dispersion sur les résultats ne permet pas d'être complètement surs de cette affirmation. En revanche, on observe que les plâtres additivés avec du Sequion, présentent une forte diminution (environ -50%) de leur résistance à la rupture.

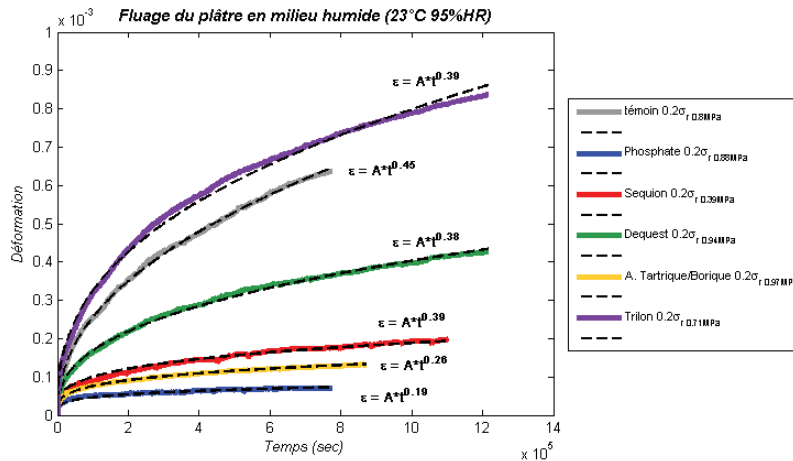


FIGURE 3.2 – Courbes expérimentales de fluage (temps - déformation) en atmosphère humide (23°C - 95% HR) des barrettes de plâtre additivé ($180 \times 20 \times 20 \text{ mm}^3$) $E/P = 0,8$, testées à 20% de leur contrainte à la rupture. Ajustement avec une loi de type $\varepsilon = A \cdot t^n$

Sur la figure 3.2, on peut voir les courbes de fluage de différentes nuances de plâtre testés, respectivement, à 20% de leur contrainte à la rupture dans une atmosphère humide (95%HR - 23 °C). On voit alors l'influence des additifs dont les échantillons présentent une vitesse de déformation moins importante par rapport au témoin (courbe en gris). D'après ces courbes, on peut dire qu'il y a une forte influence du " phosphate ", du Sequion et des acides tartrique et borique sur le fluage des plâtres humides. Pourtant, avec ces résultats, on n'est pas tout à fait sûr de pouvoir classer ces additifs par rapport à leur efficacité en fonction de leur vitesse de déformation, du fait que les échantillons n'ont pas été testés à la même contrainte. De plus dans le cas du Sequion et des acides tartrique et borique, les écarts entre leurs valeurs de déformation sont proches de l'incertitude du capteur (5×10^{-5} par rapport à un échantillon idéal de $180 \times 20 \times 20 \text{ mm}^3$).

3.2 Fluage sous immersion

Dans la littérature, nous avons vu l'influence du taux d'humidité sur les propriétés mécaniques du plâtre. Dans la section précédente, le fluage du plâtre dans des conditions de très forte humidité ainsi que l'influence des additifs ont été traités. Nous avons remarqué que certains additifs comme le " phosphate " et les acides tartrique et borique, utilisés industriellement, sont des forts inhibiteurs du fluage des plâtres humides. Cependant, notre étude est basée sur l'influence de la dissolution sur le fluage des plâtres. Dans les milieux humides, en plus de la dissolution, d'autres phénomènes d'interface comme les forces capillaires peuvent avoir lieu [24]. L'importance des forces capillaires est proportionnelle à la taille du ménisque qui est proportionnelle

au taux d'humidité relative (Figure 3.3). De ce fait et pour reproduire les mêmes conditions d'environnement autour des cristaux de gypse dans l'échelle macro que dans les échelles micro et nano, nous avons testé les barrettes de plâtres immergées dans une solution aqueuse de gypse saturée (voir 2.1.2).

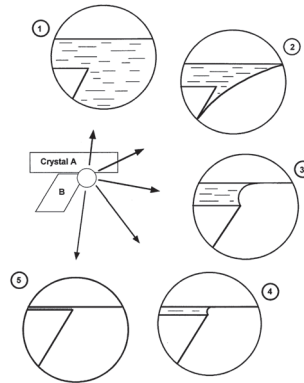


FIGURE 3.3 – Schéma des zones de contact entre deux cristaux de gypse à différents taux d'humidité. 1) Zone de contact à 100% HR ; 2) 3) et 4) Zone de contact évoluant selon %HR, forte, moyen et faible %HR respectivement. Diminution du rayon du ménisque ; 5) Zone de contact dans l'air sec [24]

Contrainte à la rupture

Les valeurs des contraintes à la rupture du plâtre humide (saturé en eau) pur et additivé, déterminées par un test de flexion 3 points, sont exposées dans le tableau de la page suivante.

Echantillon	Contrainte à la rupture (MPa)	Ecart type (MPa)
Plâtre pur	2,089	0,120
Plâtre + 0,15% "phosphate"	2,942	0,357
+ 0,20%	2,953	0,182
+ 0,25%	3,033	0,099
+ 0,30%	2,903	0,254
Plâtre + 0,100% Sequion 50K33	2,483	0,108
+ 0,125%	2,246	0,127
+ 0,150%	1,835	0,121
+ 0,175%	1,545	0,082
+ 0,200%	1,246	0,083
Plâtre + 0,05% Dequest 2054	2,397	0,094
+ 0,08%	2,517	0,070
+ 0,10%	2,380	0,130
+ 0,12%	2,133	0,263
Plâtre + 0,10% Trilon P	2,363	0,098
+ 0,20%	2,305	0,157
+ 0,30%	2,343	0,150
Plâtre + 0,30% Acide Borique	2,201	0,365
+ 0,025% Acide Tartrique		

TABLE 3.2 – contrainte à la rupture des plâtres humides additivés testés en flexion 3 points

Dans le tableau 3.2 on voit une forte diminution de la contrainte à la rupture du plâtre immergés par rapport aux plâtres testés en milieu humide. Comme observé par *Badens et al.* [23] sur le module d'Young, cette baisse de résistance est liée à une augmentation en teneur d'eau dans les échantillons de plâtre. En immersion, la barrette de plâtre est saturée d'eau et cela peut entraîner une forte augmentation du glissement intercrystallin ce qui peut expliquer la forte diminution de la résistance mécanique observée. Une baisse de σ_r presque à la moitié de sa valeur en milieu humide (23 °C - 95% HR) est aperçue.

On remarque aussi l'influence des additifs utilisés comme inhibiteurs. De même façon que pour les plâtres en milieu humide, les additifs ont une influence positive sur la résistance mécanique des plâtres, surtout le " phosphate ", excepté pour le Sequion 50K33. Par rapport au plâtre pur, une faible variation de la résistance à la rupture est aperçue. De même que pour le Sequion, une influence néfaste de la concentration est aussi visible pour le Dequest 2054 et moins visible pour le " phosphate " et le Trilon P (dans les gammes de concentrations testées). Cette influence des additifs et leurs concentrations sur la contrainte à la rupture est un paramètre très important et qu'il faudra étudier de plus près puisque on utilise ces valeurs de contrainte à la rupture pour déterminer les contraintes à appliquer lors de nos essais de fluage.

3.2.1 Plâtre pur

La figure 3.4 montre les courbes de fluage (*temps - déformation*) des barrettes de plâtre pur testées sous immersion comme décrit dans le chapitre 2.

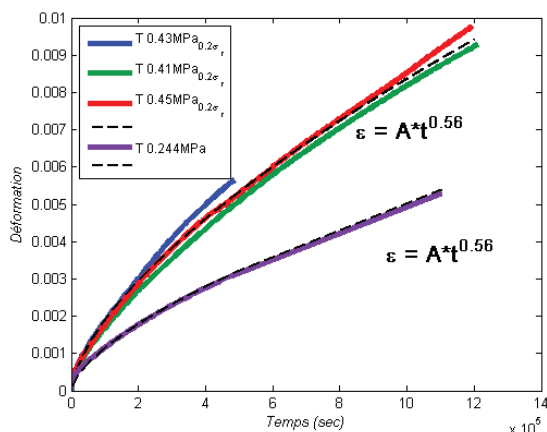


FIGURE 3.4 – Courbes de fluage sous immersion dans une solution aqueuse de gypse saturée, des barrettes de plâtre pur ($180 \times 20 \times 20 \text{ mm}^3$) $E/P = 0,8$, testées à $0,244 \text{ MPa}$ (courbe violette) et 20% de leur contrainte à la rupture (autres courbes). Ajustement avec une loi de type $\varepsilon = A \cdot t^n$ (ligne pointillée)

Nous avons réalisé deux configurations d'essais différentes pour les barrettes ici montrées. Dans la première configuration, les barrettes de plâtre pur ont été testées à 20% de la contrainte à la rupture comme décrit dans le chapitre 2. La deuxième configuration utilisée nous permettra plus tard de mieux comparer le comportement des différents plâtres (pur et adjuvantés) testés. Dans cette configuration, tous les échantillons ont été testés à $0,244 \text{ MPa}$.

Comme attendu, il est évident dans la figure 3.4, l'importance de la contrainte appliquée. Les barrettes testées à $0,2\sigma_r$, soit une valeur supérieure à $0,244 \text{ MPa}$ ($0,43 \text{ MPa}$), présentent une vitesse de déformation plus importante que celle des barrettes testées à $0,244 \text{ MPa}$. Parallèlement, on remarque l'augmentation du coefficient n du fluage des plâtres purs en immersion ($0,56$) par rapport au fluage des plâtres purs en milieu humide ($n = 0,44 - 23 \text{ }^\circ\text{C} / 95\% \text{ HR}$). On remarque aussi la différence d'ordres de grandeur du fluage du plâtre pur, entre le milieu humide et le plâtre sous immersion. Dans ce dernier le fluage est, en moyenne, 15 fois plus important. Cette augmentation, semble être tout à fait logique du fait qu'il y a eu une augmentation de la quantité d'eau à l'intérieur des échantillons. Cela, comme mentionné auparavant, peut faciliter le glissement intercrystallin et, augmente la quantité de matière dissoute du fait d'un incrément de la surface des cristaux en contact avec l'eau et donc de la surface de réaction. D'après notre hypothèse, ceci peut entraîner une augmentation de la déformation du plâtre comme on observe dans l'expérience. Par contre, on ne peut pas différencier l'effet de l'augmentation de teneur d'eau dans l'échantillon de celui de la perte des forces capillaires aux zones de contact (inexistence du ménisque - figure 3.3, cas 1).

3.2.2 Plâtre additivé

Influence de la charge appliquée et de la concentration d'adjuvant

Les figures suivantes, montrent le fluage en immersion des échantillons de plâtre additivé comme décrit dans le deuxième chapitre. Leur intérêt est de montrer l'influence des additifs sur le fluage du plâtre et dans certains cas, de voir l'influence de la concentration.

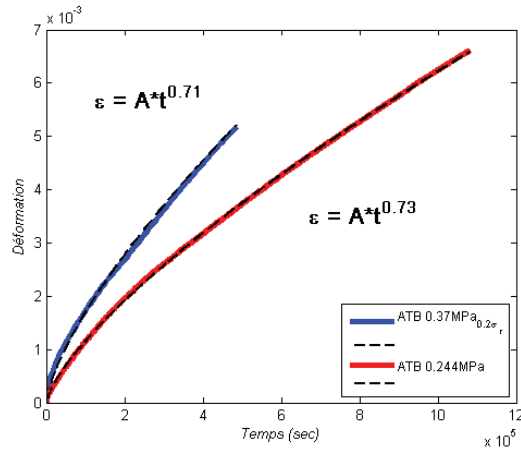


FIGURE 3.5 – Fluage en immersion dans une solution aqueuse de gypse saturée, des barrettes de plâtre additivées avec des acides tartrique et borique (0,025% et 0,3% de la masse de plâtre, respectivement) $180 \times 20 \times 20 \text{ mm}^3$, $E/P = 0,8$, testées à 0,244 MPa et 20% de leur contrainte à la rupture. Ajustement avec une loi de type $\varepsilon = A \cdot t^n$ (ligne pointillée)

La figure 3.5, montre les courbes de fluage en immersion des échantillons de plâtre gâchés avec les acides tartrique et borique comme décrit au chapitre 2. De même façon que pour le plâtre pur, les barrettes ont suivi les deux protocoles d'essai. Sans aucune surprise, on observe une vitesse de déformation plus importante pour les barrettes testées à plus forte contrainte (0,37 MPa) que pour celles testées à 0,244 MPa. De même, on observe un fluage en immersion qui est 100 fois plus important en immersion qu'en milieu humide par rapport aux plâtres gâchés avec les mêmes additifs et mêmes caractéristiques.

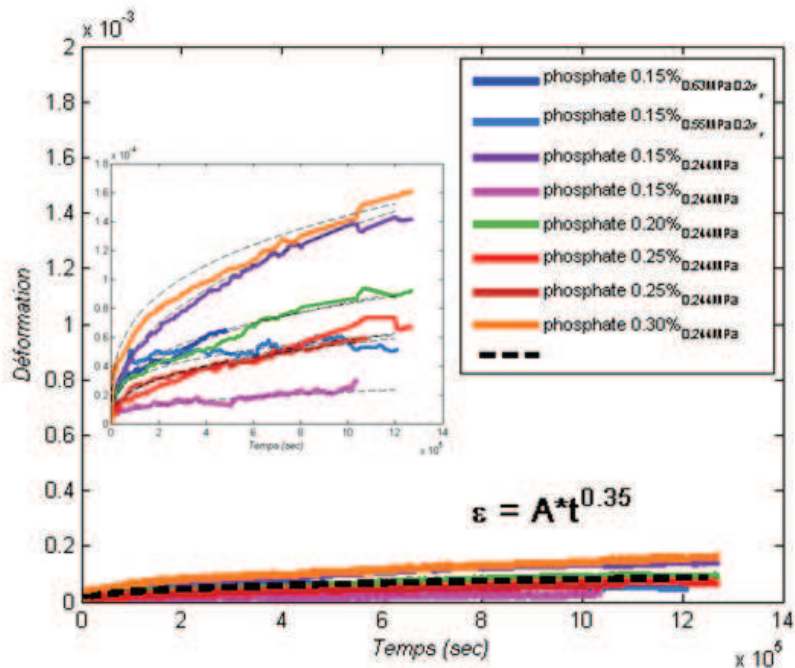


FIGURE 3.6 – Fluage en immersion dans une solution aqueuse de gypse saturée, des barrettes de plâtre additivées avec " phosphate " à plusieurs concentrations (0,15%, 0,20%, 0,25% et 0,30% de la masse de plâtre) $180 \times 20 \times 20 \text{ mm}^3$, $E/P = 0,8$, testées à $0,244 \text{ MPa}$ et 20% de leur contrainte à la rupture (à la même échelle de déformation (10^{-3}) que les autres additifs). Ajustement avec une loi de type $\varepsilon = A \cdot t^n$ (ligne pointillée). Une observation plus claire de ce fluage à une échelle de déformation inférieure (10^{-4}) est montrée sur la figure encadrée.

La figure 3.6 montre les courbes de fluage en immersion des échantillons de plâtre gâchés avec l'additif " phosphate " à plusieurs concentrations. Pour observer l'influence de la contrainte, seulement des échantillons additivés avec 0,15% d'adjuvant ont été testés à $0,24 \text{ MPa}$ et $0,2\sigma_r$. Par contre, pour observer l'influence de la concentration, les différents échantillons additivés avec 0,15%, 0,20%, 0,25% et 0,30% d'adjuvant ont été testés uniquement à $0,244 \text{ MPa}$. Contrairement à ce qu'a été observé pour le plâtre pur et les autres plâtres additivés on n'est pas capable de déterminer pour les plâtres avec du " phosphate " une influence de la contrainte appliquée. On s'attendrait à ce que les plâtres testés à $0,63 \text{ MPa}$ et $0,55 \text{ MPa}$ présentent un fluage plus important que celui des plâtres testés à $0,244 \text{ MPa}$ mais comme on remarque dans la figure 3.4, les courbes correspondantes ne respectent pas cette affirmation. Comme mentionné auparavant, l'incertitude en déformation, des capteurs utilisés est de 5×10^{-5} par rapport à une barrette de $180 \times 20 \times 20 \text{ mm}^3$. D'après ceci, en observant avec précaution l'échelle des résultats on peut faire l'hypothèse qu'il s'agit d'un phénomène de dispersion du fait de l'ordre de grandeur de la déformation observée et de la sensibilité du capteur.

Pour ces raisons on préfère moyenniser les résultats et ainsi faire un ajustement général du fluage en immersion du plâtre additivés avec le " phosphate " avec une loi de type $\varepsilon = A \cdot t^n$. On retrouve donc un fluage en immersion qui est du même ordre que le fluage en milieu humide. Cela signifie que le produit inhibiteur est aussi efficace en immersion qu'en milieu humide malgré la forte augmentation en teneur d'eau.

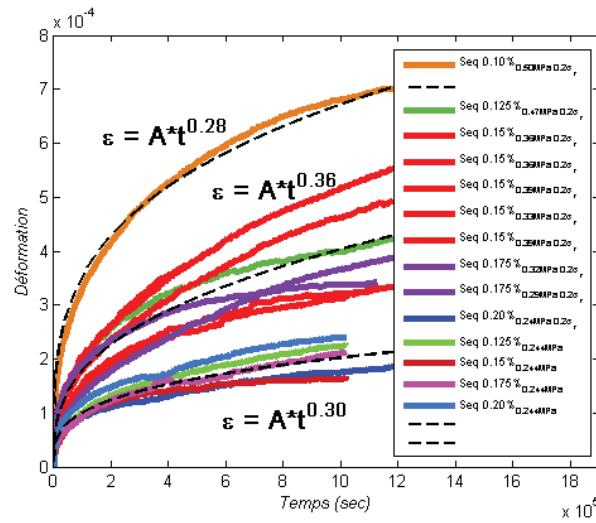


FIGURE 3.7 – Fluage en immersion dans une solution aqueuse de gypse saturée, des barrettes de plâtre additivées avec du Sequion 50K33 à plusieurs concentrations (0,10%, 0,125%, 0,15%, 0,175% et 0,20% de la masse de plâtre) $180 \times 20 \times 20 \text{ mm}^3$, $E/P = 0,8$, testées à $0,244 \text{ MPa}$ et 20% de leur contrainte à la rupture. Ajustement avec une loi de type $\varepsilon = A \cdot t^n$ (ligne pointillée)

La figure 3.7 montre les courbes de fluage en immersion des échantillons de plâtre gâché avec du Sequion 50K33 à plusieurs concentrations et testés à $0,244 \text{ MPa}$ et $0,2\sigma_r$. En observant séparément les courbes correspondantes à chaque concentration, on remarque dans tous les cas que pour les échantillons testés à $0,2\sigma_r$ (contraintes supérieures à $0,244 \text{ MPa}$) la vitesse de déformation est plus importante que celle des échantillons testés à $0,244 \text{ MPa}$. On voit ici donc, l'influence de la contrainte appliquée sur le fluage des plâtres. Alors que l'ajustement fait sur les résultats de l'échantillon additivé avec $0,1 \text{ wt}\%$ de Sequion testé à $0,2\sigma_r$ et celui fait sur les plâtres testés à $0,244 \text{ MPa}$ marche bien, un écart par rapport à la loi est visible pour le reste des échantillons testés à $0,2\sigma_r$. Cela peut être dû à l'effet de la concentration d'additif dans le plâtre ou bien à la différence des contraintes appliquées et/ou aux incertitudes liées à la mesure et/ou la méthode d'essai elle-même.

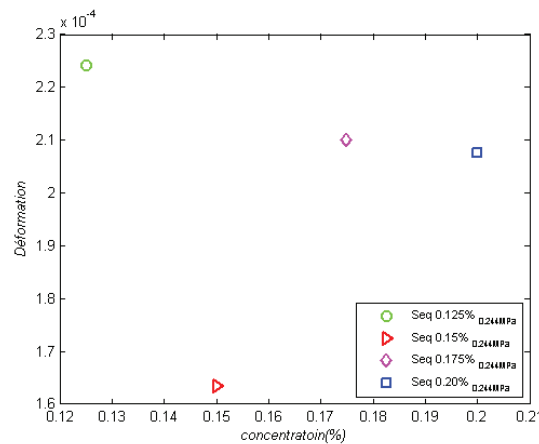


FIGURE 3.8 – Influence de la concentration de Sequion 50K33 sur le fluage à $t = 10^6 \text{ sec}$ du plâtre testé en immersion sous une contrainte de $0,244 \text{ MPa}$

L'analyse de l'influence de la concentration est plus compliquée. Si on observe seulement les courbes correspondantes aux échantillons testés à 0,244 MPa (voir aussi figure 3.8) on pourrait dire qu'il y a une faible influence de la concentration où 0,15% semble d'être la valeur optimale. Néanmoins, comme il a été conclu pour les échantillons additivés avec le " phosphate ", l'échelle observée (10^{-4}), le faible écart (de l'ordre de 10^{-5}) entre les résultats des différents échantillons et la sensibilité des capteurs (5×10^{-5}) nous oblige à mettre en cause cette dernière affirmation. On s'abstient donc de faire une conclusion par rapport à l'influence de la concentration sur le fluage en immersion du plâtre additivé avec du Sequion 50K33. Finalement, on remarque l'augmentation du fluage des plâtres additivés avec du Sequion 50K33 testés en immersion par rapport à ceux testés en milieu humide. En effet pour le Sequion 50K33, le fluage en immersion est environ le double de celui en milieu humide.

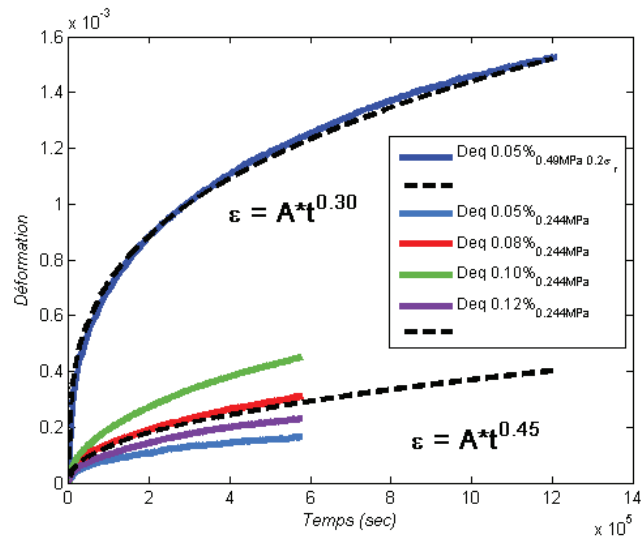


FIGURE 3.9 – Fluage en immersion dans une solution aqueuse de gypse saturée, des barrettes de plâtre additivées avec du Dequest 2054 à plusieurs concentrations (0,05%, 0,08%, 0,10% et 0,12% de la masse de plâtre) $180 \times 20 \times 20 \text{ mm}^3$, $E/P = 0,8$, testées à 0,244 MPa et 20% de leur contrainte à la rupture. Ajustement avec une loi de type $\epsilon = A \cdot t^n$ (ligne pointillée)

La figure 3.9 montre les courbes de fluage en immersion des échantillons de plâtre gâchés avec du Dequest 2054 à plusieurs concentrations et testés à 0,244 MPa et $0,2\sigma_r$. Ici, l'influence de la contrainte sur le fluage en immersion du plâtre additivé est observée sur les échantillons additivés avec 0,05% de l'adjuvant. On voit alors que les plâtres testés à 0,49 MPa présentent une vitesse de fluage plus importante (environ 10 fois) que celle des plâtres testés à 0,244 MPa. Egalement, on remarque une influence de la concentration d'adjuvant dans le plâtre. L'analyse des plâtres testés à 0,244 MPa permet de voir cette influence où la valeur de 0,05% semble d'être la concentration optimale. On observe aussi une augmentation d'environ 5 fois de la vitesse de déformation en immersion par rapport à celle en milieu humide. Cela est complètement logique puis qu'il y a une augmentation de la teneur d'eau dans le plâtre et peut être expliqué de même façon que pour le plâtre pur (annulation des forces capillaires, facilitation du glissement inter-cristallin et augmentation de la surface pour la réaction et du liquide pour la diffusion ce qui incrémente la dissolution).

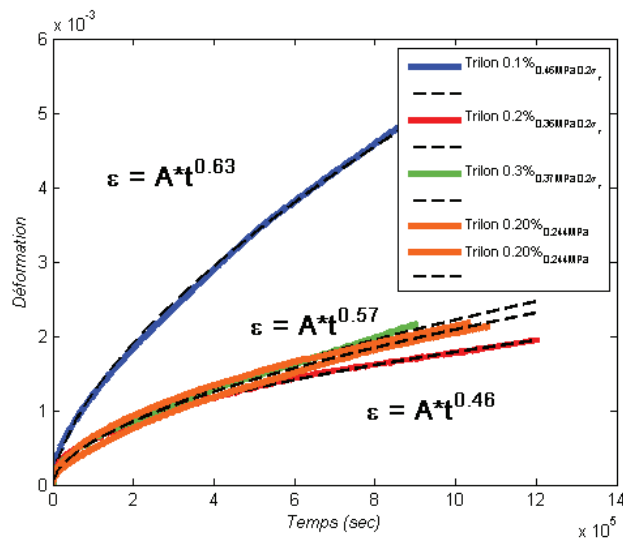


FIGURE 3.10 – en immersion dans une solution aqueuse de gypse saturée, des barrettes de plâtre aditivées avec du Tirlon P à plusieurs concentrations (0,10%, 0,20% et 0,30% de la masse de plâtre) $180 \times 20 \times 20 \text{ mm}^3$, $E/P = 0,8$, testées à $0,244 \text{ MPa}$ et 20% de leur contrainte à la rupture. Ajustement avec une loi de type $\varepsilon = A \cdot t^n$ (ligne pointillée)

La figure 3.10 montre les courbes de fluage en immersion des échantillons de plâtre gâchés avec du Trilon P à plusieurs concentrations et testés à $0,244 \text{ MPa}$ et $0,2\sigma_r$. D'après ces résultats on remarque une augmentation de la vitesse de fluage des plâtres testés sous immersion par rapport aux plâtres testés en milieu humide. Alors qu'on observe, sur la figure 3.10, une très bonne répétabilité des données à $0,244 \text{ MPa}$ et $0,2\sigma_r$, ces résultats ne nous permettent pas de mettre en évidence l'influence de la contrainte ni celle de la concentration d'adjuvant.

Influence des additifs sur le fluage en immersion du plâtre

La figure 3.11 montre une comparaison des fluages des plâtres purs et additivés testés à $0,244 \text{ MPa}$. Ici on peut observer l'influence des additifs inhibiteurs sur le fluage en immersion des échantillons de plâtre. On remarque alors un changement d'efficacité de certains additifs par rapport aux observations en milieu humide. En immersion, les acides tartrique et borique donnent des vitesses plus grandes du fluage des plâtres. On constate une vitesse de fluage plus importante que celle du plâtre pur, contrairement à la bonne efficacité comme inhibiteur que nous avons observé en milieu humide. Le Trilon P qui en milieu humide semble d'avoir une influence négligeable sur les fluages des plâtres, en immersion, se montre clairement comme un inhibiteur du fluage à effet moyen. De même, on observe sur cette figure un classement des additifs regroupés par type de molécule. Les acides tartrique et borique forment un groupe et le Trilon P un deuxième, dont leurs effets ont été déjà mentionnés. Finalement un groupe composé par les molécules qui présentent des groupes phosphoriques (Sequion, Dequest) et le " phosphate " qui montrent une très bonne efficacité comme agents anti fluage. Cet avantage des additifs avec molécules de groupe phosphorique et phosphates comme agents inhibiteurs avait déjà été mentionnée par *Badens et al.* [19] qui remarquent l'importance des forces de liaison de ces molécules avec les ions de calcium et l'importance des distances interatomiques dans les molécules attachées à la surface des cristaux de gypse.

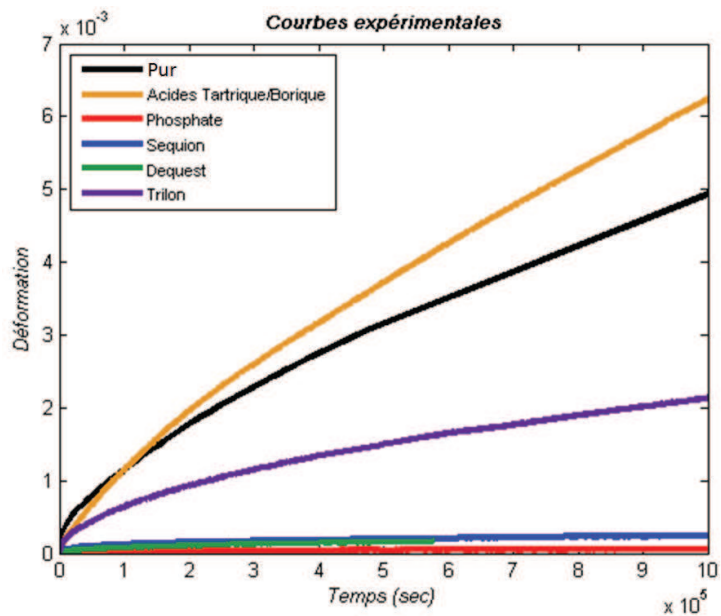


FIGURE 3.11 – Courbes expérimentales du fluage en immersion de différentes nuances de plâtre, testés à 0,244 MPa

Influence des additifs sur la microstructure du plâtre

Après ces résultats, on se pose la question de la possible influence des additifs sur la microstructure de plâtres additivés et donc sur leurs propriétés mécaniques. Les figures 3.12a jusqu'à 3.12f, montrent des images de Microscopie Electronique à Balayage des microstructures (cristaux de gypse) des plâtres testés en immersion.

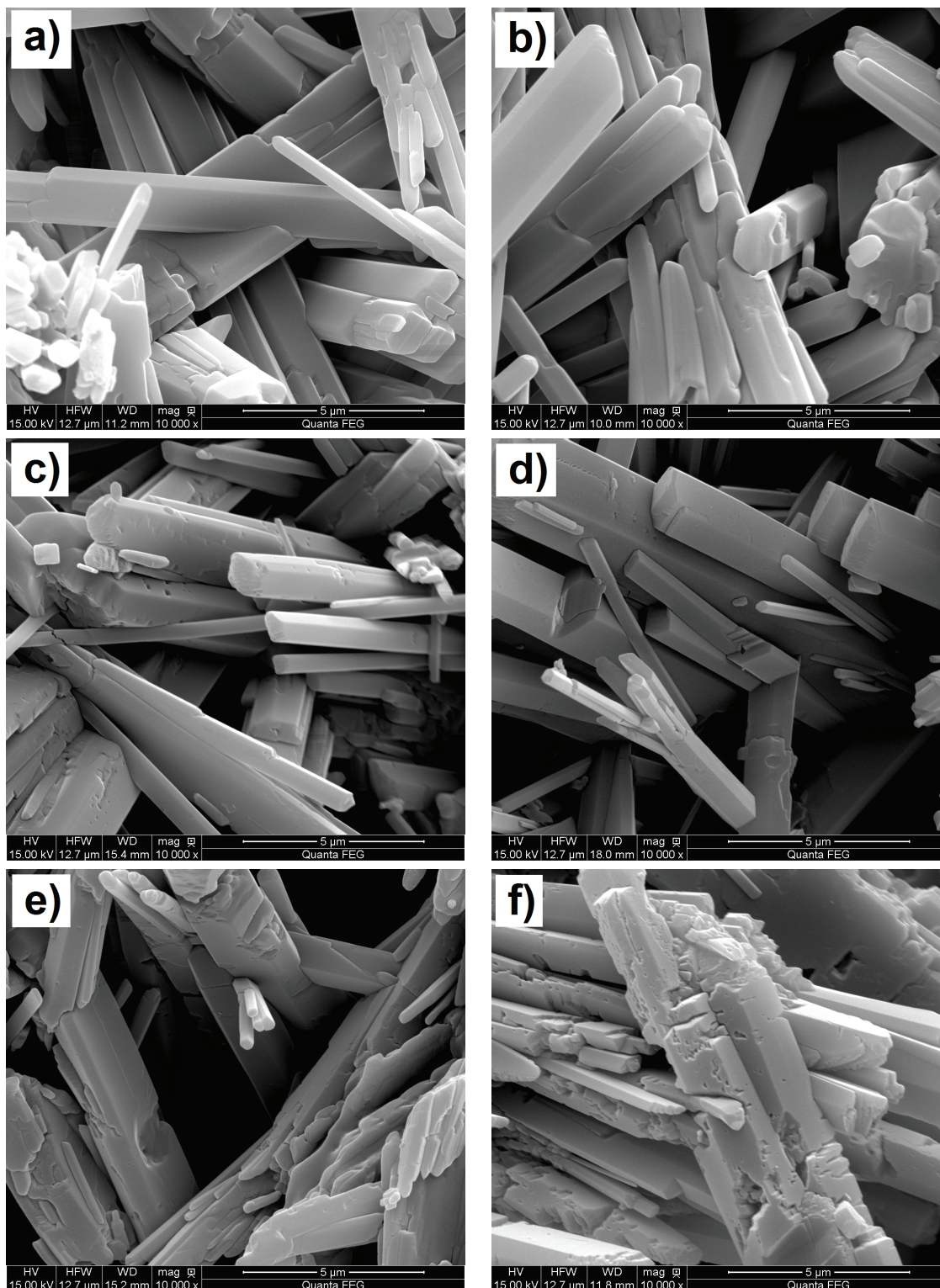


FIGURE 3.12 – Images MEB ($\times 10000$) de la microstructure des plâtres a) purs; et additivés avec b) Acides tartrique et borique (0,025% et 0,3% respectivement); c) Trilon P 0,10%; d) Phosphate 0,15%; e) Dequest 2054 0,05% et f) Sequion 50k33 0,15%; testés en fluage sous immersion.

D'après ces images on peut dire qu'en général, avec les concentrations que nous avons utilisées, les additifs n'ont pas une influence remarquable sur la microstructure des plâtres adjuvantés. On ne constate pas, dans ces images, des variations importantes sur la taille et forme des cristaux de gypse, juste quelques cristaux en peu plus aplatis ou un peu plus gros, mais rien qui puisse signaler une vraie influence des additifs. Toutefois, on attire l'attention sur la figure 3.12f (Sequion) puisque on y observe un grand nombre d'imperfections (trous) à niveau de la surface des cristaux de gypse ainsi que le regroupement de plusieurs cristaux dans un seul cristal qui présent alors une taille plus importante que dans le plâtre pur. Ces caractéristiques sont d'autant plus importantes que la concentration de Sequion est importante et représentent les seules différences considérables par rapport au témoin. On suggère l'hypothèse que ces petites différences sont les responsables de la baisse de la contrainte à la rupture montrée pour les plâtres additivés avec du Sequion du fait d'une possible diminution de la surface de contact entre cristaux de gypse.

3.2.3 Plâtre additivé par adsorption

Les résultats obtenus sur les tests de flexion en présence du Sequion 50K33 et les images MEB de la microstructure correspondante nous permettent de nous poser la question de l'influence des additifs sur la microstructure des plâtres additivés et donc sur leur propriétés mécaniques. Pour étudier l'effet des phénomènes de dissolution sur le fluage des plâtres nous avons changé notre protocole de préparation des échantillons de plâtre (voir chapitre 2) pour avoir tous nos échantillons avec une même microstructure.

Contrainte à la rupture

Echantillon		Contrainte à la rupture (MPa)	Ecart type (MPa)
Plâtre pur		2,089	0,120
Plâtre + "phosphate"	$0,1c_{réf}$	2,036	0,143
	$c_{réf}$	2,289	0,178
	$2c_{réf}$	2,450	0,205
Plâtre + Sequion 50K33	$0,1c_{réf}$	2,128	0,074
	$c_{réf}$	2,610	0,170
	$2c_{réf}$	2,594	0,151
Plâtre + Dequest 2054	$0,1c_{réf}$	2,210	0,071
	$c_{réf}$	2,669	0,210
	$2c_{réf}$	2,617	0,070
Plâtre + Trilon P	$0,1c_{réf}$	1,940	0,060
	$c_{réf}$	2,267	0,068
	$2c_{réf}$	2,277	0,072

TABLE 3.3 – Contrainte à la rupture des plâtres purs humides additivés par adsorption dans une solution aqueuse de gypse saturée en présence de l'adjuvant, testés en flexion 3 points

Comme il était attendu, dans le tableau 3.3 on observe qu'il n'y a pas de grandes différences entre les différents échantillons testés en flexion 3 points. Les contraintes à la rupture des plâtres avec $0,1c_{ref}$ d'adjuvant sont très proches de celle du plâtre pur. Cela peut être dû à ce que, dans cette configuration, il n'y a pas d'influence de l'adjuvant sur la microstructure puisqu'au moment de l'adsorption cette dernière est déjà établie. Mais aussi au fait que la faible concentration d'adjuvant adsorbé sur les surfaces des cristaux de gypse n'est pas assez pour bloquer les sites actifs et modifier la résistance mécanique des plâtres. Contrairement à ce qu'on avait vu dans les plâtres gâchés avec l'additif, l'augmentation de la concentration n'entraîne pas une baisse de la résistance mécanique. En général, on observe une augmentation de la résistance à la rupture en passant de $0,1c_{ref}$ à c_{ref} . En plus entre c_{ref} et $2c_{ref}$ on constate que la résistance à la rupture reste plus ou moins stable. Ceci peut être dû au fait qu'au-delà de la concentration nécessaire pour couvrir la surface des cristaux de gypse avec l'adjuvant celui n'a aucune influence additionnelle sur les propriétés mécaniques des plâtres. On remarque aussi qu'inversement à l'analyse précédente, le Sequion 50K33 comme tous les autres additifs a une influence positive sur la résistance mécanique des plâtres. Cela peut donc mettre en évidence l'influence négative de l'adjuvant sur la microstructure des plâtres et par conséquent sur leurs propriétés mécaniques.

Influence de la concentration d'adjuvant

Nous avons constaté dans les analyses précédentes l'influence de la contrainte appliquée et des additifs sur le fluage des plâtres. En revanche nous n'avons pas pu mettre en évidence une influence de la concentration d'adjuvant sur le fluage. Dans l'analyse suivante, nous allons étudier l'influence de la concentration sur le fluage en observant l'influence de la dissolution pure à microstructure constante.

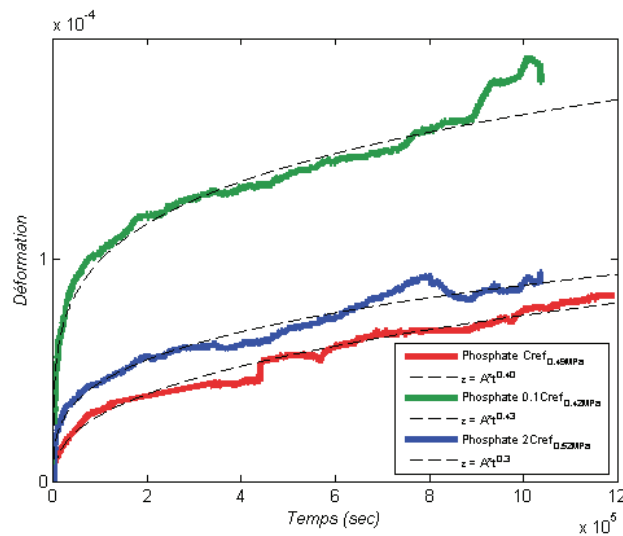


FIGURE 3.13 – Courbes de fluage en immersion de barrettes de plâtre pur ($180 \times 20 \times 20 \text{ mm}^3$ - $E/P = 0,8$) additivés par adsorption dans une solution aqueuse de gypse saturée contenant différentes concentrations (0,023%, 0,231% et 0,462%) de " phosphate ". Ajustement avec une loi de type $\varepsilon = A \cdot t^n$

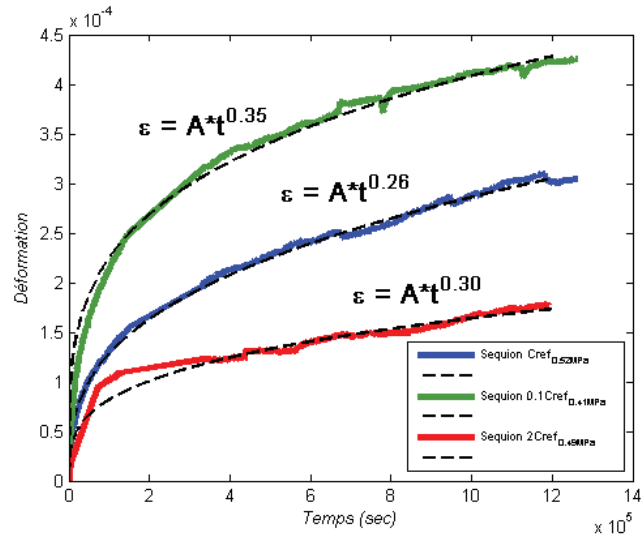


FIGURE 3.14 – Courbes de fluage en immersion de barrettes de plâtre pur ($180 \times 20 \times 20 \text{ mm}^3$ - $E/P = 0,8$) additivés par adsorption dans une solution aqueuse de gypse saturée contenant différentes concentrations (0,023%, 0,231% et 0,462%) de Sequion 50K33. Ajustement avec une loi de type $\varepsilon = A \cdot t^n$

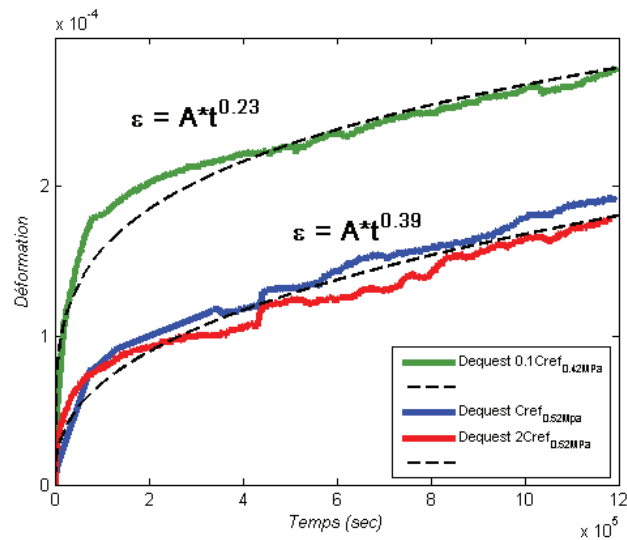


FIGURE 3.15 – Courbes de fluage en immersion de barrettes de plâtre pur ($180 \times 20 \times 20 \text{ mm}^3$ - $E/P = 0,8$) additivés par adsorption dans une solution aqueuse de gypse saturée contenant différentes concentrations (0,023%, 0,231% et 0,462%) de Dequest 2054. Ajustement avec une loi de type $\varepsilon = A \cdot t^n$

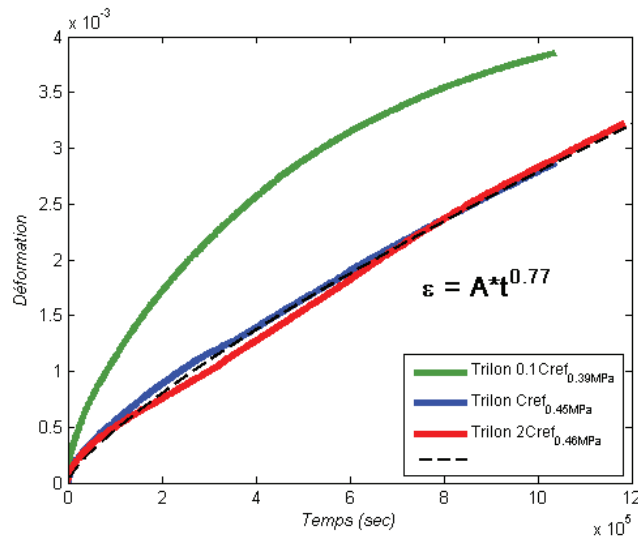


FIGURE 3.16 – Courbes de fluage en immersion de barrettes de plâtre pur ($180 \times 20 \times 20 \text{ mm}^3$ - $E/P = 0,8$) additivés par adsorption dans une solution aqueuse de gypse saturée contenant différentes concentrations (0,023%, 0,231% et 0,462%) de Trilon P. Ajustement avec une loi de type $\epsilon = A \cdot t^n$

D'après les figures 3.13 à 3.16 on remarque qu'il y a une forte influence de la concentration utilisée. Comme on peut observer sur toutes ces images, les plâtres additivés avec une concentration inférieure à celle qui est " théoriquement " nécessaire pour couvrir toute la surface du cristal de gypse présentent une vitesse de fluage plus importante que les autres échantillons. En général, les plâtres additivés avec une concentration égale ou supérieure à celle dont on a besoin pour couvrir la surface des cristaux de gypse ont un comportement plutôt similaire. Cela veut dire qu'une fois que nous avons couvert la surface des cristaux de gypse avec l'agent inhibiteur l'efficacité antifuage de l'adjuvant est à son maximum et une augmentation de la concentration n'aura aucune influence de plus. Ce phénomène est en total accord avec les énoncés de la littérature sur la croissance et dissolution du gypse en présence d'additifs (voir 1.2.3). Dans ces énoncés, il est mentionné que pour inhiber la croissance ou la dissolution des minéraux il est nécessaire de couvrir avec l'adjuvant juste les défauts sur la surface des cristaux (crans, marches et bords de piqûres d'attaque). Ces remarques mettent en évidence l'influence de la dissolution du gypse sur le fluage des plâtres puisque l'inhibition de la dissolution des cristaux de gypse grâce aux additifs entraîne un effet antifuage pour les plâtres.

Influence des additifs

La figure 3.17 montre les courbes de fluage des plâtres additivés par adsorption dans une solution aqueuse de gypse saturée en présence de 0,231% d'additif (c_{ref}) et testés à 20% de leur contrainte à la rupture.

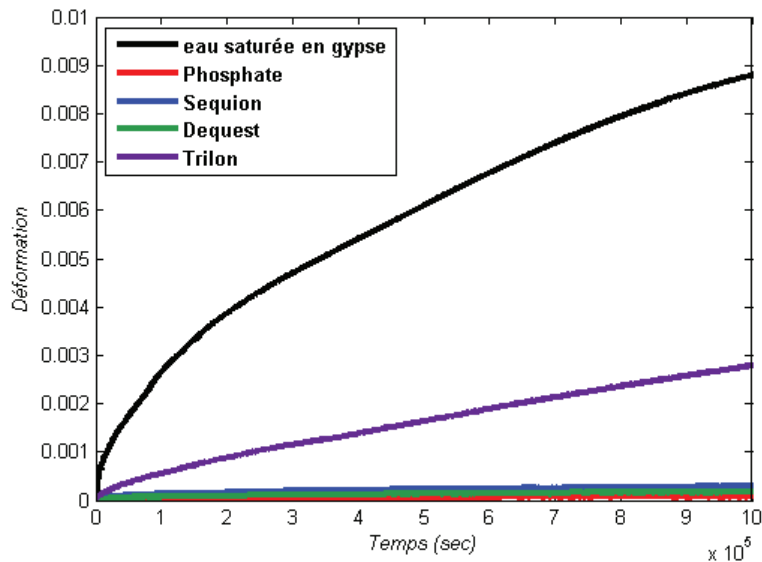


FIGURE 3.17 – Courbes expérimentales du fluage en immersion de différentes nuances de plâtre additivées par adsorption testées à 20% de leur contrainte à la rupture

Comme on peut observer sur la Figure 3.17, les additifs ont une influence très importante sur le fluage des plâtres. On peut voir qu'il y a un grand incrément de la vitesse de fluage du plâtre pur en immersion par rapport aux plâtres en milieu humide. A 20% de leur contrainte à la rupture le fluage est 10 fois plus important en immersion même s'il s'agit d'une contrainte moins importante. Comme il a été observé pour les résultats de la première configuration d'essais en immersion, le fluage en présence des additifs est d'un et même deux ordres de grandeur inférieure que pour le plâtre pur. Par rapport aux essais en milieu humide, le fluage en présence du Trilon P en immersion présentent une légère augmentation. En revanche, le fluage en immersion, en présence des groupes phosphoriques (Sequion 50K33 et Dequest 5420) et phosphates, reste stable. Ce sont ces additifs qui se montrent donc comme les agents antifuage les plus efficaces.

3.3 Dissolution du gypse

Nous avons vu dans la littérature que la variation immédiate des propriétés mécaniques des plâtres exposés aux effets de l'eau, ne peut pas être expliquée par les phénomènes de dissolution du fait de la cinétique lente du processus. Toutefois, nous avons vu que des additifs, complexants du calcium, empêchant sa dissolution, servent comme agents antifiuage. Pour comprendre la relation existante entre l'effet inhibiteur de la dissolution du gypse des additifs et leur efficacité comme agents antifiuage nous étudions aussi la dissolution des cristaux de gypse dans l'eau pure et additivée.

Au contact avec l'eau, le cristal de gypse se dissout et des ions calcium (Ca^{2+}) et sulfate (SO_4^{2-}) sont libérés dans l'eau. Comme le rappelle *Colombani* [35], la cinétique de dissolution est caractérisée par le taux de réaction à la surface du cristal, et celui est dépendant du coefficient de dissolution (k) qui est indépendant du champ de concentration dans le liquide dans lequel le cristal dissout et de la cinétique de transport dans le liquide. Pour déterminer alors l'influence des additifs sur la cinétique de dissolution du gypse dans l'eau, il faut connaître les coefficients de dissolution et de diffusion du gypse dans l'eau. Pour cela nous utilisons la méthode de l'interférométrie holographique numérique décrite dans le deuxième chapitre. Cette méthode nous permet de déterminer directement les coefficients de dissolution et de diffusion du gypse dans l'eau.

3.3.1 Coefficients de dissolution et diffusion du gypse dans l'eau pure

Avant d'étudier la dissolution du gypse dans une solution additivée il est important d'analyser la cinétique de dissolution dans l'eau pure. L'observation de la dissolution par holographie a été réalisée comme décrit dans la section 2.2. La figure 3.18 représente les interférogrammes de l'évolution de la concentration d'ions de Ca^{2+}/SO_4^{2-} dans l'eau à 10, 60, 120, 180 et 360 minutes. Le cristal est juste au dessous de la frange inférieure

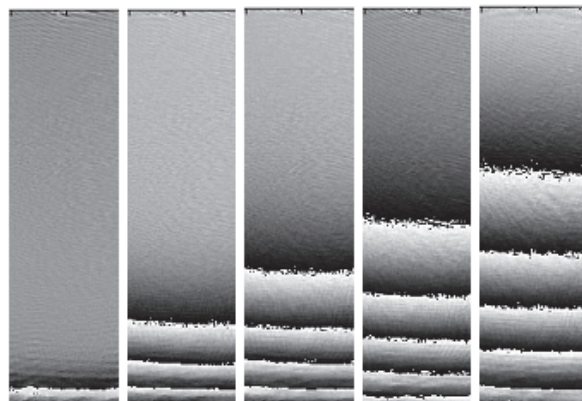


FIGURE 3.18 – *Interférogrammes obtenus par holographie numérique de la dissolution d'un cristal de gypse dans l'eau à 10, 60, 120, 180 et 360 minutes après avoir démarré l'essai. Le cristal est juste au dessous de la frange inférieure*

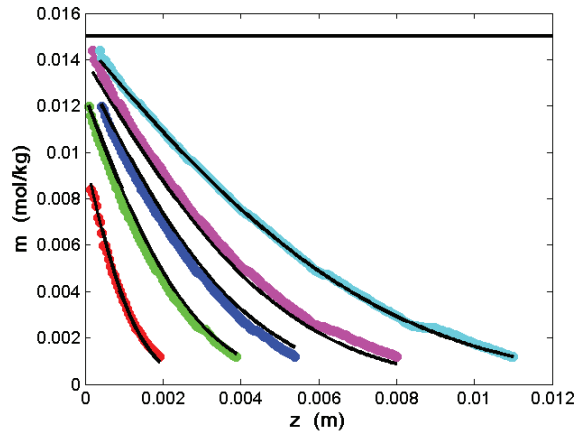


FIGURE 3.19 – Evolution de la molalité avec la position verticale à 10, 60, 120, 180 et 360 minutes après le démarrage de l'essai de dissolution de gypse dans l'eau pure. Données expérimentales (lignes rouge, vert, bleu, magenta, cian) ajustées selon la relation 2.11 (lignes noires)

Sur la figure 3.19, on observe l'évolution de la molalité de gypse dans l'eau en fonction de la distance à la surface de réaction (interface) et du temps. Dans ce type de figures, l'évolution verticale des données nous indique la magnitude du taux de réaction et l'évolution horizontale indique la magnitude du transport. Avec ces analyses nous trouvons un coefficient de dissolution de $(4 \pm 1) \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ et un coefficient de diffusion de $(1,0 \pm 0,2) \times 10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. Ces valeurs sont quasiment identiques aux valeurs de $(5 \pm 2) \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ et $(1,0 \pm 0,1) \times 10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, respectivement, pour les coefficients de dissolution et de diffusion du gypse dans l'eau trouvées par *Colombani* [73] en holographie argentine.

3.3.2 Coefficient de diffusion et de dissolution du gypse dans l'eau additivée

Les figures ci-dessous font partie de l'étude de l'influence des additifs sur la dissolution du gypse dans l'eau. Les interférogrammes présentés dans ces figures nous permettent d'observer la cinétique de dissolution du gypse en présence de différents additifs. Grâce à ces analyses on se rendra compte de l'importance pour l'effet inhibiteur, du type de molécule présente dans l'additif.

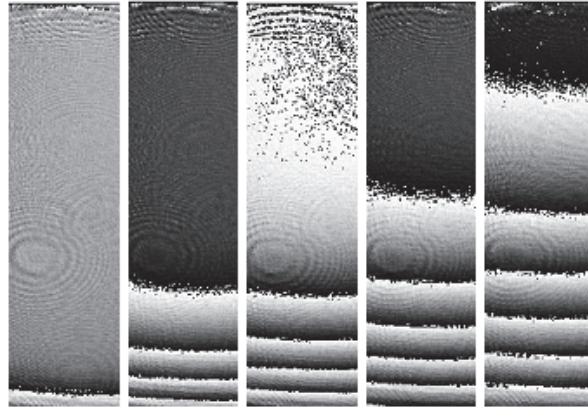


FIGURE 3.20 – Interférogrammes obtenus par holographie numérique de la dissolution d'un cristal de gypse dans l'eau en présence de 0,025% d'acide tartrique et 0,3% d'acide borique (par rapport à la masse d'eau) à 10, 60, 120, 180 et 360 minutes après avoir démarré l'essai. Le cristal est juste au dessous de la frange inférieure

Dans la figure 3.20 on observe une forte évolution de la molalité en fonction du temps. Sur l'ensemble d'images, par rapport à ce que nous avons observé sur la figure 3.18, on remarque qu'il y a plus de franges ce qui indique une évolution de la molalité plus rapide. D'après ceci, on peut déduire que la cinétique de dissolution du gypse dans l'eau avec les acides tartrique et borique est plus importante que dans l'eau pure. On constate cela avec la valeur du coefficient de dissolution que nous avons déterminé. On trouve un coefficient de dissolution de $(7 \pm 1) \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ et un coefficient de diffusion de $(8 \pm 1) \times 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. On remarque que ce coefficient de diffusion reste le même que celui du gypse dans l'eau pure.

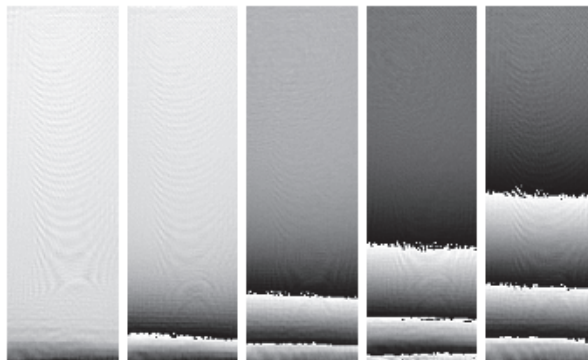


FIGURE 3.21 – Interférogrammes obtenus par holographie numérique de la dissolution d'un cristal de gypse dans l'eau en présence de 0,20% de "phosphate" (par rapport à la masse d'eau) à 10, 60, 120, 180 et 360 minutes après avoir démarré l'essai. Le cristal est juste au dessous de la frange inférieure

Contrairement à ce que nous avons observé pour les acides tartrique et borique, le faible nombre de franges et leur faible évolution au cours du temps, dans les interférogrammes de la figure 3.21, nous laisse comprendre que la cinétique de dissolution du gypse dans l'eau en présence du " phosphate " est beaucoup plus lente que celle dans l'eau pure. Ceci est confirmé par la valeur du coefficient de dissolution $((4 \pm 1) \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1})$ que nous avons trouvé. Parallèlement, nous avons déterminé un coefficient de diffusion de $(8 \pm 1) \times 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ qui est quasiment

égale à la valeur dans l'eau pure. De même, ces valeurs ont été confirmées par les observations de *Colombani*, en holographie argentique, où il a trouvé une valeur de $(2 \pm 1) \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ pour le coefficient de dissolution et de $(9 \pm 3) \times 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ pour le coefficient de diffusion.

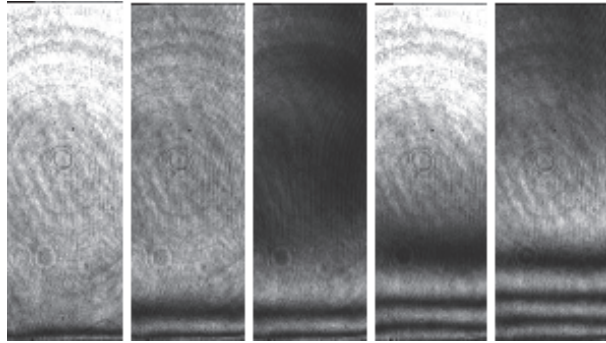


FIGURE 3.22 – Interférogrammes obtenus par holographie numérique de la dissolution d'un cristal de gypse dans l'eau en présence de 0,20% de Sequion 50K33 (par rapport à la masse d'eau) à 10, 60, 120, 180 et 360 minutes après avoir démarré l'essai. Le cristal est juste au dessous de la frange inférieure

La figure 3.22 montre l'évolution de la molalité du gypse dans la solution (eau + Sequion 50K33). Dans cette figure on peut voir que cette évolution est plutôt similaire à celle du gypse dans l'eau en présence du " phosphate " et donc qu'elle beaucoup plus lente que celle du gypse dans l'eau pure. La valeur de $(1,0 \pm 0,1) \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ confirme notre observation. Nous avons aussi déterminé un coefficient de diffusion du gypse dans l'eau en présence du Sequion 50K33 ($(1,1 \pm 0,3) \times 10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$) qui est similaire à celui du gypse dans l'eau pure.

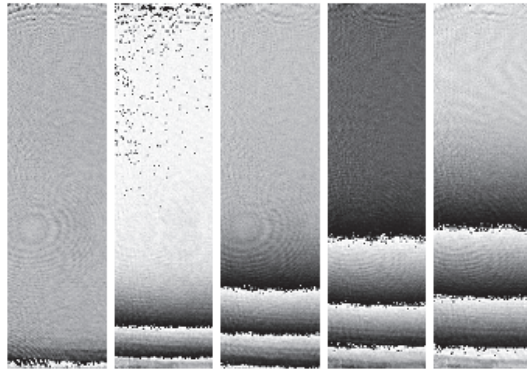


FIGURE 3.23 – Interférogrammes obtenus par holographie numérique de la dissolution d'un cristal de gypse dans l'eau en présence de 0,20% de Dequest 2054 (par rapport à la masse d'eau) à 10, 60, 120, 180 et 360 minutes après avoir démarré l'essai. Le cristal est juste au dessous de la frange inférieure

L'évolution de la molalité en fonction du temps observé sur la figure 3.23 est juste un peu plus rapide que celle observé pour le gypse dans l'eau en présence du " phosphate ". C'est-à-dire que la dissolution du gypse dans l'eau en présence du Dequest 2054 est aussi très lente par rapport à la dissolution dans l'eau pure. Comme précédemment, c'est affirmation est confirmé par la valeur obtenue pour le coefficient de dissolution ($(9 \pm 1) \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$). De plus, le coefficient de diffusion du gypse dans l'eau en présence du Dequest 2054 que nous avons trouvé ($(9 \pm 1) \times 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$) est identique à celui du gypse dans l'eau pure.

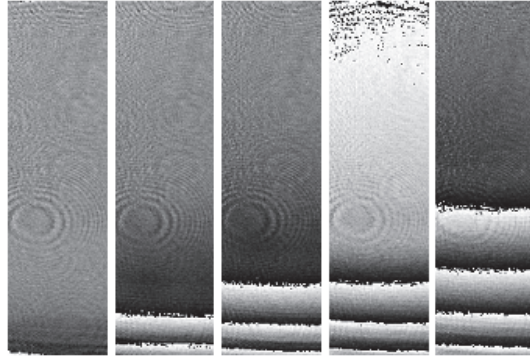


FIGURE 3.24 – Interférogrammes obtenus par holographie numérique de la dissolution d’un cristal de gypse dans l’eau en présence de 0,20% de Trilon P (par rapport à la masse d’eau) à 10, 60, 120, 180 et 360 minutes après avoir démarré l’essai. Le cristal est juste au dessous de la frange inférieure

Une observation détaillée de la figure 3.24 nous permet de mettre en évidence une cinétique de dissolution du gypse dans l’eau en présence du Trilon P un peu plus lente que celle du gypse dans l’eau pure et plus rapide que celle du gypse dans l’eau en présence d’un agent dont la molécule présente un groupe phosphorique. La valeur de $(2 \pm 1) \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ du coefficient de dissolution que nous avons déterminée confirme cette assertion. Parallèlement on trouve une valeur de $(3,9 \pm 0,4) \times 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ pour le coefficient de diffusion.

Le tableau 3.4, ci-dessous, regroupe les valeurs des coefficients de dissolution que nous avons obtenus, par interférométrie holographie numérique et argentique, pour les différents additifs utilisés. Ces valeurs sont des moyennes déterminées sur plusieurs mesures aux mêmes conditions et l’incertitude qu’on exprime ici est l’écart type de ces mesures.

Solution	Holographie Numérique $((\times 10^{-6}) \text{ mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1})$	Holographie Argentique $((\times 10^{-6}) \text{ mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1})$
Eau pure	43±7	43±22
Eau + (0,025%) Acide Tartrique + (0,30%) Acide Borique	70±6	74±13
Eau + (0,20%) "phosphate"	4±1	2±1
Eau + (0,20%) Sequion 50K33		10±1
Eau + (0,20%) Dequest 2054	9±1	8±1
Eau + (0,20%) Trilon P	23±3	24±3

TABLE 3.4 – Coefficients de dissolution du gypse dans l’eau pure et additivée

D’après ce tableau, on peut conclure qu’il y a une très bonne fiabilité des résultats déterminés par holographie numérique puisque dans tous les cas ces valeurs correspondent tout à fait avec les valeurs déterminées par holographie argentique. Les résultats montrés dans ce tableau sont représentés dans la figure 3.25 qui nous permet d’observer la variation du coefficient de dissolution du gypse dans l’eau en fonction des additifs.

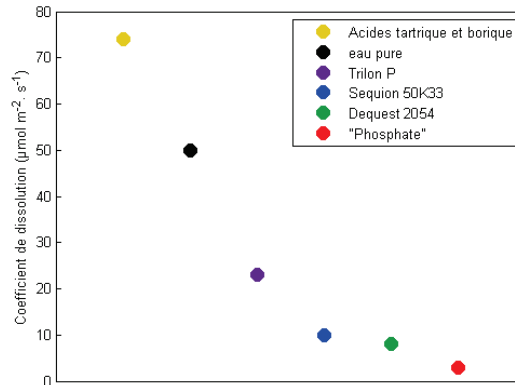


FIGURE 3.25 – Variation du coefficient de dissolution du gypse dans l'eau en présence des additifs. Coefficients déterminées par interférométrie holographique

Dans cette figure on peut voir plus clairement l'influence des additifs sur la dissolution du gypse dans l'eau. Comme ça a été mentionné auparavant, le Trilon P, les additifs qui présentent une molécule de groupe phosphorique et les " phosphate ", montrent une influence inhibitrice de la dissolution du gypse représenté par une forte diminution du coefficient de dissolution par rapport à celui dans l'eau pure. En revanche, l'utilisation des acides tartrique et borique entraîne une augmentation du coefficient de dissolution ce qui représente une cinétique de dissolution plus rapide que celle dans l'eau pure. Ce phénomène a été aussi observé par *Mbogoro et al.* [74]. D'après *Badens* [19], l'effet inhibiteur des additifs est fortement lié à la correspondance structurale entre les surfaces du cristal impliquées et l'additif utilisé et à sa densité de charge anionique. Comme observé dans la section 1.2.3, ceci détermine la force de la liaison qui détermine alors la mobilité de la molécule. Il dépend aussi du *pH* et du nombre de groupements actifs que l'adjuvant possède qui jouent, respectivement, un rôle sur l'absorption et l'ancrage sur la surface du cristal de gypse. On pourrait donc conclure que le Trilon P a une bonne interaction électrostatique avec le gypse mais comme décrit auparavant (voir 1.2.3), celle des groupes phosphoriques et phosphates est beaucoup plus grande et cela expliquerait pourquoi ceux-ci ont un effet inhibiteur beaucoup plus important. En revanche, l'effet accélérateur des acides tartrique et borique peut être expliqué par une diminution du *pH* dans la solution (eau + gypse) du fait de l'action des acides, ce qui entraîne une diminution de la concentration d'ions SO_4^{2-} . De ce fait, le gypse doit se dissoudre plus pour libérer plus d'ions SO_4^{2-} et ainsi retrouver l'équilibre (c_{sat}).

Finalement, on remarque, sur cette figure 3.25, une particularité très importante pour notre étude de l'influence de la dissolution du gypse sur le fluage des plâtres. De même façon qu'il y a été observé dans la section 3.2 pour les plâtres, les résultats représentant l'influence des additifs sur la dissolution du gypse dans l'eau, sont rassemblés dans trois groupes d'influence. Une première influence plutôt négative, constatée pour les acides tartrique et borique qui accélèrent la cinétique de dissolution du gypse par rapport aux essais dans l'eau pure. Une influence inhibitrice moyenne, constatée pour le Trilon P et dernièrement, une forte influence inhibitrice constatée pour les additifs présentant des molécules avec des groupes phosphorique (Sequion 50K33 et Dequest 2054) et le " phosphate ". Le fait de retrouver une telle similitude entre l'influence des additifs sur le fluage du plâtre et sur la dissolution du gypse nous ouvre la voie pour corréler les phénomènes de dissolution au fluage du plâtre.

Influence de la concentration

De même que pour l'étude du fluage du plâtre, nous nous sommes intéressés à l'influence de la concentration d'adjuvant sur la dissolution du gypse dans l'eau. Nous avons vu dans la littérature que la croissance mais aussi la dissolution du gypse est due aux défauts, notamment les dislocations. Les marches atomiques ne sont pas droites mais présentent un grand nombre de crans. Comme conséquence du grand nombre de liaisons non compensées aux crans, ceux-ci sont considérés comme les sites les plus actifs sur la surface du cristal. En conséquence, les marches se meuvent tangentiellement sur la surface par attachement ou détachement d'unités aux crans [16]. D'après ceci, il est évident que pour inhiber la dissolution du gypse il est nécessaire de réussir le blocage des marches atomiques par adsorption sur les terrasses entre deux marches consécutives ou simplement aux crans. Les expériences de *Weijnen et al.* [18] décrivant l'influence de certains additifs (phosphonates) sur la croissance du gypse, montrent qu'une couverture inférieure à 1% de la surface spécifique du cristal suffit pour bloquer les sites actifs. Une quantité juste un peu plus importante (2 - 3%) suffit pour couvrir la totalité des marches atomiques présentes sur le cristal.

La figure 3.26, montre l'influence du coefficient de dissolution du gypse dans l'eau en présence du " phosphate " en fonction de la concentration utilisée. Malgré la dispersion dans les résultats, il est évident que depuis les très faibles concentrations ($< 0,1\%$) le coefficient de dissolution est plus ou moins stable. Cela veut dire que pour les concentrations que nous avons utilisé ($> 0,1\%$), les sites actifs ont toujours été couverts par l'inhibiteur en assurant leur blocage. Par conséquent, l'influence de la variation de la concentration, dans la gamme de concentration que nous avons utilisé, sur la cinétique de dissolution du gypse dans l'eau est négligeable, voir nulle (voir aussi section 1.2.3). Comme mentionné dans la littérature les molécules inhibitrices relativement petites, comme la plus part des phosphonates, sont préférentiellement adsorbées aux sites de croissance (crans et gradins). De plus il est connu que ces additifs ont un très fort pouvoir inhibiteur comme nous avons observé sur la figure 3.25 et dans l'étude du fluage des plâtres. On pourrait donc dire qu'en présence du " phosphate ", pour réussir le blocage des marches atomiques et donc baisser considérablement la cinétique de dissolution du gypse dans l'eau, il est nécessaire juste une petite quantité de l'adjuvant. Au-delà de cette quantité, l'effet de l'adjuvant est négligeable puisque le blocage des sites actifs les plus importants est déjà fait.

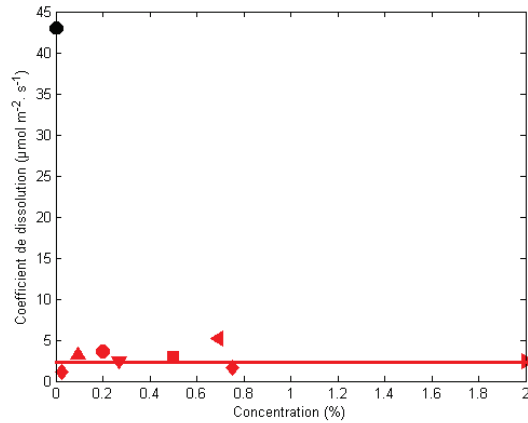


FIGURE 3.26 – Variation du coefficient de dissolution du gypse dans l'eau en présence du " phosphate " en fonction de la concentration (pourcentage par rapport à la masse d'eau utilisé). Comparaison avec le coefficient de dissolution du gypse dans l'eau pure (point noir)

3.4 Relation entre la dissolution du gypse et le fluage du plâtre immergé

Dans la section 1.5 nous avons vu que le fluage par dissolution sous contrainte est un des mécanismes responsables de la déformation des roches et minéraux dans la croûte terrestre. En effet, les phénomènes mécano-physico-chimiques de ce mécanisme, qui est globalement reconnu en minéralogie, sont tout à fait concordants avec l'objet de notre étude. De même, nous avons observé dans les sections précédentes (3.2 et 3.3) que la cinétique de dissolution du gypse dans l'eau en présence des additifs ressemble au mécanisme de déformation des plâtres additivés. De ce fait, nous tentons ici d'établir une corrélation entre la dissolution du gypse dans l'eau et le fluage du plâtre immergé.

Pour corréler les résultats mécaniques et les résultats physiques il faut établir un modèle physique microscopique pour les plâtres humides. Dans ce but, on rappelle alors l'influence des contraintes externes sur le potentiel chimique et donc sur la solubilité locale du gypse dans l'eau. Il faut aussi rappeler l'importance du processus (réaction, transport ou précipitation) contrôlant la cinétique de dissolution et donc de déformation.

Nous avons vu précédemment que les additifs jouent un rôle important sur le coefficient de dissolution. Nous avons aussi observé que lorsque la cinétique de dissolution du gypse dans l'eau était ralentie par les adjuvants, le coefficient de diffusion (D) reste invariant (figure 3.27). De ce fait et sachant que le rapport entre le taux de déformation en fluage et la contrainte appliquée varie de deux ordres de grandeurs, on peut alors proposer l'hypothèse que ce n'est pas la diffusion mais la dissolution le processus qui gouverne le mécanisme. Cela semble d'être confirmé par *Zhang et al.* [56] qui dit, d'après ses études de dissolution sous contrainte inter-granulaire sur la calcite, qu'au moins en présence des adjuvants, le mécanisme de fluage est gouverné par les réactions d'interface (dissolution/précipitation). Cela s'explique par l'influence de la chimie des fluides aux pores sur le taux de dissolution du fait de la grande sensibilité des coefficients de dissolution (k_s) et de précipitation (k_p) aux impuretés dans la solution. Si notre hypothèse est vérifiée, d'après les analyses des modèles de dissolution sous contrainte (voir 1.5), le fluage des plâtres en immersion doit donc suivre la relation $\dot{\epsilon} = A_s k_s \frac{\sigma^n}{d} f_s(\phi)$ (voir 1.5).

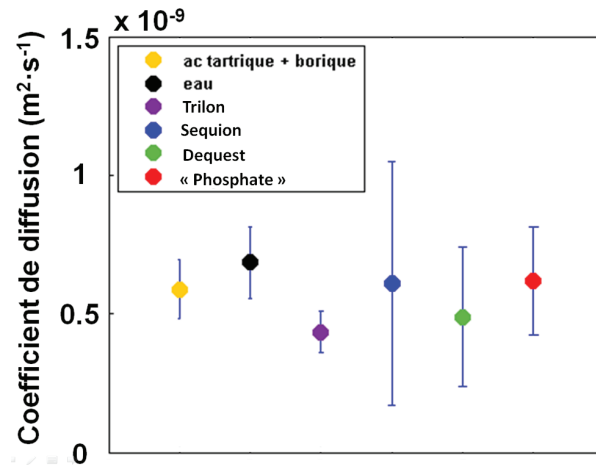


FIGURE 3.27 – Coefficient de diffusion du gypse dans l'eau en présence des additifs. Coefficients déterminés par interférométrie holographique

La taille des cristaux et/ou contacts intercristallins (d) est un paramètre très important qui avec l'amplitude de la distribution de la taille des grains joue un rôle déterminant dans le modèle de dissolution sous contrainte [56]. L'accès au paramètre d est très compliqué et demande une étude très spécifique qui n'est pas faite ici. Toutefois, comme mentionné auparavant, dans l'étude au MEB de la microstructure des plâtres, nous n'avons pas observé une variation de la taille des cristaux d'un additif à l'autre. Par conséquent, dans notre analyse on négligera son influence et on supposera qu'elle fait partie de la constante de proportionnalité entre le rapport du taux de déformation du gypse à un temps déterminé et la contrainte appliquée ($(d\epsilon/dt)/\sigma$) et le coefficient de dissolution k .

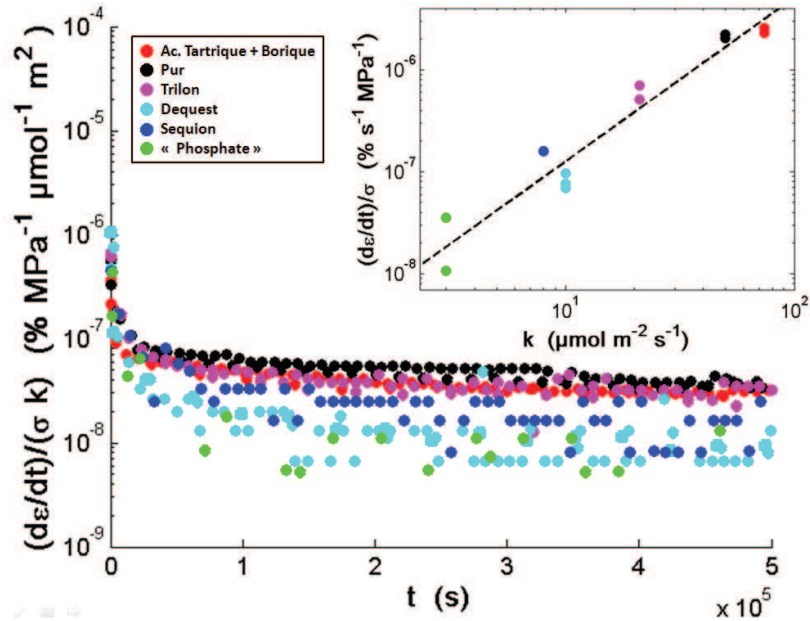


FIGURE 3.28 – Taux de déformation normalisé par la contrainte appliquée et le coefficient de dissolution en fonction du temps pour les différents additifs. Le rapport entre le taux de déformation à $t = 3 \times 10^5$ s et la contrainte appliquée ($\sigma = 244$ MPa) pour les plâtres humides additivés, en fonction du coefficient de dissolution k_s du gypse dans l'eau en présence des mêmes additifs est montré dans la figurée encadrée.

Dans la figure 3.28, on peut observer la forte corrélation existante entre les résultats des essais mécaniques (fluage des plâtres en immersion) et les résultats de l'étude sur la dissolution du gypse dans l'eau pure et additivée. Ceci met en évidence le lien entre le taux de déformation plastique et la cinétique de dissolution du solide. On remarque alors que la pente de cette relation varie en fonction du temps parce que la loi de fluage n'est pas linéaire, donc la valeur de pente de la courbe d'ajustement varie entre 1 et 2.

La relation $\dot{\varepsilon} = A_s k_s \frac{\sigma^n}{d} f_s(\phi)$, proposé par Raj [47], qu'on utilise dans cette approche a été développé pour modéliser le fluage par dissolution sous contrainte d'un seul grain cubique. Toutefois, il est clair que pour le plâtre la structure est beaucoup plus complexe et la taille des grains et de contacts à l'intérieur est très variable. Des modèles de déformation par dissolution sous contrainte pour des empilements cubiques de sphères tronquées ont été proposées [49, 75]. Cependant, ces modèles ne tiennent pas non plus en compte la variabilité de la taille des cristaux. De plus ce sont des modèles basés sur des applications très précises qui ne correspondent pas exactement à une application sur le plâtre. Sachant donc, que jusqu'à maintenant, il n'existe pas une loi de déformation par dissolution sous contrainte explicite pour des systèmes avec une microstructure proche de celle du plâtre, on est donc contraint d'utiliser un modèle général de premier ordre comme celui proposé par Raj [47]. Du fait de la complexité de la microstructure du plâtre, la loi qu'on trouve ici ne s'ajuste donc pas exactement avec la relation utilisée pour laquelle on s'attendrait à voir sur la figure 3.28 une valeur de la pente égale à 1.

D'après ces résultats, on est en mesure de pouvoir proposer le fluage par dissolution sous contrainte comme le principal mécanisme de déformation des plâtres humides et d'affirmer que la dissolution est le mécanisme contrôlant la cinétique de déformation.

3.5 Conclusion

Dans ce chapitre une étude approfondie du fluage en milieu humide et en immersion du plâtre pur et additivé a été présentée. Cela a permis de mettre en évidence la différence de comportement en fluage du plâtre en milieu humide et du plâtre saturée d'eau. Le fluage du plâtre saturé en eau est environ un ordre de grandeur plus important que celui du plâtre en milieu humide. L'influence des paramètres comme la contrainte appliquée ainsi que des additifs utilisés et leur concentration sur le fluage du plâtre humide a été aussi exposée. Nous avons donc pu observer les différences d'efficacité d'inhibition du fluage de plâtre des différents additifs.

L'étude des coefficients de dissolution du gypse dans l'eau pure et en présence d'additifs nous a permis de mettre en évidence l'efficacité des différents additifs vis-à-vis de l'inhibition de la dissolution. Cette efficacité a été liée à la facilité de complexer le calcium à la surface du cristal de gypse. Les valeurs des coefficients de dissolution et de diffusion du gypse dans l'eau pure et additivée a permis aussi de dévoiler une forte influence des additifs sur la réaction à la surface du cristal alors que le transport reste invariant. Les résultats obtenus nous ont permis aussi de valider l'interférométrie holographique numérique comme une alternative, très efficace, à la méthode traditionnelle.

La cinétique de longue durée du fluage du plâtre étant comparable avec celle de la dissolution du gypse, la ressemblance de l'influence des additifs sur la dissolution du gypse avec l'influence sur le fluage du plâtre humide nous a permis de nous poser la question sur la relation entre la dissolution du gypse et le fluage du plâtre humide. La comparaison de l'influence des additifs sur la dissolution du gypse et le fluage du plâtre humide nous a permis de mettre en évidence la corrélation entre le taux de dissolution du gypse et le taux de déformation du plâtre. Son ajustement avec une loi de déformation par dissolution sous contrainte contrôlée par la réaction, nous permet de proposer ce mécanisme comme un des responsables du fluage du plâtre en immersion. Outre, l'influence des additifs sur la dissolution de gypse, comme nous avons conclu précédemment, nous permet d'affirmer que la réaction de dissolution des cristaux est le processus limitant la cinétique de déformation du plâtre additivé.

Chapitre 4

Etude de la dissolution sous contrainte

Dans la littérature, nous avons observé que plusieurs méthodes ont été utilisées pour étudier la cinétique de dissolution du gypse. Les plus précises ont permis d'observer l'évolution de la surface du cristal et d'en déduire la cinétique de dissolution. De plus, les modèles théoriques de *Arvidson*, *Lasaga* et *Lüttge* ont permis de mieux comprendre la cinétique de dissolution des minéraux et de voir l'importance des paramètres comme l'état de sous-saturation du solvant et l'historique du cristal. Dans le chapitre précédent, nous avons observé la cinétique de dissolution du gypse dans l'eau pure et additivée et nous avons établi une relation nous permettant proposer la dissolution du gypse comme un des mécanismes les plus importants du fluage du plâtre en immersion. Cependant, pour mieux comprendre la cinétique de dissolution du gypse dans l'eau et mieux répondre aux questions comme (i) quelle est l'influence de la contrainte ou (ii) quel est l'effet des additifs, dans ce chapitre, nous nous intéressons aux phénomènes de dissolution et aux mécanismes se produisant à la surface du cristal.

4.1 Observation atomique de la dissolution du gypse dans l'eau

Pour mieux comprendre la dissolution du gypse dans l'eau nous étudions les phénomènes à la surface du cristal lorsqu'il est en contact avec l'eau. On utilise donc la microscopie à force atomique (AFM) que nous avons décrite au chapitre 2 pour observer l'évolution de la surface du cristal de gypse lors de la dissolution.

4.1.1 Détermination des vitesses de mouvement des marches atomiques

Des études précédentes sur la dissolution des minéraux (*Lüttge et al.* [36–43]; Fan et Teng [68]; Bosbach et Rammensee [5, 69]; Hall et Cullen [66, 76]) ont mis en évidence le retrait de la surface des cristaux lors de la dissolution et l'importance du mouvement des marches atomiques et piqûres d'attaque pour la description de la cinétique de dissolution. Dans ces études, l'observation par AFM ou VSI de la surface du cristal en contact avec un solvant a permis d'examiner plus précisément l'évolution de la surface des cristaux en contact avec un solvant. D'après les résultats obtenus par ces méthodes, des modèles de cinétique de dissolution basés sur les vitesses des marches atomiques ont été proposés (voir section 1.4). Par conséquent, pour mieux comprendre la cinétique de dissolution du gypse dans l'eau nous avons observé à l'aide de l'AFM l'évolution de sa surface lorsqu'il est immergé dans l'eau.

Influence de la concentration de gypse dans l'eau

Il est de consensus général que la cinétique de dissolution d'un minéral est dépendante de l'état de saturation du solvant avec lequel il est en contact. Nous avons vu dans la section 1.4 que cette dépendance est très importante puisqu'elle entraîne un changement du mécanisme de dissolution des minéraux. Contrairement au cas d'autres minéraux comme la calcite, l'étude de la cinétique de dissolution du gypse, surtout à cette échelle, n'a pas fait l'objet d'études très détaillées. Dans la littérature nous avons remarqué très peu d'études consacrées à l'évolution de la surface du gypse dans l'eau. Les premières observations de ce type ont été réalisées par *Bosbach et Rammensee* [69]. Dans leur étude ils ont utilisé la SFM (*Scanning Force Microscopy*) pour déterminer la vitesse des marches atomiques sur la surface du cristal de gypse immergé dans une solution aqueuse de gypse sous saturée ($9,8 \text{ mmol} \cdot \text{l}^{-1}$). *Hall et Cullen* [76] ont aussi utilisé la SFM pour observer les vitesses de mouvement des marches atomiques du gypse dans une solution aqueuse sous-saturée ($13,5 \text{ mmol} \cdot \text{l}^{-1}$). Malgré l'importance de ces observations, aucune de ces études n'a vérifié l'influence de la concentration du gypse dans l'eau lors de la dissolution. En 2007 *Fan et Teng* [68] ont étudié cette influence en utilisant l'AFM. Ils ont alors observé le mouvement des marches atomiques à la surface du cristal de gypse dans une solution aqueuse de gypse sous-saturée à $5,1$; $8,4$; $11,1$; $13,5$ et $14,4 \text{ mmol} \cdot \text{l}^{-1}$. Pour étudier aussi l'évolution de la vitesse des marches en fonction de la concentration, nous avons observé la dissolution du gypse à $11,1$; $12,6$; $13,5$; $14,1$ et $15 \text{ mmol} \cdot \text{l}^{-1}$.

Nous avons observé dans les sections 1.2.1 et 2.2.2 que la face (010) du cristal de gypse est la plus stable et au même temps la face de clivage du cristal. Sur cette face deux directions sont privilégiées ([001] et [100]) et elles sont responsables de son évolution. De ce fait, les études d'évolution de la surface du gypse se sont penchées sur l'observation et détermination des vitesses de mouvement des marches [001] et [100] de la surface (010) du cristal de gypse dans une solution aqueuse de gypse sous-saturée. Du fait de la complexité et le nombre d'expériences à réaliser,

nous avons surtout étudié le mouvement des marches [001] qui selon la littérature, présentent une cinétique beaucoup plus lente et sont alors plus faciles à observer. De même et comme cela a été déjà mentionné, nous travaillons à faible sous-saturation, ce qui rend les observations plus simples et nos résultats encore plus précis.

Comme cela est mentionné par *Colombani* [35], du fait de la similitude des ordres de grandeur des cinétiques de diffusion et de dissolution du gypse dans l'eau, la cinétique globale de dissolution de celui-ci est contrôlée par un mécanisme mixte. Conséquemment la présence de plusieurs marches dans une même région induit une croissance de la saturation autour de la surface ce qui entraîne une diminution de la force motrice de la dissolution et donc un ralentissement des vitesses des marches. Ainsi donc, les mesures des vitesses de mouvement des marches ont été réalisées de préférence dans des zones avec une faible densité de marches atomiques. Ces mesures ont été réalisées d'après la méthode de *Teng* [71] décrite dans la section 2.2.2. La figure 4.1 montre nos résultats et ceux des autres auteurs de l'évolution des vitesses de mouvement des marches [001] et [100] du gypse en fonction de la concentration.

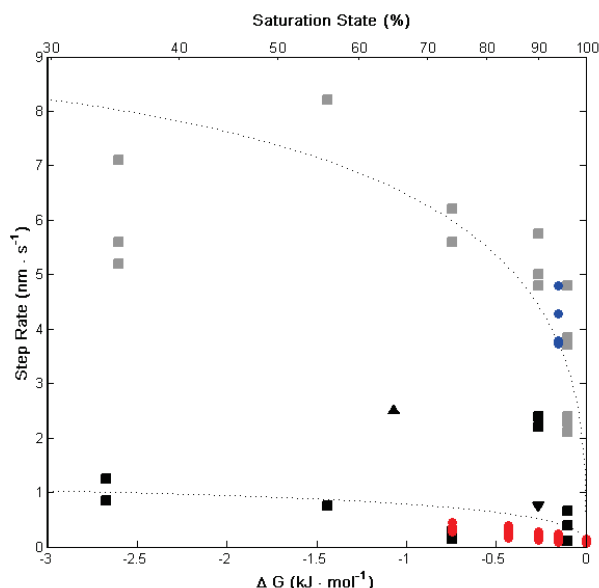


FIGURE 4.1 – Evolution de la vitesse des marches atomiques [001] (noir et rouge) et [100] (gris et bleu) en fonction de la concentration et la différence d'enthalpie libre par rapport à l'équilibre (ΔG). Les résultats de *Bosbach et Rammensee* (triangles vers le haut; force d'appui : 10 – 30 nN; vitesse de balayage de la pointe : 120 – 400 $\mu \cdot s^{-1}$), *Hall et Cullen* (triangles vers le bas; force d'appui : 10 nN; vitesse de balayage de la pointe : 20 – 100 $\mu \cdot s^{-1}$) et *Fan et Teng* (carrés; paramètres des mesures non précisés) ont été ajoutés aux nôtres (cercles; force d'appui : 1 – 10 nN; vitesse de balayage de la pointe : 4 – 10 $\mu \cdot s^{-1}$). Les lignes pointillées représentent l'ajustement des données expérimentales avec une loi de type TST fait par *Fan et Teng*. Toutes les mesures ont été réalisées avec une pointe en Si_3N_4 et en mode contact.

Sur cette figure, on ne représente pas les vitesses des marches atomique [100] déterminées par *Bosbach et Rammensee* (jusqu'à 30 $nm \cdot s^{-1}$ à une concentration de 65%) et *Hall et Cullen* (13 $nm \cdot s^{-1}$ à une concentration de 90%) du fait de leur écart par rapport aux données qui y sont présentées. On remarque alors une forte différence entre les données obtenues par ces auteurs et les données de *Fan et Teng* ainsi que les nôtres. Les données obtenues par *Bosbach et Rammensee* sont autour de cinq fois plus importantes et celles de *Hall et Cullen* sont à peu près deux fois

plus importantes. Cet écart peut être expliqué par la différence des méthodes utilisées. En effet les premiers ont utilisé la méthode absolue dans laquelle on détermine la vitesse des marches en observant leur déplacement sur plusieurs images consécutives. Comme nous avons vu dans la section 2.2.2, du fait de l'absence d'une référence stationnaire dans la zone du graphique, due à la croissance/dissolution de la surface, cette méthode est plus imprécise. En revanche, *Fan et Teng*, aussi comme nous, ont utilisé la deuxième méthode que nous avons décrite dans la section 2.2.2.

Comme attendu, nous observons sur cette figure comme un incrément de la sous-saturation entraîne une augmentation des vitesses de déplacement des marches atomiques. On observe aussi une différence importante entre les vitesses des marches [001] et celles des marches [100]. Les secondes étant beaucoup plus importantes, il est tout à fait normal de retrouver sur la surface du gypse les losanges allongés selon l'axe des marches [100] comme on peut voir sur la figure 4.2.

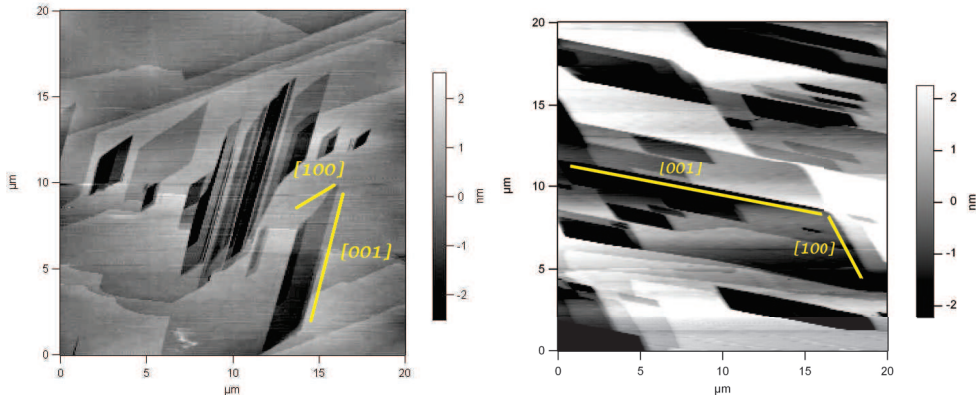


FIGURE 4.2 – Topographie, obtenue par AFM, de la surface (010) du cristal de gypse immergé dans une solution aqueuse de gypse. Observation des piquûres d'attaque en forme de losanges suivant les directions [001] et [100]

Sans tenir compte de tout autre mécanisme différent du retrait des marches atomiques, comme nous l'avons observé dans la littérature (voir 1.4), la théorie des états de transition (TST) doit être corrélable avec nos résultats. Comme nous avons vu auparavant, cette théorie relie le taux de réaction avec la différence d'enthalpie libre par rapport à l'équilibre selon la relation :

$$\frac{d\xi}{dt} \approx \left[1 - \exp\left(\frac{\varsigma\Delta G}{\Re T}\right) \right] \quad (4.1)$$

ici

ΔG , est la différence d'enthalpie libre par rapport à l'équilibre

\Re , est la constante des gaz

T , est la température absolue

ς , est le nombre de réactions élémentaires, pour le gypse est égal à un

Si le système est mis hors équilibre uniquement par la sous-saturation de la solution aqueuse de gypse, alors on peut exprimer la différence d'enthalpie libre en fonction de la concentration comme ci-dessous :

$$\Delta G = \Re T \ln \Omega \quad (4.2)$$

avec $\Omega = (c/c_{sat})^2$

Parce que le détachement de la matière, et donc la réaction, est à l'origine du mouvement des marches atomiques sur la surface du cristal, la vitesse des marches v doit suivre aussi la loi décrite par la TST. En conséquence, reprenant les relations 4.1 et 4.2 on peut exprimer la vitesse des marches atomiques comme ceci :

$$v \approx (1 - \Omega) \quad (4.3)$$

On peut voir sur la figure 4.1, qu'un ajustement des données expérimentales de la dissolution du gypse dans l'eau avec cette relation, comme il a été fait par *Fan et Teng*, semble concordant. Toutefois, la forte dispersion des données rend très difficile la validation définitive de cette approche.

Une dernière remarque dans cette étude est l'observation des marches $[u0w]$ qui ont aussi été observées par *Fan et Teng*. Ces marches qui sont d'autant plus observées que la sous-saturation augmente, présentent des vitesses apparentes très importantes ($> 100 \text{ nm} \cdot \text{s}^{-1}$). Comme c'était aussi observé par *Fan et Teng*, ces marches peuvent avoir une épaisseur de plusieurs dizaines, voir centaines de nm et elles balayent la surface du cristal en accélérant la vitesse de retrait de la surface du cristal. En conséquence on n'observe jamais de piqûres d'attaque très profondes puisque à son passage les marches $[u0w]$ " effacent " la surface existante et laissent une toute nouvelle topographie. Les images ci-dessous montrent le passage des marches $[u0w]$ sur la surface (010) du cristal de gypse lors de nos observations en mode " *slow scan disabled* ".

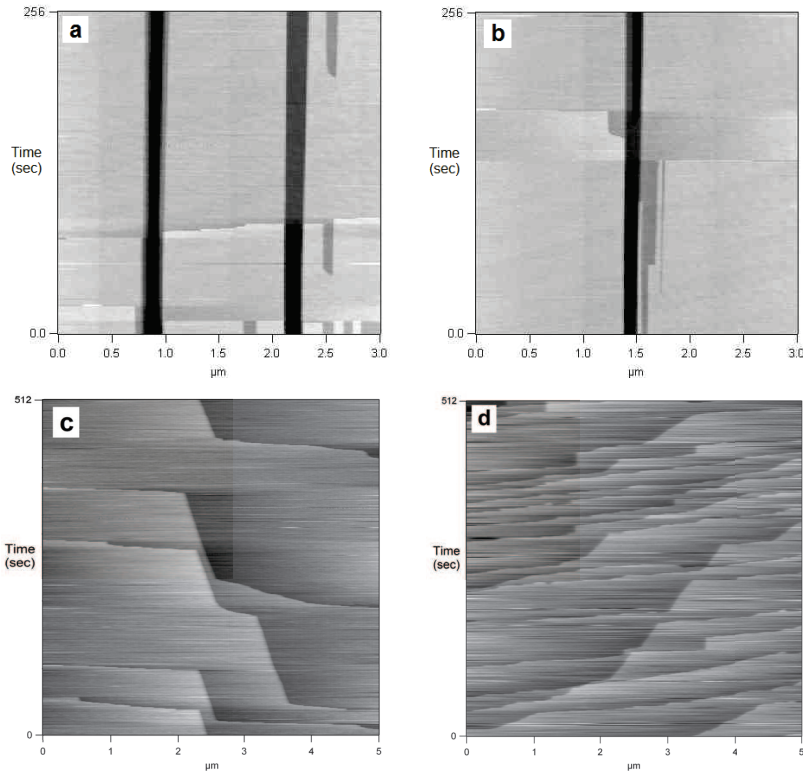


FIGURE 4.3 – Images AFM spatio-temporelles de la surface (010) du cristal de gypse immergé dans l'eau sous-saturée utilisées pour déterminer la vitesse de déplacement des marches [001]. Observation du passage des marches $[u0w]$ qui modifient complètement la topographie du cristal. Dans les images a et b, à faible sous-saturation (90%), on observe une faible densité de marches $[u0w]$ alors que dans les images c et d, sous plus forte sous-saturation (65%), on observe une forte densité de marches $[u0w]$.

Sur les deux premières images de cette figure, on observe le déplacement des marches [001] comme des lignes quasiment verticales, en revanche le passage des marches $[u0w]$ est observé comme des lignes presque horizontales qui "effacent" la surface existante lors de son passage. Sur les autres deux images on peut observer le passage d'une grande densité de marches $[u0w]$ qui modifient en continu la surface observée ce qui ne permet pas de faire une mesure des vitesses des marches [001] ou [100]. De même, l'importance de l'angle d'inclinaison des lignes laissées sur l'image par le passage des marches $[u0w]$, indiquant leur déplacement en fonction du temps, permet d'affirmer qu'elles ont des vitesses très importantes. Toutefois, le manque de connaissance exacte de leur direction de déplacement ainsi que d'une forme précise ne nous permet pas de calculer avec précision leurs vitesses.

Comme c'était le cas dans les observations de *Fan et Teng*, du fait des vitesses apparentes observées et des formes de ces marches, nous n'avons pas non plus pu déterminer leurs directions correspondantes. *Fan et Teng* [68] proposent l'hypothèse que ces marches $[u0w]$ doivent être initiées aux coins ou bords du cristal. Ils affirment aussi, d'après les études de *Weijnen et van Rosmalen* [4] que nous avons vu dans le premier chapitre, que la direction [101] est la moins stable et donc celle du mouvement le plus rapide sur les surfaces 010. Ils suggèrent alors que toute marche $[u0w]$ doit avoir une stabilité similaire à celle des marches [101] et c'est pourquoi elles se dissolvent plus rapidement que les marches [001] et [100].

Influence de la force

Dans la section précédente nous avons observé que du fait de la dispersion des résultats il était très difficile de mettre en évidence la concordance des données expérimentales avec la relation 4.3 qui suit la TST. Nous proposons alors que cette dispersion doit être causée par la variation de la force d'appui de la pointe de l'AFM lors des mesures. Dans la littérature dédiée aux observations des vitesses de mouvement des marches atomiques sur la surface (010) du cristal lors de la dissolution du gypse dans l'eau, *Bosbach et Rammensee* [69] et *Hall et Cullen* [76] sont les seuls à mentionner la contrainte utilisée dans ses mesures. Cependant, comme nous avons vu précédemment, ils ont utilisé la méthode absolue qui est moins précise et par conséquent on ne peut pas utiliser leurs résultats comme référence.

La force d'appui de la pointe de l'AFM est contrôlée par trois paramètres : (i) La raideur du levier utilisé qui est fonction du matériau et de la géométrie, (ii) la sensibilité du levier dans un milieu spécifique, et (iii) la consigne utilisée. Les deux premiers paramètres étant constants pour une même pointe dans un même milieu, la force répulsive entre la pointe de l'AFM et la surface du cristal peut être donc variée en modifiant la consigne. La relation suivante décrit le calcul de la force d'appui utilisée dans nos mesures.

$$\Delta F_{\text{appui}} [nN] = \Delta \text{consigne} [V] \times \text{Sensibilité} \left[\frac{nm}{V} \right] \times \text{Raideur} \left[\frac{nN}{nm} \right] \quad (4.4)$$

Pour connaître l'ordre de grandeur de la force d'appui appliquée par la pointe il faut vérifier que le zéro en consigne correspond au zéro de la force d'appui. La dérive du spot laser sur la photodiode étant inhérente au système, le paramètre " force d'appui " est à contrôler en permanence pour remplir la condition décrite ci-dessus. La non reproductibilité des données dans les mêmes conditions d'observation (même pointe, contrôle de la raideur et de la sensibilité), observée dans nos premières mesures (non montrées ici), est notamment due à cette dérive.

Comme nous avons vu dans la section 2.2.2, dans les images spatio-temporelles permettant de calculer la vitesse des marches, une variation de la pente signifie une variation de la vitesse des marches étudiées. Pour mettre en évidence l'influence de la force nous avons donc modifié la consigne au cours des observations. La figure 4.4 montre comme une variation de la consigne et donc de la force entraîne immédiatement une variation de la pente du déplacement des marches en fonction du temps.

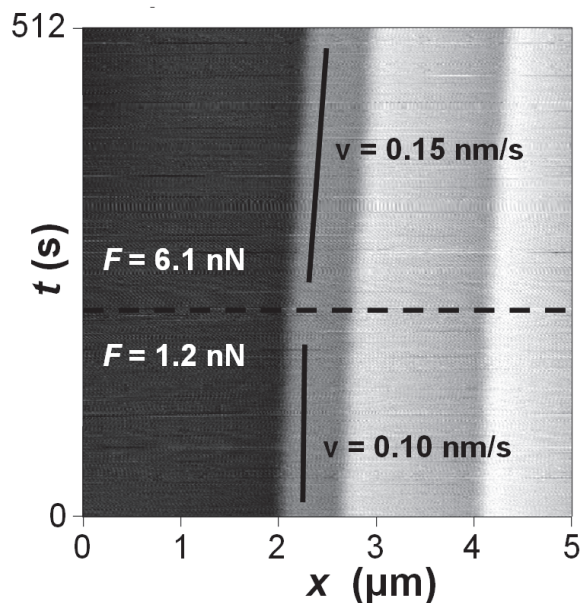


FIGURE 4.4 – Image Spatio-temporelle acquise avec l'AFM du déplacement d'une marche [001] en fonction du temps. La concentration de la solution au-dessus du cristal de gypse est de 84%. Observation de la variation de la vitesse des marches avec une variation de la force d'appui

D'après ces résultats nous avons testé l'influence de la force d'appui de la pointe sur les vitesses de déplacement des marches atomiques [001] dans une large gamme de forces. La figure 4.5, montre les résultats de ces expériences à une concentration de 84%.

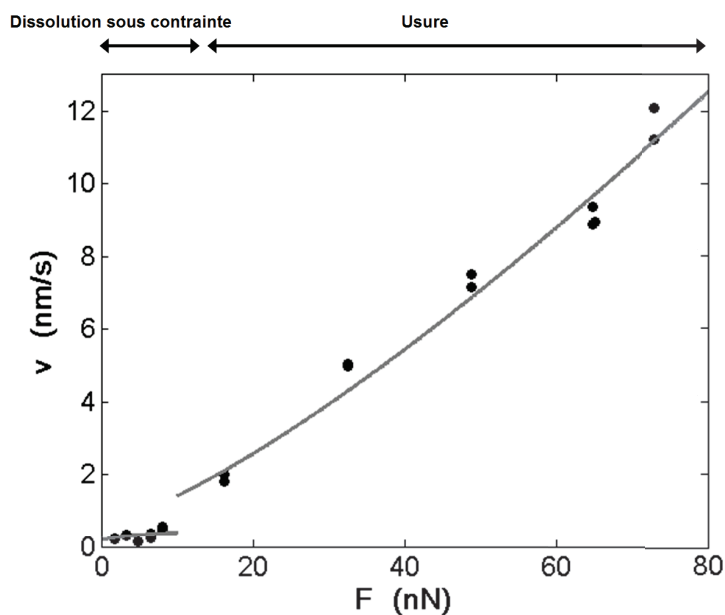


FIGURE 4.5 – Vitesses des marches [001] du cristal de gypse immergé dans une solution aqueuse de gypse sous-saturée à 84% en fonction de la force d'appui de la pointe de l'AFM

On remarque alors dans la figure 4.5 la grande importance de la force d'appui lors de nos mesures. On constate ici la présence de deux mécanismes différents qui ont lieu en fonction de l'importance de la force appliquée. Le premier mécanisme, observé en dessous de 10 nN, correspond à un mécanisme du type TST similaire à celui décrit par la relation 4.1. En revanche le deuxième mécanisme, observé pour les forces au dessus de 15 nN, correspond à une loi de type exponentielle.

Dans la littérature nous avons observée que ce type d'expériences ont été menées sur la calcite. Dans ces expériences, *Park et al.* [77,78] ont étudié l'usure générée par le balayage linéaire continu de la pointe de l'AFM sur la surface du cristal. Sur la figure 4.6 on observe le rapport entre la taille de la trace laissée par la pointe dans la marche d'un cristal de calcite et la force d'appui de la pointe de la SFM.

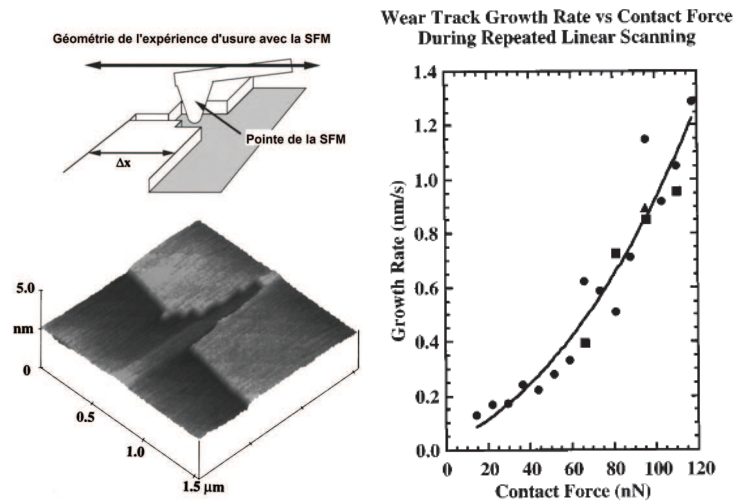


FIGURE 4.6 – Taux de croissance de la trace d'usure (cran) sur la surface du cristal de calcite généré après balayage linéaire de la pointe de la SFM, en fonction de la force de contact [77]

En utilisant la relation de *Hertz* pour une pointe sphérique supposée indéformable pour déterminer la contrainte normale appliquée; la dépendance du taux de croissance de la trace d'usure V , en présence d'une force appliquée est modélisée avec une expression du type *Zhurkov-Arrhenius*, comme ci-dessous :

$$v = v_0 \exp\left(-\frac{E_{\text{act}} - \bar{V}\sigma}{k_B T}\right) \quad (4.5)$$

Où v_0 est le facteur pré exponentiel adéquat, \bar{V} est un volume d'activation et E_{act} l'énergie d'activation à contrainte nulle pour la nucléation des crans. E_{act} peut être déterminée à partir de cette équation si l'on fait l'hypothèse que v_0 correspond à une fréquence de tentative typique f_0 multipliée par la taille d'une unité structurale; f_0 étant approximativement la fréquence vibrationnelle typique (10^{13} s^{-1}).

Or, les images topographiques de la zone d'observation sur le cristal de gypse, juste après la réalisation des images spatio-temporelles à fortes contraintes ($> 15 \text{ nN}$) 4.7 mettent en évidence le mécanisme d'usure que nous venons d'exposer.

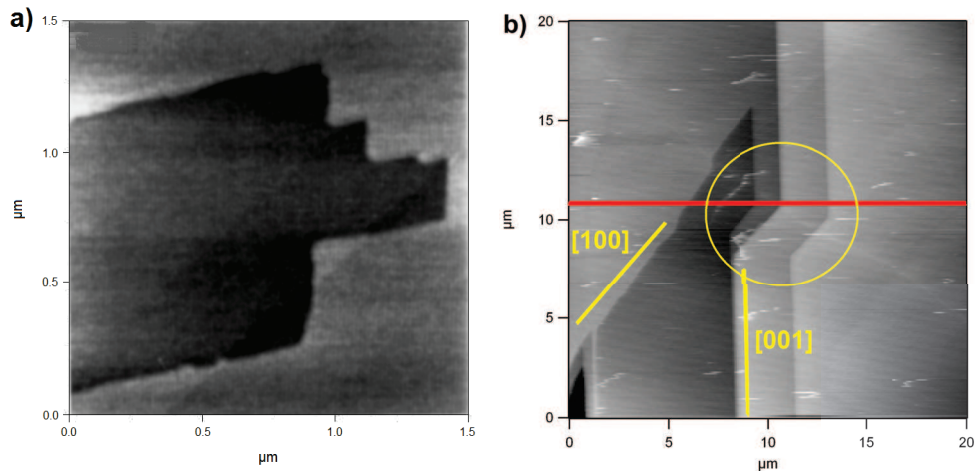


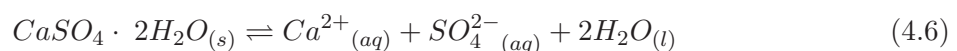
FIGURE 4.7 – Images AFM de la topographie du cristal de a) calcite [77] et de b) gypse qui montrent le cran créé sur la surface du cristal par le mécanisme d’usure du fait du balayage continu de la pointe à 160 nN et 65 nN, pour la calcite et pour le gypse respectivement. Dans le cas du gypse ces images ont été prises avec une force d’appui de 1,6 nN et le temps nécessaire pour les obtenir est de 128 s. Une solution aqueuse de gypse sous-saturée à 84% a été utilisée. Dans le cas de la calcite, les images ont été prises avec une force d’appui de 15 nN (la vitesse et fréquence de balayage de la pointe de la SFM, ainsi que la concentration de la solution sous-saturée n’ont pas été spécifiées)

Le phénomène qui est montré sur la figure 4.7 n’a jamais été vu à faibles forces. Le cran observé est dépendant de l’intensité de la force de contact. Le cran que nous observons sur la figure 4.7b est délimité par les directions [001] et [100] et sont déplacement à faibles contraintes comme celle utilisée pour réaliser les images topographiques (1,6 nN) correspond aux vitesses typiques de ces directions. Ce phénomène, visible à fortes contraintes, ressemble un peu à celui décrit par *Park et al.* [77,78] sur la calcite.

Au vu des résultats précédents sur le gypse et la calcite, du fait de la ressemblance des phénomènes observés sous le même type de conditions (fortes contraintes), et le changement de phénomène (dans le gypse) à faibles contraintes, il semble évident qu’à faibles contraintes, le déplacement des marches atomiques n’est lié qu’aux mécanismes de dissolution. S’il existe un mécanisme d’usure dans cette gamme de contraintes, il est négligeable. Avec l’augmentation de l’intensité des contraintes (voir figure 4.6), le mécanisme d’usure dévient de plus en plus important et on observe alors le phénomène de la figure 4.7.

Approche théorique de la dissolution sous contrainte

Lorsque la pointe de l’AFM balaye la surface du cristal pour faire une image, elle agite la solution autour de la zone imagée. Cette agitation locale ajoutée au débit appliqué à la solution pour maintenir constante la concentration, permet d’affirmer que le processus de dissolution observée en AFM est un processus limité par la réaction de surface du cristal (la matière enlevée étant rapidement évacuée dans le liquide). Alors, l’évolution de l’interface solide-liquide est une conséquence de la réaction chimique :



Il a lieu à la surface du minéral par détachement atomique. En absence d'autres sels, pour préserver l'électro-neutralité locale, les deux espèces aqueuses monovalentes doivent satisfaire la condition suivante :

$$c_{Ca^{2+}} = c_{SO_4^{2-}} = c \quad (4.7)$$

Lors du passage de la pointe au niveau de la marche étudiée, une contrainte locale est ajoutée au solide. Pour faire une première estimation de cette contrainte on considère un contact de type *Hertzien* entre la pointe de l'AFM et la surface du cristal. Dans ce cadre, la contrainte de compression est maximale sous la pointe. Ainsi, on peut écrire la pression P_0 induite par la pointe selon la relation ci-dessous :

$$P_0 = \left(\frac{1}{\pi}\right) \left[\frac{6F_{\text{tip}}E^2}{((1-\nu^2)^2 r_{\text{tip}}^2)} \right]^{\frac{1}{3}} \quad (4.8)$$

Où

F_{tip} est la force d'appui

E, ν sont le module d'Young et le coefficient de Poisson du solide

r_{tip} est le rayon de courbure de la pointe utilisée

D'après la littérature on peut utiliser les valeurs de $E = 45$ GPa et $\nu = 0,33$ pour le gypse. D'après nos expériences on utilise les valeurs de $r_{\text{tip}} = 40$ nm et $F_{\text{tip}} = 10$ nN. Employant la relation 4.8 on trouve alors une valeur de contrainte normale à la surface, $P_0 = 1,5$ GPa. En raison de l'importance de cette valeur, il est probable que la dissolution des ions soit impossible juste sous la pointe, ce qui empêcherait le mouvement des marches étudiées. Cependant, la contrainte appliquée génère aussi un champ de déformation autour de la zone de contact. Le potentiel chimique μ_s de la zone du cristal autour du contact avec la pointe est, comme nous avons insisté souvent, modifié du fait de la contrainte appliquée. Il peut alors être écrit comme [75] :

$$\mu_s = \mu_0 + \delta U_e + \delta U_p + \delta U_s \quad (4.9)$$

Ici,

μ_0 est le potentiel chimique du solide libre de contrainte

δU_e et δU_p sont les paramètres liés à l'énergie de déformation élastique et plastique respectivement

δU_s est le paramètre lié à l'énergie de surface

On remarque dans cette relation 4.9 qu'il n'y a pas une contribution du travail des forces de pression car la pression du liquide sur la surface en dehors de la zone de contact est la pression atmosphérique et la contrainte normale en dehors de la zone de contact *Hertzien* est nulle.

Mise à part le mouvement des marches atomiques, aucune déformation irréversible n'est observée lors de la course de la pointe et la surface étudiée reste toujours plane. Conséquemment, les termes de l'énergie plastique et de l'énergie de surface peuvent être négligés.

La contrainte de traction maximale à la périphérie de la zone de contact est décrite par la relation suivante :

$$\sigma = (1 - 2\nu) \frac{P_0}{3} \quad (4.10)$$

L'énergie élastique molaire stockée peut être écrite alors comme :

$$\delta U_e = \frac{\sigma^2 \bar{V}}{2E} \quad (4.11)$$

où \bar{V} est le volume molaire du gypse

Utilisant la valeur de $P_0 = 1,5$ GPa trouvée précédemment, dans la relation 4.10 on détermine une contrainte $\sigma = 170$ MPa. Sachant que le volume molaire du gypse \bar{v} est $7,5 \times 10^{-5} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$, on utilise le résultat de σ que nous venons de trouver pour déterminer une énergie élastique $\delta U_e = 24 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$.

On peut alors évaluer l'influence de cette contrainte sur la solubilité du gypse dans l'eau en utilisant la relation suivante :

$$c_{sat}^\sigma = c_{sat} \exp\left(\frac{\delta U_e}{\mathfrak{R}T}\right) \quad (4.12)$$

les résultats obtenus auparavant on détermine un incrément de la solubilité de 1% ($F = 10$ nN), ce qui est proche des valeurs rencontrées habituellement en dissolution sous contrainte.

Maintenant qu'on connaît l'expression du potentiel chimique en présence d'une telle contrainte, on peut l'inclure dans la loi du taux de dissolution du type TST. D'abord, on peut introduire la contribution mécanique dans la différence de l'enthalpie libre par rapport à l'équilibre. On obtient alors la relation :

$$\Delta G = \mathfrak{R}T \ln\left(\frac{c^2}{c_{sat}^2}\right) \Delta U_e \quad (4.13)$$

Le terme de l'énergie élastique ΔU_e dérive de l'énergie élastique molaire δU_e stockée lors du passage de la pointe, alors

$$\Delta U_e \approx \frac{\sigma^2 \bar{V}}{2E} \quad (4.14)$$

Conséquemment, on peut écrire la vitesse de mouvement des marches atomiques comme la relation ci-dessous :

$$v = v_{\text{lim}} \left[1 - \Omega \exp\left(-\frac{\alpha^* \sigma^2 \bar{V}}{2E \mathfrak{R}T}\right) \right] \quad (4.15)$$

avec

α^* un paramètre géométrique dépendant de la forme du champ de déformation élastique autour de la zone de contact

v_{lim} maximum des marches atomiques qui est intrinsèque à l'interaction solide -liquide

La figure 4.8, ci-dessous, montre l'évolution des vitesses de mouvement des marches [001] du cristal de gypse en fonction de la force de contact et la concentration de la solution aqueuse de gypse.

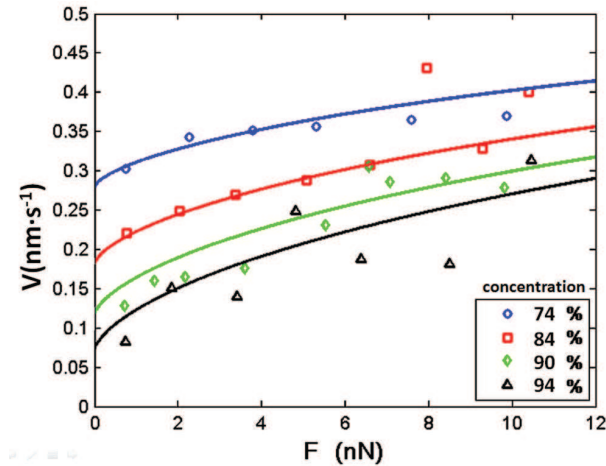


FIGURE 4.8 – Evolution de la vitesse de mouvement des marches [001] du cristal de gypse en fonction de la force d'appui de l'AFM et de la concentration de la solution aqueuse de gypse dans laquelle le cristal est immergé

L'ajustement des données expérimentales avec la relation 4.15 est montré par les lignes continues dans la figure 4.8. Il est alors évident qu'il y a une forte concordance entre les résultats expérimentaux et la théorie. Par suite, en considérant que l'influence de la pointe sur le solide est liée à une contribution de la déformation élastique à son potentiel chimique, on obtient donc la relation adéquate de l'augmentation de la dissolution, validant ainsi l'hypothèse de la dissolution sous contrainte locale.

Influence des additifs

Dans les chapitres précédents nous avons observé la forte influence que les additifs ont sur la dissolution du gypse et donc sur le fluage du plâtre. D'après nos études des coefficients de diffusion et de dissolution du gypse dans l'eau pure et additivée, nous avons observé que, pour les quantités d'additif utilisées dans nos études, l'influence de ceux-ci sur le transport de matière dans la solution est négligeable voir nulle, tandis que l'influence sur la réaction est très importante. Partant de ces affirmations, il est clair que l'influence des additifs a lieu à la surface du cristal en modifiant la dynamique de la réaction.

Dans les sections ci-dessus, nous avons observé que cette dynamique de réaction est fortement liée au détachement de la matière aux sites actifs et donc aux vitesses de déplacement des marches atomiques. Conséquemment, nous avons étudié les phénomènes qui ont lieu à la surface (010) du cristal de gypse immergé dans une solution aqueuse de gypse sous-saturée en présence des additifs. Nous avons donc utilisé l'AFM pour observer l'évolution de la surface des cristaux de gypse et déterminer les vitesses des marches atomiques.

Les additifs ont été utilisés, dans la plupart des cas, dans une solution fortement sous-saturée ou dans l'eau pure. C'est pour quoi nous avons d'abord observé l'évolution de la surface du cristal de gypse immergé dans l'eau pure. La figure 4.9 montre la surface du cristal de gypse immergé dans l'eau pure.

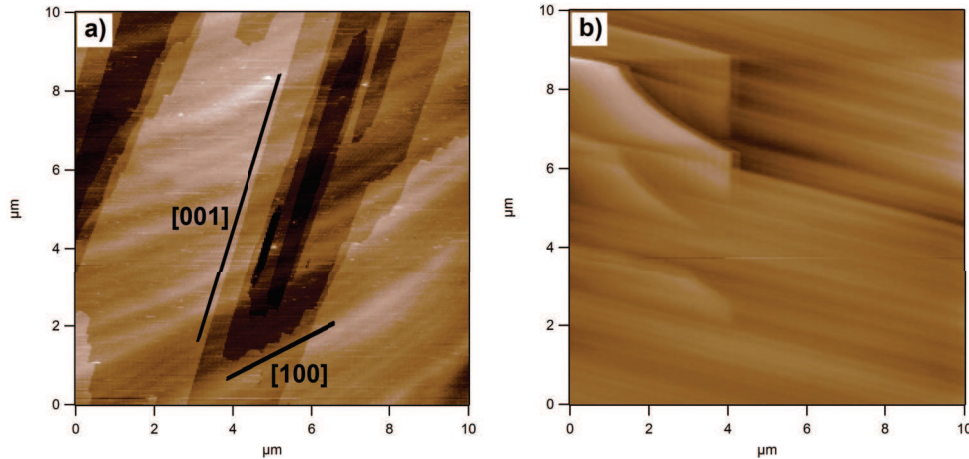


FIGURE 4.9 – Images prises à l'aide de l'AFM, a) de la topographie, et b) spatio-temporelle, de la surface (010) du cristal de gypse immergé dans l'eau pure

Sur l'image 4.9a on observe les piqûres d'attaque générées sur la surface du cristal. On remarque qu'elles ne sont pas profondes mais par contre, même les petites piqûres qui se forment sont très élargies dans l'axe de mouvement des marches [100]. Cela est tout à fait normal du fait du grand écart existant entre les vitesses de mouvement des marches [100] et [001] à très fortes sous-saturations. La figure 4.9b est une image spatio-temporelle sur laquelle on observe le passage des marches rapides $[u0w]$. Comme mentionné auparavant, les vitesses apparentes de ces marches sont au dessus de $100 \text{ nm} \cdot \text{s}^{-1}$. De plus, du fait du grand nombre de marches rapides qui continuent balayent la surface du cristal, il est normal de trouver des piqûres d'attaque pas très profondes même dans l'eau pure, celles-ci étant abrasées rapidement par les marches rapides.

Ce dernier phénomène est très important puisque comme mentionné par *Arvidson et Lüttge* [43], pour les sous-saturations au-delà de ΔG_{crit} la formation de piqûres d'attaque devient très importante et elles deviennent source des trains des marches responsables de la cinétique de dissolution des minéraux. Pour sa part, dans le cas du gypse, les piqûres d'attaque sont continuellement effacées par le passage des marches $[u0w]$ ce que nous permet d'affirmer qu'à fortes sous saturations, elles ne sont pas la source du mécanisme contrôlant la dissolution mais plutôt les marches rapides, de possible origine aux coins et bords du cristal, qui ont un plus fort contrôle du retrait de la surface.

Une fois que nous avons bien établi les phénomènes qui ont lieu à la surface du cristal de gypse lorsqu'il est immergé dans l'eau pure nous abordons les observations en présence des additifs. La figure 4.10 montre l'évolution de la surface (010) du cristal de gypse immergé dans une solution sous-saturée en présence de " phosphate ".

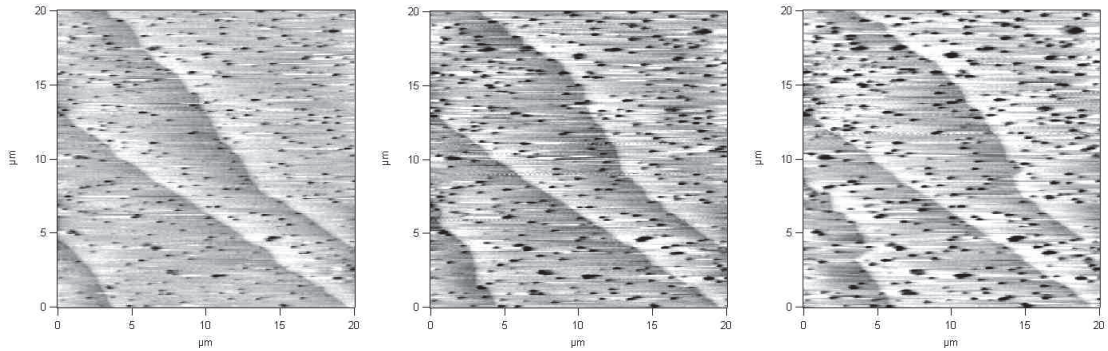


FIGURE 4.10 – Séquence d'images topographiques, prises avec l'AFM, montrant l'évolution de la surface (010) du cristal de gypse immergée dans une solution aqueuse de gypse sous-saturée (75%) en présence du " phosphate "

On remarque immédiatement sur la figure 4.10 la possibilité d'observer l'évolution des marches rapides $[u0w]$. Jusqu'à présent, même à des conditions très proches de l'équilibre nous n'avons jamais observé avec autant de précision l'évolution de ces marches dans une séquence d'images. Sur cette séquence on observe trois marches $[u0w]$ qui évoluent d'une façon non uniforme et sans une direction vraiment définie mais qui sont très facilement identifiables sur les trois images. Malgré le fait de ne pas pouvoir déterminer avec précision leur vitesse de déplacement, il est évident que les celles-ci sont beaucoup moins importantes que celles observées dans l'eau pure et dans la solution aqueuse de gypse sous-saturée.

Nous avons aussi examiné plus en détail les piqûres d'attaque qui sont présentes à la surface du cristal. La figure 4.11 montre de plus près les piqûres d'attaque observées sur la surface des cristaux de gypse immergés dans des solutions d'eau plus l'additif.

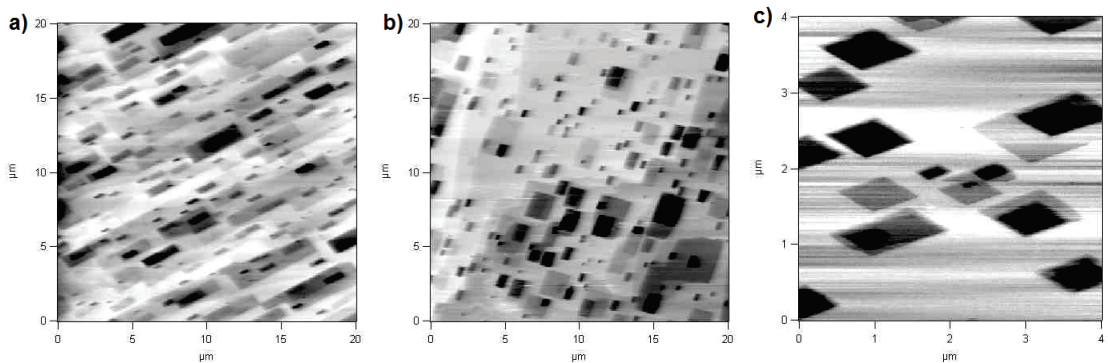


FIGURE 4.11 – images AFM des piqûres d'attaque observées sur la surface (010) du cristal de gypse immergé dans l'eau pure en présence de a) Dequest 2054, b) Sequion 50K33 et c) " phosphate "

Sur cette figure 4.11, on remarque que l'évolution des marches $[001]$ et $[100]$ a souffert un changement par rapport à ce qu'on observe dans les solutions aqueuses de gypse sous-saturées. Tout d'abord, la densité de piqûres d'attaque observée est beaucoup plus importante que comme observé couramment. Cela peut être expliqué par deux phénomènes ayant lieu dans cette configuration. Le premier est la forte apparition des piqûres d'attaque comme déterminé par *Ardivison et Lüttge* [43] due à l'écart par rapport à l'équilibre. Le deuxième phénomène est, comme nous avons observé sur la figure 4.10, le blocage des marches rapides $[u0w]$ ce qui empêche ces der-

nières de balayer et " effacer " la surface. Cependant, ces piqûres ne sont toujours pas profondes. Cela peut être bien dû à l'effet inhibiteur des additifs qui bloque aussi l'avancement des marches [001] et [100] ainsi que la croissance dans la direction [010] des piqûres d'attaque. Une comparaison des trois images montre qu'il y a aussi une légère variation entre l'action des trois additifs. Dans le cas du dequest (figure 4.11a), les piqûres d'attaque sont toujours élargies sur l'axe [001], dans le cas du sequion (figure 4.11b), les piqûres d'attaque deviennent plutôt carrées ce que veut dire que son effet sur les marches [100] est beaucoup plus important et donc leur vitesse de déplacement dévient proche de celle des marches [001]. Finalement, dans le cas du " phosphate " (figure 4.11c), on observe le même phénomène que pour le sequion sauf que dans ce cas, la taille des piqûres d'attaque est bien moins importante.

Nous avons donc déterminé les vitesses de mouvement des marches [001] du cristal de gypse en présence des additifs. Dans la section précédente nous avons mis en évidence que les vitesses des marches sont aussi fonction de la force d'appui. Dans la figure 4.12, on montre alors, l'évolution des marches [001] du gypse dans l'eau pure en présence des additifs, en fonction de la force appliquée.

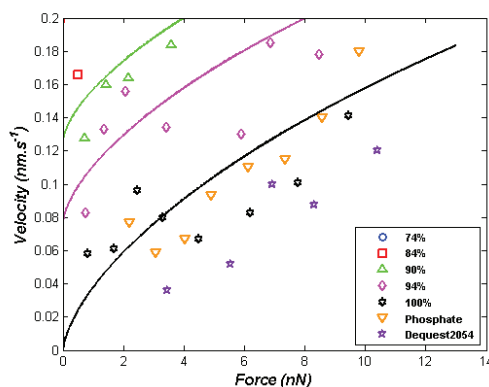


FIGURE 4.12 – Evolution de la vitesse des marches [001] du cristal de gypse en fonction de la force d'appui de l'AFM et des additifs (Dequest 2054 et " phosphate ") présents dans l'eau pure dans laquelle le cristal est immergé. Reprise en partie de la figure 4.8

Comme on peut voir sur la figure 4.12, les vitesses des marches [001] en présence du " phosphate " et du Dequest 2054 sont similaires entre elles et aussi avec celles du gypse dans l'eau saturée en gypse. Partant du grand effet inhibiteur des additifs utilisés, qui ralentissent considérablement la cinétique de dissolution du gypse dans l'eau, comme nous avons vu dans le troisième chapitre, il est normal de trouver des vitesses de déplacement des marches similaires à celles du gypse dans une solution " très " proche de l'équilibre.

En revenant sur la comparaison des images de la figure 4.11 ; d'après les résultats observés sur la figure 4.12, il est évident que si les vitesses de déplacement des marches en présence des deux additifs sont si proches, et que la taille des piqûres d'attaque observées dans le gypse en présence du Dequest et du Sequion est plus importante que celle des piqûres du gypse en présence du " phosphate ", on peut alors affirmer que le blocage des sites actifs se fait plus rapidement en présence du " phosphate " et donc que l'adsorption de celui-ci est bien plus rapide que celle des autres additifs.

4.2 Dissolution sous contrainte

Notre hypothèse sur la dissolution sous contrainte se base sur les affirmations que nous avons vues dans la littérature qui énoncent qu'un changement du potentiel chimique du solide du fait d'une contrainte extérieure entraîne une augmentation de la solubilité du minéral dans un solvant. Nous voulions constater ceci et déterminer aussi s'il existe donc une influence de la contrainte sur le coefficient de dissolution du gypse dans l'eau.

Pour réaliser cette étude, nous avons utilisé le montage décrit dans le deuxième chapitre (voir 2.2.3). Nous avons ainsi observé la variation du coefficient de dissolution et la solubilité du gypse dans l'eau pure. Les interférogrammes ci-dessous montrent l'évolution de la molalité de gypse dans l'eau en fonction du temps sous l'effet de la contrainte.

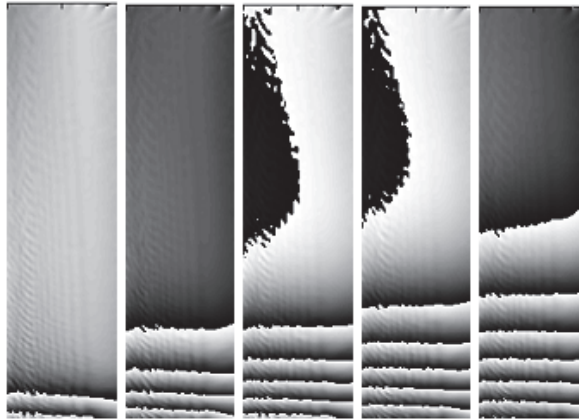


FIGURE 4.13 – Interférogrammes obtenus par holographie numérique de la dissolution d'un cristal de gypse dans l'eau à 10, 60, 120, 180 et 300 minutes après avoir démarré l'essai sous une contrainte de 10 N. Le cristal est juste au dessous de la frange inférieure

On observe donc une cinétique de dissolution du gypse dans l'eau pure qui est juste un peu plus rapide que celle que nous avons observée dans les essais libres de contrainte. Bizarrement, on obtient un coefficient de dissolution autour de $(2 \pm 1) \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ qui est deux fois inférieur à celui que nous trouvons pour les essais libres de contrainte. De même, on détermine une solubilité du gypse dans l'eau pure ($36 \pm 8 \text{ mmol} \cdot \text{kg}^{-1}$) supérieure à celle trouvée dans la littérature ($15 \pm 1 \text{ mmol} \cdot \text{kg}^{-1}$). Le fait d'une augmentation de la solubilité est normal et attendu d'après ce que nous avons vu dans la littérature. Toutefois, l'incrément déterminé (> 2 fois la valeur des essais libres de contrainte) n'est pas du tout en concordance avec les calculs théoriques (voir 4.1.1; relation 4.12) qui, avec une charge uni-axiale de 10 N sur une surface de $0,8 \times 7,2 \text{ mm}^2$, prévoient un incrément inférieur à 1%. Vu que le montage est toujours en cours de développement et qu'il semble s'agir d'un problème expérimental, nous ne ferons pas des conclusions sur ces résultats.

4.3 Conclusion

Nous avons observé ici, de très près, la dissolution du gypse dans l'eau. L'AFM a été utilisé pour observer *in-situ* les phénomènes de dissolution qui ont lieu à la surface du cristal de gypse lorsqu'il est en contact avec l'eau. L'influence de l'état de saturation de la solution aqueuse de sulfate de calcium dans laquelle les cristaux sont immergés a été étudiée. Les vitesses des marches atomiques (surtout les marches [001]) en fonction de la concentration de gypse dans la solution ont été déterminées. Ces résultats ont été comparés avec les données de la littérature mettant en évidence l'importance de la méthode d'observation.

La dispersion observée dans les données des vitesses des marches en fonction de l'état de saturation a été liée à l'influence de la force d'appui de la pointe de l'AFM sur la surface du cristal de gypse lors de l'imagerie. Une étude de l'influence de la force d'appui sur les vitesses des marches atomiques a été faite. Les comparaisons avec les études du même type sur la calcite ont mis en évidence la présence de deux phénomènes (la dissolution sous contrainte et l'usure). Pour le gypse ces deux phénomènes sont observés à forces inférieures à 10 nN et supérieures à 15 nN respectivement.

Une approche (loi de type TST) décrivant l'influence de la force d'appui sur les vitesses des marches atomiques a été développée. Cette loi contient les trois paramètres généraux du phénomène : le solide (E), le liquide (Ω) et leur interaction (v_{lim}). La concordance de l'ajustement des données expérimentales avec cette loi nous permet de valider l'hypothèse de la dissolution sous contrainte.

L'observation de la dissolution du gypse dans l'eau pure a mis en évidence que les marches $[u0w]$ ne permettent pas le développement des piqûres d'attaque, sources des trains de marches décrit par *Ardrinson et Lüttge*. Il a été affirmé que ces marches rapides, à fortes sous-saturations, sont les responsables du retrait de la surface du cristal lors de la dissolution et donc possiblement, les responsables de la cinétique de dissolution du gypse à fortes saturations.

Les observations des phénomènes ayant lieu à la surface du cristal de gypse lors de sa dissolution dans l'eau en présence d'additifs ont dévoilé leur action sur les marches et piqûres d'attaque. Le blocage des marches rapides $[u0w]$ semble être le principal mécanisme inhibiteur accompagné par un fort ralentissement des marches [001] et [100]. Les mesures des vitesses des marches [001] en fonction de la force d'appui, en présence des additifs, montrent des valeurs similaires à celles du gypse dans l'eau saturée.

Conclusions Générales

Le sujet de cette thèse est l'étude des phénomènes de dissolution des minéraux et de son influence sur les propriétés mécaniques des solides. Ayant comme but de répondre à une problématique industrielle, nous avons étudié plus particulièrement la dissolution du gypse dans l'eau et son influence sur le fluage du plâtre.

L'étude de la littérature a permis de mieux comprendre ce que sont le plâtre et le gypse, quelles sont les propriétés mécaniques du premier et quels sont les facteurs qui les influencent. Il a été donc établi l'importance des procédés d'obtention, du type de plâtre, de la porosité, de la microstructure, des ajouts et des conditions dans lesquelles le plâtre se trouve.

Une description cohérente de la dissolution du gypse dans l'eau passe par une mesure correcte du coefficient de dissolution qui est un des paramètres caractéristiques de la cinétique de dissolution du gypse dans l'eau. En utilisant l'interférométrie holographique numérique, une valeur de $(4,3 \pm 0,7) \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ a été trouvée. Cette valeur est en forte concordance avec la valeur de $(4,3 \pm 0,2) \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ déterminée par holographie argentique et celle de $6,0 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ déterminée par l'analyse faite par *Colombani* [35] des résultats de la littérature. Après avoir été validée comme une méthode expérimentale précise pour déterminer les coefficients de dissolution et de diffusion ainsi que la solubilité du gypse dans l'eau, l'interférométrie holographique numérique a été utilisée pour observer l'influence des additifs sur la dissolution du gypse dans l'eau.

Dans toutes nos mesures, la présence des additifs n'a pas modifié les valeurs du coefficient de diffusion et la solubilité du gypse dans l'eau, $(1,0 \pm 0,1) \times 10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ et $15 \text{ mmol} \cdot \text{l}^{-1}$ respectivement. Cela veut dire que ces additifs, pour les petites concentrations utilisées, agissant à l'interface solvant-minéral et pas dans le volume du liquide, n'influencent que la réaction et pas le transport ou la solubilité.

L'influence de la concentration d'additif sur la cinétique de dissolution du gypse dans l'eau a été exposée. La quantité d'additif nécessaire pour couvrir les sites actifs de la surface du cristal étant très petite, l'indépendance observée du coefficient de dissolution par rapport à la quantité d'additif dans la solution, est attribuée au fait qu'une fois que les molécules inhibitrices sont adsorbées sur tous les sites actifs de la surface du cristal, l'effet est maximum.

L'AFM a été utilisé pour observer les phénomènes ayant lieu à la surface du cristal de gypse ainsi que pour mesurer les vitesses des marches atomiques (notamment [001]) lors de sa dissolution dans l'eau pure et en présence des additifs. Pour la détermination des vitesses des marches atomiques, nous avons utilisé la méthode indirecte proposée par *Teng* en 2005 [71]. Il a été montré que la méthode de mesure des vitesses des marches atomiques utilisée en AFM est très importante pour la précision des résultats. Ceci est une des causes de la dispersion observée lors du rassemblement de la totalité des résultats des vitesses des marches atomiques [001] et [100] du gypse, trouvés dans la littérature. Une deuxième cause de la dispersion dans les résultats analysés est l'influence de la force d'appui de la pointe de l'AFM.

Nos mesures de vitesses des marches atomiques nous ont permis d'étudier l'influence de l'état de saturation de la solution avec laquelle le minéral est en contact. Les résultats obtenus sont ajustés par une loi de type TST où la vitesse des marches est fonction de la concentration de gypse dans la solution. Cette concordance de la *théorie de l'état de transition* (TST) avec les résultats expérimentaux est supportée par les conclusions des analyses approfondies de la dissolution des minéraux faits par *Lüttge et al.* Comme nous avons vu dans la littérature, l'utilisation d'un modèle TST, pour décrire le taux de dissolution des minéraux est valable, selon le modèle de dissolution par train de marches, proche des conditions d'équilibre. Un changement du mécanisme de dissolution a lieu lorsqu'on s'éloigne de l'équilibre et qu'on dépasse ΔG_{crit} . En s'approchant de l'équilibre, la vitesse d'approche est aussi importante dans la description de la cinétique de dissolution.

L'analyse du processus d'imagerie par AFM nous a permis de réaliser l'importance du contrôle de la force appliquée à l'échantillon. L'évolution des vitesses des marches atomiques avec la force appliquée par la pointe de l'AFM met en évidence l'influence de cette dernière et confirme donc l'importance du contrôle de ce paramètre. L'augmentation de vitesses des marches avec l'augmentation de la force d'appui est synonyme d'une influence de la force d'appui sur la cinétique de dissolution du gypse dans l'eau en d'autres termes de la dissolution sous contrainte. On peut dire alors que nos mesures sont une première dans l'observation atomique de la dissolution sous contrainte du gypse dans l'eau.

La comparaison des résultats avec la littérature sur l'observation par techniques de microscopie à sonde locale, de l'influence de la force d'appui sur les vitesses de marches atomiques, a mis en évidence un changement de mécanisme avec l'augmentation de la force. Dans le cas du gypse nous avons montré qu'au-dessous de 10 nN le mécanisme observé est la dissolution sous contrainte alors qu'au-dessus de 15 nN le mécanisme observé est l'usure.

L'analyse énergétique du système cristal - pointe - solvant, avec l'hypothèse d'un contact *Hertzien*, nous a permis de trouver l'expression adéquate pour le potentiel chimique du gypse sous contrainte. En utilisant cette nouvelle relation dans un modèle du type TST (Théorie des Etats de Transition) on obtient une loi qui exprime la cinétique de dissolution du gypse dans l'eau en fonction de la contrainte sur le cristal. Cette loi contient les trois paramètres généraux du phénomène : le solide (caractérisé par son module d'Young), le liquide (caractérisé par son indice de saturation) et leur interaction (caractérisée par la vitesse limite des marches v_{lim}). Parce que le détachement de la matière, et donc la réaction, est à l'origine du mouvement des marches atomiques sur la surface du cristal, la vitesse des marches v doit suivre aussi cette loi. La concordance des données expérimentales avec cette loi valide donc notre analyse.

Les observations AFM ont mis en évidence l'importance des marches $[u0w]$ dans la cinétique de dissolution du gypse dans l'eau. Ces marches extrêmement rapides qui balayent la surface du cristal modifiant complètement la topographie de la surface, ne permettent pas l'agrandissement des piqûres d'attaque et donc empêchent l'apparition du mécanisme de train de marches décrit par *Lüttge et al.*. En revanche, ce sont ces marches qui deviennent responsables du retrait vertical de la surface du cristal et donc de la cinétique globale de dissolution du gypse dans l'eau. L'hypothèse qui affirme que ces marches proviennent des coins et bords du cristal est tout à fait valide dans le sens que c'est à ces endroits que le cristal présente le plus de sites actifs (crans).

Les observations par AFM et par interférométrie holographique ont mis en évidence l'influence des additifs sur la cinétique de dissolution du gypse. En général, une diminution importante des coefficients de dissolution ainsi qu'un ralentissement des vitesses des marches atomiques ont été observés. L'efficacité des additifs et notamment celle des phosphates et phosphonates est attribuée à sa correspondance structurale et forte affinité chimique avec les ions calcium de la surface du gypse ce qui permet leur chélation.

L'étude de vitesses des marches en présence des additifs (Dequest, " Phosphate ") met en évidence leur similitude en termes d'efficacité. Cependant, le fait d'observer des piqûres d'attaque plus grandes en présence du Dequest, laisser penser que l'effet inhibitrice du " Phosphate " est plus rapide et/ou que son adsorption sur les sites actifs a lieu plus tôt.

L'effet des additifs sur la surface du cristal de gypse, le plus remarquable, est le quasi blocage des marches $[u0w]$. Vu que cela correspond à une diminution du coefficient de dissolution et donc du taux de dissolution, ceci corrobore notre affirmation des marches $[u0w]$ comme principales responsables de la cinétique de dissolution du gypse.

L'analyse par interférométrie holographique de la dissolution du gypse ainsi que les tests de fluage en immersion du plâtre ont mis en évidence l'efficacité inhibitrice et comme agents antifluage, respectivement, des phosphates et phosphonates. De même, elles ont mis en évidence l'absence d'effet sur le fluage en immersion du plâtre et la dissolution du gypse, du mélange d'acides tartrique et borique. Cette similitude des comportements, en présence des additifs, aux échelles macro et micro confirme l'existence d'une relation entre les deux mécanismes observés. Par ailleurs, lors de l'interaction entre l'eau et le gypse, les phénomènes de dissolution sont trop lents pour jamais être à l'origine de la diminution immédiate des propriétés mécaniques du plâtre. Toutefois, l'analyse des phénomènes de déformation par dissolution sous contrainte étudiés en géologie ouvre la porte à l'affirmation de ce mécanisme comme un des principaux responsables du fluage en milieu humide.

Aucunes différences majeures de microstructure des nuances de plâtre n'ont pas été observées lors des analyses MEB. Toutefois, les légères différences remarquées sur la surface des cristaux de gypse du plâtre gâché avec du Sequion peuvent expliquer son effet plutôt néfaste sur la contrainte à la rupture. De même, ces observations et l'indépendance du coefficient de dissolution des additifs, observée avec l'interférométrie holographique, nous amène à utiliser une loi général de premier ordre de déformation par dissolution sous contrainte (*Raj* [47]). La corrélation de la relation entre les résultats expérimentaux issus des analyses à l'échelle macro ($(d\epsilon/dt)/\sigma$) et ceux issus des analyse à l'échelle micro (k) avec une telle loi, valide notre hypothèse de la dissolution sous contrainte du gypse comme un des mécanismes responsables du fluage en immersion du plâtre.

Bibliographie

- [1] H. Jaffel. *Multi-Échelles de Matériaux Poreux en Évolution : Cas du Plâtre*. PhD thesis, École Polytechnique, 2006.
- [2] P. Coquard. *Résistance Mécanique des Plâtres Secs et Humides*. PhD thesis, Université d'Aix - Marseille III, 1992.
- [3] E. Badens. *Étude de l'Adsorption de l'Eau sur les Cristaux de Gypse et de son Influence sur les Propriétés Mécaniques du Plâtre Pris Pur Additivé*. PhD thesis, Université d'Aix - Marseille III, 1998.
- [4] M.P.C. Weijnen, G.M. Van Rosmalen et P. Bennema. The adsorption of additives at the gypsum crystal surface : a theoretical approach. i. determination of the interfacial bond energies. *J. Crystal Growth*, 82, pp. 509–527, 1987.
- [5] D. Bosbach et M.F. Hochella Jr. Gypsum growth in the presence of growth inhibitors : a scanning force microscopy study. *Chem. Geol.*, 132, pp. 227–236, 1996.
- [6] S. Meille. *Étude du Comportement Mécanique du Plâtre Pris en Relation avec sa Micro-structure*. PhD thesis, Institut National des Sciences Appliquées (INSA) de Lyon, 2001.
- [7] W.F. Cole et C.J. Lancucki. A refinement of the crystal structure of gypsum $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. *Acta Cryst.*, 30, pp. 921–929, 1973.
- [8] L. Amathieu. *Influence d'Adjuvants Organiques sur la Texture Cristalline de Plâtres Pris*. PhD thesis, Université d'Aix - Marseille III, 1985.
- [9] B. Simon et M. Bienfait. Structure et mécanisme de croissance du gypse. *Acta Cryst.*, 19, pp. 750–756, 1965.
- [10] E. Van Der Voort et P. Hartman. The habit of gypsum and solvent interaction. *J. Crystal Growth*, 112, pp. 445–450, 1991.
- [11] A.J. Lewry et J. Williamson. The setting of gypsum plaster. part i. the hydration of calcium sulfate hemihydrate. *J. Mater. Sci.*, 29, pp. 5279–5284, 1994.
- [12] N.B. Singh et B. Middendorf. Calcium sulphate hemihydrate hydration leading to gypsum crystallization. *Prog. Cryst. Growth Ch.*, 53, pp. 57–77, 2007.
- [13] K.M. Song, J. Mitchell et L.F. Gladden. Magnetic resonance studies of hydration kinetics and microstructural evolution in plaster pastes. *J. Mater. Sci.*, 44, pp. 5004–5012, 2009.
- [14] L. Amathieu et R. Boistelle. Crystallization kinetics of gypsum from dense suspension of hemihydrate in water. *J. Crystal Growth*, 88, pp. 183–192, 1988.
- [15] E.M. Gartner. Cohesion and expansion in polycrystalline solids formed by hydration reactions - the case of gypsum plasters. *Cement Concrete Res.*, 39, pp. 289–295, 2009.
- [16] M.P.C. Weijnen, G.M. Van Rosmalen et P. Bennema. The adsorption of additives at the

- gypsum crystal surface : a theoretical approach. ii. determination of the surface coverage required for growth inhibition. *J. Crystal Growth*, 82, pp. 528–542, 1987.
- [17] J.S. Gill et G.H. Nancollas. Adsorption of organics phosphonates on calcium sulfate dihydrates crystals. *Corr. NACE*, 37, pp. 120–122, 1981.
- [18] M.P.C. Weijnen et G.M. Van Rosmalen. Adsorption of phosphonates on gypsum crystals. *J. Crystal Growth*, 79, pp. 157–168, 1986.
- [19] E. Badens, S. Veessler et R. Boistelle. Crystallization of gypsum from hemihydrate in presence of additives. *J. Cryst. Growth*, 198, pp. 704–709, 1999.
- [20] A.J. Lewry et J. Williamson. The setting of gypsum plaster. part ii. the development of microstructure and strength. *J. Mater. Sci.*, 29, pp. 5524–5528, 1994.
- [21] L. Amathieu et R. Boistelle. Improvement of the mechanical properties of set plasters by means of four organic additives inducing $\{-101\}$ faces. *J. Crystal growth*, 79, pp. 169–177, 1986.
- [22] A. Gmouh, S. Eve, R. Moussa, J. Hamel et M. Gomina. Changes in plaster microstructure by pre-stressing or by adding gypsum grains : Microstructural and mechanical investigations. *Mater. Sci. Eng.*, pages 325–332, 2003.
- [23] E. Badens, S. Veessler, R. Boistelle et D. Chatain. Relation between young's modulus of set plaster and complete wetting of grain boundaries by water. *Colloid Surf. A*, 156, pp. 373–379, 1999.
- [24] J. Chappuis. A new model for a better understanding of the cohesion of hardened hydraulic materials. *Colloid Surf. A*, 156, pp. 223–241, 1999.
- [25] E. Finot, E. Lesniewska, J. Goudonnet, J. Mutin et A. Aït Kadi. Correlating surface forces with surface reactivity of gypsum crystals by atomic force microscopy. comparison with rheological properties of plaster. *Solid State Ionics*, 141, pp. 39–46, 2001.
- [26] E. Finot, E. Lesniewska, J. Goudonnet et J. Mutin. Correlation between surface forces and surface reactivity in the setting of plaster by atomic force microscopy. *Appl. Surf. Sci.*, 161, pp. 316–322, 2000.
- [27] C. Dany. Microstructure et résistances mécaniques du plâtre sec. Dea - génie physique des matériaux, Institut National des Sciences Appliquées (INSA) de Lyon / Lafarge (LCR), 1995.
- [28] F. Peronnet. Caratérisation du comportement mécanique des plâtre. Technical report, Institut National des Sciences Appliquées (INSA) de Lyon / Lafarge (LCR), 1994.
- [29] M. Saâdaoui, S. Meille, P. Reynaud et G. Fantozzi. Internal friction study of the influence of humidity on set plaster. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 25, pp. 3281–3285, 2005.
- [30] P. Reynaud, M. Saâdaoui, S. Meille et G. Fantozzi. Water effect on internal friction of set plaster. *Mat. Sci. Eng. A*, 442, pp. 500–503, 2006.
- [31] F. Peronnet. étude du comportement à la rupture et des mécanismes de propagation de fissures dans les plâtres secs, 1996.
- [32] S. Meille, M. Saâdaoui, P. Reynaud et G. Fantozzi. Mechanisms of crack propagation in dry plaster. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 23, pp. 3015–3012, 2003.
- [33] Y. Kato, M. Matsui et K. Umeya. Influence of surface energy on the mechanical properties of hardened gypsum. *Gypsum and Lime*, 166, pp. 83–89, 1980.
- [34] E. Finot. *Mesures des Forces Inter cristallines à l'Origine de la Prise du Plâtre par Microscopie à Force Atomique*. PhD thesis, Université de Bourgogne, 1998.
- [35] J. Colombani. Measurement of the pure dissolution rate constant of a mineral in water. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 72, pp. 5634–5640, 2008.

- [36] A. Lasaga et A. Lüttge. Variation of crystal dissolution rate based on a dissolution stepwave model. *Science*, 291, pp. 2400–2404, 2001.
- [37] A. Lüttge, U. Winkler et A.C. Lasaga. Interferometric study of the dolomite dissolution : a new conceptual model for mineral dissolution. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 67, pp. 1099–1116, 2002.
- [38] A.C. Lasaga et A. Lüttge. A model for crystal dissolution. *Eur. J. Mineral.*, 15, pp. 603–615, 2003.
- [39] R.S. Arvidson, I. Evren Ertan, J.E. Amonette et A. Lüttge. Variation in calcite dissolution rates : a fundamental problem ? *Geochim. Cosmochim. Acta*, 67, pp. 1623–1634, 2003.
- [40] A.C. Lasaga et A. Lüttge. Mineralogical approaches to fundamental crystal dissolution kinetics – dissolution of an A_3B structure. *Eur. J. Mineral.*, 16, pp. 713–729, 2004.
- [41] A.C. Lasaga et A. Lüttge. Kinetic justification of the solubility product : Application of a general kinetic dissolution model. *J. Phys. Chem. B*, 109, pp. 1635–1642, 2005.
- [42] A. Lüttge. Crystal dissolution kinetics and gibbs free energy. *J. Electron Spectrosc.*, 150, pp. 248–259, 2006.
- [43] R.S. Arvidson et A. Lüttge. Mineral dissolution kinetics as a function of distance from equilibrium – new experimental results. *Chem. Geol.*, 1, pp. 79–88, 2010.
- [44] P.K. Weyl. Pressure solution and the force of crystallization - a phenomenological theory. *J. Geophys. Res.*, 64, pp. 2001–2025, 1959.
- [45] V. Traskine, Z. Skvortsova et A. Muralev. Intergranular pressure solution in internally wetted polycrystals : Effect of additives. *Mater. Sci. Eng. A*, 495, pp. 132–137, 2008.
- [46] E.H. Rutter. The kinetics of rock deformation by pressure solution. *Phil. Trans. R. Soc. A*, 283, pp. 203–219, 1976.
- [47] R. Raj. Creep in polycrystalline aggregates by mater transport through a liquid phase. *J. Geophys. Res.*, 87, pp. 4731–4739, 1982.
- [48] E.H. Rutter. Pressure solution in nature, theory and experiment. *J. Geol. Soc. London*, 140, pp. 725–740, 1983.
- [49] F.K. Lehner. A model for intergranular pressure solution in open systems. *Tectonophysics*, 245, pp. 153–170, 1995.
- [50] F. Renard et P. Ortoleva. Water films at grain-grain contacts : Debye-hückel, osmotic model of stress, salinity, and mineralogy dependence. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 61, pp. 1963–1970, 1997.
- [51] V. Kruzhanov et B. Stöckhert. On the kinetics of elementary process of pressure solution. *Pure Appl. Geophys.*, 152, pp. 667–683, 1998.
- [52] S.W.J. den Brok. Effect of microcracking on pressure-solution strain rate : The gratz grain-boundary model. *Geology*, 26, pp. 915–918, 1998.
- [53] S.W.J. den Brok, J. Morel et M. Zahid. In situ experimental study of roughness development at a stressed solid/fluid interface. *Geol. Soc. Spec. Publ.*, 200, pp. 73–83, 2002.
- [54] D.K. Dysthe, Y. Podladchikov, F. Renard et J. Feder, J. Bjørn. Universal scaling in transient creep. *Phys. Rev. Lett.*, 89, pp. 246102–1–244102–4, 2002.
- [55] D.K. Dysthe, F. Renard, J. Feder, J. Bjørn, P. Meakin et T. Jøssang. High-resolution measurements of pressure solution creep. *Phys. Rev. E*, 68, pp. 011603–1–011603–13, 2003.
- [56] X. Zhang et C.J. Spiers. Effects of phosphonate ions on intergranular pressure solution in calcite : An experimental study. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 69, pp. 5681–5691, 2005.

- [57] J-P. Gratier, R. Guiguet, F. Renard et L. Jenatton. A pressure solution creep law for quartz from indentation experiments. *J. Geophys. Res.*, 114, pp. B03403–1–B03403–16, 2009.
- [58] D. Croize, F. Renard, K. Bjørlykke et D.K. Dysthe. Experimental calcite dissolution under stress : Evolution of grain contact microstructure during pressure solution creep. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 72, pp. 5634–5640, 2008.
- [59] R.L. Coble. A model for boundary diffusion controlled creep in polycrystalline materials. *J. Appl. Phys.*, 34, pp. 1679–1682, 1963.
- [60] N. Alcantar, J. Israelachvili et J. Boles. Forces and ionic transport between mica surfaces : Implications for pressure solution. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 67, pp. 1289–1304, 2003.
- [61] S. de Meer et C.J. Spiers. Influence of pore-fluid salinity on pressure solution creep in gypsum. *Tectonophysics*, 308, pp. 311–330, 1999.
- [62] S. de Meer et C.J. Spiers. Creep of wet gypsum aggregates under hydrostatic loading conditions. *Tectonophysics*, 245, pp. 171–183, 1995.
- [63] S. de Meer, C.J. Spiers et C.J. Peach. Pressure solution creep in gypsum : Evidence for precipitation reaction control. *Phys. Chem. Earth*, 22, pp. 33–37, 1997.
- [64] J. Christoffersen et M. Christoffersen. The kinetics of dissolution of calcium sulphate dihydrate in water. *J. Cryst. Growth*, 35, pp. 79–88, 1976.
- [65] E. Finot, E. Lesniewska, J. Mutin et J. Goudonnet. Reactivity of gypsum faces according to the relative humidity by scanning force microscopy. *Surf. Sci.*, 384, pp. 201–217, 1997.
- [66] C. Hall et D. Bosbach. Scanning probe microscopy : a new view of the mineral surface. *Mat. Sci. Series*, 6, pp. 101–128, 2001.
- [67] E. Finot, E. Lesniewska, J-P. Goudonnet et J-C. Mutin. Influence des contraintes sur les propriétés élastiques de surface du gypse sondées par microscopie à force atomique. *CR Acad. Sci. Paris*, 325, pp. 577–586, 1997.
- [68] C. Fan et H. Teng. Surface behaviour of gypsum during dissolution. *Chem. Geol.*, 245, pp. 242–253, 2007.
- [69] D. Bosbach et W. Rammensee. In situ investigation of growth and dissolution on the 001 surface of gypsum by scanning force microscopy. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 58, pp. 843–849, 1994.
- [70] H. Shindo, M. Kaise, H. Kondoh, C. Nishihara, H. Hayakawa, S. Ono et H. Nozoye. Structure of cleaved surfaces of gypsum studied with atomic force microscopy. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, pages 1097–1099, 1991.
- [71] H. Teng. Afm measurements of step kinetics for the growth and dissolution of crystallites. *Spectroscopy*, 20, pp. 16–20, 2005.
- [72] M. Delalande. Mise en place de l’holographie numérique pour l’étude de la dissolution du gypse sous contrainte. Technical report, École Centrale de Lyon / Laboratoire de Physique de la Matière Condensée et Nanostructures (LPMCN), 2003.
- [73] J. Colombani et J. Bert. Holographic interferometry study of the dissolution and diffusion of the gypsum in water. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 71, pp. 1913–1920, 2007.
- [74] M.M. Mbogoro, M.E. Snowden, M.A. Edwards, M. Peruffo et P.R. Unwin. Intrinsic kinetics of gypsum and calcium sulfate anhydrite dissolution : Surface selective studies under hydrodynamic control and the effect of additives. *J. Phys. Chem. C*, 115, pp. 10147–10154, 2011.
- [75] F. Renard, A. Park, P. Ortoleva et J.P. Gratier. An integrated model for transitional pressure solution in sandstones. *Tectonophysics*, 312, pp. 97–115, 1999.

- [76] C. Hall et D. Cullen. Scanning force microscopy of gypsum dissolution and crystal growth. *AIChE J.*, 42, pp. 232–238, 1996.
- [77] N. Park, M. Kim, S.C. Langford et J.T. Dickinson. Tribological enhancement of CaCO_3 dissolution during scanning force microscopy. *Langmuir*, 12, pp. 4599–4604, 1996.
- [78] N. Park, M. Kim, S.C. Langford et J.T. Dickinson. Atomic layer wear of single-crystal calcite in aqueous solution using scanning force microscopy. *J. Appl. Phys.*, 80, pp. 2680–2686, 1996.

Annexes

Pressure Solution at the Molecular Scale

Edgar Alejandro Pachon-Rodriguez, Agnès Piednoir, and Jean Colombani*

Laboratoire de Physique de la Matière Condensée et Nanostructures; Université de Lyon; Université Claude Bernard Lyon 1; CNRS, UMR 5586; Domaine scientifique de la Doua, F-69622 Villeurbanne cedex, France

(Received 26 May 2011; published 30 September 2011)

The topological evolution of the cleavage surface of a gypsum single crystal during its dissolution in a flowing undersaturated aqueous solution has been observed with an atomic force microscope. The matter transfer from solid to liquid proceeds through the migration of atomic steps. The step velocity has been measured and appears to depend on the force applied by the tip on the surface. Whereas the high force velocity enhancement is likely to stem from corrosive wear, the speed behavior at low force (< 10 nN) differs drastically and can be interpreted as a consequence of the pressure solution of the crystal induced by the tip force. The step velocity evolution with the force obeys the known kinetic law of pressure solution. Hence these experiments enable us to evidence a first atomic mechanism at the origin of pressure solution.

DOI: [10.1103/PhysRevLett.107.146102](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.107.146102)

PACS numbers: 68.08.-p, 62.20.Hg, 68.37.Ps, 91.60.Gf

If water is present between two solids pressed together, the stress at the contact induces local dissolution, diffusion of the dissolved species out of the interface and precipitation on less stressed surfaces. The driving force is the stress-induced chemical potential gradient in the solid. This dissolution-diffusion-precipitation sequence, known as “pressure solution,” may cause creep of the contact, or lead to the sticking of the solids. The first phenomenon is known to play a leading role in Earth’s upper crust, during tectonic deformation or during the consolidation of active fault gouges following earthquakes [1], and to be responsible for the wet creep of minerals [2]. The second phenomenon contributes largely to the diagenesis of sedimentary rocks (transition from loose sediments to cohesive solids) [1]. Despite its importance, the understanding of pressure solution is far from complete. For instance, the nature of the solid contact during pressure solution has become clearer, with slowly growing solid-solid interfaces containing nanometric water films, separated by micrometric channels [3–6]. But large morphologic changes of the free surfaces of stressed crystals in saturated solution have been pointed out, which suggests a strong interplay between dissolution in the confined fluid film and at the free surfaces [7].

Besides, much progress has been made during the last decade in our understanding of the molecular mechanisms taking place at the solid-liquid interface during normal dissolution. The existence of a surface-normal retreat [8], the role of etch pits as step train source [9], the influence of the surface history [10], etc., have been evidenced. These advances have been made possible by the use of techniques resolving nanometric objects, like atomic force microscopy (AFM) or vertical scanning interferometry (VSI). The molecular kinetics during pressure solution has not been investigated with such tools yet, although the knowledge of its basic mechanisms is necessary to achieve a comprehensive understanding of the phenomenon.

In this Letter, using an AFM tip successively to apply a stress to a dissolving mineral surface and to probe its dynamics, we measure the kinetics of a molecular mechanism of pressure solution, namely, the motion of atomic steps. Thereby we demonstrate that it obeys the expected thermodynamic law of pressure solution, hence making a link between the molecular process and the resultant macroscopic phenomenon.

To be able to isolate the role of pressure on dissolution from other influences, we need a mineral with (i) dissolution rates measurable in laboratory times, (ii) a chemical reaction as simple as possible, to focus on the topological aspect of dissolution, and (iii) dissolution proceeding through a well-defined mechanism. Gypsum ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) fulfills these three criteria, because it dissolves in accessible times [11], its reaction depends little on $p\text{H}$ and P_{CO_2} [12], and the matter detachment is partly achieved by the migration of well-known atomic steps [13]. Gypsum was one of the first materials imaged with AFM [14]. Its lattice is monoclinic with layers of SO_4^{2-} tetrahedra bound to Ca^{2+} cations, alternating with water layers. This structure displays a perfect (010) cleavage plane in the middle of the water layers. All the investigated surfaces come from freshly cleaved samples of a transparent natural gypsum single crystal. The calcium sulfate aqueous solutions where the samples dissolve were obtained in dissolving calcium sulfate powder in ultrapure water until saturation, and diluting the solution to the desired concentration. The saturation index Ω is computed as $(c/c_{\text{sat}})^2$, c being the concentration of Ca^{2+} and SO_4^{2-} and c_{sat} the solubility of gypsum in water.

In the atomic force microscope, a sharp Si_3N_4 tip is attached near the free end of a cantilever. When brought in close proximity with a surface, forces arise between the tip and the sample, detected by the deflection of the cantilever. We have used the microscope in contact mode, where a feedback loop continuously changes the vertical

position of the tip to keep the surface-tip repulsion force constant, which provides a relief recording of the surface [cf. Fig. 1(a)]. The measurements have been carried out in a fluid cell, where an aqueous solution undersaturated in gypsum is injected continuously by a pump. The flow enables us to keep the resultant concentration field above the surface constant during the experiment. The flow rate of 0.3 mL/min has been chosen as the highest one provoking no disturbance of the AFM signal.

For the atomic step speed measurement, the scan angle is first changed in order to bring the investigated step parallel to the y axis. The scan of this axis is disabled, and the tip then moves back and forth along one segment of the x axis, with a 1 Hz frequency. The resultant image is a time-position representation of the step [cf. Fig. 1(b)]. The step velocity is subsequently computed from the angle between the trace left by the step motion and the y axis [13]. This spatiotemporal representation provides much better accuracy than the mere comparison of the step position between two subsequent topographic images. It has been noticed that the step speed tends to decay when the step density increases. The dissolution kinetics stems from a combination of the kinetics of the ion detachment from the surface, of the diffusion of the solute from the surface to the bulk, and of the local convective motions induced by the tip motion in the solution [15]. The presence of numerous moving steps in a region may induce a local increase of the concentration, before the evacuation of the solute by diffusion and convection, so give rise to a fall of the driving force of the reaction and to a slowing down of the step motion. Accordingly, all step velocities have been measured in regions with a low step density, preferentially for isolated steps.

Whereas no evolution is observable in air, the surface cleans up and curved steps defining irregular regions disappear during the minutes following the introduction of the sample in the fluid cell. This first stage leads to a

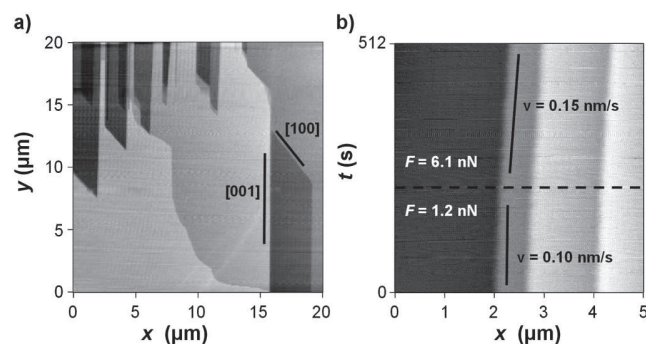


FIG. 1. (a) AFM image of the (010) face of a gypsum single crystal experiencing dissolution in a flowing calcium sulfate aqueous solution with $\Omega = 42\%$ (relief height: 5 nm). (b) Space-time representation of the migration of a [001] step for $\Omega = 88\%$ (relief height: 2 nm). The consequence of a change of the force applied by the tip is also shown.

geometrical topography constituted of shallow etch pits [cf. Fig. 1(a)]. All of them are parallelograms, with an obtuse angle of about 118° , corresponding to the angle between the a and c axes of the monoclinic lattice of gypsum [14]. The crystallographic directions forming the boundary of the etch pits have been rigorously identified as being always [100] and [001] [13]. These etch pits broaden by translation of their enclosing steps. This enlargement leads invariably to an elongated shape of the pits, due to the anisotropy of the steps velocity. The [100] steps move faster than the [001] ones, leading to [001] edges much longer than [100] ones. The majority of the steps displays a height of about 0.75 nm, corresponding to one half of the b axis parameter (0.76 nm) and to the height of one molecular motif. Higher steps are also often observed, with a height being a multiple of 0.76 nm, but we concentrate here exclusively on the speed of steps of height $b/2$, to focus on one single topologic mechanism. For the same reason, we have limited our investigation to the [001] steps, their velocity being lower than the [100] ones, thus facilitating the observation of their pressure-induced enhancement. Deep etch pits are never observed. This surprising feature is a consequence of the existence of irregular high-speed step trains sweeping the surface and eroding the existing pits. Fan & Teng have suggested that these $[u0w]$ steps correspond to highly unstable crystallographic directions, close to [101] [13].

Figure 2 displays the velocity of steps [001] and [100] for various saturation indices from our experiments and reported in the literature. The anisotropy of the reaction appears clearly, the speed of the two directions exhibiting a discrepancy of about 1 order of magnitude. Both show a decaying trend when the saturation is approached, with a rather large dispersion of the values. This dispersion may derive from the variation of the force applied by the tip

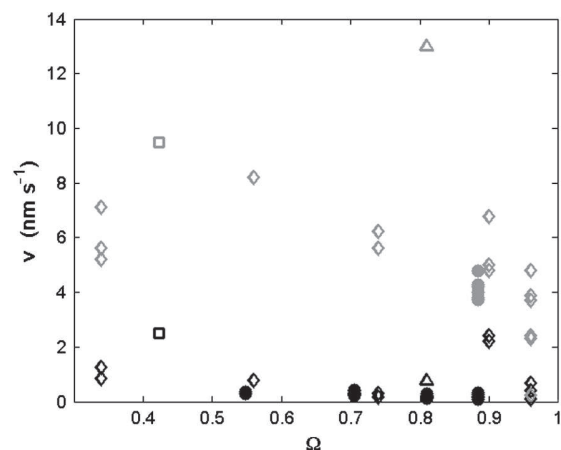


FIG. 2. Evolution with the saturation index of the step velocity in the [001] (black dots) and [100] (grey dots) directions. The results of Bosbach & Rammensee [20] (triangles), Hall & Cullen [21] (squares) and Fan & Teng [13] (diamonds) have been added to ours (circles).

during the measurement, for which no information is given in the mentioned works. To estimate this effect, the set-point value of the repulsive force between the tip and the surface has been changed in the middle of the spatio-temporal acquisition of a step motion. As can be seen in Fig. 1(b), this action induces an immediate change of the (t, x) slope, corresponding to a sudden change of the step velocity. Accordingly we have carried out systematic velocity measurements in the [001] direction for varying forces applied by the AFM tip on the surface and various saturation indices. Figure 3 shows that for each saturation state, the force increase always results in a velocity rise, with a decaying slope.

Wear studies have already reported mechanically enhanced dissolution in calcite [16,17]. In experiments similar to ours where the AFM tip moves back and forth along a segment crossing an atomic step at the cleavage surface of a calcite single crystal, a growing wear track is observed. The wear is attributed to the promotion, by the tip-induced strain, of kink sites creation at the point where the tip crosses the step, and its growth rate is exponential [17]. To establish if we face the same wear phenomenon, velocity measurements at higher forces have been carried out. Two new features are encountered. First, whereas the [001] steps were always observed to remain straight during migration, for applied forces above about 10 nN, the tip route-atomic step intersection becomes a parallelogram corner, and the step migrates parallel to the [001] line on one side of the tip and parallel to the [100] line on the other (cf. Fig. 4). Second, in this force range, the evolution of the velocity of the step with the applied force exhibits a behavior distinctly at variance with the one at low force, with a slightly growing slope, as shown in Fig. 4.

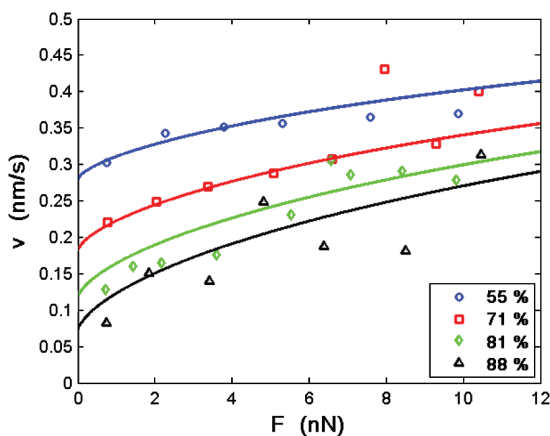


FIG. 3 (color online). Step velocity in the [001] direction as a function of the force applied by the AFM tip on the surface for various saturation indices. Each dot stands for an average of a few values. The curves are a fit of the experimental values by a law based on the inclusion of strain energy in the transition state theory.

Therefore a threshold exists between two dissolution enhancement regimes. The high force behavior can be ascribed to an atomic wear phenomenon, in which the absence of wear track, present in the case of calcite, could derive from a more unstable nature of the kink sites in the gypsum steps. Below this stage, another process takes place with much smaller step velocities. We attribute this low force regime to the pressure solution of the mineral under the influence of the tip. During the passage of the tip at the level of the investigated step, the stress state of the solid is modified. To get an estimate of this state, a Hertzian contact has been considered between the tip and the surface. In this framework, the compressive stress is maximum under the tip, where it writes $P_0 = (1/\pi)\{6FE^2/[(1-\nu^2)r^2]\}^{1/3}$, with F the applied force, E and ν Young's modulus and Poisson's ratio of gypsum, and r the radius of curvature of the tip. Taking $E = 45$ GPa, $\nu = 0.33$, $r = 40$ nm and $F = 10$ nN, we find $P_0 = 1.5$ GPa. This value is large enough to be likely to hinder the solvation of the ions, thus impeding the step to move forward. But the applied force also creates a strain field around the tip. The resultant chemical potential of the crystal surrounding the tip can be written $\mu_s = \mu_0 + \delta U_e + \delta U_p + \delta U_s$, where μ_0 stands for the chemical potential of the unstressed solid, δU_e and δU_p for the elastic and plastic strain energy of the solid, and δU_s for the surface energy [18]. It can be noted that no contribution of the work of the pressure forces is present in this expression, the liquid pressure above the surface outside the contact remaining always the atmospheric pressure and the normal stress in the solid outside the Hertzian contact being zero. Except for the step migration, no irreversible strain is observed in the course of the AFM tip, and the investigated surfaces always remain plane, so the plastic

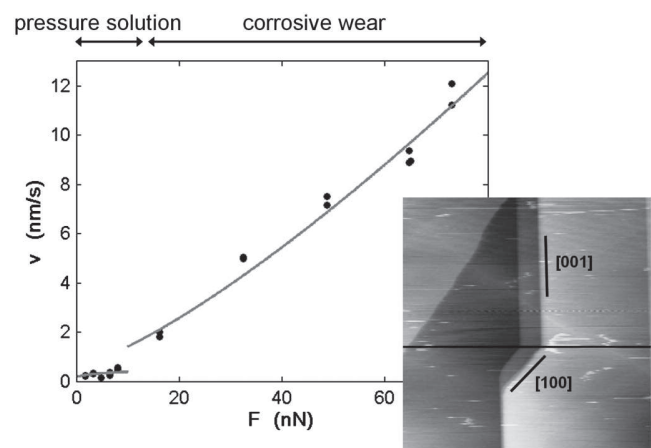


FIG. 4. Step velocity in the [001] direction for large forces applied by the AFM tip on the surface and for $\Omega = 71\%$. Curves are guides for the eyes. Inset: AFM topographic image at the end of the 32 nN velocity measurement ($15 \times 15 \mu\text{m}^2$, relief height: 5 nm). The black segment indicates the tip route during the velocity measurement.

and surface energy terms can be neglected. The maximum tensile stress, at the contact periphery, is $\sigma = (1 - 2\nu)P_0/3$, and results in a stored molar elastic energy $\delta U_e = \sigma^2 \bar{V}/(2E)$, with \bar{V} the molar volume of gypsum. Knowing $\bar{V} = 7.5 \times 10^{-5} \text{ m}^3/\text{mol}$, we find $\sigma = 160 \text{ MPa}$ and $\delta U_e = 2.3 \times 10^{-2} \text{ kJ/mol}$. To catch the influence of this mechanical energy on the liquid-solid equilibrium, one can evaluate the solubility in bulk water of gypsum in this stress state by $c_{\text{sat}}^\sigma = c_{\text{sat}} \exp(\delta U_e/(RT))$. An increase of about 1% is found, as is usual in pressure solution studies [18].

Focussing exclusively on step retreat, the transition state theory (TST) of dissolution should apply. According to the TST, the advancement rate of the reaction should take the form $d\xi/dt \sim [1 - \exp(\mathcal{N}\Delta G/(RT))]$ where ΔG is the Gibbs free energy of the overall reaction, R the gas constant, T the temperature and \mathcal{N} the number of elementary reactions [19]. For gypsum dissolution, \mathcal{N} has often been measured equal to one [13]. If the system is exclusively driven out of equilibrium by the undersaturation of the aqueous solution, we have $\Delta G = RT \ln \Omega$. As step migration is at the origin of the matter removal, the step speed v should follow to some extent the TST law and one should simply have $v \sim (1 - \Omega)$. As can be seen in Fig. 2, v and Ω are not simply related by a linear law. So we have included an elastic perturbation in the TST law to get a correct modelization of our experiments. The derivation of the exact TST expression is a nontrivial task, requiring the solution of the nonhomogeneous thermodynamical and mechanical local equilibrium. At first order, we can introduce a mechanical contribution in the Gibbs free energy: $\Delta G = RT \ln \Omega - \Delta U_e$. The elastic strain term ΔU_e derives from the molar elastic energy δU_e stored during the tip crossing, so $\Delta U_e \sim \sigma^2 \bar{V}/(2E)$. Thereby the step velocity can be written as $v = v_{\text{lim}} \{1 - \Omega \exp[-\alpha \sigma^2 \bar{V}/(2ERT)]\}$, with α a geometric factor depending on the shape of the elastic strain field around the contact and v_{lim} an asymptotic velocity. A fit of all the experimental values with this law is shown in Fig. 3, with α and v_{lim} , common to all saturation indices, as only fitting parameters. The experimental and theoretical values are found to agree. Thus considering that the tip influence on the solid lies in an elastic strain contribution to its chemical potential gives the correct scaling of the dissolution enhancement, thereby validating the hypothesis of local pressure solution.

As a summary we have observed with atomic force microscopy that the velocity of the atomic steps on the surface of a dissolving gypsum single crystal depends on the force applied by the tip. For forces greater than 10 nN, the velocity evolution with force is comparable to the tribological enhancement of dissolution observed in calcite. For smaller forces, the step speed evolution with force exhibits a completely different behavior and can be interpreted as the consequence of the pressure solution of the crystal under the influence of the tip. Besides the fact that

this observation opens the way to a more quantitative use of AFM for the study of liquid-solid interfaces, it constitutes a first link between the macroscopic description of pressure solution and the atomistic processes underlying its kinetic laws. The relation obtained here should be applicable to all pressure solution phenomena by step retreat, so it should help, in particular, in evaluating more quantitatively the free-face contribution in pressure solution studies [6], or to find additives against the wet creep of polycrystalline ceramics [2].

We thank Elisabeth Charlaix, Lydéric Bocquet, François Renard, and Dag Dysthe for fruitful discussions. This work was supported by Lafarge Centre de Recherche, Région Rhône-Alpes and CNES (French space agency).

*Jean.Colombani@univ-lyon1.fr

- [1] D. K. Dysthe, Y. Podladchikov, F. Renard, J. Feder, and B. Jamtveit, *Phys. Rev. Lett.* **89**, 246102 (2002).
- [2] E. Pachon-Rodriguez, E. Guillon, G. Houvenaghel, and J. Colombani (to be published).
- [3] S. denBrok, *Geology* **26**, 915 (1998).
- [4] D. K. Dysthe, F. Renard, J. Feder, B. Jamtveit, P. Meakin, and T. Jossang, *Phys. Rev. E* **68**, 011603 (2003).
- [5] N. Alcantar, J. Israelachvili, and J. Boles, *Geochim. Cosmochim. Acta* **67**, 1289 (2003).
- [6] D. Koehn, A. Malthe-Sorensen, and C. Passchier, *Chem. Geol.* **230**, 207 (2006).
- [7] J. Bisschop and D. K. Dysthe, *Phys. Rev. Lett.* **96**, 146103 (2006).
- [8] A. Lutgge, E. Bolton, and A. Lasaga, *Am. J. Sci.* **299**, 652 (1999).
- [9] A. Lasaga and A. Lutgge, *Science* **291**, 2400 (2001).
- [10] A. Lutgge, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **150**, 248 (2006).
- [11] J. Colombani and J. Bert, *Geochim. Cosmochim. Acta* **71**, 1913 (2007).
- [12] A. Jeschke, K. Vosbeck, and W. Dreybrodt, *Geochim. Cosmochim. Acta* **65**, 27 (2001).
- [13] C. Fan and H. Teng, *Chem. Geol.* **245**, 242 (2007).
- [14] H. Shindo, M. Kaise, H. Kondoh, C. Nishihara, H. Hayakawa, S. Ono, and H. Nozoye, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **16**, 1097 (1991).
- [15] J. Colombani, *Geochim. Cosmochim. Acta* **72**, 5634 (2008).
- [16] N. Park, M. Kim, S. Langford, and J. Dickinson, *Langmuir* **12**, 4599 (1996).
- [17] N. Park, M. Kim, S. Langford, and J. Dickinson, *J. Appl. Phys.* **80**, 2680 (1996).
- [18] F. Renard, A. Park, P. Ortoleva, and J. Gratier, *Tectonophysics* **312**, 97 (1999).
- [19] J. Schott, O. S. Pokrovsky, and E. H. Oelkers, *Rev. Mineral. Geochem.* **70**, 207 (2009).
- [20] D. Bosbach and W. Rammensee, *Geochim. Cosmochim. Acta* **58**, 843 (1994).
- [21] C. Hall and D. Cullen, *AIChE J.* **42**, 232 (1996).

Pressure solution as origin of the humid creep of a mineral material

Edgar Alejandro Pachon-Rodriguez,¹ Emmanuel Guillon,² Geert Houvenaghel,² and Jean Colombani^{1,*}

¹*Laboratoire de Physique de la Matière Condensée et Nanostructures, Université de Lyon, Université Claude Bernard Lyon 1, CNRS, UMR 5586, Domaine Scientifique de la Doua, F-69622 Villeurbanne Cedex, France*

²*Lafarge Centre de Recherche, 95 Rue du Montmurier, BP 15, F-38291 Saint Quentin Fallavier Cedex, France*

(Received 10 November 2011; published 27 December 2011)

The significant enhancement of the creep of plasterboard by a humid environment is well known in the building industry. But despite its strong impact on the material durability, its origin remains unexplained. We present here experimental evidence that the creep of wet set plaster is driven by the dissolution kinetics of gypsum, its major component, in intercrystalline water layers. Linking this surface molecular behavior to a macroscopic mechanical property has been made possible by the establishment, using holographic interferometry, of an accurate method of convection-free dissolution measurement, and by the possibility of tuning the dissolution kinetics of the material by the use of additives. Although it is well known in geological contexts, this dissolution-creep correlation had not yet been observed outside this field. It enables one to propose pressure solution as the mechanism of the wet creep of set plaster and sheds light on the humid creep of polycrystalline mineral materials.

DOI: 10.1103/PhysRevE.84.066121

PACS number(s): 62.20.F-, 62.20.Hg, 42.40.Kw, 82.20.Pm

I. INTRODUCTION

Plasterboard is a universally employed building material. It is a cheap, light, insulating, and fireproof solid, which compensates for its weak mechanical strength. This material has been used for decades, yet the understanding of its mechanical behavior is still poor. One striking example is the enhancement of the creep of set plaster by a humid environment [1]: Although this everyday life phenomenon has been known for a long time, its origin remains unknown. It constitutes a strong limitation of the durability of this material, especially in regions with a humid climate.

Here, we demonstrate that the creep strain rate of wet set plaster is driven by the dissolution kinetics in water of the mineral constituting the material. This feature enables us to propose a model for the creep mechanism, and to give elements to improve the set plaster mechanical behavior. It also gives clues to understand the humid creep of more complex polycrystalline mineral materials.

Set plaster is constituted of entangled micrometer-size elongated gypsum crystals ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), obtained from the hydration of calcium sulfate hemihydrate ($\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$). Most of the adjacent crystallites are considered to be linked via a thin water film. Immersed in water, the thickness of this liquid slab (~ 10 nm) is thought to be fixed by the competition between the van der Waals attraction between the crystallites through the water film and the repulsion of the Debye layers formed close to the surfaces, as in flocculated colloids [2]. In a humid atmosphere, capillary forces at the ends of the liquid film should contribute also to the intercrystalline attraction and strengthen the material [2]. According to this view, the mechanical strength of set plaster is a consequence of the attraction between gypsum faces through the confined water, the capillary forces exerting on the boundaries of the water layers, and the number of bonds between microcrystals, as well as their entanglement [3]. A firmly assessed feature is that plastic strain originates in intercrystalline phenomena,

not in the deformation of individual microcrystals [4]. The swelling of the water layer (due to the increase in relative humidity or the material soaking in water) is thought to weaken the intercrystalline interaction and to facilitate the sliding between the gypsum needles. This assumption has enabled the interpretation of various mechanical properties of set plaster in the presence of water: the fall of rigidity [5,6] and compressive strength [7] with the increase of humidity, the fall of bending strength when the material is wetted [8,9], and the reversibility of the hardness decrease induced by the material wetting [9]. Nevertheless, this mechanism has not yet been proven to be the origin of creep in a humid or wet environment [2]. Because the needle-sliding model does not allow one to interpret humid creep, a different origin has been sought and it has been proposed that the creep derives from the solubility of gypsum in water. But several studies have assessed clearly that no direct correlation exists between the mechanical properties of gypsum-based materials soaked in a liquid and the solubility of gypsum in this liquid. One study has measured the compression creep of set plaster impregnated by a variety of dissolving and nondissolving solvents [10]. Another one has used the same methodology to investigate the flexure strength of set plaster [9]. A third one has studied the compaction creep of gypsum aggregates in water and saline water [11]. All have concluded that there is an absence of a clear link between strength and solubility. Our work investigates not the solubility, i.e., the gypsum-water chemical equilibrium, but the dissolution kinetics, i.e., the way to this equilibrium. Indeed, we conjecture that the humid creep is a consequence of the dissolution of the mineral in the intercrystalline water, with this dissolution stemming from the local stress in the solid due to the external load. This water-mediated creep mechanism is widespread in geological situations and contributes largely to the upper crust deformation and rock formation [12], but it has never been reported in materials physics to date.

Experimental validation of this hypothesis was not possible until now because of limitations in the knowledge of gypsum dissolution kinetics. Although the solubility of gypsum is well known, no consistency exists in the literature among the measurements performed by various devices on its dissolution

*jean.colombani@univ-lyon1.fr

kinetics. A variation of several orders of magnitude of the dissolution rate constant can be found [13]. This lack of accuracy impeded a quantitative check of the hypothesis. The dispersion of the results is a consequence of the fact that in all experiments, the solvent was stirred, adding convection to dissolution. An analysis of the hydrodynamical conditions of the various techniques used in the experiments reported in the literature has permitted one to compute the convective contribution in the measured dissolution rate in each case. An extrapolation of all of these results to a convection-free situation has allowed us to determine the pure dissolution rate constant of gypsum in water, $k = 7 \times 10^{-5} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1}$ [13]. To circumvent experiments with forced convection, we established a protocol, which makes use of holographic interferometry and enables a direct access to the surface reaction rate constant of gypsum [14]. In this setup, the solvent is stagnant and hence the pure dissolution rate constant is accessible without hydrodynamical assumptions. Its value was measured, $k = (5 \pm 2) \times 10^{-5} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1}$, and agreed perfectly with the value deduced from the analysis of the literature, assessing thereby the validity of the experimental methodology. The accuracy of the method is now sufficient to allow the investigation of the dissolution rate constant of gypsum in water in the presence of various additives. Indeed, whereas the origin of humid creep remains unknown, anticreep adjuvants, which reduce the strain due to humid creep, have been discovered and are used industrially. Their undeniable efficiency is, again, unexplained. We have taken advantage of this empirical knowledge. To estimate the link between wet creep and dissolution, we have carried out two types of experiments: (1) we have measured the dissolution rate of gypsum in water containing an additive and (2) we have tested the wet creep of set plaster containing the same additive.

II. MATERIALS AND METHOD

The investigated additives are a tartaric acid-boric acid mixture (additive no. 1), a sodium salt of a polyamino carboxylic acid (additive no. 2), two commercial versions of a phosphonate potassium salt (additives no. 3 and no. 4) and a sodium phosphate salt (additive no. 5). These adjuvants are all known to form complexes with the calcium ion. The interest of these salts lies in their simultaneous influence on set plaster creep and gypsum dissolution, not in the chemical details of their chelating action at the surface of gypsum crystals. The formed compounds may experience selective adsorption on the various crystallographic planes of gypsum. They may thereby modify the crystal habit in the final product. Some salts are, for instance, known to turn the habit from acicular to columnar or lenticular [15]. We have, therefore, carried out scanning electron microscope observations of the set plaster casted with the various additives. For all of the samples, the microcrystals show the characteristic needlelike shape with roughly the same dimensions. Two examples are shown in Fig. 1.

During the dissolution experiments, a freshly cleaved gypsum single crystal is deposited at the bottom of a transparent cell containing the solvent (water + additive) at rest. The solid dissolves and the concentration changes accordingly in the fluid. The concentration evolution induces a change of the index of refraction. This change is monitored in real

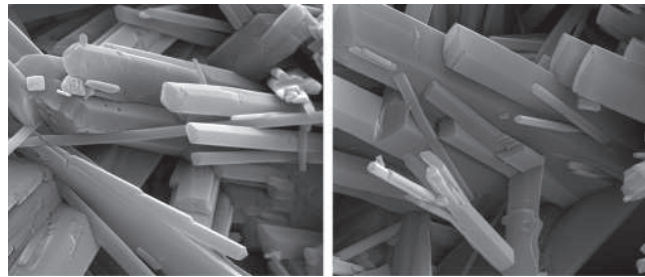


FIG. 1. Scanning electron microscope images of the microstructure of set plaster elaborated with additive no. 2 (left) and no. 5 (right). The dimension of the images is $12.7 \times 11.0 \mu\text{m}^2$.

time by a digital holographic interferometry setup. From the fringe pattern, the concentration evolution $c(z,t)$ as a function of the vertical position z and time t can be computed. An analytical expression of $c(z,t)$ is obtained from solving Fick's equation with the relevant boundary conditions [14]. Fitting the experimental data with the theoretical analytical expression allows one to determine the diffusion coefficient D of the gypsum dissolved species in the solution of additive and the dissolution rate constant k of gypsum in this solution. This rate constant is the fundamental thermodynamic coefficient characterizing the kinetics of the reaction.

For the three-point bend creep tests, the parallelepiped samples in set plaster are elaborated with finely ground plaster (β -hemihydrate of calcium sulfate) poured in water containing the additive, with a water-plaster weight ratio of 0.8, leading to a 57% porosity. The hemihydrate was obtained from the dehydration of natural gypsum of the same origin as the one used in the holographic interferometry experiments. The mixture is stirred, until it forms a homogeneous paste, and casted. During this process, hemihydrate hydrates to gypsum, the typical microstructure of set plaster forms, and the paste solidifies. The samples are subsequently maintained for 24 h in a closed vessel to achieve complete hydration and are stored, until the test, in a saturated solution of calcium sulfate to avoid dehydration of the mineral [8]. The parallelepiped samples have length $l = 180$, width $w = 20$, and height $h = 20$ mm. For the bending creep experiments, the set plaster beams are soaked in a saturated aqueous solution of calcium sulfate, so that the mineral is in the same environment as in the holographic interferometry experiments. The solution is saturated with calcium sulfate in order to probe stress-induced dissolution, not simple dissolution. The experimental device is the standard three-point bending setup used for the investigation of the flexure properties of ceramic materials [16]. The samples are loaded in the middle on the top surface and supported at their ends, and their deflection δ is recorded. For each additive, experiments at different applied loads P and various concentrations (between 0.05 and 0.5%) are carried out. The maximum compressive stress σ and the compressive strain ε at the center of the beam are determined as $\sigma = 3PL/(2wh^2)$ and $\varepsilon = 6h\delta/L^2$, with L as the support span. Set plaster is known to experience important subcritical crack growth due to its heterogeneous microstructure. Therefore, the maximum stress value for each additive is chosen as 20% of the measured flexural strength, under which this effect is expected to remain minimal [1,17].

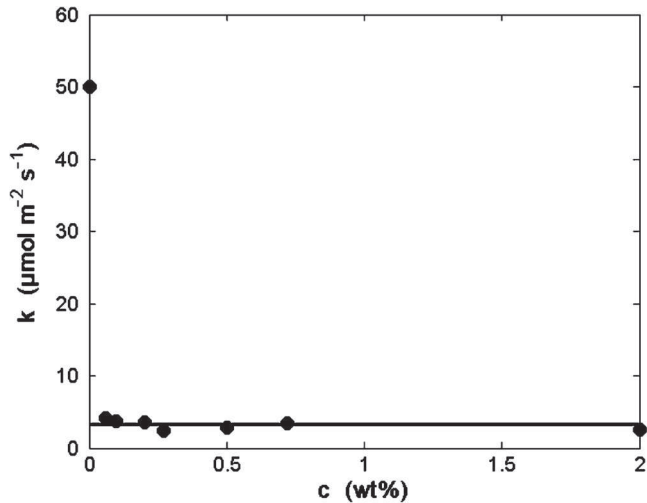


FIG. 2. Dissolution rate constant of gypsum in an aqueous solution of additive no. 5 measured by holographic interferometry as a function of the additive mass fraction. The horizontal line is the average value.

So the investigated stresses range between 0.244 and 0.626 MPa.

III. RESULTS

The holographic interferometry experiments provide three main results. First, the dissolution rate constant of gypsum in the additive solutions is shown to be independent of the concentration of additive, down to a concentration as low as 0.05 wt%. An example of this independence is displayed in Fig. 2. It is a consequence of the fact that dissolution is a surface process. As soon as the quantity of molecules in the solution is high enough to cover all of the active sites of the crystal surface, the effect of the additive on the reaction rate is maximum. Second, the rate constants for the various additives have values ranging from 74 (additive no. 1) to 3 (additive no. 5) $\mu\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$. We stress again that these values characterize exclusively the purely molecular surface behavior of dissolving gypsum, without any influence of the diffusion or convection above this surface. Third, with the additive concentration remaining small, the diffusion coefficient of dissolved gypsum in the additive aqueous solutions does not vary significantly. Its value ranges from 4×10^{-10} to $7 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \text{s}^{-1}$ for the various adjuvants.

In addition, we have performed independent induced coupled plasma atomic emission spectroscopy measurements and we found that the gypsum solubility s in the adjuvant solutions never departs from its value in pure water (15 mmol kg^{-1} , i.e., 2 g L^{-1}), due to the small concentration of adjuvant.

The bending creep test results are plotted as $\varepsilon(t)$ curves. Figure 3 shows the measurements for the $\sigma = 0.244 \text{ MPa}$ case. As evidenced in the inset in Fig. 3, all of the curves obey a power law $\varepsilon = A t^n$, represented by straight lines in a log-log plot. The exponent n decreases with the increasing anticreep efficiency, from 0.69 (additive no. 1) to 0.34 (additive no. 5). The strain rates $d\varepsilon/dt$ are obtained by differentiating the experimental $\varepsilon(t)$ curves with respect to time. For each

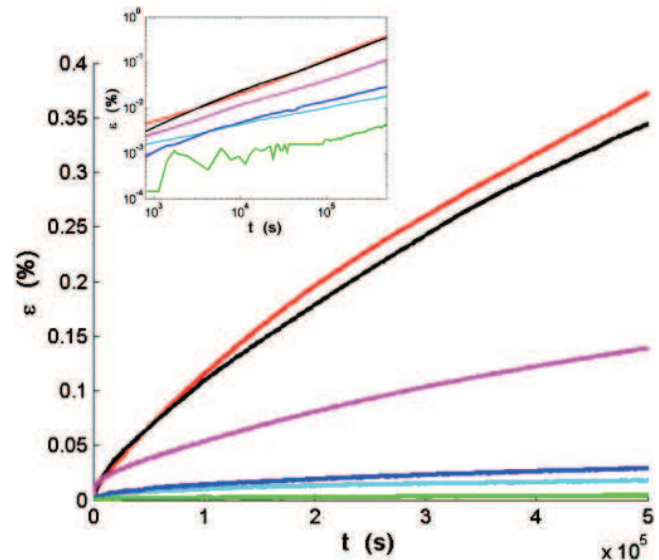


FIG. 3. (Color online) Evolution in time of the compressive strain at the center of a set plaster beam during a bending creep test in water saturated with calcium sulfate for a 0.244 MPa stress. From upper to lower curve: additive no. 1 (red); pure water (black); additive no. 2 (pink); additive no. 3 (blue); additive no. 4 (light blue); additive no. 5 (green). Inset: log-log plot of the same curves.

additive, the strain rates do not depend on the concentration, except for the smallest ones ($\lesssim 0.1 \text{ wt\%}$) where the anticreep effect decreases.

IV. DISCUSSION

To analyze these results in detail, we have to establish a microscopic physical model for the wet creep. The external flexure load induces local compressive stresses between adjacent gypsum needles, via the intercrystalline water layer. This stress provokes a change of the chemical potential of the solid. The solubility of gypsum in the confined water then enhances, in order for the chemical potential of the liquid to equalize with the stressed solid one, to recover chemical equilibrium. The resultant dissolved species diffuse through the water film, and precipitate at unstressed surfaces of the solid. This dissolution-diffusion-recrystallization sequence leads to a plastic strain, accommodating the stress (Fig. 4). This process, common in geological contexts, has aroused a wealth of experimental and modeling studies. But despite this effort, a considerable discrepancy between experimental and numerical results still exists [18]. Whereas no unified view of the creep kinetics has been proposed, the strain evolution with time can often be fitted by a power law with an exponent, $n < 1$. This exponent varies with (i) the structure of the intergrain contact, (ii) the nature of the slowest step of the mechanism (reaction at the interface or transport in the intergranular space), driving the process, and (iii) the grain geometry, packing, size distribution, etc. [19]. For instance, the huge influence of the width of the grain size distribution on the strain rate has been recently highlighted [18]. This phenomenon has been studied in the particular case of gypsum aggregates under hydrostatic and uniaxial loads, but again without the emergence of a coherent behavior of the creep kinetics [11,20]. In the absence of

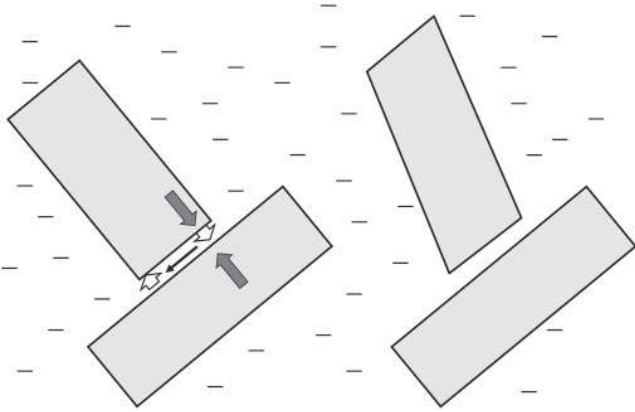


FIG. 4. Schematics of pressure solution creep in wet set plaster. Two gypsum needles (see Fig. 1) are immersed in a saturated solution. The applied stress on the material induces a local compressive stress (gray arrows), which leads to the dissolution (white arrow), diffusion in the nanometric interneedle aqueous solution layer (black arrow), and precipitation (inverted white arrow). This matter transfer results in a plastic strain.

an established comprehensive law, enabling one to estimate quantitatively the role of the pressure solution on the strain rate, first order models are used. For instance, in Raj's model, the instantaneous strain rate of a unique cubic grain is derived [21]: If diffusion is the limiting stage, then the strain rate scales as $d\varepsilon/dt \sim \sigma D s/d^3$, where d is the mean size of the solid contacts where dissolution proceeds; if dissolution is the limiting stage, then it scales as $d\varepsilon/dt \sim \sigma k s/d$. This model is oversimplified for the structure of our material, but it can help us to identify the relevant correlations.

Therefore, we have checked the dependence of $d\varepsilon/dt$ on D and k , measured by holographic interferometry. The value of the diffusion coefficient of the dissolved species of gypsum in water containing the various additives is always quasisimilar to its value in pure water (like gypsum solubility s), whereas the $[d\varepsilon(t)/dt]/\sigma$ ratio of set plaster elaborated with these additives spans over more than two orders of magnitude. An example of this independence on D is given in Fig. 5. It can be immediately concluded that we do not face diffusion-driven pressure solution creep. So we have drawn the evolution with time of $[d\varepsilon(t)/dt]/(\sigma k)$, which remains constant in Raj's model if the process is reaction-controlled pressure solution creep (Fig. 6). After a transient regime, the parameter shows a slow evolution with time (linked to the complex microstructure of set plaster, compared to Raj's model), during which all of the additives stay relatively collapsed. The dispersion of the results is quite large but is seen to be equal to the experimental uncertainty, with the oscillations of the values of additives no. 3–5 being responsible for this dispersion. To emphasize the link between the strain rate and reaction kinetics, Fig. 7 shows $[d\varepsilon(t)/dt]/\sigma$ as a function of k , for three times. A strong correlation can be seen between both quantities, which does not change significantly with time. Due to the complex microstructure of the material, the functional dependence of $[d\varepsilon(t)/dt]/\sigma$ on k is not a simple proportionality as in Raj's model. Rather, it is a power law with an exponent varying from 1.4 to 1.7 between the boundary times in Fig. 7, i.e., the

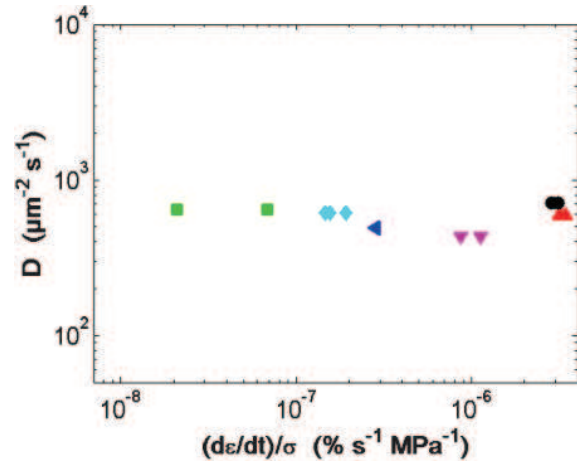


FIG. 5. (Color online) Diffusion coefficient of dissolved gypsum in a solution of a given additive, as a function of the ratio of the strain rate at $t = 1 \times 10^5$ s and of the applied stress, for the flexure wet creep of a set plaster beam elaborated with the same additive. Red upward-pointing triangles: additive no. 1; black circles: pure water; pink downward-pointing triangles: additive no. 2; blue left-pointing triangles: additive no. 3; light blue diamonds: additive no. 4; green squares: additive no. 5.

beginning of the steady state ($t \simeq 0.4 \times 10^5$ s) and the end of the experiment ($t = 5 \times 10^5$ s).

Much work has been carried out on the nature, shape, size, and evolution during creep of the contact between the solids; the access to d , even in simple geometries is a highly delicate task [22,23]. But no dependence of the strain rate on d has to be introduced here, which should be a consequence of all of the above-mentioned similarity of the microstructure of all of the samples: the additive used during their elaboration does not modify significantly the crystal habit and intercrystalline contact structure.

The results in Fig. 7 support the hypothesis of an interface-driven pressure solution creep. The faculty to (i) measure the

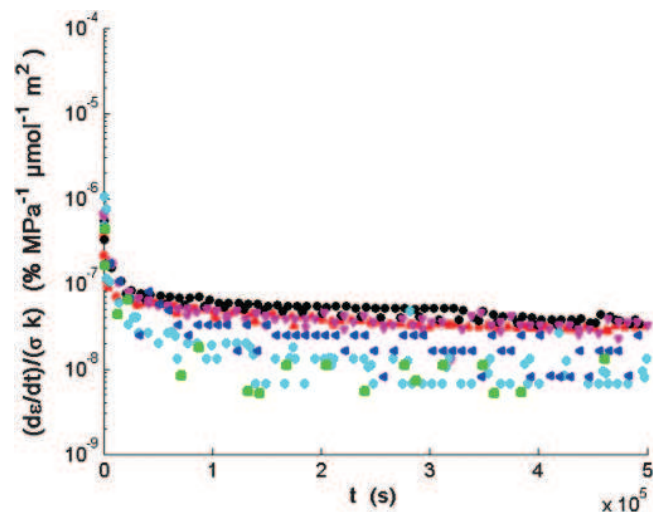


FIG. 6. (Color online) Strain rate normalized by the applied stress and dissolution rate constant as a function of time for all experiments. The color code is the same as in Fig. 5.

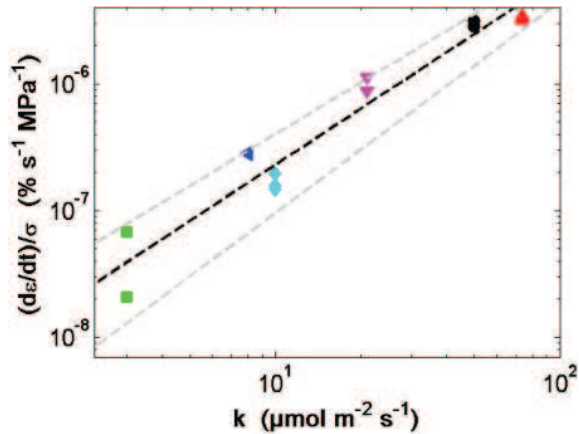


FIG. 7. (Color online) Ratio of the strain rate at $t = 1 \times 10^5$ s and of the applied stress, for the flexure wet creep of a set plaster beam elaborated with a given additive, as a function of the dissolution rate constant of gypsum in a solution of the same additive. The color code is the same as in Fig. 5. The black dashed line is a linear fit of the data. The upper gray dashed line corresponds to the same linear fit at times $t = 0.4 \times 10^5$ s (beginning of the stationary state of the creep curves) and the lower line corresponds to time $t = 5 \times 10^5$ s (end of the experiment).

pure dissolution rate constant of a material and (ii) tune this rate constant thanks to known adjuvants, has thus permitted to correlate the creep kinetics directly to the kinetics of the chemical reaction at the interface. Thereby, this methodology has permitted us to establish that the wet creep of set plaster is likely to originate in the dissolution-recrystallization of gypsum needles, rather than in the sliding between these needles [24].

Finally, it should also be noted that the creep exponent $0.34 \approx 1/3$ of the more efficient anticreep additives is rem-

iniscent of other pressure solution creep situations, and has been interpreted as a consequence of the universal behavior of shrinking liquid films, experienced by the confined water layers with a mechanism similar to spinodal decomposition [12].

V. CONCLUSION

By comparing the influence of several salts on the chemical behavior of the gypsum-water interaction and the wet creep of set plaster, we have evidenced the correlation between the dissolution velocity and wet creep strain rate of the material. This result permits us to propose that pressure solution creep is the mechanism of deformation and to state that dissolution is the limiting stage of the creep kinetics. This statement opens the way to the methodic search for new anticreep methods or additives. This study shows that pressure solution creep is not limited to geological situations, as the involved space and time scales could suggest, and is also susceptible to play a role in the wet creep of materials structurally close to set plaster, like hydraulic cements [25], polycrystalline or composite ceramics [26], and porous minerals, and should help to interpret their long-term wet mechanical behavior. The present study characterizes the behavior of a material completely saturated with water. Further studies will be necessary to investigate its behavior in the presence of water vapor, where the presence of liquid water around the crystallites is limited to capillary menisci.

ACKNOWLEDGMENTS

We thank Elisabeth Charlaix, Ellis Gartner, François Renard, and Dag Dysthe for fruitful discussions. This work was supported by Lafarge Centre de Recherche, Région Rhône-Alpes and CNES.

-
- [1] H. Sattler, *Mater. Struct.* **7**, 159 (1974).
 - [2] J. Chappuis, *Colloids Surf. A* **156**, 223 (1999).
 - [3] E. M. Gartner, *Cem. Concr. Res.* **39**, 289 (2009).
 - [4] W. E. Craker and K. K. Schiller, *Nature* **193**, 672 (1962).
 - [5] M. Sâadaoui, S. Meille, P. Reynaud, and G. Fantozzi, *J. Eur. Ceram. Soc.* **25**, 3281 (2005).
 - [6] E. Badens, S. Veessler, R. Boistelle, and D. Chatain, *Colloids Surf. A* **156**, 373 (1999).
 - [7] H. Andrews, *J. Soc. Chem. Ind.* **5**, 125 (1946).
 - [8] A. Lewry and J. Williamson, *J. Mater. Sci.* **29**, 5524 (1994).
 - [9] P. Coquard and R. Boistelle, *Int. J. Rock Mech. Min. Sci. Geomech. Abstr.* **31**, 517 (1994).
 - [10] D. Griggs, *Bull. Geol. Soc. Am.* **51**, 1001 (1940).
 - [11] S. deMeer and C. Spiers, *J. Geophys. Res.* **102**, 875 (1997).
 - [12] D. K. Dysthe, Y. Podladchikov, F. Renard, J. Feder, and B. Jamtveit, *Phys. Rev. Lett.* **89**, 246102 (2002).
 - [13] J. Colombani, *Geochim. Cosmochim. Acta* **72**, 5634 (2008).
 - [14] J. Colombani and J. Bert, *Geochim. Cosmochim. Acta* **71**, 1913 (2007).
 - [15] L. Amathieu and R. Boistelle, *J. Cryst. Growth* **79**, 169 (1986).
 - [16] W. Callister, *Materials Science and Engineering* (Wiley, New York, 2003).
 - [17] S. Meille, M. Sâadaoui, P. Reynaud, and G. Fantozzi, *J. Eur. Ceram. Soc.* **23**, 3105 (2003).
 - [18] A. Niemeijer, D. Elsworth, and C. Marone, *Earth Planet. Sci. Lett.* **284**, 386 (2009).
 - [19] F. Lehner, *Tectonophysics* **245**, 153 (1995).
 - [20] S. deMeer and C. Spiers, *Tectonophysics* **245**, 171 (1995).
 - [21] R. Raj, *J. Geophys. Res.* **87**, 4731 (1982).
 - [22] D. K. Dysthe, R. A. Wogelius, C. C. Tang, and A. A. Nield, *Chem. Geol.* **230**, 232 (2006).
 - [23] D. K. Dysthe, F. Renard, J. Feder, B. Jamtveit, P. Meakin, and T. Jossang, *Phys. Rev. E* **68**, 011603 (2003).
 - [24] M. Mbogoro, M. Snowden, M. Edwards, M. Peruffo, and P. Unwin, *J. Phys. Chem. C* **115**, 10147 (2011).
 - [25] Z. Bazant, *Nucl. Eng. Des.* **203**, 27 (2001).
 - [26] M. Ruggles-Wrenn, S. Mall, C. Eber, and L. Harlan, *Composites Part A* **37**, 2029 (2006).

Résumé :

L'importante augmentation de fluage des plaques de plâtre en milieu humide est un vieux problème dans l'industrie du bâtiment, dont l'origine n'est pas encore établie. Afin d'en comprendre le mécanisme une étude à trois échelles (macro : réponse mécanique, micro : cinétique de dissolution et nano : observation atomique) a été réalisée.

Une corrélation forte existe entre le fluage du plâtre en immersion et la cinétique de dissolution du gypse. La concordance de cette corrélation avec une loi de déformation par dissolution sous contrainte, très utilisés en géologie, permet de proposer la dissolution sous contrainte comme un des mécanismes responsables du fluage du plâtre en immersion.

L'évolution de la topographie de la surface du cristal de gypse immergé dans une solution aqueuse de gypse est observée par microscopie à force atomique (AFM). La cinétique de migration des marches atomiques est très dépendante de la sous-saturation de la solution, de la force d'appui de la pointe de l'AFM ainsi que des additifs utilisés. L'étude de l'influence de la force d'appui sur les vitesses des marches met en évidence la présence de deux mécanismes complètement différents. A fortes forces (≥ 15 nN) on observe un mécanisme d'usure de la surface, tandis qu'à faibles forces (≤ 10 nN) le mécanisme observé semble être la dissolution sous contrainte. L'évolution des vitesses des marches atomiques avec la force appliquée par la pointe est concordante avec une loi connue de dissolution sous contrainte.

Mots clés : Gypse - plâtre - fluage - dissolution - influence de l'eau - milieu humide - additifs - microstructure - marches atomiques - piqûres d'attaque - dissolution sous contrainte - coefficient dissolution - interférométrie - holographie - AFM

STUDY OF THE INFLUENCE OF PRESSURE SOLUTION ON THE MECHANICAL PROPERTIES OF SOLIDS (PLASTER CREEP)

The huge enhancement of the creep of plasterboard by humid environments is an old problem in the building industry, but its origin remains unknown. To understand this mechanism a three scales study (macro : mechanical behavior, micro : dissolution kinetics, nano : atomic observation) has been done.

There is a strong correlation between wet plaster creep and gypsum dissolution kinetics. The concordance between this correlation and the law of deformation by pressure solution, well-known in geology, permits to propose pressure solution as one of the mechanisms responsible of wet plaster creep.

The topological evolution of the cleaved surface of a gypsum single crystal during its dissolution in a flowing under-saturated aqueous solution has been observed with an atomic force microscope. The kinetics of step migration strongly depends on the saturation state of the solution, the force applied by the tip on the surface, as well as the used additives. The study of the influence of the force applied by the tip on the step velocity evidence two different dissolution enhancement regimes. At high forces (≥ 15 nN) a corrosive wear behavior is observed, while at low forces (≤ 10 nN) pressure solution is the observed mechanism. The step velocity evolution with the force obeys the known kinetic law of pressure solution.

Key Words : Gypsum - plaster - creep - dissolution - water influence - humid environment - additives - microstructure - atomic steps - etch pits - pressure solution - dissolution rate constant - interferometry - holography - AFM

Discipline : Physique

Laboratoire de Physique de la Matière Condensée et Nanostructures (LPMCN), Université Lyon 1 /
CNRS, 43 boulevard du 11 novembre 1918 ; 69622 Villeurbanne Cedex