Altération de matrices cimentaires par des eaux de pluie et des eaux sulfatées. Approche expérimentale et thermodynamique

Blandine Barbieri-Albert

▶ **To cite this version:**

Blandine Barbieri-Albert. Altération de matrices cimentaires par des eaux de pluie et des eaux sulfatées. Approche expérimentale et thermodynamique. Génie des procédés. Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne, 2002. Français. NNT : . tel-00813221

HAL Id: tel-00813221

https://theses.hal.science/tel-00813221

Submitted on 15 Apr 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.

Ecole Nationale Supérieure des
Mines de Saint-Etienne

Institut National
Polytechnique de Grenoble

N° d'ordre : 278 CD

THÈSE DE DOCTORAT

PRÉSENTÉE
POUR OBTENIR LE TITRE DE

DOCTEUR
DE L'ÉCOLE NATIONALE SUPÉRIEURE DES MINES DE SAINT-ETIENNE
ET DE L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE GRENOBLE

Spécialité : Génie des Procédés

PAR

Blandine ALBERT

Sujet de thèse :

Altération de matrices cimentaires par des eaux de pluie et des eaux sulfatées : approche expérimentale et thermodynamique

Soutenue le 2 avril 2002 devant le jury composé de :

J.P. OLLIVIER	Professeur, INSA Toulouse	*Rapporteur*
P. TOULHOAT	Professeur Univ. d'Evry et l'INSTN Saclay	*Rapporteur*
J.M. SIWAK	Professeur, Ecole des mines de Douai	*Exam., président*
F. ADENOT	Chargé de Recherche, CEA Cadarache	*Examinateur*
P. JAUGEY	Directeur de la Recherche, CALCIA	*Examinateur*
B. GUILHOT	Professeur, Ecole des mines de Saint-Etienne	*Examinateur*
E. BILAL	Chargé de Recherche, Ecole des mines de Saint-Etienne	*Directeur*
B. GUY	Professeur, Ecole des mines de Saint-Etienne	*Co-directeur*

Ce travail a été réalisé au Département GENERIC (Géochimie, Environnement, Ecoulement, Réacteurs Industriels, Cristallisation) du Centre SPIN (Sciences des Processus Industriels et Naturels) de l'École Nationale Supérieure des mines de Saint-Etienne.

Ecole Nationale Supérieure des
Mines de Saint-Etienne

Institut National
Polytechnique de Grenoble

N° d'ordre : 278 CD

THÈSE DE DOCTORAT

PRÉSENTÉE
POUR OBTENIR LE TITRE DE

DOCTEUR
DE L'ÉCOLE NATIONALE SUPÉRIEURE DES MINES DE SAINT-ETIENNE
ET DE L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE GRENOBLE

Spécialité : Génie des Procédés

PAR

Blandine ALBERT

Sujet de thèse :

Altération de matrices cimentaires par des eaux de pluie et des eaux sulfatées : approche expérimentale et thermodynamique

Soutenue le 2 avril 2002 devant le jury composé de :

J.P. OLLIVIER	Professeur, INSA Toulouse	*Rapporteur*
P. TOULHOAT	Professeur Univ. d'Evry et l'INSTN Saclay	*Rapporteur*
J.M. SIWAK	Professeur, Ecole des mines de Douai	*Exam., président*
F. ADENOT	Chargé de Recherche, CEA Cadarache	*Examinateur*
P. JAUGEY	Directeur de la Recherche, CALCIA	*Examinateur*
B. GUILHOT	Professeur, Ecole des mines de Saint-Etienne	*Examinateur*
E. BILAL	Chargé de Recherche, Ecole des mines de Saint-Etienne	*Directeur*
B. GUY	Professeur, Ecole des mines de Saint-Etienne	*Co-directeur*

Ce travail a été réalisé au Département GENERIC (Géochimie, Environnement, Ecoulement, Réacteurs Industriels, Cristallisation) du Centre SPIN (Sciences des Processus Industriels et Naturels) de l'École Nationale Supérieure des mines de Saint-Etienne.

Remerciements

Ce travail n'aurait pu se réaliser sans un grand nombre de personnes que je voudrais chaleureusement remercier.

Tout d'abord, je remercie les personnes à l'origine de ce sujet, Pierre Jaugey, directeur de la recherche à Calcia Italcementi Group et Essaïd Bilal, Bernard Guy et Bernard Guilhot, professeurs à l'Ecole des mines de Saint-Etienne. Je remercie Laurent Izoret, du groupe Vicat, de s'être joint à nous au courant de la thèse. Ainsi, le milieu cimentier et celui de la géochimie ont rallié leurs compétences sur la problématique de la durabilité. J'espère que la connexion entre les deux milieux sera, elle aussi, "durable".

Je remercie Essaïd Bilal et Bernard Guy de m'avoir encadrée pour ce travail. Leurs deux approches ont été complémentaires et enrichissantes. Je remercie Jean-Pierre Ollivier et Pierre Toulhoat d'avoir rapporté mon travail de thèse et de m'avoir fait part d'un peu de leur savoir par leurs remarques et suggestions. Je remercie les autres membres du jury, Jean-Michel Siwak, Pierre Jaugey, Bernard Guilhot et Frédéric Adenot pour leur marque d'intérêt.

Je remercie Ivan Serclérat et Emmanuel Moudilou pour leur suivi pendant le DEA et la thèse depuis le CTG d'Italcementi Group. Je remercie Eric Brouard et Marcel Dijoud de leur concours depuis le Centre Technique Louis Vicat.

Je remercie les personnes de l'Ecole des mines de Saint-Etienne qui ont participé à la partie analytique de mon travail. Au Centre SPIN, je remercie Frédéric Gallice pour les analyses ICP et FX, Jean-Poyet pour être aller "titiller" les ions sulfates, Olivier Valfort pour la DRX, Jean-Claude Marchand et Alain Lallemand et leurs "trucs et astuces" pour les montages en laboratoire, Marie-Thérèse Cherblanc pour les préparations de sections d'échantillons. Au Centre SMS, je remercie Paul Jouffrey pour m'avoir fait partager son enthousiasme pour la microscopie électronique, et m'avoir transmis quelques unes de ses compétences en la matière. Je remercie René Fillit et son équipe de "choc et de charme" de m'avoir permis d'utiliser le Dosophatex®. Je remercie vivement Michèle Veschambres de l'Université Blaise Pascal de Clermont-Ferrand pour les (très) nombreuses séries d'analyse effectuées en microsonde électronique. Pour le coté Informatique, je remercie Jacques Moutte pour son logiciel Tikazu, Bernard Guy et Jean-Marie Pla pour le logiciel Zen+k. Je remercie Vincent Theisse pour sa disponibilité et son enthousiasme "infotik".

J'ai une pensée à toutes les personnes de la "géol", en D3, permanentes ou de passage, et les autres personnes du Centre SPIN avec qui j'ai passé de bons moments. J'ai une pensée pour les thésards, ceux qui sont partis déchus ou victorieux, et ceux qui sont présents.

Enfin, je remercie mes parents pour leurs encouragements et leur reconnaissance. Le premier jour où ils m'ont emmenée à l'école avec mon petit cartable, ils ne devaient pas se douter que je continuerai à y aller aussi longtemps. Je remercie ma sœur et mon "ti" frère pour leurs encouragements eux aussi. Et je ne remercierai jamais assez mon Prince Charmant de nous avoir donné une si belle petite princesse durant cette période.

Sommaire

Introduction 9

Chapitre I : Le béton, une roche particulière 11

1 - Le ciment 11
1-1- Fabrication du ciment artificiel par voie sèche 11
1-2- Usages du ciment 13

2- Processus d'hydratation du ciment Portland 14
2-1- Principe de l'hydratation selon LE CHATELIER 14
2-2- Réactions d'hydratation des phases majoritaires du clinker en présence de gypse 14
2-2-1- Hydratation de l'alite et la bélite 14
2-2-2- Hydratation de l'aluminate tricalcique en présence de gypse 14
2-2-3- Hydratation de la brownmillérite en présence de gypse 15
2-3- Composition chimique et structure des hydrates du ciment 15
2-3-1- La portlandite 15
2-3-2- L'ettringite et les phases de type AFt 15
2-3-3- Le monosulfoaluminate de calcium et les phases de type AFm 16
2-3-4- La solution solide des hydrogrenats 16
2-3-5- Phases de type hydrotalcite 16
2-3-6- Les CSH 16
2-4- Cas particulier des alcalins 18

3- Evolution de la microstructure lors de l'hydratation du ciment 19

4- Particularités des pâtes confectionnées avec un ciment Portland et des fumées de silice 19

5- Microstructure particulière de la pâte en présence de granulats 20
5-1- Mortier de ciment Portland 20
5-2- Mortier de ciment Portland mélangé à des particules de fumées de silice 21

Conclusion 22

Chapitre II : Processus d'altération des roches à la surface de l'écorce terrestre 23

1- Le cycle global des roches 23

2- Les processus d'altération physiques et chimiques des roches 23
2-1- Distinction entre les processus d'altération physique et chimique 23
2-2- Exemples de mécanismes d'altération de roches 24
2-2-1- Dissolution des évaporites 24
2-2-2- Dissolution des carbonates 24
2-2-3- Altération de roches magmatiques 24

3- Quels types d'altération le béton peut-il subir ? 24
3-1- Conditions d'équilibre du béton 24
3-2- Choix des agents d'altération 25
3-3- Attaque sulfatique des bétons 25

Conclusion 27

Chapitre III : Etude bibliographique de travaux portant sur l'altération de matrices cimentaires par des eaux peu chargées et par des solutions riche en ions sulfates. 29

1- Altération de matrices cimentaires par de l'eau pure sous atmosphère inerte 29
1-1- Zonations chimiques et minéralogiques dans des pâtes altérées (travaux de Faucon [1997]) 29

1-1-1- Altération d'une pâte de C_3S hydraté 30
1-1-2- Altération d'une pâte de C_3S et de C_3A hydratés 30
1-1-3- Altération d'une pâte de C_3S et de nitrate de fer hydratés 31
1-1-4- Altération d'une pâte de CPA-CEM I 31
1-2- Altération d'un béton à ultra-hautes performances (travaux de Matte [2000]) 32
1-3- Evolution des teneurs en calcium dans les solutions des réacteurs d'altération et interprétation proposée par Adenot et Aspart [1998] 33

2- Altération de matrices cimentaires par de l'eau peu chargée et acidifiée 34
2-1- Zonation d'échantillons de pâte de ciment Portland altérés par de l'eau maintenue à pH = 7 par de l'acide nitrique (travaux d'Adenot [1992]) 34
2-2- Comparaison entre le comportement d'un mortier et celui d'une pâte pure (travaux de Bourdette [1994]) 35
2-3- Zonation minéraloqique de pâtes de ciment Portland altérées par une solution à pH = 8,5 maintenu par ajout d'acide (travaux de Révertégat et al. [1997]) 35
2-4- Travaux de Moudilou [2000] 36
2-5- Altération de pâtes à hautes performances (travaux de Delagrave et al. [1996]) 38

3- Altération de matrices cimentaires par de l'eau peu chargée sous atmosphère carbonatée 39
3-1- Travaux de Révertégat, Richet et Gégoud [1992] 39
3-2- Travaux de Révertégat et al. [1997] 40

4- Altération de dalles de béton par des eaux de percolation dans une mine d'uranium (Rougeau [1994]) 40

5- Néoformation d'ettringite dans les matrices cimentaires se trouvant dans un environnement dépourvu de sulfates 42
5-1- Apparition d'ettringite secondaire dans des échantillons soumis à différentes conditions de conservation (Batic et al. [2000]) 42
5-2- Ettringite néoformée dans des échantillons en contact avec le CO_2 atmosphérique dans une ambiance fortement humide (Kuzel [1996]) 42

6- Altération de matrices cimentaires par des solutions de Na_2SO_4 dissous 43
6-1- Altération de pâtes de ciment Portland ordinaire dans une solution de Na_2SO_4 dissous (Gollop et Taylor [1992]) 44
6-2- Altération de pâtes de ciment Portland classé comme résistant aux sulfates dans une solution de Na_2SO_4 dissous (Gollop et Taylor [1994] [1995]) 45

7- Origine du gonflement dans les matrices cimentaires dans des environnements chimiques riches en sulfates 46
7-1- Formation et expansion des cristaux d'ettringite (Deng et Tang [1994]) 46
7-2- Formation et expansion de composés autres que l'ettringite (Winkler [1975]) 47

Conclusion 47

Chapitre IV : Caractérisation des échantillons initiaux 49

1- Caractérisation des échantillons de pâte de CPA-CEM I 52,5 R hydraté (ciment fourni par le CTG Italcementi Group) 49
1-1- Analyse minéralogique par diffraction aux rayons X 50
1-2- Observations au microscope électronique à balayage 51
1-3- Analyses chimiques ponctuelles 54

2- Caractérisation d'échantillons de pâte de CPA-CEM 52,5 et CPA-CEM 52,5 PM ES hydratés (ciments fournis par le CT Vicat) 56
2-1- Analyses chimiques ponctuelles d'une pâte de CPA-CEM I 52,5 hydraté 57
2-2- Analyses chimiques ponctuelles d'une pâte de CPA-CEM I 52,5 PM ES hydraté 58

3- Caractérisation d'échantillons de mortier de ciment Portland et de Cimax®, un béton à ultra hautes performances 59
3-1- Observation d'un mortier de ciment Portland au microscope électronique à balayage 60
3-2- Etude du Cimax® au microscope électronique à balayage et par microsonde électronique 61

Conclusion 64

Chapitre V : Expériences d'altération de matrices cimentaires en laboratoire, protocoles et résultats 67

1- Altération d'échantillons de pâte de CPA-CEM I 52,5 R hydraté dans un réacteur ouvert, alimenté en continu avec de l'eau distillée, sous atmosphère inerte 67
1-1- Dispositif expérimental 67
1-2- Evolution du pH et de la composition de la solution du réacteur au cours des deux mois d'expérience 68
1-2-1- Evolution du pH de la solution du réacteur 68
1-2-2- Evolution de la composition de la solution du réacteur 69
1-2-3- Quantités d'éléments libérées par les échantillons 70
1-2-4- Conclusion 72
1-3- Observation des échantillons après expérience 73
1-3-1- Observation d'une section d'échantillon à l'œil nu 73
1-3-2- Observation de sections d'échantillon au microscope électronique à balayage 73
1-3-3- Zonation chimique des échantillons 74
1-3-4- Zonation minéralogique des échantillons 77
1-4- Etude des différentes zones de l'échantillon altéré au microscope électronique à balayage et en microsonde électronique 80
1-4-1- Etude du cœur 80
1-4-2- Etude de la zone 1 82
1-4-3- Etude de la zone 2 86
1-4-4- Etude de la zone 3 (bordure) 90
1-5- Bilan et discussion des résultats expérimentaux obtenus lors de l'altération des échantillons par de l'eau distillée sous atmosphère inerte 94

2- Altération d'échantillons de pâtes de ciment par de l'eau déionisée sous atmosphère carbonatée 96
2-1- Dispositif expérimental utilisé 96
2-2- Evolution du pH et de la composition de la solution du réacteur au cours de l'expérience 96
2-2-1- Evolution du pH 96
2-2-2- Evolution de la composition de la solution du réacteur 97
2-2-3- Calcul des quantités libérées cumulées 99
2-3- Observation des échantillons après expérience 100
2-3-1- Observation d'une section d'échantillon altéré au MEB 100
2-3-2- Zonation chimique des échantillons 100
2-3-3- Zonation minéralogique des échantillons 103
2-4- Etude des différentes zones au MEB et en microsonde électronique 107
2-4-1- Etude du cœur 107
2-4-2- Etude de la zone 1 108
2-4-3- Etude de la zone 2 112
2-4-4- Etude des zones 3 et 4 115
2-5- Bilan et discussion des résultats expérimentaux d'altération de pâtes de ciment par de l'eau déionisée sous atmosphère carbonatée 120

3- Altération d'échantillons de pâtes de ciment par de l'eau acidifiée à pH = 4 en atmosphère ambiante **121**
3-1- Dispositif expérimental 121
3-2- Evolution de la solution du réacteur 121
3-2-1- Evolution du pH de la solution du réacteur 121
3-2-2- Variation de la composition de la solution du réacteur 122
3-2-3- Quantités d'éléments libérés en cumulé 123
3-2- Etude des échantillons solides après expérience 125
3-2-1- Observation d'une section d'échantillon altéré au microscope électronique à balayage 125
3-2-2- Zonation chimique des échantillons 125
3-3-3- Zonation minéralogique des échantillons 128
3-4- Etude des différentes zones au MEB et en microsonde électronique 131
3-4-1- Etude du cœur 131
3-4-2- Etude de la zone 1 132
3-4-3- Etude de la zone 2 136
3-4-4- Etude de la zone 3 139
3-5- Bilan et discussion des résultats expérimentaux obtenus lors de l'altération d'une pâte de ciment hydraté par de l'eau acidifiée à pH = 4 avec de l'acide sulfurique 144

4- Altération d'échantillons de mortier dans les mêmes conditions expérimentales que les échantillons de pâte de ciment **145**
4-1- Etude des échantillons de mortier à base de ciment Portland altérés par de l'eau distillée sous atmosphère inerte 145
4-1-1- Zonation chimique des échantillons de mortier 145
4-1-2- Observation au microscope électronique à balayage de la zone 3 (bordure de l'échantillon) 147
4-1-3- Observation au microscope électronique à balayage de la zone 2 147
4-1-4- Observation au microscope électronique à balayage de la zone 1 148
4-1-5- Observation au microscope électronique à balayage du cœur 149
4-1-6- Conclusion 149
4-2- Etude des échantillons de Cimax® altérés par de l'eau distillée sous atmosphère inerte 150
4-2-1- Evolution du pH de la solution du réacteur 150
4-2-2- Evolution de la composition de la solution du réacteur 150
4-2-3- Quantités d'éléments libérées en cumulé 152
4-2-4- Analyse par DRX des échantillons après deux mois d'expérience 153
4-2-5- Observation de section d'échantillon de Cimax® altéré au MEB et analyse en microsonde 154
4-2-6- Etude de la composition et de la microstructure de la zone 1 157
4-2-7- Etude de la composition et de la microstructure de la zone 2 158
4-2-8- Etude de la composition et de la microstructure de la zone 3 160
4-2-9- Bilan et discussion des résultats expérimentaux obtenus lors de l'altération d'échantillon de Cimax® par de l'eau distillée sous atmosphère inerte 163

5- Altération de mortiers dans des solutions de Na_2SO_4 dissous : comparaison du comportement d'un mortier à base de ciment Portland avec un mortier à base de ciment Portland résistant aux eaux sulfatées **165**
5-1- Protocole d'expérience d'altération par Na_2SO_4 165
5-2- Etude des échantillons de mortiers à base de CPA-CEM I 52,5 altérés pendant un an dans une solution de Na_2SO_4 dissous 166
5-2-1- Gonflement et désagrégation des échantillons 166
5-2-2- Profil de la concentration du soufre dans les échantillons 166

5-2-3- Synthèse des observations effectuées au microscope électronique au Centre Technique Louis Vicat ___ 167
5-2-4- Nos analyses effectuées sur les échantillons après 52 semaines d'immersion ___ 167
5-2-5- Bilan des résultats expérimentaux sur l'altération d'un mortier de ciment Portland courant dans une solution de Na_2SO_4 dissous ___ 172
5-3- Etude des échantillons de mortiers à base de CPA-CEM I 52,5 immergés pendant un an dans une solution de Na_2SO_4 dissous ___ 173
5-3-1- Gonflement des échantillons ___ 173
5-3-2- Profil de la concentration du soufre dans les échantillons ___ 173
5-3-3- Synthèse des observations effectuées au microscope électroniques effectuées au Centre Technique Louis Vicat ___ 174
5-3-4- Nos analyses effectuées sur les échantillons après 52 semaines d'immersion ___ 174
5-3-5- Bilan et discussion des résultats obtenus lors de l'altération d'un mortier de ciment Portland de classe PM ES dans une solution de Na_2SO_4 dissous ___ 178

6- Bilan des différentes expériences d'altération et discussion ___ 179
6-1- Simulation d'altération par des eaux de pluie ___ 179
6-2- Simulation d'altération par des eaux riches en Na_2SO_4 dissous ___ 184

Chapitre VI : Construction de diagrammes de phases dans le système CaO-SiO_2-Al_2O_3-SO_3-CO_2-H_2O et modélisation thermodynamique des modifications chimiques et minéralogiques survenues dans les échantillons altérés ___ ***187***

1- Etude bibliographique de travaux de modélisation thermodynamique de l'altération de matrices cimentaires ___ 187
1-1- Modèle d'équilibres chimiques proposé par Reardon [1990] ___ 187
1-2- Diffuzon, code de calcul proposé par Adenot [1992] ___ 188
1-3- Diffu-Ca, modèle proposé par Adenot et Aspart [1998] ___ 190
1-4- Construction de diagrammes de phases selon Damidot et Glasser [1993], [1995], Damidot et al. [1994], Stronach et Glasser [1998] ___ 190

2- Notre approche thermodynamique : construction de diagrammes de phases avec le logiciel Zen+k ___ 191
2-1- Données à entrer dans le logiciel ___ 191
2-2- Constituants immobiles, mobiles et en excès ___ 192
2-3- Calcul des assemblages de phases stables ___ 192
2-3-1- En système fermé ___ 192
2-3-2- En système ouvert ___ 193
2-4- Conclusion ___ 193

3- Exploration du système chimique CaO-SiO_2-Al_2O_3-SO_3-CO_2-H_2O à T = 25°C et P = 1 atmosphère ___ 193
3-1- Exploration du système CaO-SiO_2-H_2O à 25°C et 1 atmosphère ___ 193
3-1-1- Données thermodynamiques concernant les CSH ___ 194
3-1-2- Etude du système CaO-SiO_2-H_2O ___ 196
3-2- Exploration du système CaO-Al_2O_3-SO_3-H_2O à 25°C et 1 atmosphère ___ 200
3-2-1- Quête des données thermodynamiques concernant l'ettringite, le monosulfoaluminate de calcium, et l'hydrogrenat ___ 200
3-2-2- Etude du système CaO-Al_2O_3-SO_3-H_2O ___ 201
3-2-3- Question de la stabilité du monosulfoaluminate de calcium ___ 204
3-3- Exploration du système CaO-Al_2O_3-CO_2-H_2O à 25°C et 1 atmosphère ___ 206
3-4- Exploration du système Ca-Al_2O_3-SO_3-CO_2-H_2O à 25°C et 1 atmosphère ___ 208

4- Interprétation thermodynamique des modifications survenues dans les échantillons issus des différentes expériences effectuées (construction de diagrammes de phases) ___ 210

4-1- Interprétation thermodynamique des modifications survenues dans les échantillons lors de l'altération par des eaux de pluie (construction de diagrammes de phases) 210
4-1-1- Hypothèse de l'équilibre chimique local 210
4-1-2- Mobilité et immobilité des constituants 211
4-1-3- Relation entre les potentiels chimiques des constituants et des grandeurs expérimentales 211
4-1-4- Données entrées dans le logiciel pour la construction de diagrammes 213
4-1-5- Construction de diagrammes appliquée au processus d'altération de pâte et mortier de ciment Portland par de l'eau distillée sous atmosphère inerte 214
4-1-6- Construction de diagrammes appliquée au processus d'altération de pâte et mortier de ciment Portland par de l'eau déionisée sous atmosphère carbonatée 221
4-2- Interprétation thermodynamique des modifications survenues dans les échantillons lors de l'altération par une solution de Na_2SO_4 dissous (construction de diagrammes de phases) 226
4-2-1- Mobilité des constituants 226
4-2-2- Tracé de diagrammes appliqué à l'altération de mortiers à base de ciment CPA-CEM I 52,5 227
4-2-3- Tracé de diagrammes appliqué à l'altération de mortiers à base de ciment CPA-CEM I 52,5 PM ES 230
4-2-3- Bilan des tracés des diagrammes 232

5- Bilan de l'approche thermodynamique 233

Bilan des approches expérimentale et thermodynamique adoptées pour l'étude de la durabilité des matrices cimentaires 235

Simulation d'altération par des eaux de pluie 235
Caractéristiques des matrices cimentaires étudiées 236
Protocoles expérimentaux 237
Résultats expérimentaux 238
Approche thermodynamique 241

Altération d'échantillons de mortier dans une solution de Na_2SO_4 dissous 243
Protocole expérimental 243
Résultats expérimentaux 244
Approche thermodynamique 246

Conclusion et perspectives 246

***Références bibliographiques :* 247**

A- Notation cimentière 261

B- Evolution de la microstructure lors de l'hydratation d'un ciment Portland 262
B-1- La période dormante 262
B-2- La prise de la pâte 262
B-3- Le durcissement de la pâte 263
B-4- Cinétique d'hydratation 263

C- Description géochimique des eaux de pluie et de rivières 265
C-1- Volumes des différents réservoirs d'eau de la croûte terrestre 265
C-2- Les eaux de pluie et de brouillard des continents 265
C-2-1- Influence des poussières continentales et des aérosols marins sur la composition chimique des eaux de pluie et de brouillard 266
C-2-2- Influence des gaz de l'atmosphère sur la composition chimique des eaux de pluie et de brouillard 267
C-3- Les eaux de rivières 269

C-3-1- La composition moyenne des eaux de rivières 269
C-3-2- Influence des précipitations, de l'altération des roches et de l'évaporation sur la composition des eaux de rivières 270

D- Outils analytiques mis en œuvre 273
D-1- Microscope électronique à balayage JEOL JSM 840 273
Principe de fonctionnement et distinction entre électrons secondaires et rétrodiffusés 273
D-2- Microsonde électronique Cameca SX 100 273
D-3- Diffraction aux rayons X (DRX) 274
Principe 274
Appareils utilisés 274

E- La thermodynamique : objet et méthode 275
E-1- Définition d'un système 275
E-2- Différents états d'un système 275
E-3- Règle des phases 276

F- Grandeurs thermodynamiques 277
F-1- L'énergie interne 277
F-2- L'entropie 277
F-3- L'enthalpie et l'enthalpie libre 278
F-4- Grandeurs thermodynamiques de réactions chimiques 279
F-4-1- Enthalpie, entropie et enthalpie libre de réaction 279
F-4-2- L'affinité d'une réaction chimique 279
F-4-3- Caractérisation de composés par leur enthalpie, leur entropie et leur enthalpie libre de formation 280
F-4-4- Définition du potentiel chimique 281
F-4-5- Relation entre potentiel chimique et activité d'un constituant 281
F-5- Différents modes de calcul du coefficient d'activité d'un constituant en solution aqueuse 282
F-5-1- Equations de Debye-Hückel [1923] 282
F-5-2- Equations de Davies [1938] 282
F-5-3- Equations de Pitzer [1979] 282
F-6- Equilibre entre solution aqueuse et phases solides 283

G- Calcul de la pression de cristallisation de l'ettringite dans une matrice cimentaire (Deng et Tang [1994]) 284

H- La vatérite : structure cristallographique et occurence 285

I- Images acquises sur des sections d'échantillons de mortier altérés 286

J- Calculs effectués pour l'approche thermodynamique du chapitre VI 288
J-1- Calculs d'enthalpie libre de formation de phases 288
Calculs d'enthalpies libres de formation de CSH à partir des données de Glasser et al. [1987] 288
Modélisation de la solution solide des CSH selon Atkinson et al. [1989], calcul des enthalpies libres de formation 288
Calcul des enthalpies libres de formation du monocarboaluminate de calcium, de l'hémicarboaluminate de calcium et du tricarboaluminate de calcium 289
J-2- Valeurs d'enthalpie libre de formation des espèces en solution et phases solides utilisées 290
J-3- Calculs de spéciation de solutions aqueuses 291

Introduction

Le travail présenté dans ce manuscrit est le fruit de la collaboration entre Calcia d'Italcementi Group et le département GENERIC[1] de l'Ecole des mines de Saint-Etienne sur l'étude de la durabilité du béton. Ce thème a déjà été abordé lors de différents travaux, notamment sur le stockage des déchets radioactifs dans des containers de béton (Adenot [1992], Rougeau [1994], Bourdette [1994], Faucon [1997]), et sur la rétention de métaux présents en traces dans les ciments hydratés (Serclérat [1996], Moudilou [2000]).

La démarche originale a été de considérer le béton comme une roche. En effet, le béton peut être défini comme un conglomérat où des granulats sont liés les uns aux autres par du ciment hydraté. Comme toutes les roches, il est soumis à des processus de dégradation d'ordre physique (cycles de gel et de dégel, gradients thermiques, érosion par le vent, ...) et d'ordre chimique.

La question posée par les cimentiers s'est limitée aux processus d'altération chimique subis par plusieurs types de matrices cimentaires comme des pâtes de ciment hydraté, des mortiers et un béton à ultra hautes performances.

La succession des chapitres de ce manuscrit reflète les étapes chronologiques de notre travail.

Dans un premier temps, nous établirons les caractéristiques des matrices à étudier avec des outils courants en géochimie.

Ensuite, nous ferons le bilan des types d'altération chimique que peuvent subir les bétons. Les ouvrages de béton suivent étroitement l'activité humaine. En effet, le béton est utilisé dans l'habitat, les réseaux routiers, les ouvrages d'art, les réseaux d'adduction d'eau, la stabilisation de déchets ménagers et industriels, ... Les agents responsables de l'altération chimique des ouvrages sont principalement les eaux de pluie et les eaux de rivières.

Différentes expériences ont été menées en laboratoire pour simuler l'altération par certaines eaux de pluie et de rivière. Les modifications chimiques et minéralogiques survenues dans les échantillons seront présentées en comparaison avec les caractéristiques des échantillons initiaux.

Afin d'apporter des éléments d'explication aux modifications observées, nous adopterons une démarche thermodynamique. Parmi les différentes approches possibles, nous avons choisi de construire des diagrammes de phases afin de mettre en évidence les facteurs pouvant expliquer l'altération des matrices cimentaires.

[1] GENERIC : Géologie, ENvironnement, Ecoulements, Réacteurs Industriels et Cristallisation.

Chapitre I : Le béton, une roche particulière

L'objet de ce premier chapitre est de donner le mode de fabrication du ciment et ses usages, puis de décrire les processus d'hydratation du ciment.

1 - Le ciment

D'après la norme européenne NF P 15-301 en vigueur depuis 1994,

> *le ciment est une fine mouture inorganique qui, gâchée avec de l'eau, forme une pâte qui fait prise et durcit par suite de réactions d'hydratation. Après durcissement, cette pâte conserve sa résistance et sa stabilité, même sous l'eau. On parle alors de liant hydraulique.*

Une pâte de ciment est obtenue simplement par gâchage d'eau avec du ciment. Un mortier, lui, est obtenu par gâchage d'eau, de ciment et de sable. Un béton est issu du mélange de ciment, d'eau, de sable et de granulats.

Nous décrivons dans cette partie la fabrication du ciment artificiel, les phases anhydres réactives qui le composent et les domaines de mise en œuvre à partir de données récentes de l'industrie cimentière.

1-1- Fabrication du ciment artificiel par voie sèche

Le ciment est obtenu par cuisson d'un mélange de roches calcaires et argileuses et d'éventuels ajouts correctifs de composition comme de la bauxite, du sable siliceux de haute pureté, des cendres de pyrite. Avant de passer dans le four de cuisson, ce mélange est appelé "le cru". Il doit présenter des proportions précises en oxydes principaux (CaO, SiO_2, Al_2O_3 et Fe_2O_3) et en oxydes mineurs (Na_2O, K_2O, MgO). Nous pourrions parler de teneurs en éléments chimiques, et non en oxydes. Mais le milieu cimentier a des notations et un vocabulaire qui lui sont propres et que nous avons adoptés. Ainsi, la plupart des formules chimiques des composés cimentaires sont exprimées en oxydes. Pour simplifier l'écriture de composés chimiques ou de réactions, les oxydes sont symbolisés par des lettres. Cette notation est précisée en annexe.

Différents modes de cuisson du cru existent, dont le mode par "voie sèche", qui est aujourd'hui le plus courant. Avec ce mode de fabrication, la farine de cru finement broyée est introduite dans une tour de précalcination. Au cours de son cheminement dans cette tour, la farine est portée à 850°C. La farine subit les modifications suivantes :

Réactions à l'état solide (850°C) :

- Décarbonatation de 80 à 90% de $CaCO_3$
- Déshydratation et décomposition des argiles

La farine est ensuite introduite dans un four tubulaire rotatif où elle est portée de 850 à 1450°C. Les réactions qui ont lieu dans le four sont les suivantes :

Réactions à l'état solide (de 850 à 1250°C°) :

- Décarbonatation de $CaCO_3$ restant
- Transformation allotropique :
  Quartz *(système cristallin hexagonal)* → Cristobalite *(système cristallin quadratique)*

- Réaction de CaO issu de la calcite, de SiO_2 issu de la cristobalite et du quartz, et de Al_2O_3 issu d'argiles pour former des composés transitoires (CA(*), $C_{12}A_7$(*), CS(*)) et une partie des composants finaux (C_2S(*), C_3A(*), C_4AF(*))

Réactions solide/liquide (de 1250°C à 1450°C) : clinkérisation

- Passage en phase liquide de C_3A(*), C_4AF(*) et d'une partie de C_2S(*)
- Formation de C_3S(*)

A la sortie du four, le mélange est refroidi brutalement à l'air ambiant. Cette trempe entraîne la solidification de la phase liquide qui s'était formée à 1450°C. Lors de cette solidification, deux composés cristallisent, l'aluminate tricalcique C_3A(*) et la brownmillérite C_4AF (*).

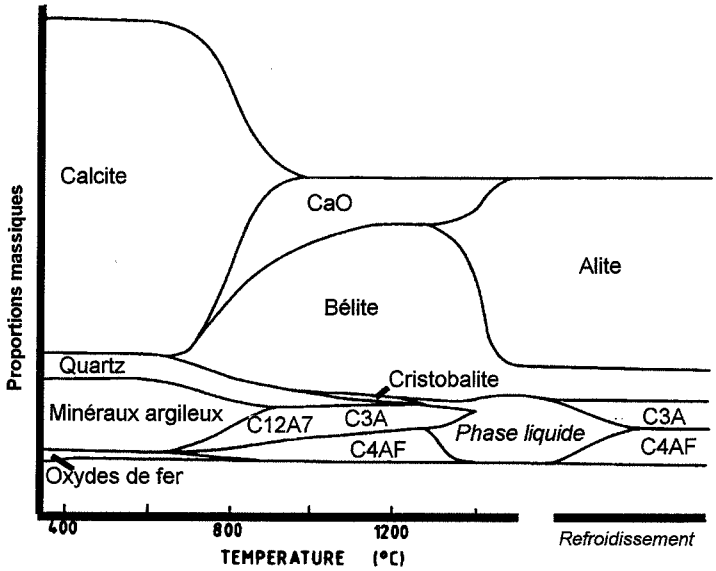


Fig. I-1 : Schématisation des phases qui apparaissent dans le four depuis la farine du cru jusqu'au clinker (modifié de Wolter [1985])

A la fin de ce procédé, le produit obtenu est appelé "clinker" et se présente sous forme de boulets noirs de taille centimétrique. La trempe du clinker à la sortie du four permet de figer les phases réactives qui le composent. Les formules chimiques et les notations cimentières des quatre phases majeures qui composent le clinker sont précisées dans le tableau suivant. Il ne s'agit pas de composés purs et les éléments en traces qu'elles contiennent sont également précisées dans le tableau.

Tableau I-1 : Minéraux du clinker et impuretés associées

Composé	Notation cimentière	Formule chimique	Eléments en traces (liste non exhaustive)
Alite	C_3S	Ca_3SiO_5	Fe, Al, Mg, S
Bélite	C_2S	Ca_2SiO_4	Fe, Al, P, S, K
Aluminate tricalcique	C_3A	$Ca_3Al_2O_6$	Na, K, Fe, Si
Brownmillérite(°)	C_4AF	$Ca_4Al_2Fe_2O_{10}$	Si, Mg, Ti, Cr, Mn

(°) La brownmillerite n'a pas une composition définie. C'est une solution solide entre les phases de composition C_2A_2 et C_2F_2. La notation C_4AF est utilisée comme une approximation. Dans la littérature cimentière, le C_4AF est aussi désigné comme "la solution solide ferrique".

Ce sont ces quatre composés, l'alite, la bélite, l'aluminate tricalcique et la brownmillérite, qui réagissent avec l'eau et font que le ciment prend et durcit. Signalons, en outre, la présence de deux autres composés mineurs dans le ciment, la chaux libre (CaO) et le périclase (MgO).

---

* Utilisation de la notation cimentière en oxydes (cf. annexe).

Le clinker est le composant principal des ciments dits "Portland" et "Portland composés". Le ciment Portland contient au moins 95% de clinker mélangé à du gypse et d'autres ajouts éventuels. Le gypse sert à réguler la prise du ciment (le rôle du gypse sera expliqué dans le paragraphe 2-2-2 de ce chapitre). Les ciments Portland dits "composés" sont constitués d'un mélange de clinker, de gypse et d'autres constituants, selon les propriétés désirées, comme des laitiers de haut fourneau, des fumées de silice, des particules de calcaires broyés. Les différentes appellations des ciments artificiels et les constituants autres que le clinker qui peuvent entrer dans leur composition sont définis par le texte de la norme NF P 15-301.

Pour notre étude, nous nous sommes penchés sur l'altération d'échantillons confectionnés avec trois ciments Portland différents. Le CTG d'Italcementi group nous a fourni un ciment de désignation CPA-CEM I 52,5 R, et le CT Vicat un CPA-CEM I 52,5 et un CPA-CEM I 52,5 PM ES. Le sigle CPA-CEM I signifie que ces ciments sont de type Portland, constitués à 95% de clinker. "52,5" est la classe de résistance du ciment. Cela signifie qu'un mortier normalisé peut supporter au moins 52,5 MPa en compression au bout de 28 jours d'hydratation. La précision "R" signifie que l'acquisition de cette résistance est rapide. Les ciments classés comme "PM" et "ES" sont formulés spécialement pour être utilisés en milieu chimique agressif (ES) et en contact avec l'eau de mer (PM).

1-2- Usages du ciment

Les principaux types de mise en œuvre du ciment sont donnés par le graphique ci-après. C'est à partir de ces données que nous sélectionnerons les différents agents d'altération auxquels sont le plus souvent confrontés les ouvrages à base de ciment.

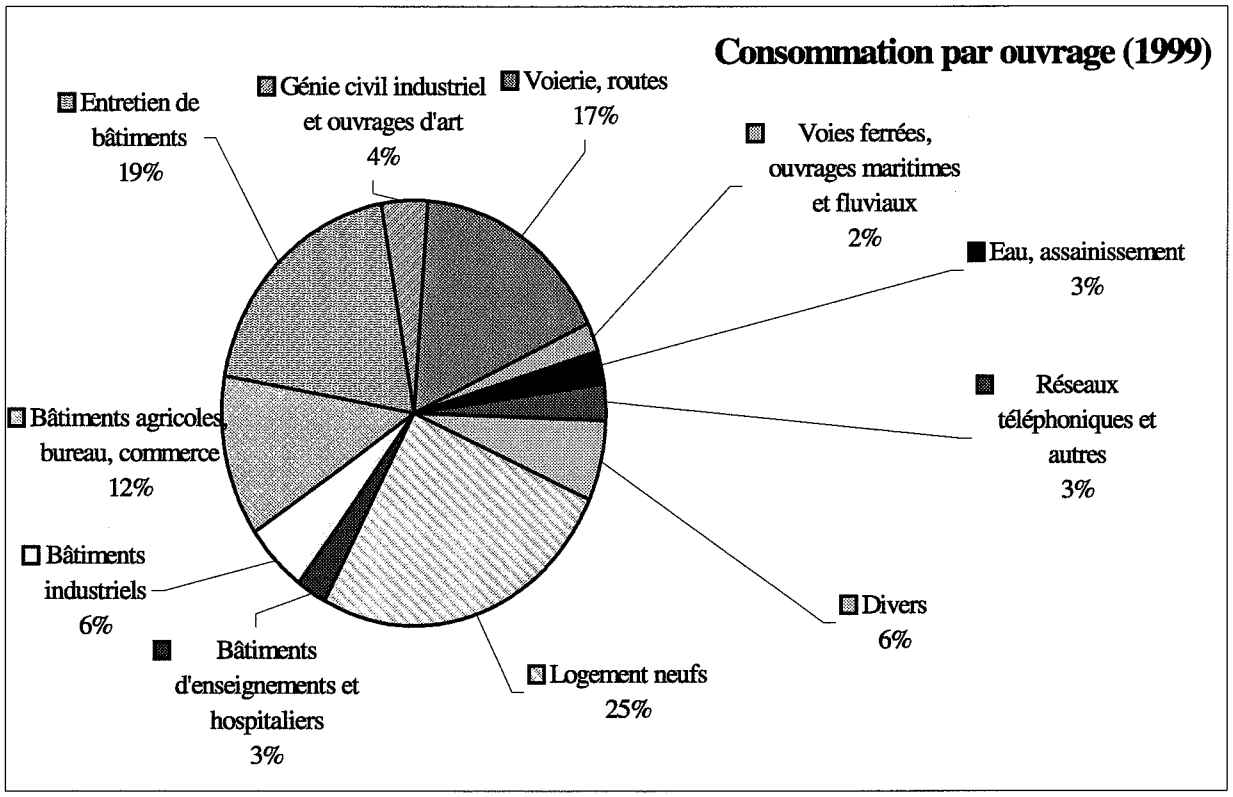


Fig. I-2 : Données sur l'Industrie Cimentière française en 1999 (Ciments, Bétons, Plâtres, Chaux, Novembre-Décembre 2000)

Le graphique de la figure I-2 nous montre que le ciment est surtout utilisé pour la fabrication ou l'entretien de bâtiments.

D'après la même source, les ciments les plus consommés sont les ciments Portland composés. Ils sont utilisés pour la construction d'ouvrages courants en élévation, en béton armé ou non, pour les fondations ou travaux souterrains en milieux non agressifs, pour la maçonnerie et les sols. Ces ciments représentent 40,2% du tonnage vendu. Au second rang figurent les ciments Portland de type CPA-CEM I 52,5 R / 52,5 avec 30,4% du tonnage vendu. Ces ciments sont destinés à la confection de bétons armés sur chantier ou en préfabriqué, aux bétons précontraints et à certains produits spéciaux comme les enduits, les colles, les produits de ragréage. Les ciments qui servent à l'élaboration de nos échantillons sont des CPA-CEM I qui présentent des propriétés mécaniques supérieures à celles des ciments de Portland composés les plus vendus.

2- Processus d'hydratation du ciment Portland

2-1- Principe de l'hydratation selon LE CHATELIER

L'hydratation du ciment commence dès le gâchage, c'est-à-dire lorsque le ciment anhydre est mis en contact avec de l'eau. Le principe général de l'hydratation du ciment a été énoncé par Le Chatelier en 1904. Ce principe est le suivant :

- *Dissolution des phases anhydres du clinker*
  L'eau de gâchage est sous-saturée vis-à-vis des phases anhydres du clinker, qui se dissolvent.
- *Obtention d'une solution sursaturée vis-à-vis de phases hydratées*
  Avec la dissolution des composés anhydres, l'eau de gâchage devient riche en calcium, silicium, sulfates, aluminium et alcalins. Le seuil de saturation de phases hydratées est atteint.
- *Précipitation de phases hydratées.*

Le paragraphe suivant donne les réactions des phases du clinker en présence d'eau. Les produits de réactions sont des hydrates dont la structure et la composition chimique seront précisées au paragraphe 2-3.

2-2- Réactions d'hydratation des phases majoritaires du clinker en présence de gypse

2-2-1- Hydratation de l'alite et la bélite

En présence d'eau, les grains d'alite (C_3S) et de bélite (C_2S) se dissolvent. A partir du calcium et du silicium en solution, des silicates de calcium hydratés et de la portlandite se forment.

$$Ca_3SiO_5 + (y+3-x)H_2O \rightarrow (CaO)_x{\cdot}SiO_2{\cdot}(H_2O)_y + (3-x)Ca(OH)_2$$

Alite CSH Portlandite

$$Ca_2SiO_4 + (y'+2-x')H_2O \rightarrow (CaO)_{x'}{\cdot}SiO_2{\cdot}(H_2O)_{y'} + (2-x')Ca(OH)_2$$

Bélite CSH Portlandite

Les silicates de calcium hydratés qui sont produits ont une composition chimique variable. En moyenne, x et x' ont leur valeur autour de 1,5 et 1,7. On désigne ces composés par le sigle CSH qui vient du terme anglais Calcium Silicate Hydrate.

2-2-2- Hydratation de l'aluminate tricalcique en présence de gypse

L'aluminate tricalcique (C_3A) se dissout très rapidement dans l'eau de gâchage. Des aluminates de calcium peuvent se former très rapidement eux aussi selon les réactions suivantes :

$$2\ Ca_3Al_2O_6 + 27\ H_2O \rightarrow Ca_2Al_2(H_2O)_8 + Ca_4Al_2(H_2O)_{19} \rightarrow 2\ Ca_3Al_2O_6{\cdot}(H_2O)_6 + 15\ H_2O$$

Aluminate tricalcique Composés intermédiaires Hydrogrenat

Ces réactions entraînent un raidissement rapide de la pâte et diminuent la durée où la pâte reste fluide et maniable. C'est pourquoi les ciments contiennent du gypse qui sert de régulateur de prise. En présence de gypse, le C_3A participe à la formation d'ettringite (réaction plus lente que la précédente) :

$$Ca_3Al_2O_6 + 3\ CaSO_4{\cdot}2H_2O + 26\ H_2O \rightarrow [Ca_3Al(OH)_2 \cdot 12H_2O]_2 \cdot 3SO_4 \cdot 2H_2O$$

Aluminate tricalcique — Gypse — Ettringite

En présence d'un excès d'aluminate tricalcique par rapport au gypse, ce qui est généralement le cas dans les ciments Portland, l'ettringite réagit avec l'aluminate tricalcique résiduel pour former un autre composé, le monosulfoaluminate de calcium :

$$2Ca_3Al_2O_6 + [Ca_3Al(OH)_2{\cdot}12H_2O]_2{\cdot}3SO_4{\cdot}2H_2O + 4H_2O \rightarrow 3([Ca_2Al(OH)_6{\cdot}2H_2O]_2{\cdot}SO_4{\cdot}2H_2O)\ \textit{(E)}$$

Aluminate tricalcique — Ettringite — Monosulfoaluminate de calcium

2-2-3- Hydratation de la brownmillérite en présence de gypse

Les réactions d'hydratation du composé C_4AF en présence de gypse aboutissent aux même types de composés hydratés qui sont obtenus lors de l'hydratation de l'aluminate tricalcique, C_3A, en présence de gypse. La différence est qu'une partie de l'aluminium est remplacée par du fer.

2-3- Composition chimique et structure des hydrates du ciment

Le ciment hydraté est un assemblage de phases hydratées qui cristallisent à température et pression ambiantes. La portlandite, l'ettringite, le monosulfoaluminate de calcium, les hydrogrenats et l'hydrotalcite sont les phases les mieux cristallisées. La composition chimique et la structure de ces phases sont décrites ci-après. Mais ce sont les CSH qui sont majoritaires dans le ciment hydraté. Leur composition chimique est variable et leur structure est connue depuis peu. Ce point est abordé plus loin.

2-3-1- La portlandite

Formule chimique : $Ca(OH)_2$

Notation cimentière : CH

La portlandite se présente en feuillets où les atomes de Ca sont en site octaédrique et les atomes d'oxygène en site tétraédrique. Les atomes H sont liés aux atomes d'oxygène. Les attractions entre les feuillets sont faibles, dues seulement aux liaisons hydrogène, d'où un clivage (001) fort. La portlandite a un réseau cristallin hexagonal de paramètres de maille a = 0,3593 nm et c = 0,4909 nm.

2-3-2- L'ettringite et les phases de type AFt

Formule chimique structurale : $[Ca_3Al(OH)_2 \cdot 12H_2O]_2 \cdot 3SO_4 \cdot 2H_2O$

Notation cimentière : $C_3A(Cs)_3H_{32}$

Les cristaux d'ettringite se présentent sous forme de colonnes hexagonales entre lesquelles existent des canaux. Les colonnes sont constituées d'empilements d'octaèdres $Al(OH)_6$ en alternance avec des polyèdres CaO_8 liés à des groupements hydroxyles. Chaque atome de Ca est entouré de 4 molécules d'eau. Les atomes H de ces molécules d'eau et des groupements hydroxyles délimitent les bords des colonnes. Dans les colonnes, pour la superposition de deux complexes $[Ca_3\ Al\ (OH)_6\ 12H_2O]^{3+}$, quatre sites sont disponibles dans les canaux. Trois de ses sites sont occupés par des ions SO_4^{2-} et un par une molécule d'eau.

L'ettringite a un réseau trigonal de paramètres a = 1,123 nm et c = 2,150 nm.

On désigne par AFt des phases de même structure cristalline et de formule générale, en notation cimentière, $C_3(A, F) \cdot 3(CX) \cdot H_y$, avec X = 2 OH^-, SO_4^{2-} ou CO_3^{2-}.

2-3-3- Le monosulfoaluminate de calcium et les phases de type AFm

Formule chimique structurale : $[Ca_2Al(OH)_6 \cdot 2H_2O]_2 \cdot SO_4 \cdot 2H_2O$

Notation cimentière : C_3ACsH_{12}

Comme la portlandite, le monosulfoaluminate de calcium a une structure en feuillets hexagonaux avec un fort clivage (001). Les feuillets sont constitués de groupements $[Ca_2Al(OH)_6 \cdot 2H_2O]^+$. L'espace interfoliaire intègre des ions sulfates qui servent à équilibrer les charges, et des molécules d'eau. A deux groupements $[Ca_2Al(OH)_6 \cdot 2H_2O]^+$ correspondent un ion sulfate et deux molécules d'eau.

Le monosulfoaluminate de calcium a un réseau hexagonal de paramètres a = 0,5761 nm et c = 2,683 nm.

On désigne par AFm des phases de même structure et de formule générale $C_3(A, F) \cdot CX \cdot H_y$, avec X = 2 OH^-, SO_4^{2-} ou CO_3^{2-}.

2-3-4- La solution solide des hydrogrenats

Les hydrogrenats forment une série de composés en solution solide entre les pôles $Ca_3(Al, Fe)_2Si_3O_{12}$ ($C_3(A,F)S_3$ en notation cimentière) et $Ca_3(Al, Fe)_2O_{12}H_{12}$ ($C_3(A,F)H_6$ en notation cimentière). Le pôle non hydraté est appelé grossulaire. C'est le pôle calcique du groupe des grenats. Dans la structure du grossulaire, des tétraèdres de silicium et des octaèdres d'aluminium sont reliés par leurs sommets, créant des cavités cubiques où sont insérés des atomes de calcium. On passe aux formes hydratées appelées hydrogrenat en substituant les groupements SiO_4^{4-} par quatre groupements hydroxyles. Jappy et Glasser [1992] ont montré que la série n'était pas continue. Dans les ciments, on trouve les formes les plus hydratées des hydrogrenats.

Les hydrogrenats ont un réseau cubique dont le paramètre dépend de la composition (a = 1,257nm pour C_3AH_6).

2-3-5- Phases de type hydrotalcite

Formule chimique: $Mg_6Al_2(OH)_{18} \cdot 4,5H_2O$ - $Mg_4Al_2(OH)_{14} \cdot 3H_2O$

Notation cimentière : $M_6AH_{13,5}$ - M_4AH_{10}

Au paragraphe 2-2, les phases de type hydrotalcite n'ont pas été évoquées comme produits de réactions d'hydratation du clinker. Ce sont des phases mineures qui se forment à partir du magnésium en traces dans les phases du clinker et de l'aluminium venant de la dissolution de l'aluminate tricalcique et de la brownmillérite.

Ces phases ont une structure en feuillets. Pour le composé $Mg_6Al_2(OH)_{18} \cdot 4,5H_2O$, les feuillets sont constitués de groupements $[Mg_6Al_2(OH)_{16}]^{2+}$ où Mg et Al sont en site octaédriques. L'espace interfoliaire contient des molécules d'eau et des groupements hydroxyles pour équilibrer les charges. L'hydrotalcite a un réseau rhomboédrique de paramètres a = 0,6151 nm et c = 4,65 nm.

Dans les roches naturelles, l'hydrotalcite peut se trouver sous forme carbonatée : les groupements hydroxyles de l'espace interfoliaire sont remplacés par des ions carbonates CO_3^{2-}.

2-3-6- Les CSH

La question sur la nature cristalline des CSH se pose depuis les premiers travaux sur les ciments artificiels au siècle dernier : les CSH doivent-ils être répertoriés comme des composés amorphes

ou cristallisés ? Au microscope optique, en lumière polarisée, les CSH apparaissent sombres, comme des phases amorphes. L'analyse chimique des CSH montre que la stœchiométrie est variable. Mais en diffraction aux rayons X, les CSH donnent un signal qui montre une organisation sur quelques dizaines d'Angströms. Ce sont donc des silicates mal cristallisés, mais qui ne peuvent être définis comme des composés amorphes. On parle alors de phases nano-cristallines.

Des travaux récents basés sur l'utilisation de la résonance magnétique nucléaire (RMN) ont permis de déterminer la structure des CSH (Klur [1996], Faucon [1997], Moulin [1999]). On se réfère au minéral naturel qu'est la tobermorite pour décrire les variétés de CSH qui existent dans le ciment hydraté. La tobermorite a été étudiée par Taylor [1953] et MacConnel [1954]. Hamid en 1981 a étudié sa structure cristalline par diffraction électronique. La tobermorite est constituée de plans d'octaèdres de calcium sur lesquels s'accrochent des chaînes de tétraèdres de silicium de longueur infinie (cf. figure I-3).

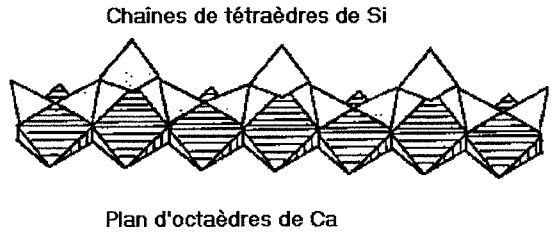


Fig. I-3 : Accrochage d'une chaîne de silicates sur un plan de calcium (Faucon [1997])

Ces chaînes de silicates sont des assemblages de tétraèdres dits "pontants" et "non-pontants". Les tétraèdres non-pontants ont deux atomes d'oxygène mis en commun avec deux tétraèdres voisins et deux atomes d'oxygène avec un octaèdre du plan. Les tétraèdres pontants ont deux atomes d'oxygène partagés avec deux tétraèdres voisins, mais les deux autres atomes d'oxygène restent insaturés. La compensation des charges se fait par des protons (cf. figure I-4) ou des atomes de calcium (cf. figure I-5) qui se trouvent dans les espaces interfoliaires. L'espace interfoliaire contient ainsi des protons, du calcium, mais aussi des molécules d'eau.

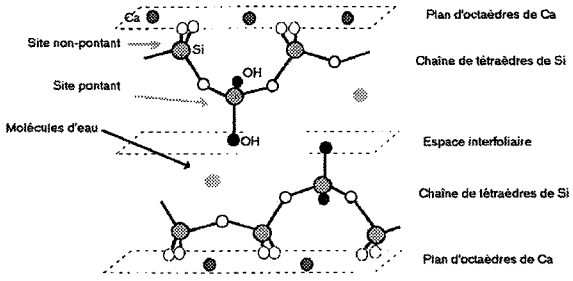


Fig. I-4 : Compensation des charges par des protons dans l'espace interfoliaire (d'après Faucon [1997])

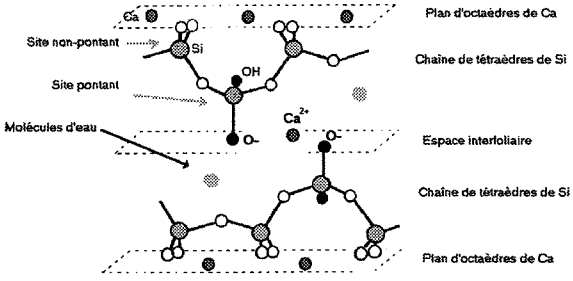


Fig. I-5 : Compensation des charges par des ions calcium dans l'espace interfoliaire (d'après Faucon [1997])

Klur [1996] et Faucon [1997] ont étudié la structure des CSH synthétiques par RMN. Ils distinguent trois types de CSH selon la valeur du rapport C/S[2] :

- Pour le rapport C/S compris entre 0,66 et 0,9, les CSH sont dits de type α. Les CSH de rapport C/S = 0,66 ont des chaînes silicatées infinies et un espace interfoliaire constitué de protons et de molécules d'eau (cf. figure I-4). Par contre, pour C/S = 0,83, Klur [1996] a montré que les chaînes silicatées ne sont plus infinies. Faucon [1997] a montré par dynamique moléculaire

[2] C/S : rapport molaire des teneurs en CaO et SiO_2.

que le calcium présent dans l'espace interfoliaire compense moins bien que les protons les déficits de charges des atomes d'oxygène des tétraèdres pontants et entraîne des ruptures dans les chaînes silicatées. Ces ruptures se font sans départ des tétraèdres pontants (cf. figure I-5).

- Les CSH de rapport C/S compris entre 0,9 et 1,5 sont les CSH de type β. L'augmentation du rapport C/S s'explique, selon Klur [1996], par des ruptures de chaînes et par le départ de tétraèdres pontants. De plus, les groupements OH^- des tétraèdres de bout de chaînes silicatées peuvent être remplacés par du calcium qui se positionne dans l'espace interfoliaire, profitant de lacunes créées par le départ de tétraèdres pontants.
- Les CSH de type γ sont les plus calciques et leur rapport C/S varie entre 1.5 et 2. Leur structure est analogue à celle des CSH de type β avec, dans l'espace interfoliaire, la présence de groupements $Ca(OH)_2$ analogues à ceux de la portlandite. La présence de ces groupements OH^- a été montrée par Klur [1996] par RMN du proton.

On retrouve ces trois types de CSH dans le graphique ci-après (cf. figure I-6). Les points présents dans le graphique correspondent à des CSH obtenus en suspension dans des solutions. L'abscisse du graphique donne la teneur en calcium de la solution et l'ordonnée donne la valeur du rapport C/S des CSH pointés.

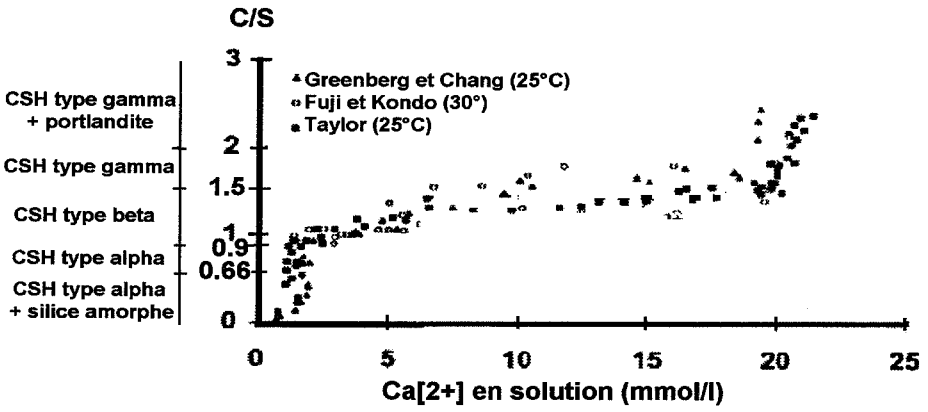


Fig. I-6 : Rapport C/S des CSH en fonction de la concentration en calcium de la solution en équilibre vis-à-vis des CSH

Les composés de rapport C/S inférieur à 0,66 sont des mélanges de CSH de type α et de silice amorphe. De même, des composés de rapport C/S supérieur à 2 sont des mélanges de CSH de type γ et de portlandite.

Dans les pâtes de ciment Portland, l'hydratation de C_3S et de C_2S aboutit à la formation de CSH de type γ et β principalement.

D'après Nonat [2000], la cohésion du ciment hydraté a pour origine la forte densité de charge de la surface des CSH en milieu basique. En effet, la présence de portlandite impose un pH élevé à la solution interstitielle qui remplit les pores du ciment hydraté. La basicité du milieu entraîne l'ionisation des groupements silanols à la surface des CSH.

2-4- Cas particulier des alcalins

Les alcalins (Na et K) sont des éléments chimiques présents dans les ciments anhydres. Dans le clinker, d'après Pollit et Brown [1969], une partie des alcalins est associée à des sulfates dans des composés de formule K_2SO_4 et Na_2SO_4, ou bien dans la langbeinite $K(CaO)(SO_3)_3$. Une autre partie serait intégrée dans les minéraux du clinker comme impureté.

Lors de l'hydratation du ciment, les alcalins se retrouvent en solution aqueuse sous forme d'ions Na^+ et K^+. Des ions OH^- sont produits afin de satisfaire l'électroneutralité du milieu aqueux. Les hydrates formés, les alcalins sont répartis entre la solution interstitielle sous forme d'ions et la

surface des hydrates sur laquelle ils sont adsorbés. D'après Taylor [1997], chaque ion alcalin adsorbé est accompagné d'un ion OH^-.

3- Evolution de la microstructure lors de l'hydratation du ciment

La connaissance de l'évolution de la microstructure lors de l'hydratation du ciment permet de comprendre l'organisation des hydrates dans les pâtes de ciment, mortiers et bétons. Durant l'hydratation du ciment, on distingue trois périodes qui correspondent à différents états de la pâte de ciment. Si l'on prend comme origine du temps t = 0 la mise en contact du ciment avec l'eau, ces étapes sont les suivantes :

- ✓ *La période dormante - De 0 à 3 heures*
  La pâte reste fluide et peut être mise en place (coulage dans des coffrages par exemple).
- ✓ *La prise - De 3 à 24 heures*
  La pâte devient plus consistante. A la fin de cette période, à 24 heures, les échantillons ont acquis assez de robustesse pour être démoulés.
- ✓ *Le durcissement - De 24 heures à plusieurs années*
  La pâte de ciment continue à être le siège de réactions d'hydratation et acquiert des résistances mécaniques de plus en plus élevées. Cette évolution peut durer plusieurs années.

Les durées des étapes sont approximatives et correspondent à un ciment Portland.

Chacune des étapes de l'hydratation dunciment Portland est détaillée en annexe, ainsi que les différentes réactions d'hydratation des phases du clinker et l'évolution de la microstructure du ciment.

4- Particularités des pâtes confectionnées avec un ciment Portland et des fumées de silice

Les fumées de silice sont des sous-produits de la production de silicium par réduction du quartz dans des fours électriques. Elles se présentent sous forme de particules sphériques de petite taille (0,1 µm de diamètre, en général). Ces particules sont composées de silice à 94-98%. Les cimentiers utilisent les fumées de silice en les mélangeant au ciment anhydre pour certaines applications. L'ajout de particules de fumées de silice a, selon Taylor [1997], des effets d'ordre physique et des effets d'ordre chimique :

- ➢ lors du gâchage, les fines particules de fumées de silice remplissent les espaces entre les grains de clinker ;
- ➢ la présence des particules de fumées de silice accélère l'hydratation du ciment : les particules sont des sites de germination supplémentaires pour les hydrates ;
- ➢ durant les jours qui suivent le gâchage, les fumées de silice réagissent avec la portlandite issue de l'hydratation de l'alite et la bélite pour former des CSH. Les fumées de silice sont des agents "pouzzolaniques".

Les pouzzolanes naturelles sont des roches volcaniques. Mélangées avec de l'eau, elles ne réagissent pas. Mais en présence d'eau et de portlandite, elles réagissent pour former des silicates de calcium hydratés et des aluminates de calcium hydratés. Les agents pouzzolaniques sont des substances qui présentent cette particularité.

La durée de l'activité pouzzolanique et la quantité de portlandite consommée dépendent de la quantité de fumées de silice et de la quantité d'eau de gâchage.

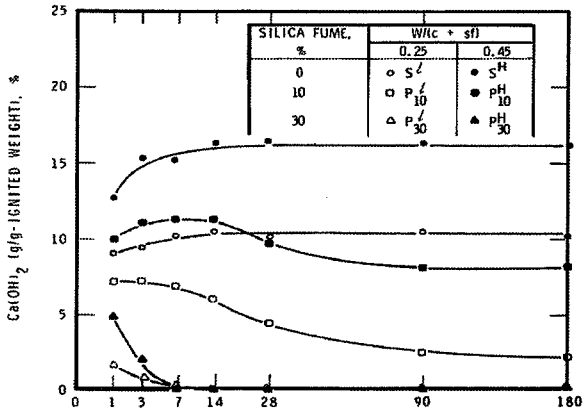


Fig. I-7 : Quantité de portlandite présente dans des mortiers de ciment portland et de fumées de silice (Cheng-Yi et Feldman [1985])

Cheng-Yi et Feldman [1985] ont confectionné des mortiers avec des taux de substitution de ciment par les fumées de silice de 0, 10 et 30 %, et des E/C de 0,25 et 0,45. Par analyse thermique différentielle, ils ont déterminé les quantités de portlandite présente dans leurs échantillons à différentes échéances entre 0 et 180 jours (cf. figure I-7).

En l'absence de fumée de silice, la quantité de portlandite augmente jusqu'au 14ème jour d'hydratation. La quantité de portlandite présente dans l'échantillon de E/C de 0,45 est plus élevée que dans l'échantillon de E/C de 0,25.

Dans les échantillons contenant 10% de fumée de silice, l'activité pouzzolanique semble s'opérer jusqu'à 90 jours après le gâchage. Après 90 jours, il reste de la portlandite dans ces échantillons. Dans les échantillons où le pourcentage de substitution du ciment par les fumées de silice est de 30%, on observe la présence de portlandite après 1 jour d'hydratation. Ensuite, les quantités de portlandite dans les échantillons diminuent jusqu'à s'annuler au bout de sept jours.

L'influence des fumées de silice sur la composition chimique du ciment hydraté nous intéresse. En effet, nous avons travaillé sur la durabilité du Cimax®, un béton à ultra hautes performances formulé par le CTG Italcementi Group et qui contient des fumées de silice mélangées à un ciment Portland.

5- Microstructure particulière de la pâte en présence de granulats

5-1- Mortier de ciment Portland

Les mortiers sont obtenus en mélangeant du sable, du ciment et de l'eau. La présence de granulats n'est pas sans effet sur l'évolution de la microstructure durant l'hydratation du ciment. Lors de la mise en place du mortier, les grains anhydres se répartissent autour des granulats d'une façon particulière. En effet, il y a création d'un volume de vide en proportion plus importante autour des granulats que loin des granulats. Ces volumes de vide sont remplis par de l'eau (Maso [1980]). Lors de l'hydratation, les ions calcium issus de la dissolution des grains anhydres du ciment diffusent vers les poches d'eau au voisinage des granulats. Ces poches sont petit à petit comblées par des hydrates, qui sont essentiellement des cristaux de portlandite. Mais le remplissage n'est pas optimal puisque, au voisinage des granulats, les hydrates ne peuvent se développer que vers l'extérieur des granulats et non vers l'intérieur.

Ainsi, dans un mortier, la partie hydratée n'est pas homogène. Les zones particulières qui entourent les granulats sont appelées des "auréoles de transition". Au bout de 28 jours d'hydratation, les auréoles de transition ont un rapport E/C moyen plus élevé que les zones de ciment hydraté éloignées des granulats (cf. figure I-8).

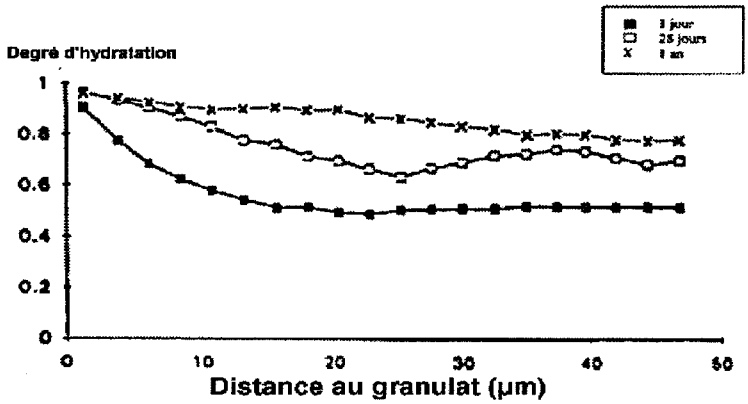


Fig. I-8 : Degré d'hydratation du ciment en fonction de la distance au granulat (Scrivener et Pratt [1993])

La composition chimique de l'auréole de transition est, elle aussi, particulière. Bourdette [1994] a effectué des analyses chimiques ponctuelles dans les auréoles de transition (cf. figure I-9).

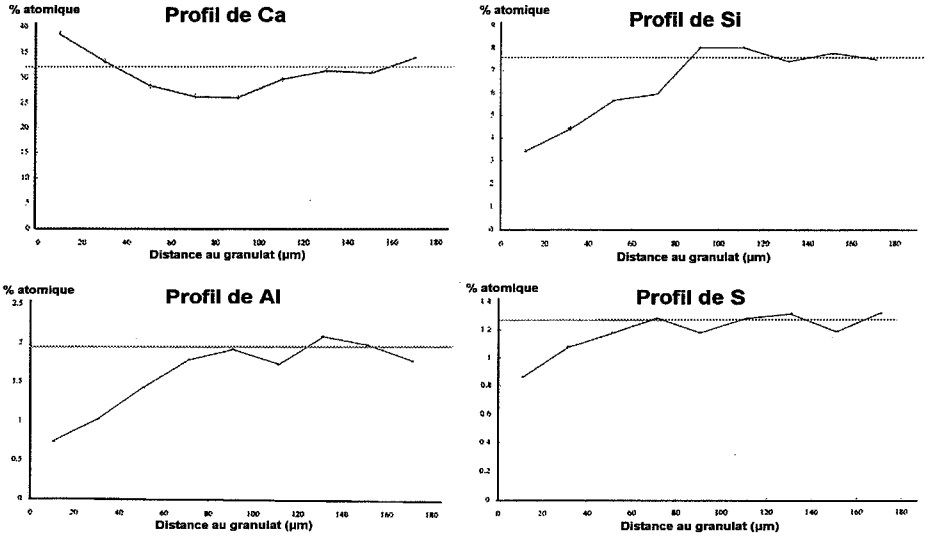


Fig. I-9 : Profils de concentration de Ca, Si, Al et S dans un mortier (Bourdette [1994])

Les profils d'évolution de Ca, Si, S et Al en fonction de la distance entre les points analysés et la surface des granulats s'expliquent par la forte précipitation de portlandite dans les auréoles de transition. Par contre, Bourdette [1994] ne décèle pas de précipitation préférentielle d'ettringite dans les auréoles de transition.

5-2- Mortier de ciment Portland mélangé à des particules de fumées de silice

Dans un mortier, la présence de particules de fumées de silice a les mêmes effets d'ordre physique et chimique que ceux énoncés au paragraphe 3-5. Elle modifie de la même manière les zones qui se trouvent loin des granulats.

Au paragraphe 5-1, nous avons vu que, lors du gâchage de ciment Portland avec des granulats et de l'eau, les volumes vides sont en proportion plus importante autour des granulats que loin des granulats. Avec l'ajout de fumées de silice, les fines particules remplissent une partie de ces vides. Ces particules sont des sites de germination supplémentaires pour les hydrates et permettent ainsi de densifier les volumes d'hydrates qui se forment autour des granulats.

Les fumées de silice ont aussi une action pouzzolanique dans les auréoles de transition. La portlandite qui se forme en quantité importante autour des granulats, réagit avec les fumées de silice pour former des CSH. Ces différents phénomènes d'ordre physique et chimique font que les

mortiers confectionnés avec un mélange de ciment Portland et de particules de fumées de silice ont des auréoles de transition plus denses et moins riches en portlandite que les mortiers de ciment Portland.

Conclusion

Ce premier chapitre nous a permis de définir la composition des matrices cimentaires et leur mode de confection.

Une pâte de ciment hydraté est un assemblage de phases solides issues des réactions des phases anhydres du ciment avec de l'eau et du gypse. Pour une pâte à base de ciment Portland, les principaux hydrates sont les silicates de calcium hydratés (CSH) et la portlandite. D'autres phases hydratées sont présentes, comme l'ettringite, le monosuloaluminate de calcium, l'hydrogrenat et l'hydrotalcite. En ce qui concerne leur organisation, on distingue les hydrates formés en dehors ou à l'intérieur des espaces occupés initialement par les grains anhydres du ciment en début d'hydratation. Les hydrates formés à l'intérieur des espaces occupés initialement par des grains anhydres, sont appelés Ip-hydrates (le préfixe Ip- vient du terme anglais Inner Product) et les autres, formés à l'extérieur, sont désignés par Op-hydrates (Op- signifiant Outer Product). Cette distinction concerne surtout les CSH.

Les mortiers et bétons sont obtenus en ajoutant des granulats lors du gâchage du ciment avec de l'eau. Les zones de pâte autour des granulats ont des caractéristiques particulières et sont appelées "auréoles de transition". Ces zones sont plus riches en portlandite et plus poreuses que les zones de pâte éloignées des granulats.

En présence de particules de fumées de silice, la portlandite réagit avec la silice des particules pour former des CSH. Dans un mortier à base de ciment Portland et de fumées de silice, les différences de porosité et de composition entre les auréoles de transition et le reste de la pâte sont atténuées.

Le thème de notre étude porte sur la durabilité des matrices cimentaires. Pour cela, nous allons nous intéresser au devenir des assemblages de phases solides du ciment hydraté lorsque des échantillons sont soumis à des conditions différentes de celles de l'équilibre du ciment. Pour les mortiers, nous nous poserons la question du comportement des auréoles de transition. Enfin, en étudiant le comportement d'un béton à ultra hautes performances appelé Cimax®, nous pourrons juger de l'influence d'ajout de particules de fumées de silice sur le processus d'altération des matrices cimentaires.

Chapitre II : Processus d'altération des roches à la surface de l'écorce terrestre

Notre démarche consiste à étudier le béton comme une roche artificielle. Connaissant les particularités géochimiques du ciment hydraté et la localisation des ouvrages, nous pouvons déterminer les agents d'altération auxquels il est soumis. Nous pouvons ainsi mettre sur pied des dispositifs en laboratoire pour simuler l'altération d'échantillons par ces agents. L'idéal serait, bien sûr, de constater sur le terrain, en situation réelle, l'altération du béton. Mais devant la multitude des paramètres qui varient, il est difficile de séparer les différents mécanismes d'altération. La simulation par des expériences en laboratoire est une première étape pour étudier l'altération d'ouvrages sur le terrain et comprendre les phénomènes mis en jeu.

1- Le cycle global des roches

Le schéma ci-après résume le cycle des roches :

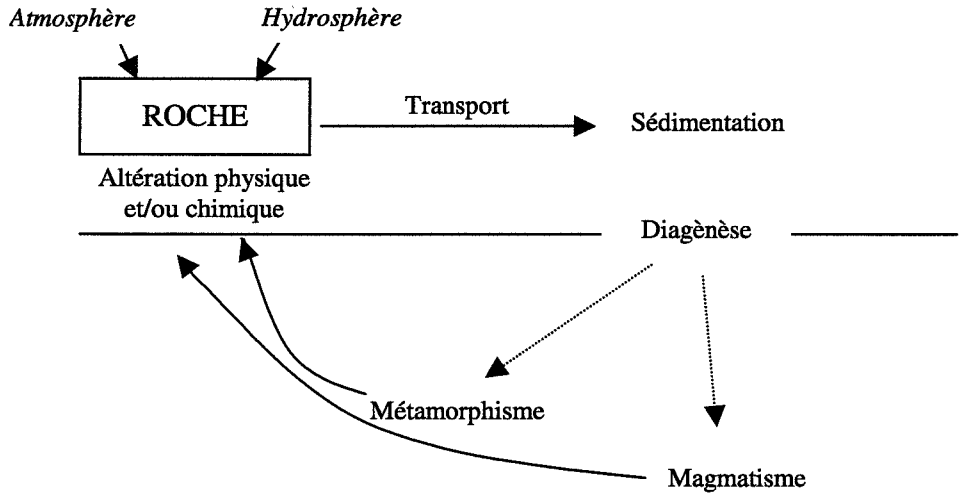


Fig. II-1 : Cycle des roches

A la surface de l'écorce terrestre, les roches sont en contact avec l'atmosphère et l'hydrosphère et subissent différents processus de dégradation physique et/ou chimique. Les roches altérées se désagrègent en fragments qui restent sur place ou sont transportés par un fluide. Enfin, les particules sédimentent et forment une nouvelle roche. Le terme *diagènèse* désigne l'ensemble des processus qui affectent le dépôt de particules sédimentées et le transforment en roche. La roche nouvellement formée peut rester à une faible profondeur puis revenir à la surface et être de nouveau en contact avec l'atmosphère et l'hydrosphère. Ou bien elle peut descendre en profondeur et subir un métamorphisme et/ou un magmatisme. Les roches métamorphiques et plutoniques peuvent remonter à la surface par des phénomènes d'ascension et par l'érosion des roches qui sont au-dessus d'elles.

2- Les processus d'altération physiques et chimiques des roches

C'est la période où les roches sont à la surface de la croûte qui nous intéresse. Deux types de processus d'altération se distinguent : l'altération physique et l'altération chimique.

2-1- Distinction entre les processus d'altération physique et chimique

Les processus d'altération physique entraînent la fragmentation des roches sans modifier leur composition chimique ni leur nature minéralogique. Les phénomènes d'expansion thermique, le gel d'eau se trouvant dans des fissures, les éboulements, les vents de sable sont des exemples de

processus d'altération physique des roches. Les processus d'altération chimique mettent en jeu des réactions qui changent la composition chimique des roches et/ou leur nature minéralogique.

2-2- Exemples de mécanismes d'altération de roches

2-2-1- Dissolution des évaporites

La dissolution totale de minéraux par de l'eau est le mécanisme d'altération chimique le plus simple. Cette réaction est indépendante du pH de l'eau. Prenons l'exemple de la dissolution d'une évaporite comme l'halite :

$$NaCl_{(solide)} \xrightarrow{H2O} Na^+ + Cl^-$$

2-2-2- Dissolution des carbonates

Les carbonates sont facilement hydrolysés par des acides. La dissolution de la calcite par de l'acide carbonique suit la réaction suivante :

$$CaCO_{3\,(solide)} + H_2CO_3 = Ca^{2+} + 2\,HCO_3^-$$

Ce mécanisme d'altération chimique est à l'origine des réseaux karstiques.

2-2-3- Altération de roches magmatiques

Une roche plutonique, par définition, s'est formée par solidification d'un magma dans des conditions de hautes températures et pressions, en profondeur. Cette roche peut se retrouver à la surface de l'écorce terrestre par ascension du magma et érosion des roches au-dessus d'elle. Les contraintes internes de cette roche changent en raison des variations de température et de pression qu'elle subit et des fissures s'ouvrent dans la roche. Soumise aux variations climatiques, la roche peut subir des expansions thermiques par variation de la température, des cycles de gel et de dégel qui agrandissent les réseaux de fissures. La roche voit sa surface augmenter et devient alors plus sensible aux processus d'altération chimique.

> *A travers ces exemples, nous constatons que les processus d'altération des roches concourent à les amener en équilibre avec les conditions de température, de pression et de composition chimique qui règnent à la surface de l'écorce terrestre. Le béton, considéré comme une roche artificielle, peut être altéré lui aussi s'il se trouve en déséquilibre avec son environnement. La connaissance des conditions d'équilibre du béton et des conditions dans lesquelles se trouvent les ouvrages de béton va nous guider pour faire état des agents d'altération principaux.*

3- Quels types d'altération le béton peut-il subir ?

Les ouvrages de béton peuvent subir les mêmes types de processus d'altération physique que les roches naturelles, c'est-à-dire des cycles de gel et de dégel, des expansions thermiques... Mais qu'en est-il des processus d'altération chimique ?

3-1- Conditions d'équilibre du béton

Le béton est comparable à un conglomérat constitué de granulats liés entre eux par du ciment hydraté. Les granulats, s'ils sont quartzeux, ont une cinétique d'altération chimique très lente. Notre intérêt se porte sur les processus d'altération qui peuvent affecter le ciment hydraté.

Comme nous l'avons vu au chapitre I, le ciment est un assemblage de phases hydratées qui se forment à température et pression ambiantes, à partir d'une solution sursaturée en silicium, calcium, aluminium et sulfates vis-à-vis de ces phases. Les échantillons de ciment hydraté sont

des solides poreux où les pores contiennent une solution en équilibre avec les phases solides. La particularité de cette solution est d'être chargée en alcalins et hydroxydes. Son pH est fortement basique (pH = 13 pour les ciments Portland). En laboratoire, de bonnes conditions de conservation d'échantillons de ciment hydraté consistent à les maintenir plongés dans des bacs remplis de solution saturée en chaux. Ces conditions dites de "mûrissement" (ou "curing" en anglais) permettent aux hydrates de rester stables et aux phases anhydres résiduelles de réagir et de former de nouveaux hydrates.

L'environnement chimique des ouvrages de béton est différent des conditions de mûrissement en laboratoire. Par exemple, en comparaison avec une eau de rivière de composition moyenne, la solution interstitielle remplissant les pores d'un échantillon de ciment hydraté est fortement concentrée en ions alcalins et hydroxyles (cf. figure II-2).

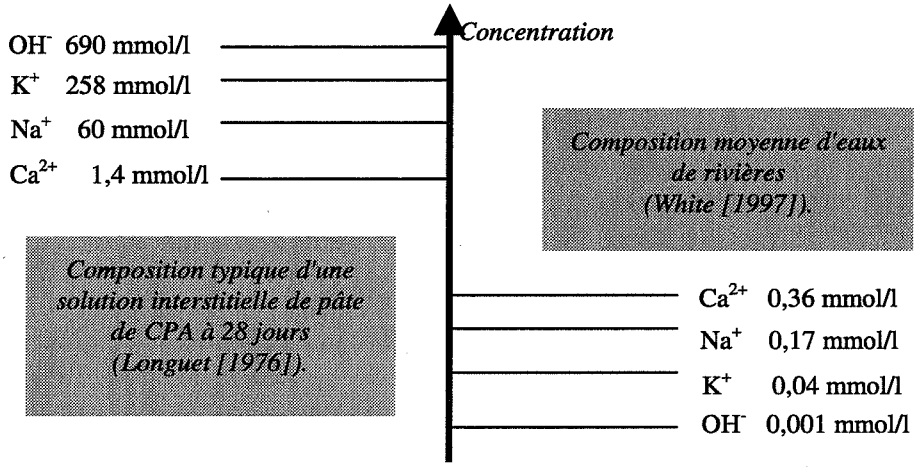


Fig. II-2 : Composition de solution interstitielle de ciment Portland hydraté et composition moyenne d'eaux de rivières

Lorsque des ouvrages de bétons sont mis en contact avec des eaux de pluie ou de rivières, des éléments peuvent être échangés avec l'extérieur. La solution interstitielle change alors de composition et n'est plus en équilibre avec les phases solides du ciment hydraté. Des phénomènes de dissolution de phases présentes et de précipitation de nouvelles phases peuvent se produire.

3-2- Choix des agents d'altération

Les ouvrages de béton sont fortement liés aux activités de l'homme et se trouvent en majorité sur la croûte continentale, en surface. Nous avons vu, au paragraphe 1-2 du chapitre I, que le ciment était surtout utilisé pour l'habitat et des bâtiments industriels et agricoles. Les façades de ces ouvrages sont soumises aux intempéries. Le ciment est aussi utilisé dans des réseaux d'adduction d'eau potable et des réseaux d'assainissement. Enfin, les ponts en béton sont en contact avec des eaux de rivières. Ces constatations nous amènent à choisir d'étudier l'action de l'eau comme agent d'altération principal des bétons.

Une description géochimique des eaux de pluie et des eaux de ruissellement est donnée en annexe.

Si un béton est en contact avec de l'eau faiblement minéralisée, les ions présents dans la solution interstitielle en excès par rapport à leur environnement extérieur, migrent par diffusion. Des échanges peuvent s'effectuer aussi dans l'autre sens. C'est le cas de bétons immergés dans une solution particulièrement riche en ions sulfates, par exemple. La pénétration de sulfates dans un béton peut entraîner de graves dommages. On parle alors d'attaque sulfatique.

3-3- Attaque sulfatique des bétons

Le terme *attaque sulfatique des bétons* est couramment utilisé dans le milieu cimentier. Mais sa signification reste floue. Hime et Wather [1999] posent d'ailleurs la question "Qu'entend-on par

attaque sulfatique ?". Leur article est récent, ce qui montre qu'aujourd'hui encore l'action des ions sulfates sur les ouvrages de béton reste controversée.

De façon générale, on parle d'attaque sulfatique lorsque le béton gonfle et se désagrège alors qu'il est dans un environnement riche en sulfates (Lawrence [1990]). En 1887, Candlot a constaté l'action du sulfate de chaux sur les mortiers de fortifications de Paris partout où ils se trouvaient en contact avec des eaux gypseuses. La destruction du béton serait due à la formation de phases expansives qui peuvent être de l'ettringite, du gypse ou bien des sels de sulfates de sodium ou de potassium.

Les environnements riches en ions sulfates sont très divers comme le montrent les exemples suivants.

- Eaux de pluie acides :

Certaines eaux de pluie acides contiennent de l'acide sulfurique (cf. figure B-3, en annexe). Demirbas et al. [2001] ont étudié l'altération de façades de bâtiments de zones industrielles soumises à des pluies chargées en H_2SO_4, en Turquie. Les sulfates proviennent de l'oxydation de la pyrite des lignites utilisés comme combustible. Les façades étudiées sont fissurées à cause de la formation de sels comme l'arcanite (K_2SO_4), la langbeinite ($2CaSO_4 \cdot K_2SO_4$) et l'aphtalite ($Na_2SO_4 \cdot 3K_2SO_4$).

- Cours d'eau riches en ions sulfates :

Les eaux drainant des bassins contenant des évaporites sont riches en ions sulfates associés à des ions calcium et sodium (cf. tableau B-6, en annexe). St John [1982] a étudié l'altération de bétons de tunnels ferroviaires en Nouvelle-Zélande dans une zone riche en évaporites. La surface des murs se désagrège en feuillets. Cette défoliation se fait sur 5 à 7,5 cm d'épaisseur. Ces feuillets sont recouverts de fins cristaux blancs que l'auteur identifie comme de la mirabilite ($Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$).

- Sulfates associés à des bactéries :

Les ions sulfates peuvent être issus de la dégradation de matières organiques et se trouver associés à des bactéries. C'est le cas de certaines conduites d'assainissement où les sulfates sont associés à des bactéries thio-oxydantes.

- Soufre contenu dans les granulats :

Les ions sulfates peuvent aussi venir du béton lui-même si, par exemple, les granulats utilisés sont riches en sulfures. Par exemple, Ayora et al. [1998] rapportent les dommages d'un barrage dans les Pyrénées Centrales, côté espagnol. Le béton du barrage a été confectionné avec, comme granulats, des schistes contenant de la pyrrhotite de composition $Fe^{III}_7S_8$. Le soufre de la pyrrhotite s'oxyde facilement et les ions sulfates résultants enrichissent les solutions interstitielles qui remplissent les pores du béton. Les auteurs ont observé l'altération du béton avec la formation de cristaux d'ettringite et de gypse.

Ces exemples nous montrent la diversité des milieux sulfatés que peuvent rencontrer des ouvrages de béton. Ils nous montrent aussi que les cations auxquels sont associés les ions sulfates jouent un rôle sur les mécanismes d'altération des bétons.

Une norme européenne en projet (ENV 196-X) simplifie la situation en proposant un test de classification des ciments selon leur résistance aux solutions fortement concentrées en ions sulfates. Il s'agit d'immerger des barrettes de mortiers dans un volume de solution de $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ dissous et de mesurer régulièrement une éventuelle expansion des barrettes. Sur le terrain, ce genre de composition de solution est rare. Certaines eaux fortement chargées en Na^+ et SO_4^{2-} sont signalées sur le continent américain (cf. tableau II-1). Mais les ions Na^+ et SO_4^{2-} ne sont pas seuls.

Tableau II-1 : Compositions d'eaux particulièrement chargées en ions sulfates

	SiO_2 (µmole/l)	Ca^{2+} (µéq/l)	Mg^{2+} (µéq/l)	Na^+ (µéq/l)	K^+ (µéq/l)	Cl^- (µéq/l)	SO_4^{2-} (µéq/l)	HCO_3^- (µéq/l)
Salado (Argentine) (1)	25,8	82	81,6	954,5	32,37	1150,2	1036,8	216,55
Salt (Nord-Ouest du Canada) (2)	1,2	1214	135,36	6352,6	7,683	9460,75	2659,2	183
Milk (Montana - USA) (2)	4,98	127,2	60,84	126,96	6,123	19,17	582,72	294,02
Musselshells (Montana - USA) (3)	6,36	231,2	147,6	201,71	5,343	16,33	1451,52	296,216
Powder (Montana - USA) (3)	8,88	220	98,4	239,2	7,02	107,21	1216,32	273,28
Redwater (Montana - USA) (4)	6,96	174	240	600,3	10,14	14,91	2784	652,7

(1) Magliani, Depetris, 1970, "Caracteristica quimicas de la aguas del Rio Salado inferior (Provincia de Sante Fe)", Physis, XXX (80) pp. 19-32

(2) Reeder et al., 1972, "Hydrogeochemistry of the surface waters of the Mackenzie river drainage basin, Canada", Geoch. Cosmoch. Acta (36) pp. 825-865

(3) Briggs et Ficke, 1977

(4) Mc Kinley, 1979, "Water quality of selected streams in the coal area of East Central Montana", US Geol. Survey Water Res. Invest., pp. 78-142

Conclusion

Connaissant les conditions d'équilibre des matrices cimentaires et les milieux dans lesquels elles se trouvent, nous pouvons envisager différents scénarios d'altération.

Les matrices cimentaires sont des solides poreux dont les pores sont remplis d'une solution aqueuse dite "interstitielle". Selon le milieu extérieur, cette solution interstitielle peut changer de composition, de même que les assemblages de phases solides qui étaient en équilibre par rapport à elle initialement.

Par exemple, si un béton est en contact avec une eau faiblement minéralisée comme une eau de pluie ou bien une eau de bassin granitique, les gradients de concentration en ions Na^+, K^+ et OH^- entre la solution interstitielle et le milieu extérieur sont importants. Les ions en excès dans la solution interstitielle de pores débouchant migrent vers le milieu moins concentré par diffusion. Les phases solides présentes ne sont plus en équilibre par rapport à la solution intertitielle ainsi modifiée. Des phénomènes de dissolution et précipitation peuvent se produire.

Si une matrice cimentaire est en contact avec une eau de pluie acide, l'apport de H_3O^+ dans la solution interstitielle peut entraîner des réactions d'hydrolyse des phases du ciment hydraté et une déstructuration de la matrice.

D'autres modifications des assemblages de phases du ciment peuvent se produire avec l'apport d'ions de l'extérieur dans la solution interstielle. Par exemple, des ions Mg^{2+} apportés des eaux de rivières carbonatées peuvent se substituer aux ions Ca^{2+} dans les CSH et modifier leurs propriétés liantes. Des ions sulfates d'eaux de bassin de gypse peuvent participer à la formation de phases expansives dans les bétons et entraîner une désagrégation de la matrice.

En annexe, des exemples de composition d'eaux de pluie et de rivières typiques sont précisés. Dans tous les cas, les eaux ont des compositions différentes de celle de la solution interstitielle des bétons. Selon les critères de la norme NF P 18-011, on peut juger de l'agressivité de certaines eaux vis-à-vis du ciment hydraté.

Dans le cadre de notre étude, nous ne pouvons pas étudier les différents mécanismes d'altération du béton en contact avec tous les types de composition possibles. Concernant les eaux de pluie, nous nous limiterons à des eaux en équilibre avec le CO_2 de l'atmosphère d'une part et des eaux acides de pH = 4 obtenues avec de l'acide sulfurique. Pour les eaux de rivières, nous avons considéré les eaux riches en ions sulfates.

Chapitre III : Etude bibliographique de travaux portant sur l'altération de matrices cimentaires par des eaux peu chargées et par des solutions riche en ions sulfates.

Ce chapitre évoque des travaux ayant pour sujet la durabilité de matrices cimentaires (béton, mortier ou pâte de ciment). Nous nous limitons aux travaux effectués en laboratoire et ayant abouti à l'altération d'échantillons par :

- de l'eau pure sous atmosphère inerte,
- de l'eau en présence de carbonates,
- des solutions acidifiées,
- des solutions sulfatées.

Notre intérêt se porte particulièrement sur la caractérisation chimique et minéralogique des échantillons après expérience.

Nous évoquerons également des travaux effectués sur le terrain par échantillonnage de bétons soumis à des eaux de pluie ou de ruissellement.

1- Altération de matrices cimentaires par de l'eau pure sous atmosphère inerte

Les expériences d'altération par de l'eau quasiment pure dans un environnement gazeux d'azote ont été menées dans les années 90 dans les laboratoires du CEA, ou bien dans d'autres structures, mais toujours en relation avec le CEA. Pour son travail de thèse, Adenot [1992] a eu à étudier la durabilité d'un béton à base de CPA-CEM I pour le stockage de déchets radioactifs en profondeur durant 300 ans. Il a "mis au point un dispositif expérimental reproduisant des conditions pessimistes de stockage, c'est-à-dire une agression du béton par de l'eau douce maintenue à pH neutre et pouvant être considérée de composition constante" (Adenot [1992]). En effet, si un échantillon à base de ciment Portland hydraté se trouve en contact avec une eau peu minéralisée, les gradients de concentration en ions alcalins, hydroxyles et calcium entre la solution interstitielle et le milieu extérieur sont plus importants que ceux illustrés à la figure II-2 du chapitre II.

Faucon [1997] a utilisé ce type d'expérience pour altérer des échantillons de pâte de ciment Portland, et Matte [2000] pour dégrader des bétons à ultra hautes performances. Une atmosphère gazeuse inerte a été instaurée afin d'éviter la précipitation de calcite qui boucherait les pores et diminuerait les échanges d'ions avec l'extérieur. Ces travaux nous intéressent car nous avons altéré, avec de l'eau pure sous atmosphère inerte, des échantillons de pâte et de mortier de CPA-CEM I, et des échantillons de Cimax® (béton à ultra hautes performances développé par le CTG Italcementi Group). Toutefois, des différences sont à noter entre notre dispositif et celui de ces différents auteurs.

Intéressons-nous précisément aux travaux de chaque auteur, c'est-à-dire à leurs dispositifs expérimentaux, les types d'échantillons altérés, et les résultats obtenus.

1-1- Zonations chimiques et minéralogiques dans des pâtes altérées (travaux de Faucon [1997])

Dans le cadre de sa thèse, Faucon [1997] a étudié les mécanismes d'altération d'échantillons de pâtes de compositions différentes. Afin de comprendre les modifications qui surviennent dans les échantillons de pâte de ciment Portland après expérience, l'auteur a confectionné des pâtes de C_3S hydraté (étude du système chimique $CaO\text{-}SiO_2\text{-}H_2O$), de C_3S et de C_3A hydratés (étude du

système $CaO\text{-}SiO_2\text{-}Al_2O_3\text{-}H_2O$), de C_3S et nitrate de fer hydratés (étude du système $CaO\text{-}SiO_2\text{-}Fe_2O_3\text{-}H_2O$).

Le protocole expérimental d'altération est commun aux différents types de pâtes (cf. tableau III-1).

Tableau III-1 : Protocole expérimental de Faucon [1997]

Echantillons altérés	***Protocole expérimental***
Pâtes de E/C = 0,38 Disques de 7 cm de diamètre et 4 mm d'épaisseur	pH = 7 maintenu par renouvellement en eau déionisée T° ambiante - atmosphère inerte (N_2) Durée : 3 mois

1-1-1- Altération d'une pâte de C_3S hydraté

Les échantillons initiaux sont constitués de portlandite, de CSH de type γ et de grains de C_3S résiduels. Après trois mois d'altération dans de l'eau déionisée, l'auteur a prélevé des couches d'épaisseurs de 50 à 100 µm sur les disques de pâte par grattage. Les prélèvements ont été analysés par diffraction aux rayons X (DRX) et résonance magnétique nucléaire sur le Silicium 29 (RMN ^{29}Si). La DRX permet d'analyser les phases cristallisées et la RMN ^{29}Si de connaître la structure des CSH et d'en déduire leur rapport C/S.

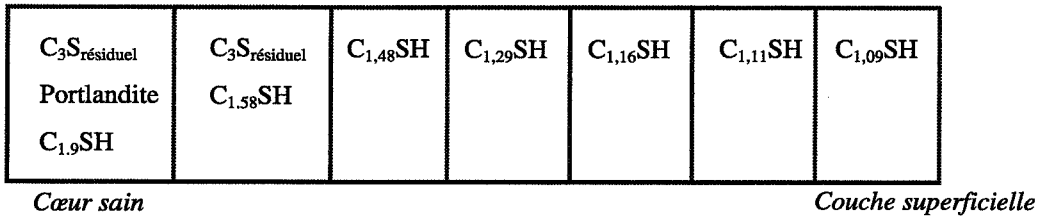


Figure III-1 : Zonation au sein d'un échantillon altéré de C_3S hydraté (d'après Faucon [1997])

L'altération d'une pâte de C_3S par de l'eau déionisée se traduit par la dissolution de la portlandite, des grains de C_3S résiduels, puis par une décalcification des CSH (cf. figure III-1).

1-1-2- Altération d'une pâte de C_3S et de C_3A hydratés

Faucon [1997] a confectionné des échantillons en mélangeant 85% de C_3S et 15% de C_3A avec de l'eau (E/C de 0,38). Les échantillons initiaux sont constitués de portlandite, de CSH de type γ, d'hydrogrenat et d'un composé de type AFm de composition chimique $2CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 8H_2O$ (C_2AH_8 en notation cimentière). L'analyse des échantillons a été faite par DRX, RMN ^{29}Si et RMN ^{27}Al.

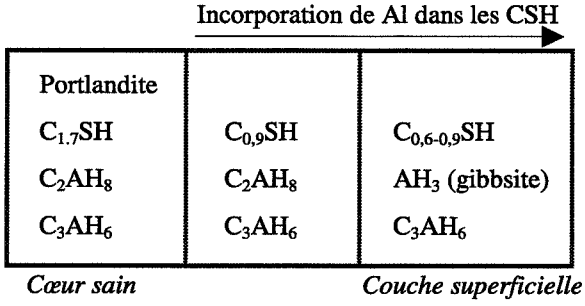


Figure III-2 : Zonation au sein d'un échantillon altéré de C_3S et de C_3A hydratés (d'après Faucon [1997])

D'après la figure III-2, l'altération de l'échantillon se traduit par la dissolution de la portlandite, de C_2AH_8 et la décalcification des CSH. De la gibbsite se forme en surface. La RMN ^{27}Al montre que la décalcification des CSH s'accompagne d'une incorporation d'aluminium dans la structure des CSH. L'aluminium se substitue au silicium en site tétraédrique dans les chaînes de silicates

accrochées aux plans de calcium. D'après Faucon [1997], Al s'intègre seulement dans les tétraèdres pontants des chaînes de silicates. Le taux de substitution de Si par Al passe de 0,03 au cœur à 0,2 dans la couche superficielle des échantillons altérés.

1-1-3- Altération d'une pâte de C_3S et de nitrate de fer hydratés

Les échantillons sont obtenus avec le mélange de 81% de C_3S avec 15% de nitrate de fer et 3% d'oxyde de calcium. Les phases présentes sont la portlandite, des CSH de type γ et un hydrogrenat ferrique. Après trois mois d'expérience, les échantillons ont été analysés par DRX et Spectrométrie Mössbauer du Fer 57. La RMN du Silicium 29 n'a pu être mise en œuvre en raison des perturbations dues à la présence du fer.

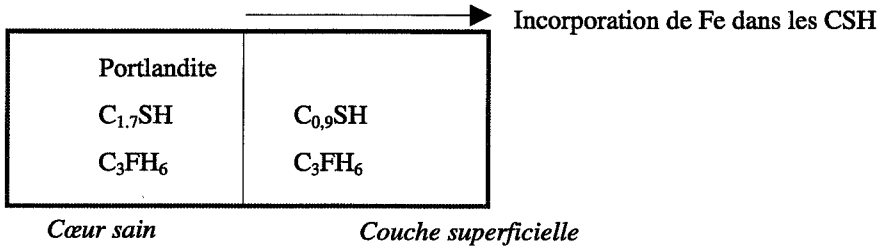


Figure III-3 : Zonation au sein d'un échantillon altéré de C_3S et de nitrate de fer hydratés (d'après Faucon [1997])

L'altération se traduit par la dissolution de la portlandite et la décalcification des CSH (cf. figure III-3). La spectrométrie de ^{57}Fe montre que la décalcification des CSH s'accompagne de l'insertion du fer dans la structure des CSH. Le fer remplace le calcium dans les espaces interfoliaires des CSH. La substitution est forte dans la couche superficielle : le taux de substitution du calcium par le fer est de 0,6 dans la couche superficielle, alors qu'il n'est que de 0,02 dans la partie saine.

1-1-4- Altération d'une pâte de CPA-CEM I

Dans des échantillons de pâte de ciment CPA-CEM I, les phases présentes sont la portlandite, le monosulfoaluminate de calcium, l'ettringite, l'hydrogrenat et des CSH de type γ. L'auteur a prélevé par grattage 7 couches sur 50 à 100 µm d'épaisseur chacune sur un échantillon altéré après expérience. Les analyses par DRX montrent que le cœur de l'échantillon altéré est resté quasiment sain. Il contient de la calcite en plus des phases initiales. La zonation minéralogique de l'échantillon après expérience est donnée par le tableau III-2.

Tableau III-2 : Variation de l'intensité des raies principales de phases analysées par DRX dans l'échantillon (d'après Faucon [1997])

Phases	***7 (Cœur)***	***6***	***5***	***4***	***3***	***2***	***1 (Couche superficielle)***
Portlandite	Présent	↘	-	-	-	-	-
Monosulfo aluminate	Présent	↘	↘	-	-	-	-
Ettringite	Présent	↗	↗	↘	↘	-	-
Hydrogrenat	Présent	→	→	→	→	→	→
Hydrotalcite	Absent	-	-	-	-	↗	↗
Calcite	Présent	↗	↗	↗	↘	↘	-

L'analyse chimique globale par fluorescence aux rayons X des prélèvements donne les profils d'évolution des teneurs en calcium, silicium, aluminium et fer des échantillons altérés de Faucon [1997] (cf. figure III-4).

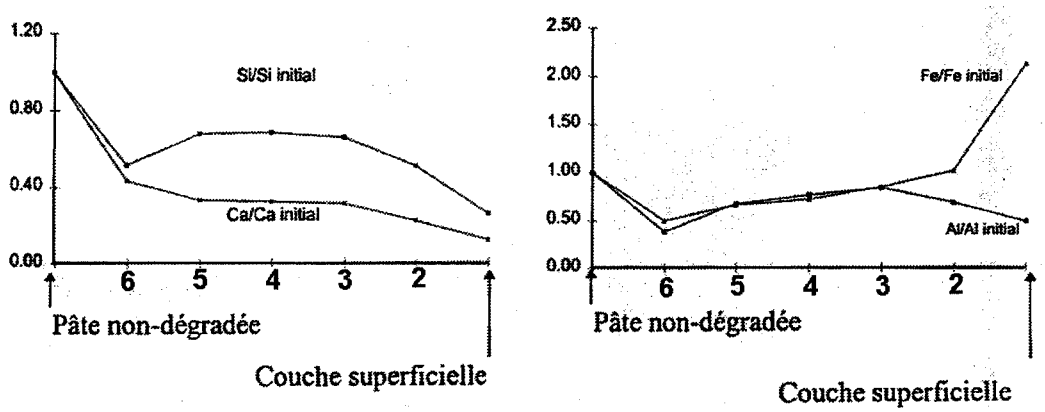


Fig. III-4 : Zonation chimique des échantillons de Faucon [1997]

Faucon [1997] constate que des zones de minéralogie constante se sont formées dans les échantillons lors de leur altération. Les limites entre les zones correspondent à des fronts de dissolution ou bien de précipitation de phases. Une zonation avait été aussi identifiée par Adenot [1992] lors d'altération de pâte dans de l'eau acidifiée (cf. paragraphe 2-1 de ce chapitre). La limite entre la zone 6 et le cœur est marquée par la dissolution de la portlandite. Le monosulfoaluminate de calcium disparaît au bénéfice de l'ettringite dont la teneur augmente dans les zones 6 et 5. Dans les zones 4 et 3, la teneur en ettringite diminue pour s'annuler dans la zone 2. Dans les zones 2 et 1, on observe la présence d'hydrotalcite qui n'avait pas été détectée dans la pâte initiale. La teneur en hydrogrenat n'est pas modifiée. Malgré la mise en place d'une atmosphère inerte, des traces de carbonates sont présentes dans la solution de lixiviation et entraînent la formation de calcite dans l'échantillon. La calcite est absente de la couche superficielle car cette couche est en contact avec de l'eau déionisée, qui est donc sous-saturée vis-à-vis de la calcite.

Le rapport C/S des CSH diminue lorsque l'on passe du cœur à la couche superficielle.

Par RMN ^{27}Al et spectrométrie Mössbauer ^{57}Fe, Faucon [1997] a montré que les CSH des zones altérées sont fortement substitués en aluminium et en fer. Dans la couche superficielle, les CSH de rapport C/S faible et fortement substitués en aluminium et en fer sont instables et se dissolvent.

1-2- Altération d'un béton à ultra-hautes performances (travaux de Matte [2000])

Matte [2000] a travaillé sur l'altération de bétons à ultra hautes performances, appelés "bétons à poudres réactives" (BPR). Les BPR sont constitués de ciment CPA-CEM I, de fumées de silice, de granulats de quartz et de fibres métalliques. La quantité d'eau utilisée pour la gâchage est très faible (E/C = 0,2) et des superplastifiants sont utilisés pour faciliter leur mise en place. Un des intérêts des BPR est de présenter une microstructure très compacte, où les grains de ciment anhydres, les particules de fumées de silice et les grains de quartz ont un empilement optimal.

Matte a établi la composition de ces échantillons après 200 jours d'hydratation à partir du modèle microstructural NIST (Bentz et Garboczi [1991]) et d'analyses sur les échantillons. En raison de la faible teneur en eau des échantillons, l'hydratation est incomplète. Les hydrates qui se forment sont de la portlandite (2% en volume), des CSH (24,5% issus des réactions de C_3S et C_2S avec l'eau et 21% issus de réactions pouzzolaniques), des hydrogrenats et de l'ettringite (4,39% en volume). Le monosulfoaluminate de calcium ne se formerait pas.

Le dispositif expérimental de lixiviation utilisé a les mêmes caractéristiques que celui de Faucon [1997] (altération par de l'eau déionisée). Après expérience, Matte a travaillé sur des sections d'échantillons prélevés à différentes échéances (3 mois, 6 mois, 12 mois et 18 mois). Les sections comportent des zones dégradées dont l'épaisseur augmente avec la durée de l'altération. Ces zones dégradées ne contiennent plus de grains anhydres. Les emplacement initiaux des grains anhydres sont des trous qui ne sont pas comblés par des hydrates néoformés. Les zones dégradées sont

moins riches en calcium que le cœur resté sain. Par des analyses en microsonde, Matte a établi le profil d'évolution du calcium en fonction de la distance à la surface d'altération (cf. figure III-5).

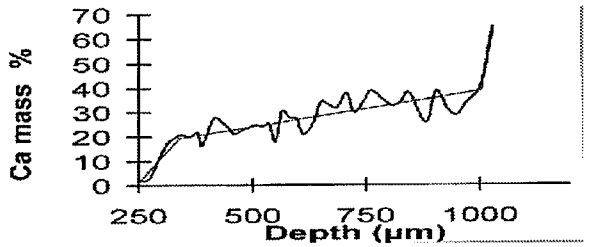


Fig. III-5 : Profil du pourcentage massique de Ca dans les échantillons altérés (Matte [2000])

D'après les résultats de Faucon [1997] et Matte [2000], l'altération des matrices cimentaires se traduit, entre autres, par une décalcification des échantillons. Cette décalcification pourrait être suivie dans le temps avec l'analyse des solutions des réacteurs.

1-3- Evolution des teneurs en calcium dans les solutions des réacteurs d'altération et interprétation proposée par Adenot et Aspart [1998]

Faucon [1997] a utilisé un dispositif d'altération pour lequel la solution du réacteur reste de l'eau déionisée grâce à un système de renouvellement de solution se mettant en route dès que le pH de la solution du réacteur est supérieur à 7. Par contre, si l'on utilise un renouvellement en continu de la solution du réacteur, on constate des variations de composition de la solution. Ces variations dépendent de deux processus indépendants : la libération d'éléments chimiques par les échantillons de matrices cimentaires altérés et le renouvellement de la solution qui provoque l'évacuation progressive des éléments chimiques libérés par les échantillons.

Lors de l'altération d'un cylindre de pâte de ciment Portland dans un réacteur initialement rempli d'eau distillée et alimenté en continu par de l'eau distillée, l'évolution de la teneur en calcium dans la solution du réacteur est donnée à la figure III-6.

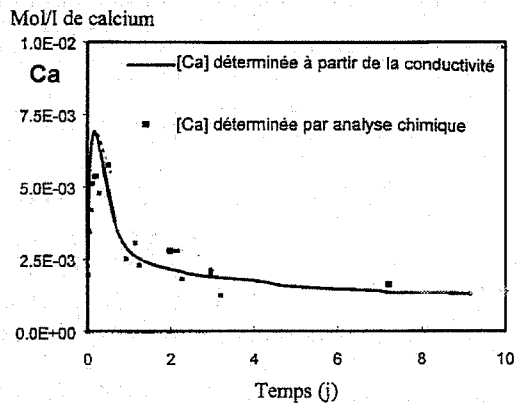


Fig. III-6 : Evolution de la concentration de calcium dans le réacteur (rapport entre le volume et le débit d'alimentation du réacteur: V/Q = 5 heures) (modifié d'Adenot et Aspart [1998])

En supposant que la libération du calcium des échantillons de ciment hydraté suit un mécanisme diffusionnel, Adenot et Aspart [1998] proposent une interprétation des variations de la concentration en calcium dans la solution du réacteur au cours de l'expérience.

- Etape 1 : aux premiers instants, la dégradation du ciment hydraté est rapide d'où un flux important de calcium en solution. Le débit de renouvellement de la solution semble être négligeable.
- Etape 2 : l'augmentation de la teneur en Ca de la solution du réacteur conduit à une diminution du gradient de concentration entre le cœur des échantillons et la solution. L'altération se ralentit et le flux de Ca libéré par l'échantillon est moins important.

- Etape 3 : la dégradation est ralentie du fait de l'étape 2 et de l'augmentation de l'épaisseur de la zone dégradée. Le flux de libération du calcium est assez faible pour que le débit d'alimentation du réacteur suffise à faire baisser la teneur en Ca de la solution.
- Etape 4 : en raison de la diminution de la concentration en Ca par le renouvellement en continu, le gradient de concentration en calcium entre le cœur de l'échantillon et la solution augmente. Le processus de dégradation reprend. Seulement, on ne revient pas à l'étape 1. Le débit de renouvellement n'est plus négligeable par rapport au flux de Ca libéré. Les quantités de Ca libérées et cumulées dans le temps évoluent en racine carrée du temps.

2- Altération de matrices cimentaires par de l'eau peu chargée et acidifiée

2-1- Zonation d'échantillons de pâte de ciment Portland altérés par de l'eau maintenue à pH = 7 par de l'acide nitrique (travaux d'Adenot [1992])

Adenot [1992] a mis au point un dispositif expérimental où un cylindre de pâte est immergé dans une solution qui est de l'eau distillée au départ (cf. tableau III-3). Durant l'expérience, le pH de la solution est maintenu à 7 par ajout d'acide nitrique. Sans renouvellement de solution, l'auteur peut suivre les quantités d'éléments chimiques majeurs libérés par les échantillons lors de l'expérience en analysant des prélèvement réguliers de solution dans le réacteur. En maintenant le pH à 7, le gradient de concentration en ions hydroxyles entre la solution du réacteur et la solution des pores est constant et égal à celui qui existe si l'on utilise le dispositif de Faucon [1997]. Par contre, la solution du réacteur devient de plus en plus concentrée en calcium et silice au fur et à mesure de l'avancée de l'expérience.

Tableau III-3 : Protocole expérimental d'Adenot [1992]

Echantillons altérés	***Dispositif de lixiviation***
Pâtes de CPA-CEM I de E/C = 0.38 Echantillons cylindriques (2,5 cm de diamètre et 5 cm de hauteur)	pH = 7 maintenu par ajout de HNO_3 T° ambiante - atmosphère inerte (N_2) Durée : 3 mois

Adenot [1992] a suivi la libération du calcium, du potassium en analysant les teneurs de ces éléments dans les prélèvements. Les quantité d'ions hydroxyles libérés sont directement liées aux quantités d'acide nitrique consommées pour maintenir le pH. Les quantités d'ions hydroxyles, de calcium et d'alcalins évoluent en racine carrée du temps.

Pour ce qui est de l'étude des échantillons de pâte après expérience, Adenot a détecté une zonation en bordure d'échantillons. Quatre zones se distinguent, le cœur de l'échantillon, une couche superficielle et deux zones intermédiaires entre le cœur et la couche superficielle. Les différentes zones, à l'exception de la couche superficielle, ont été analysées par DRX et observées au MEB. Leur composition est résumée à la figure III-7.

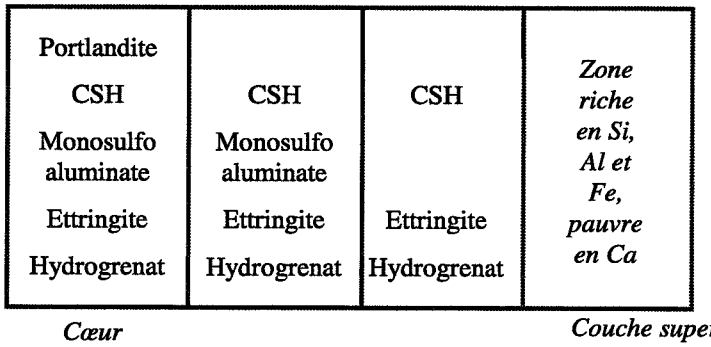


Fig. III-7 : Zonation des échantillons altérés d'Adenot [1992]

Les échantillons altérés comportent des zones de composition minéralogique constante. En progressant du cœur vers la surface extérieure, la portlandite puis le monosulfoaluminate de calcium disparaissent. De nouveaux cristaux d'ettringite cristaux précipitent tandis que le monosulfoaluminate de calcium disparaît. Adenot [1997] parle de d'ettringite néoformée qui précipite au détriment du monosulfoaluminate de calcium. Les limites entre les zones sont marquées par des fronts de dissolution de phases. La dégradation se traduit aussi par une décalcification, probablement liée à une diminution des rapports C/S des CSH. Dans la zone la plus altérée, en bordure d'échantillons, le soufre est absent.

Nous constatons que la zonation mise en évidence par Adenot [1992] est similaire à celle des échantillons de pâte de ciment de Faucon [1997].

2-2- Comparaison entre le comportement d'un mortier et celui d'une pâte pure (travaux de Bourdette [1994])

Bourdette [1994] a altéré des échantillons de mortier à base de CPA-CEM I et de granulats de quartz, avec le même dispositif expérimental qu'Adenot [1992]. La différence est que le pH de la solution du réacteur est maintenu à 8,5 et non à 7, toujours par ajout d'acide nitrique.

L'objectif de Bourdette [1994] a été de mettre en évidence le rôle des auréoles de transition lors de l'altération de mortiers. Nous avons vu au paragraphe du chapitre I que les mortiers à base de CPA-CEM I contiennent des *auréoles de transition* qui sont des zones de pâte plus poreuses et plus riches en portlandite que les zones de pâte éloignées des granulats. De plus, elles sont constituées principalement de portlandite qui est la première phase à se dissoudre lors de l'altération d'échantillons de ciment. A priori, les zones de transition devraient donc s'altérer plus vite que les zones de pâte sans granulats.

Les échantillons altérés sont des mortiers confectionnés avec un E/C de 0,38 et un rapport massique sable/ciment (S/C) de 2. D'après Powers et Brownyard [1962], la valeur de 0,38 attribuée au rapport E/C est la valeur minimale pour permettre au ciment une hydratation complète.

Bourdette a suivi l'altération en effectuant des prélèvements réguliers de solution dans le réacteur. Ses résultats d'analyse montrent que la libération du calcium et des alcalins évolue en fonction de la racine carrée du temps, comme pour les pâtes pures.

Après 3 mois d'expérience, les échantillons ont été sectionnés et analysés. Comme Adenot [1992], Bourdette détecte une zonation. Les zonations chimiques et minéralogiques sont identiques à celles détectées dans les pâtes pures altérées par Adenot [1992]. Quant aux auréoles de transition, elles ne s'altèrent pas plus vite que le reste de la pâte : l'épaisseur de la zone altérée (c'est-à-dire la partie de l'échantillon dépourvue de portlandite) des auréoles de transition est la même que celle de la matrice de ciment qui se trouve entre les auréoles de transition. De plus, la texture et la structure des auréoles de transition se trouvant dans la partie dégradée sont les mêmes que celles de la matrice de ciment entre les auréoles, ce qui n'était pas le cas dans le mortier initial.

Ainsi, Bourdette [1994] a montré expérimentalement que le processus de dégradation des auréoles de transition est le même que celui des pâtes pures.

2-3- Zonation minéralogique de pâtes de ciment Portland altérées par une solution à pH = 8,5 maintenu par ajout d'acide (travaux de Révertégat et al. [1997])

Dans le cadre d'un programme européen, Révertégat et al. [1997] ont étudié l'altération d'échantillons de pâtes de ciment immergés dans des réacteurs contenant différentes solutions et sous différentes atmosphères. Ils ont notamment immergé des échantillons de pâte dans un réacteur rempli d'eau pure sous atmosphère inerte. Un pH de 8,5 a été maintenu pendant la durée de l'expérience par ajout d'acide nitrique (cf. tableau III-4).

Des prélèvements d'échantillons ont été effectués au bout de 6, 18 et 30 mois d'expérience. Des zonations minéralogiques ont été mises en évidence par diffraction aux rayons X (cf. figure III-8).

Tableau III-4 : Protocole expérimental de Révertégat et al. [1997]

Echantillons altérés	***Dispositif de lixiviation***
Pâtes de CPA-CEM I E/C = 0,38 Echantillons cylindriques	pH = 8,5 ; maintenu par ajout de HNO_3 T° ambiante - atmosphère inerte (N_2) Durée : 30 mois avec prélèvements intermédiaires

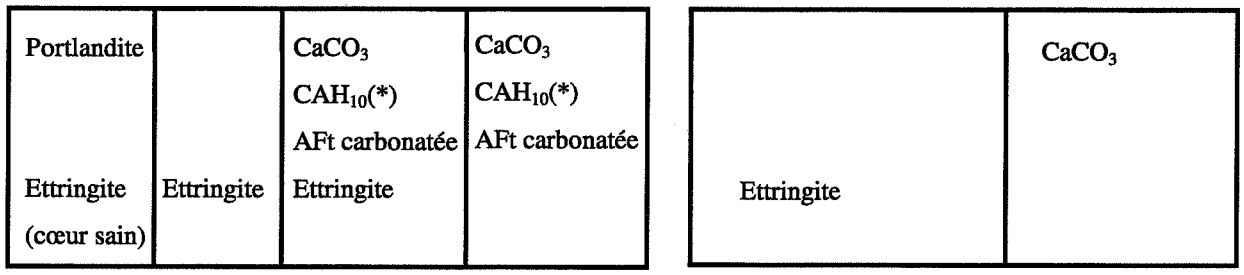


Fig. III-8 : Zonation des échantillons altérés (Révertégat [1997])

Au bout de six mois, il subsiste un cœur sain dans l'échantillon. L'altération de l'échantillon se traduit dans un premier temps par la dissolution de la portlandite. Puis, une partie de l'ettringite est convertie en AFt carbonatée ($3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot CaCO_3 \cdot 32H_2O$). On assiste aussi à la formation du composé CAH_{10} ($CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 10H_2O$) et de carbonate de calcium sous forme de calcite et de vatérite. Ainsi, malgré le balayage gazeux à l'azote, des phases carbonatées se forment à partir des traces de carbonates se trouvant dans le milieu. Après 18 mois d'altération, le cœur sain a disparu. Seules deux zones subsistent, une zone superficielle constituée de carbonate de calcium et le cœur constitué d'ettringite.

La zonation schématisée à la figure III-8 est similaire à la zonation d'Adenot [1992] (cf. figure III-7) concernant la disparition de la portlandite et l'absence de phase sulfatée dans la couche superficielle. Par contre, les traces de carbonates, présentes malgré le balayage gazeux d'azote, entraînent la conversion d'ettringite en AFt carbonatée, phase non détectée par Adenot [1992]. De plus, nous n'avons pas d'information sur une éventuelle présence de monosulfoaluminate de calcium dans les échantillons initiaux.

2-4- Travaux de Moudilou [2000]

Moudilou [2000] s'est penché sur la localisation des métaux lourds en traces dans les ciments commerciaux et les mécanismes de leur éventuelle libération lors de la lixiviation par des solutions acides. Il a mis au point une cellule de lixiviation, le CTG-Leachcrete®, qui permet de faire des tests rapides sur l'impact écologique de matériaux contenant des métaux lourds même en très faibles quantités (de l'ordre de la dizaine de mg/kg dans le solide). Moudilou a suivi l'altération d'échantillons de pâtes de différents types de ciment par prélèvements de solution puis il a analysé les échantillons solides après expérience (démarche détaillée au tableau III-5).

Tableau III-5 : Protocole expérimental de Moudilou [2000]

Echantillons altérés	***Dispositif de lixiviation***
Pâtes de CPA-CEM I 52,5, CPA-CEM 52,5 R, CPJ CEM II/A 32,5 R et CLC CEM V/A 32,5 PM ES E/C = 0,5 Echantillons cylindriques (9 cm de diamètre et 15 cm de hauteur)	pH = 5 maintenu par ajout d'acide nitrique Réacteur ouvert alimenté en continu par de l'eau distillée T° ambiante - atmosphère inerte (N_2) Durée : 40 jours

La cellule CTG-Leachcrete® est schématisée ci-après :

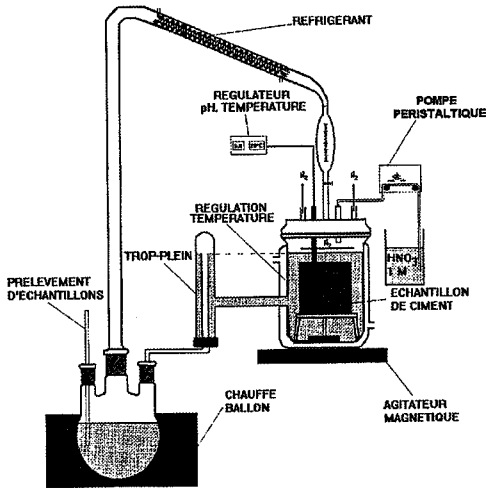


Fig. III-9 : Cellule de lixiviation Leachcrete® (Moudilou [2000])

Ce montage a été mis en place en tenant compte des travaux d'Adenot [1992] et de Serclérat [1996]. Pour pouvoir suivre la libération d'éléments chimiques par les échantillons de ciment dans la solution de lixiviation, Adenot [1992] ne pouvait pas renouveler en continu la solution du réacteur. Le maintien du pH était assuré seulement par de l'ajout d'acide dans le réacteur. Serclérat, lui, s'est intéressé à la libération de métaux en traces dans les ciments lorsque ceux-ci sont en contact avec des solutions lixiviantes. Mais il s'est trouvé conduit à analyser des teneurs trop faibles de métaux en solution. Le dispositif de Moudilou [2000] permet de renouveler la solution du réacteur, et donc de maintenir un gradient de concentration en calcium et alcalins entre les échantillons de ciment et la solution. Ses prélèvements de solution sont faits dans le ballon du montage de la figure III-9. Ce ballon a plusieurs rôles : il sert à alimenter en continu le réacteur en eau distillée et à recueillir les éléments chimiques libérés par l'échantillon qui s'y accumulent. Les échantillons de solution du ballon sont assez concentrés pour pouvoir établir les quantités libérées de métaux en traces avec une bonne précision, ce qui n'est pas possible avec des prélèvements directs dans le réacteur. Connaissant la concentration d'un élément chimique "i" dans le ballon à un instant "t" et la teneur de cet élément chimique dans l'échantillon initial, Moudilou en déduit la Fraction Cumulée Lixiviée de "i" à l'instant "t", notée $F.C.L._i(t)$:

$$F.C.L._i(t) = \frac{M_i(t)}{M_i(t=0)}$$

avec $M_i(t)$, masse de "i" libéré en solution du début de l'expérience jusqu'à l'instant t,
$M_i(t = 0)$, masse de "i" présent dans l'échantillon initial

Nous allons nous intéresser seulement à la partie du travail de Moudilou qui porte sur le suivi de l'altération des éléments chimiques majeurs libérés par des pâtes de CPA-CEM I lixiviées, et l'analyse des échantillons après expérience.

La F.C.L. de Ca, Na et K évolue en racine carrée du temps. Le mécanisme de libération du calcium et des alcalins est donc diffusionnel. Par contre, la concentration en Si dans le ballon évolue de façon linéaire en fonction du temps. Le silicium libéré provient probablement de la dissolution des CSH.

Après 40 jours d'altération, les cylindres de pâte sont recouverts d'une pellicule ocre. Lorsque les échantillons sont sortis du réacteur et séchés, cette pellicule s'enlève facilement au pinceau. Moudilou a effectué des analyses par DRX et des analyses chimiques ponctuelles. Cette pellicule est particulièrement riche en fer (39% massique) et en silice (29%). La teneur en alumine est de

7,7 %. Elle est constituée d'hydrogrenat, d'hydrotalcite, de carbonate de calcium sous forme de vatérite et de calcite, de brownmillérite et d'hydroxyde de fer. C'est probablement la présence de l'hydroxyde de fer qui donne sa couleur ocre au dépôt.

Moudilou a travaillé sur des sections d'échantillons. Des cartes de répartition d'éléments chimiques montrent une zonation chimique de l'échantillon. De ces cartes, nous avons schématisé les profils d'évolution des concentrations en Ca, Si, Fe et S en bordure d'échantillon altéré (cf. figure III-10).

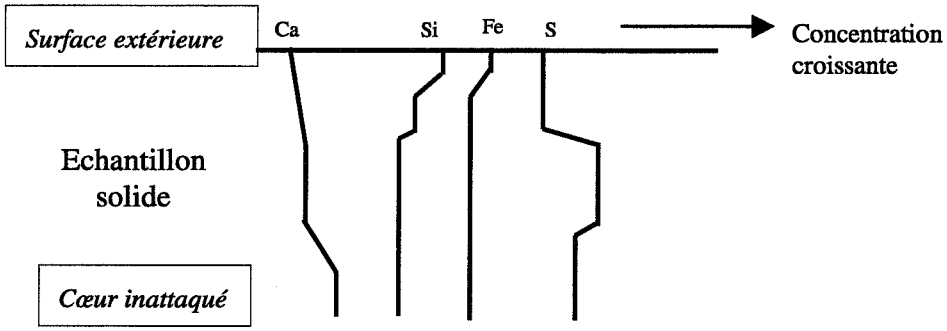


Fig. III-10 : Profils de concentration en Ca, Si, Fe et S dans les échantillons de Moudilou [2000].

Moudilou a effectué des analyses locales par DRX sur des sections d'échantillon altéré. Il en déduit les profils des teneurs en portlandite, calcite et ettringite dans l'échantillon en partant de la surface et en allant vers le cœur de l'échantillon (cf. figure III-11).

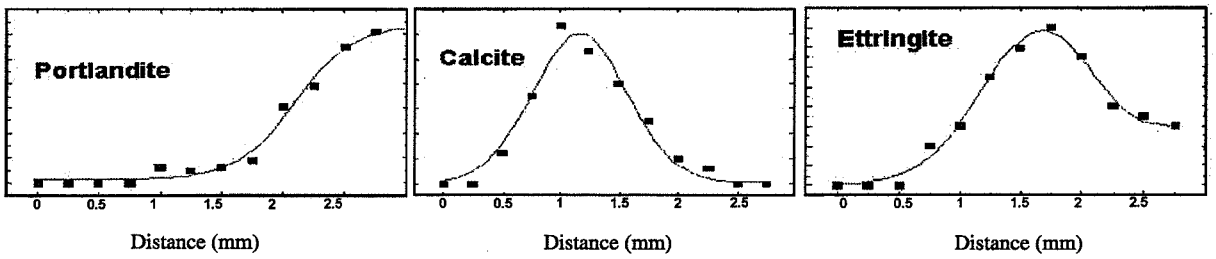


Fig. III-11 : Profils des teneurs en portlandite, calcite et ettringite dans les échantillons de Moudilou [2000]

Les échantillons altérés de Moudilou [2000] présentent les mêmes zonations chimiques et minéralogiques que ceux d'Adenot [1992]. La portlandite est la première phase à disparaître et marque la limite entre le cœur inaltéré et les zones de la partie dégradée. On assiste à la formation d'ettringite néoformée qui s'ajoute à l'ettringite initiale. Dans les zones les plus dégradées, les phases sulfatées sont absentes et la teneur en fer est plus importante que dans le cœur et les zones moins dégradées. Les zones dégradées sont moins riches en calcium que le cœur inaltéré. Ceci est dû à la disparition de la portlandite et la décalcification des CSH. La précipitation de calcite ne compense pas ces deux phénomènes.

2-5- Altération de pâtes à hautes performances (travaux de Delagrave et al. [1996])

Delagrave [1996] a étudié l'influence des ions chlorures sur les processus d'altération de pâtes de ciment dite à hautes performances. Ces pâtes sont des mélanges de ciment Portland à prise rapide mélangé avec 6% de fumées de silice. Les échantillons ont été confectionnés avec deux E/C différents, un de 0,38 et un autre de 0,25.

Pour bien distinguer l'influence des chlorures, Delagrave a effectué des expériences d'altération de ses échantillons sans ions chlorures puis a utilisé le même protocole d'expérience avec du NaCl en solution. Ce sont ses expériences sans NaCl qui nous intéressent. Delagrave a utilisé le même

dispositif expérimental que celui de Révertégat et al. [1997] (cf. tableau III-4). Les expériences ont duré 3 ans et des prélèvements intermédiaires d'échantillons ont été effectués. Au bout d'un an d'altération, les profils de concentration de calcium et de silicium dans les échantillons ont été déterminés par microsonde électronique sur sections polies (cf. figure III-12).

Au bout d'un an d'expérience,

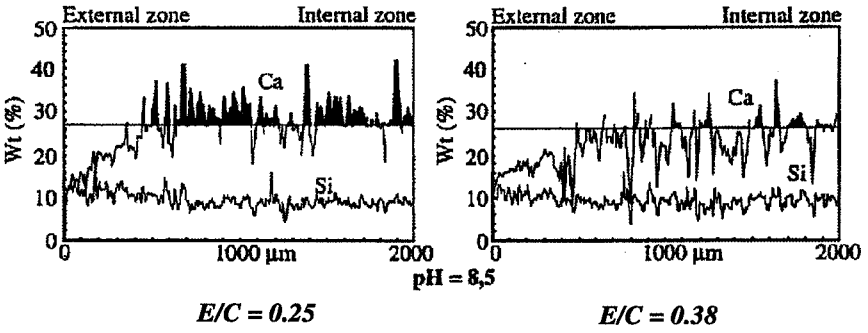


Fig. III-12 : Profils des teneurs en Ca et Si mesurées par microsonde électronique des échantillons altérés de Delagrave et al. [1996]

L'altération des pâtes pendant un an se traduit par une forte décalcification et, parallèlement, à une augmentation de la teneur en silicium. La comparaison des deux graphiques nous montre que les profils de concentration de Ca et Si sont les mêmes dans les deux échantillons. Simplement, pour l'échantillon confectionné avec un E/C de 0,25, la profondeur d'altération de l'échantillon est plus petite que celle de l'échantillon confectionné avec une E/C de 0,38.

Comme pour les pâtes de ciment Portland, l'altération se traduit par une décalcification. En l'absence de portlandite dans les échantillons initiaux, cette décalcification est probablement liée à la diminution du rapport C/S des CSH.

3- Altération de matrices cimentaires par de l'eau peu chargée sous atmosphère carbonatée

3-1- Travaux de Révertégat, Richet et Gégoud [1992]

Révertégat et al. [1992] ont effectué des expériences d'altération de pâtes de ciment dans des solutions à différents pH. Nous nous intéressons aux résultats d'altération de pâtes de ciment Portland par une solution de pH = 4,6 obtenue en maintenant une atmosphère contrôlée riche en CO_2. Révertégat et al. [1992] ont travaillé sur des sections d'échantillons altérés. A l'œil nu, une zonation au sein de l'échantillon est visible (cf. figure III-13). La photo de la figure suivante est accompagnée des profils de concentration de Ca, Si et Al dans le solide.

Au bout de 2 ans d'altération

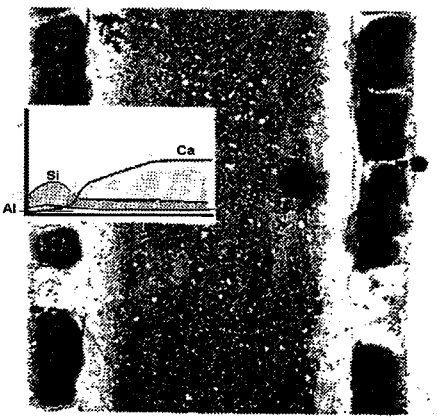


Fig. III-13 : Section d'échantillon altéré (Révertégat et al. [1992])

Le cœur de l'échantillon est la zone la plus riche en calcium. Lorsque l'on s'éloigne du cœur pour aller vers la surface extérieure de l'échantillon, la teneur en calcium diminue, celle en aluminium augmente, et la teneur en silicium augmente puis diminue. L'évolution des teneurs en calcium a été établie plus précisément lors de séries d'analyse chimiques ponctuelles en microsonde électronique. Les auteurs ont programmé des séries d'acquisition sur des lignes imaginaires qui partent de la surface extérieure de l'échantillon et vont vers le cœur. Ces lignes font deux millimètres de long et les points sont espacés les uns des autres de 10 µm. Le graphique de la figure III-14 nous donne les résultats obtenus pour une série d'analyses faite après trois mois d'expérience et une autre au bout de 2 ans d'expérience.

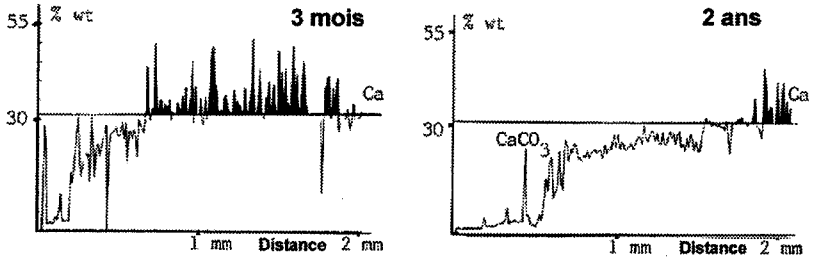


Fig. III-14 : Profil de concentration en Ca obtenu par microsonde

Les points au-dessus de la ligne horizontale représentent de la portlandite. La limite entre le cœur et les parties altérées correspond à la dissolution de la portlandite. Dans les parties altérées, les pics élevés de teneur en calcium indiquent la présence de carbonate de calcium.

3-2- Travaux de Révertégat et al. [1997]

Les travaux de Révertégat et al. [1997] effectués dans le cadre d'un contrat européen ont déjà été évoqués au paragraphe 2-1 de ce chapitre. Le même protocole que celui détaillé dans le tableau III-4 a été mis en œuvre, mais avec une atmosphère contenant du CO_2 de façon à obtenir une concentration de CO_2 de 0,01 mmol/l dans la solution du réacteur. L'objectif des auteurs a été d'observer l'influence des carbonates en solution sur les mécanismes d'altération en comparant les résultats obtenus avec ceux de l'expérience décrite au paragraphe 2-3 de ce chapitre (cf. fig. III-15).

Portlandite		
	$CaCO_3$ (calcite et vatérite)	$CaCO_3$ (calcite et vatérite)
Ettringite (cœur sain)	Ettringite	

Fig. III-15 : Zonation des échantillons de Révertégat et al. [1997]

Pour Révertégat et al. [1997], la comparaison avec l'expérience décrite au paragraphe 2-1 les amènent à la conclusion que la précipitation de carbonate de calcium joue le rôle de barrière diffusionelle et ralentit le processus d'altération sans le modifier.

4- Altération de dalles de béton par des eaux de percolation dans une mine d'uranium (Rougeau [1994])

Sur la demande de l'ANDRA[3], Rougeau [1994] a étudié les transformations chimiques, minéralogiques et microstructurales survenues dans des dalles de béton se trouvant dans une mine d'uranium de la COGEMA aux environs de Limoges. La surface extérieure des dalles est en

[3] ANDRA : Agence Nationale pour la gestion des Déchets Radioactifs

contact avec des eaux d'infiltration du massif granitique dans lequel se trouve la mine. Rougeau [1994] a échantillonné par carottage des dalles ayant 4 ans, 9 ans et 11 ans d'âge.

Le cœur des dalles de béton donne une idée de la composition des bétons initiaux, lors de leur mise en place. Rougeau n'a pas détecté de grains anhydres résiduels dans le cœur des dalles. Les hydrates présents sont la portlandite, l'ettringite, du monocarboaluminate de calcium ($4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot CO_3 \cdot 11H_2O$), des CSH et des traces de calcite. A partir d'analyses chimiques ponctuelles, Rougeau estime le rapport C/S moyen des CSH à 1,6. La différence entre un béton sain et le cœur des dalles est le remplacement du monosulfoaluminate de calcium par du monocarboaluminate de calcium et la présence de calcite.

Entre le cœur et la surface extérieure des dalles, Rougeau distingue deux zones dans ces carottes. Il appelle la zone adjacente au cœur la Z.A.I. (Zone Altérée Intérieure) et la zone adjacente à la surface extérieure la Z.A.E. (Zone Altérée Externe) (cf. figure III-16).

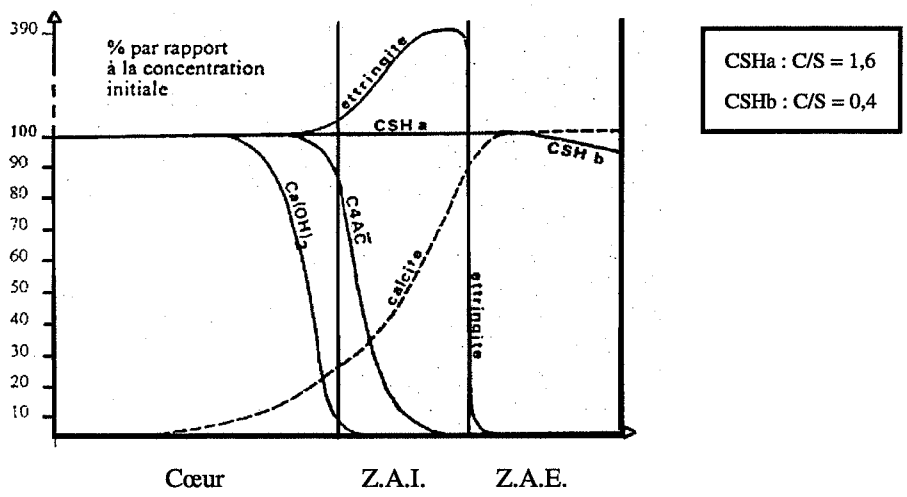


Fig. III-16 : Zonation des dalles de bétons d'une mine d'uranium (Rougeau [1994])

Dans la Z.A.I., par diffraction aux rayons X, Rougeau détecte de l'ettringite et de la calcite et des CSH. Le signal de l'ettringite est plus fort que celui du cœur des dalles. Au microscope électronique à balayage, Rougeau détecte la présence de cristaux d'ettringite en gerbes dans les pores. Il observe également de larges zones d'ettringite mélangée à des CSH. Ce type d'occurrence n'a pas été observé par l'auteur dans le cœur. Il s'agit probablement d'ettringite néoformée. Rougeau a effectué des analyses chimiques ponctuelles des CSH qui ont un C/S moyen de 1,6, comme dans le cœur.

Dans la Z.A.E., Rougeau détecte par DRX seulement de la calcite et des CSH. Le rapport C/S moyen des CSH présents est de 0,4. Les CSH de la Z.A.E. contiennent de l'aluminium en plus fortes quantités que les CSH du cœur et de la Z.A.I..

Pour Rougeau, la précipitation d'ettringite néoformée se ferait à partir de la dissolution des cristaux de monocarboaluminate de calcium du cœur et d'ions sulfates provenant des eaux de circulation et/ou de la dissolution des cristaux d'ettringite de la Z.A.E.. La surface des CSH de la Z.A.I. joueraient le rôle de sites de germination des cristaux néoformés.

La zonation mise en évidence par Rougeau [1994] présente des similitudes avec celles observées par Adenot [1992], Faucon [1997] et Moudilou [2000] : la portlandite est la première phase à disparaître, les CSH voient leur rapport C/S diminuer et des cristaux d'ettringite néoformés sont présents dans une zone intermédiaire entre la bordure extérieure et le cœur. Par contre, il est difficile de relier la néoformation d'ettringite à la dissolution de monosulfoaluminate de calcium puisque cette phase est absente du cœur de l'échantillon.

5- Néoformation d'ettringite dans les matrices cimentaires se trouvant dans un environnement dépourvu de sulfates

Faucon [1997], Adenot [1992], Bourdette [1994], Rougeau [1994] et Moudilou [2000] ont observé l'apparition d'ettringite néoformée dans leurs échantillons. Dans la profession cimentière, on parle de précipitation d'ettringite "secondaire" pour la distinguer de l'ettringite "primaire" issue de l'hydratation du ciment, dans des matrices cimentaires immergées dans des milieux riches en ions sulfates. La précipitation d'ettringite secondaire cause des désordres dans la microstructure qui aboutit souvent au gonflement et la dégradation des échantillons (cf. paragraphe 6).

La néoformation d'ettringite sans apport de sulfates de l'extérieur est moins connue. Batic et al. [2000] et Küzel [1996] ont aussi observé ce phénomène dans des échantillons exposés à des conditions autres que l'immersion dans une solution riche en ions sulfates.

5-1- Apparition d'ettringite secondaire dans des échantillons soumis à différentes conditions de conservation (Batic et al. [2000])

Batic et al. [2000] ont confectionné des barrettes de mortiers puis les ont conservées dans différentes conditions (cf. tableau III-6).

Tableau III-6 : Protocole expérimental de Batic et al. [2000]

Echantillon	*Conditions de conservation*
Mortiers : E/C = 0,44 S/C = 3,39	A/ Fissuration après essais mécaniques en flexion (application d'une charge égale à 80% de la charge de rupture)
	B/ 420 cycles de gel et de dégel (1 cycle = 16 heures à -20°C et 8 heures à l'air ambiant)
	C/ 120 cycles de mouillage et séchage (1 cycle = 4 jours dans de l'eau de chaux et 3 jours à l'air ambiant)
	D/ Mortier soumis à l'alcali-réaction (les granulats utilisés sont de l'opale fortement réactive ; les échantillons sont conservés dans des sacs plastiques remplis d'eau).

Dans les échantillons fissurés mécaniquement, au bout de 18 mois et 24 mois, des cristaux d'ettringite fins et élancés se sont formés dans les fissures, dans les auréoles de transition et au sein de la pâte.

Les échantillons ayant subi des cycles de gel et de dégel sont détériorés en raison de la formation de glace. Des cristaux massifs d'ettringite néoformés se trouvent dans les zones fissurées et à la surface des granulats. Ces cristaux ont peut-être joué un rôle sur la détérioration des échantillons.

Les échantillons ayant subi des cycles d'immersion et de séchage ont été fortement dégradés sous l'action de l'eau. En effet, dans les pores et les fissures de petite taille, les dipôles de l'eau s'orientent et exercent des forces de pression. Des cristaux d'ettringite néoformés se trouvent par paquets dans les pores et à la surface des granulats. Ces cristaux jouent probablement un rôle sur l'altération des échantillons, selon les auteurs.

Dans les échantillons de mortiers soumis à l'alcali-réaction, des cristaux d'ettringite néoformés apparaissent après que la détérioration des échantillons par des gels est bien avancée. L'ettringite néoformée n'a pas d'influence sur l'altération de mortiers soumis à l'alcali-réaction.

5-2- Ettringite néoformée dans des échantillons en contact avec le CO_2 atmosphérique dans une ambiance fortement humide (Kuzel [1996])

Kuzel [1996] a confectionné des échantillons de pâte ciment Portland ordinaire à l'abri du CO_2 atmosphérique afin de ne pas avoir d'hydrates carbonatés. Ensuite, il a placé ses échantillons au-dessus d'un bécher rempli d'eau, à l'air ambiant. L'échantillon, qui se trouve au-dessus d'une

surface d'eau, est dans un air d'humidité relative élevée, en contact avec le CO_2 atmosphérique. Par diffraction aux rayons X, l'auteur a suivi les transformations de la pâte au cours du temps.

Kuzel [1996] a d'abord observé la diminution du signal du monosulfoaluminate de calcium parallèlement à l'apparition du signal de l'ettringite. Ensuite, le signal de l'ettringite est devenu de plus en plus fort tandis que celui du monosulfoaluminate de calcium diminuait. L'auteur a ensuite détecté le signal du monocarboaluminate de calcium ($3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot CaCO_3 \cdot 11H_2O$). La portlandite était alors encore présente. Pour un temps d'exposition plus avancé, la porltandite a disparu et la calcite est apparue ainsi qu'une forme d'ettringite carbonatée.

Pour l'auteur, la néoformation d'ettringite durant les premiers temps d'exposition de l'échantillon de pâte au CO_2 atmosphérique suit le processus suivant : en contact avec le CO_2 atmosphérique, les cristaux de monosulfoaluminate de calcium échangerait, dans leur espace interfoliaire, les groupements de sulfates $[SO_4]^{2-}$ avec les groupements $[CO_3]^{2-}$. Cet échange entraîne la libération de sulfates dans la solution interstitielle. Ces ions sulfates participeraient à la néoformation de cristaux d'ettringite.

Les travaux de Batic et al. [2000] et Kuzel [1996] sont des exemples où de l'ettringite néoformée apparaît dans des zones d'échantillons de pâte de ciment parallèlement à la dissolution du monosulfoaluminate de calcium. La néoformation d'ettringite observée dans des zones d'échantillons de pâte altérée par de l'eau peu chargée et/ou acidifiée sont des exemples supplémentaires de ce phénomène.

6- Altération de matrices cimentaires par des solutions de Na_2SO_4 dissous

Au paragraphe 3-3 du chapitre II, nous avons utilisé l'expression *attaque sulfatique des bétons*. Cette expression est vague : elle se rapporte à la détérioration d'ouvrages de béton lorsque ceux-ci se trouvent dans un contexte chimique fortement concentré en ions sulfates. Au chapitre II, nous avons évoqué la multitude des environnements riches en ions sulfates. L'expression *attaque sulfatique* ne peut pas désigner un mécanisme particulier de détérioration du béton dès lors que l'on ne précise pas son environnement.

Dans le cadre de notre travail, nous nous intéressons au comportement de mortiers immergés dans une solution de Na_2SO_4 dissous dans de l'eau déionisée. Ce protocole d'expérience correspond à la norme européenne, actuellement en projet, concernant la classification des ciments commerciaux comme résistants aux eaux riches en sulfates.

L'attaque des ouvrages de béton par des solutions de Na_2SO_4 dissous s'expliquent généralement par la formation d'ettringite secondaire qui, cristallisant au cœur des bétons, feraient fissurer ceux-ci. Or, selon Mehta [1982], la seule formation d'ettringite secondaire n'explique pas la détérioration des bétons dans des solutions de Na_2SO_4 dissous. Mehta [1982] propose un autre regard sur l'origine de la détérioration des bétons par des solutions riches en sulfates. L'auteur se demande pourquoi la formation d'ettringite entraînerait forcément un gonflement du ciment, alors qu'elle est à l'origine de la robustesse des ciments sursulfatés à prise rapide et des ciments de classe R (acquisition rapide des propriétés mécaniques) lors de leur hydratation. Pour Mehta [1982], il faut distinguer deux types de cristaux d'ettringite :

- <u>l'ettringite de type I :</u>

les cristaux se présentent sous forme de baguettes élancées de 10 à 100 µm de long et de quelques microns de diamètre ; ils se forment lors de l'hydratation des ciments ;

- <u>l'ettringite de type II :</u>

les cristaux se présentent sous forme de petits bâtonnets de 1à 2 µm de long et de 0,1 à 0,2 µm de diamètre ; ils se trouvent dans les bétons détériorés en milieux sulfatés et sont capables d'adsorber des molécules d'eau.

Après avoir confectionné des échantillons de ciment blanc dans des solutions de Na_2SO_4 dissous, Mehta [1982] a observé la formation de gypse en plus de la formation d'ettringite de type II dans ses échantillons. L'attaque sulfatique des bétons s'explique donc par plusieurs phénomènes qui sont, d'une part, la formation de cristaux d'ettringite de type II qui causent de l'expansion en raison de l'adsorption de molécules d'eau et, d'autre part, la formation de cristaux de gypse, et enfin l'adsorption de sulfates sur les CSH, ce qui diminuerait leurs propriétés liantes. Ces trois facteurs concourraient à faire perdre au ciment hydraté sa cohésion et entraîneraient son endommagement.

Nous allons nous pencher sur les travaux de Gollop et Taylor [1992] [1994] [1995] pour savoir ce qui se passe précisément dans des échantillons de ciment hydraté plongés dans une solution de Na_2SO_4 dissous.

6-1- Altération de pâtes de ciment Portland ordinaire dans une solution de Na_2SO_4 dissous (Gollop et Taylor [1992])

Gollop et Taylor [1992] ont confectionné des cubes de pâtes de ciment Portland qu'ils ont plongés trois mois dans une solution de Na_2SO_4 dissous (cf. tableau III-7).

Tableau III-7 : Protocole expérimental de Gollop et Taylor [1992]

Echantillons	***Expérience***
Pâtes de ciment Portland ordinaire. E/C = 0,3 Cubes de 2,5 cm d'arête	Immersion des cubes dans un bac de 800 ml Solution de 0,25 mol/ de Na_2SO_4 dissous (soit 35,5 g/l) Durée : 3 mois

Après trois mois d'immersion, les cubes ont été sortis de leur bac et coupés en deux. Gollop et Taylor ont travaillé au microscope électronique sur les sections polies.

Ils ont observé des fissures et des pertes de matière au niveau des angles des cubes, et une veine de gypse de 15 à 25 µm de large qui parcourt l'échantillon. Cette veine se trouve entre 100 et 150 µm de la surface extérieure des échantillons (cf. figure III-17).

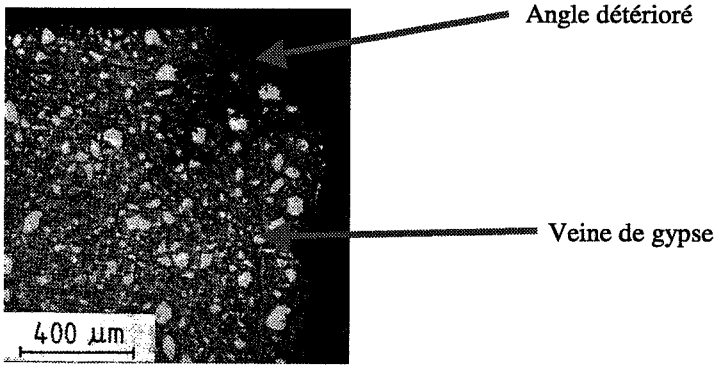


Fig. III-17 : Section d'un cube de pâte altéré (Gollop et Taylor [1992])

Les auteurs ont effectué des analyses chimiques ponctuelles dans le cœur de l'échantillon, puis entre le cœur et la veine de gypse et enfin entre la surface extérieure et la veine de gypse. Les résultats obtenus sont regroupés dans les diagrammes présentés aux figures III-18 et III-19. Les diagrammes de la figure III-18 représentent les rapports des pourcentages atomiques Si/Ca et Al/Ca des points analysés. Ces diagrammes permettent de visualiser la composition des CSH analysés et les types de phases avec lesquels ils sont mélangés. Les diagrammes de la figure III-19 donnent les rapports atomiques S/Ca en fonction de Al/Ca et permettent de visualiser les phases sulfatées.

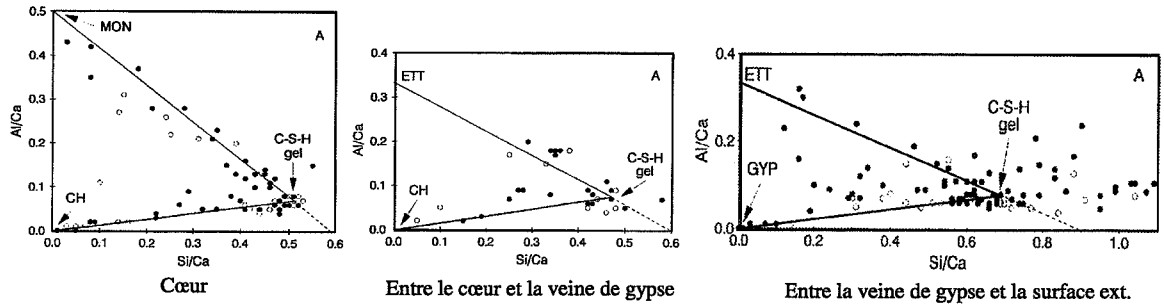


Fig. III-18 : Diagrammes représentant les rapports atomiques Al/Ca en fonction de Si/Ca dans les échantillons altérés (Gollop et Taylor [1992])

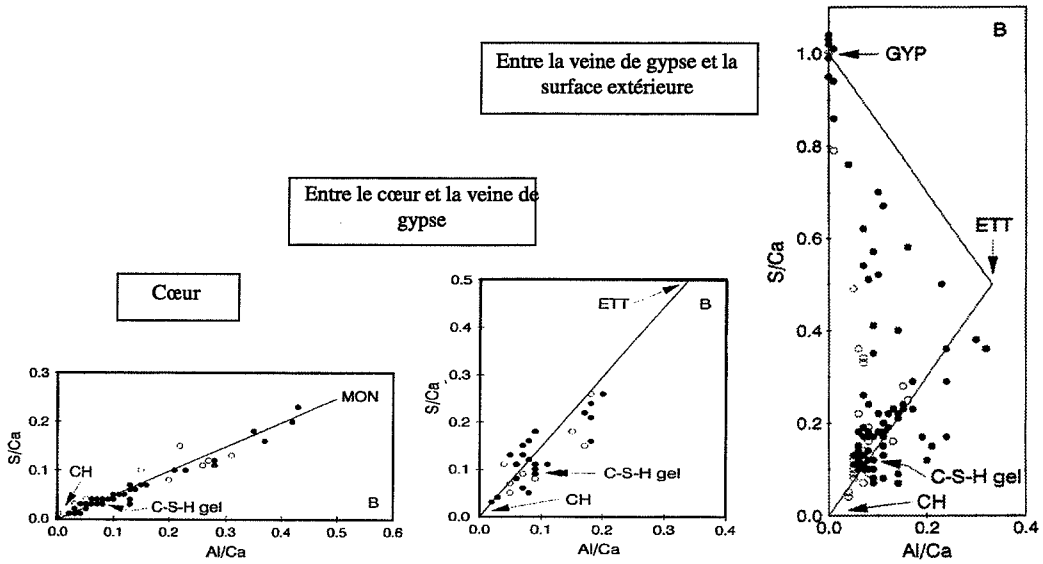


Fig. III-19 : Diagrammes représentant les rapports atomiques S/Ca en fonction de Al/Ca dans les échantillons altérés (Gollop et Taylor [1992])

Le cœur de l'échantillon est un mélange de portlandite, de CSH de rapport C/S élevé (aux alentours de 2) et de monosulfoaluminate de calcium. Le cœur présente la même composition que la pâte initiale. Entre le cœur sain et la veine de gypse, le monosulfoaluminate de calcium disparaît au bénéfice de l'ettringite. Les CSH, eux, restent inchangés. La bordure de l'échantillon qui se trouve entre la veine de gypse et la surface extérieure est constituée de CSH, gypse et ettringite. Concernant les CSH, leurs rapports C/S sont plus faibles que ceux du cœur sain. Ils sont également plus substitués en aluminium et présentent des teneurs en soufre plus élevées qu'initialement.

6-2- Altération de pâtes de ciment Portland classé comme résistant aux sulfates dans une solution de Na_2SO_4 dissous (Gollop et Taylor [1994] [1995])

Gollop et Taylor [1994] [1995] ont effectué la même expérience avec des cubes de pâte de ciment Portland classé comme résistant aux milieux riches en ions sulfates. La particularité de ce ciment réside dans sa composition chimique : sa teneur en aluminate tricalcique (C_3A en notation cimentière) est très faible par rapport à celle d'un ciment Portland ordinaire. Le tableau III-8 donne la teneur en alite, bélite, aluminate tricalcique et brownmillérite des ciments utilisés pour leurs expériences.

Tableau III-8 : Composition des ciments utilisés par Gollop et Taylor [1992] [1994][1995]

Phases du clinker (teneur en %)	***C_3S***	***C_2S***	***C_3A***	***C_4AF***
Ciment Portland ordinaire	66	7	8	11
Ciment Portland résistant aux sulfates	64	13	0.4	16

Le protocole utilisé par les auteurs est le même que celui détaillé au tableau III-7. A la fin de l'expérience, les auteurs ont analysé les échantillons. Les angles des cubes étaient moins détériorés que les cubes de ciment Portland ordinaire. Comme dans les échantillons de ciment Portland ordinaire, le cœur de l'échantillon est resté sain. Des veines de gypse se sont formées dans les échantillons. Entre les veines de gypse et le cœur, des cristaux d'ettringite secondaire se trouvent mêlés aux CSH, mais en quantités plus faibles que dans les cubes de ciment Portland ordinaire altéré. Les CSH localisés entre la veine de gypse et la surface extérieure sont moins décalcifiés que dans les échantillons de ciment Portland ordinaire altérés. Leurs teneurs en soufre sont toutefois plus élevées que dans le cœur sain.

7- Origine du gonflement dans les matrices cimentaires dans des environnements chimiques riches en sulfates

Le gonflement de matrices cimentaires est un symptôme de l'attaque sulfatique qui est facilement mesurable. D'ailleurs, la pré-norme européenne (ENV 196-X) se base sur les mesures de gonflement d'échantillons de mortier normalisés pour classer des ciments comme résistants aux milieux riches en sulfates ou non. Le gonflement précéderait la détérioration du ciment par défoliation. La question de l'origine du gonflement du ciment hydraté dans un milieu riche en sulfates n'est pas complètement élucidée. Ce gonflement est souvent attribué à la formation d'ettringite. L'actuelle norme française de certification des ciments comme résistant aux milieux sulfatés (NF 15-319) se base d'ailleurs sur la limitation de la teneur en aluminate tricalcique (C_3A en notation cimentière) qui garantit une faible formation d'ettringite secondaire.

Or, la formation d'ettringite n'entraîne pas nécessairement la détérioration des bétons. Au contraire, elle est nécessaire pour assurer la prise des ciments à prise rapide. Deng et Tang [1994] ont mené une réflexion sur les différents cas où la formation d'ettringite entraîne une expansion du ciment hydraté ou non.

7-1- Formation et expansion des cristaux d'ettringite (Deng et Tang [1994])

Deng et Tang [1994] proposent une réflexion d'ordre physico-chimique pour comprendre l'origine de l'expansion des matrices cimentaires lorsque celles-ci sont le siège de formation d'ettringite secondaire. Pour cela, ils ont considéré la variation d'enthalpie libre du système (solution interstitielle + ettringite) lors de la formation de cristaux d'ettringite à partir de constituants en solution aqueuse. Dans l'expression de cette variation d'enthalpie libre (cf. annexe), ils font intervenir la pression de cristallisation et l'amplitude de sur- ou sous-saturation de la solution vis-à-vis de l'ettringite. En supposant le système à l'état d'équilibre, c'est-à-dire en annulant la variation d'enthalpie libre du système, Deng et Tang obtiennent une relation entre la pression due à la cristallisation, l'amplitude de sursaturation de la solution interstitielle vis-à-vis de l'ettringite, et la variation d'énergie interfaciale.

De cette relation, les auteurs tirent certaines conclusions. Si la cristallisation de cristaux d'ettringite en solution sursaturée s'effectue dans des trous (comme des bulles d'air) ou bien dans des zones de faible densité comme lors de l'hydratation, elle engendre peu ou pas d'expansion. Par contre, si la cristallisation d'ettringite se fait de façon aléatoire au cœur de la pâte dans un échantillon déjà hydraté, l'expansion engendrée par la pression de cristallisation peut être forte. Les auteurs concluent donc sur une expansion si les cristaux d'ettringite se forment en milieu confiné.

Mehta [1982] avait évoqué une expansion due à l'adsorption d'eau des cristaux d'ettringite de type II (cf. début du paragraphe 6 de ce chapitre). Deng et Tang [1994] se sont penchés sur ce phénomène également. De petits cristaux d'ettringite de grande surface spécifique et présentant un déficit de charges au niveau de leur surface, peuvent adsorber des molécules d'eau et des ions afin

de diminuer leur énergie de surface. En conséquence, une double couche électrique entoure les cristaux et crée une pression de gonflement. Cette pression peut causer une expansion d'une pâte de ciment hydraté présentant de faibles résistances mécaniques. Par contre, l'expansion engendrée par ce phénomène serait négligeable dans les pâtes présentant des résistances mécaniques élevées.

Les conclusions des auteurs concernant les conditions d'expansion de matrices cimentaires lors de la formation d'ettringite secondaire sont les suivantes :

- l'expansion résulte de l'action simultanée de la pression de cristallisation générée par la croissance cristalline de l'ettringite et de la pression de gonflement causée par l'adsorption sélective d'ions et de molécules d'eau sur des petits cristaux d'ettringite à forte énergie de surface ; la pression de cristallisation a une action plus forte sur l'expansion d'échantillons que la pression de gonflement ;
- l'expansion est liée à la distribution des cristaux d'ettringite ; si les cristaux se trouvent confinés au sein dans la pâte, ils peuvent engendrer une forte expansion ; par contre, s'ils se forment dans des zones moins confinées, l'expansion résultante est très faible, voire nulle.

7-2- Formation et expansion de composés autres que l'ettringite (Winkler [1975])

La même démarche a été adoptée par Winkler [1975] concernant la formation de sels dans des roches et l'expansion qu'elles peuvent engendrer. Winkler s'est intéressé à la formation du gypse ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$), de la thénardite (Na_2SO_4), de la mirabilite ($Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$) et a montré que, selon le degré de sursaturation vis-à-vis de ces phases, leur croissance cristalline peut également engendrer une pression de cristallisation importante.

Le fait de s'intéresser à d'autres phases que l'ettringite est important pour appréhender les différents mécanismes d'attaque sulfatique des ciments hydratés. Nous avions cité au chapitre II des cas de détérioration d'ouvrages de béton en milieu sulfatique qui étaient à la formation de phases autres que l'ettringite (cf. paragraphe 3-3 du chapitre II).

Conclusion

Nous avons évoqué différents travaux sur l'altération de matrices cimentaires par de l'eau distillée ou déionisée, acidifiée ou non, et les résultats présentent certaines similitudes. Ces similitudes sont que la limite entre la zone dégradée d'un échantillon et le cœur éventuellement resté sain est marquée par la dissolution de la portlandite. La partie dégradée des échantillons après expérience présente des zonations chimiques et minéralogiques.

Pour chaque expérience, l'altération se traduit par une décalcification dans toute la partie dégradée. Cette décalcification est liée à l'absence de la portlandite et la baisse progressive du rapport C/S des CSH. De l'ettringite se forme en plus de l'ettringite initialement présente dans une des zones de la partie dégradée, celle qui est adjacente au cœur contenant de la portlandite. Cette précipitation est liée à la dissolution de monosulfoaluminate de calcium.

Les carbonates interviennent dans le processus de dégradation des pâtes de ciment hydraté. Ils participent à la formation de carbonate de calcium (calcite et vatérite) et, dans certains cas, de monocarboaluminate de calcium. Même lorsque des expériences menées en laboratoire sous atmosphère inerte, des phases carbonatées sont présentes.

Concernant l'attaque sulfatique des ouvrages de béton, le gonflement et la détérioration par exfoliation sont dus à la formation de phases expansives. Ces phases peuvent être de l'ettringite, du gypse, de la thénardite, de la mirabilite. Leur formation entraîne une expansion si elle s'effectue en milieu confiné au sein de la pâte. Les CSH se trouvant dans les zones où ces phases

se forment, ont des rapports C/S plus faibles et des teneurs en soufre plus importantes que dans les pâtes saines. Ces deux phénomènes peuvent contribuer à diminuer les propriétés liantes des CSH.

Dans le cadre de notre travail, nous décrirons les zonations qui se seront éventuellement formées dans nos échantillons après des expériences d'altération. Pour chaque zone, nous nous attacherons à décrire les phases présentes et leur organisation. Les caractéristiques chimiques, minéralogiques et microstructurales de chaque zone étant définies, nous mènerons une étude thermodynamique pour déterminer les processus d'altération de nos échantillons.

Chapitre IV : Caractérisation des échantillons initiaux

Afin de connaître les modifications qui surviennent dans nos échantillons lors de nos expériences, il nous faut caractériser nos échantillons initiaux. La question du choix des outils analytiques s'est donc posée. Nous avons sélectionné des outils qui permettent :

- de caractériser la microstructure des échantillons de pâte pure et de mortier,
- d'analyser les phases présentes,
- de connaître la composition chimique des phases.

Notre démarche consistant à étudier les échantillons de ciment hydraté comme des roches, notre choix s'est porté délibérément sur des outils courants en géochimie. La façon d'utiliser ces outils a été adaptée aux particularités du ciment.

Pour identifier les phases présentes dans les échantillons, nous avons effectué des analyses minéralogiques par diffraction aux rayons X (DRX). La DRX n'est pas adaptée à l'analyse des CSH, qui sont mal cristallisés. Par contre, elle permet d'analyser les autres phases du ciment comme la portlandite, l'ettringite, le monosulfoaluminate de calcium et les hydrogrenats. Pour les échantillons altérés, la DRX permettra de détecter des disparitions et des apparitions de phases.

Pour observer l'organisation des hydrates, nous avons utilisé un microscope électronique à balayage. Nos observations au MEB sont complétées par des cartes de répartition d'éléments chimiques. Ces analyses chimiques par balayage sont effectuées avec une sonde EDS (Energy Dispersive Spectrometry) qui équipe le microscope. A faible grossissement, les cartes de répartition d'éléments permettent de mettre en évidence d'éventuelles zonations chimiques. A grossissements plus forts, les images et cartes de répartition d'éléments acquises au MEB servent à identifier les hydrates.

Nous avons également utilisé une microsonde électronique pour effectuer des analyses chimiques ponctuelles. Ces analyses chimiques nous permettent de connaître précisément la composition chimique de phases observées au MEB.

1- Caractérisation des échantillons de pâte de CPA-CEM I 52,5 R hydraté (ciment fourni par le CTG Italcementi Group)

Des échantillons de pâte de ciment CPA-CEM I 52,5 R fourni par le CTG Italcementi Group ont été confectionnés. Les teneurs en alite, bélite, aluminate tricalcique, brownmillérite et gypse du ciment sont données par le tableau IV-1.

Tableau IV-1 : Composition du ciment anhydre CPA-CEM I 52,5 R

CPA-CEM I 52,5 R	C_3S	C_2S	C_3A	C_4AF	*Gypse*
% massique	56,60	13,65	9,72	8,13	5,76

Ces échantillons de pâte hydratée sont des témoins auxquels nous pourrons comparer les échantillons altérés.

Les pâtes ont été confectionnées avec un rapport massique entre l'eau et le ciment de 0,5. Ce rapport est courant pour la confection de pâte. L'échantillon de pâte a mûri deux mois dans son moule avec de l'eau rajoutée 24 heures après le gâchage. Le fait de ne pas démouler l'échantillon permet de le faire mûrir sans échange d'ions avec l'extérieur. En effet, des ions alcalins contenus dans les solutions interstitielles peuvent migrer à l'extérieur des échantillons lorsque ceux-ci sont plongés dans des solutions saturées en chaux.

1-1- Analyse minéralogique par diffraction aux rayons X

L'appareil que nous utilisons au Centre SPIN[4] de l'Ecole des mines de Saint-Etienne est le D5000 Kristalloflex de Siemens. Nous avons aussi utilisé un appareil spécifique à l'Ecole des mines, le Dosophatex, développé par R. FILLIT, chercheur au Centre SMS[5] de l'Ecole des mines. Les paramètres d'utilisation et les particularités du Dosophatex sont données en annexe.

Le diffractogramme de la figure IV-1 a été acquis sur un échantillon témoin.

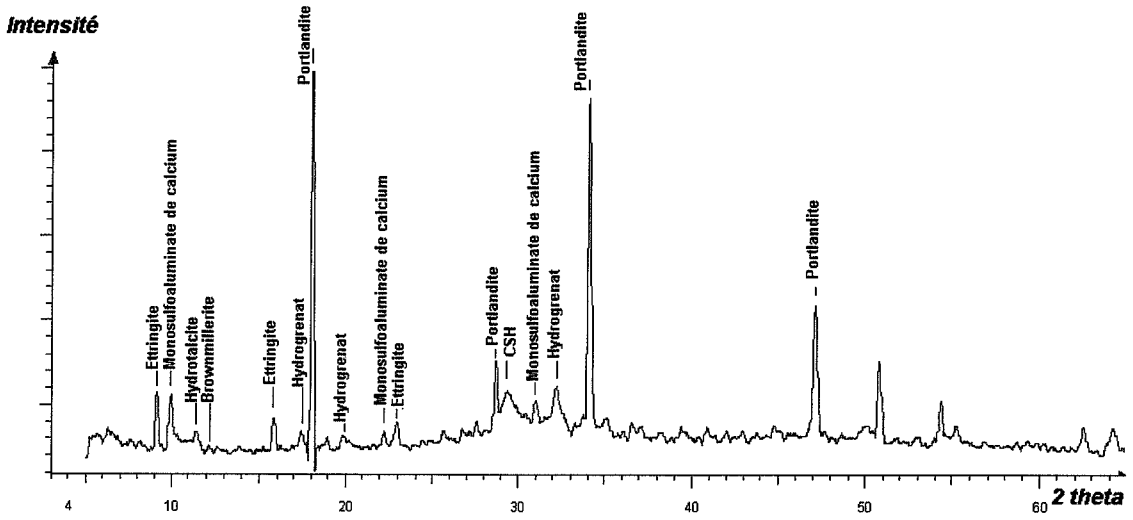


Fig. IV-1 : Diffractogramme d'une pâte de ciment après deux mois d'hydratation

Le tableau IV-2 donne les phases détectées et les distances réticulaires qui ont permis de les identifier.

Tableau IV-2 : Raies d'identification des phases du ciment hydraté par diffraction aux rayons X

Phases	***Raies principales (Å)***
Portlandite ($Ca(OH)_2$)	2,622 - 4,895 - 1,922 - 1,793
Ettringite ($Ca_6Al_2S_3O_{18}(H_2O)_{32}$)	9,721 - 5,614 - 3,881
Monosulfoaluminate de calcium ($Ca_4Al_2SO_{10}(H_2O)_{12}$)	8,92 - 2,87 - 3,99
Hygrogrenat ($Ca_3AlFe(SiO_4)(OH)_8$)	(2,776 - 1,660 - 3,104) - 2,015 - 4,388 - 5,069
Hydrotalcite ($Mg_6Al_2\ (OH)_{18}(H_2O)_{4,5}$)	7,844 - 3,914
CSH ($((CaO)_xSiO_2(H_2O)_y$)	3,04 - (1,82 - 2,78)
Brownmillerite ($Ca_2(Al,Fe^{III})_2O_5$)	2,649 - 7,321

Dans le tableau IV-2, les distances entre parenthèses correspondent à des raies masquées par des raies d'autres phases, et qui n'ont pas servi à l'interprétation du diffractogramme de la figure IV-1. Par exemple, pour l'hydrogrenat, la raie correspondant à la distance d = 2,776 Å est superposée à un pic correspondant à la bélite. Celui correspondant à la distance d = 1,660 Å est masqué par un pic du monosulfoaluminate de calcium. Celui correspondant à la distance d = 3,104 Å est superposé à un pic de la portlandite. Ce sont donc des pics secondaires qui ont permis d'identifier la présence d'hydrogrenat. Par contre, en l'absence de portlandite, les raies principales de l'hydrogrenat deviennent visibles.

De même, pour les CSH, nous avons mentionné trois raies caractéristiques des gels de CSH des pâtes de ciment selon Mohan [1980]. Seule la raie correspondant à la distance réticulaire d = 3,04 Å est bien visible. Les deux autres sont masquées par les pics correspondant à l'hydrogrenat et à la portlandite. De toutes façons, les résultats de DRX sur les CSH ne sont pas réellement exploitables en raison de la mauvaise cristallinité des CSH. Leur caractère amorphe se

[4] Centre SPIN : Centre des Sciences des Processus Industriels et Naturels.

[5] Centre SMS : Centre des Sciences des Matériaux et Structures.

manifeste par un bombement dans l'intervalle angulaire délimité par 2 theta = 26° et 36° sur le diffractogramme. Dans cette zone bombée, le pic correspondant à d = 3,04 Å n'est pas une raie fine mais large. La diffraction aux rayons X nous sert à identifier les phases autres que les CSH qui sont mieux cristallisées.

La portlandite se distingue très nettement par des pics fins et de forte intensité. La forte intensité et la netteté du signal traduisent la bonne cristallinité de la portlandite dans l'échantillon. L'ettringite et le monosulfoaluminate de calcium sont facilement identifiables grâce à leurs pics principaux qui se trouvent en début d'acquisition, éloignés des pics des autres phases.

1-2- Observations au microscope électronique à balayage

Appareil utilisé : *JEOL JSM 840 (localisé à l'Ecole des mines de Saint-Etienne)*

Paramètres d'utilisation : *15 kV et 10 nA*

L'échelle d'observation au MEB est de l'ordre du micron. Elle est satisfaisante pour observer la microstructure des échantillons de ciment hydraté. Par contre, la résolution du MEB ne suffit pas à observer séparément les hydrates. A l'exception de larges zones de portlandite pure, on observe généralement des mélanges d'hydrates. Nous aurions pu observer séparément les hydrates au microscope électronique à transmission, comme l'ont fait Richardson et Grooves [1993]. Nous n'avons pas choisi cette méthode analytique en raison du mode de préparation délicat des échantillons.

Pour notre étude, nous avons observé des sections polies d'échantillons. Lors de la préparation des sections pour l'observation, nous avons apporté un soin particulier à ne pas dénaturer les échantillons. Les enrobages avec de la résine ont été effectués à température ambiante et les polissages avec des suspensions de poudre de diamants et de l'huile de coupe, et non de l'eau. Les surfaces à observer sont rendues conductrices d'électrons par un mince dépôt de carbone. La topographie des sections nous intéresse peu. Nous avons donc travaillé sur des images acquises au MEB en mode électrons rétrodiffusés.

Pour comprendre les images élaborées à partir des signaux des électrons rétrodiffusés, nous nous sommes basés sur l'approche de Zhao et Darwin [1992]. L'intensité du signal d'électrons rétrodiffusés émis par une cible dépend de la composition chimique de la cible. Les teintes de gris des images acquises en mode électrons rétrodiffusés dépendent du coefficient de rétrodiffusion des zones balayées. Ce coefficient est, par définition, le rapport entre le nombre d'électrons rétrodiffusés émis et le nombre d'électrons incidents :

$$\eta = \frac{\text{nombre d'électrons rétrodiffusés émis}}{\text{nombre d'électrons incidents}}$$

Pour un élément chimique pur, le coefficient de rétrodiffusion est calculé à partir du nombre atomique Z selon l'expression suivante :

$$\eta = -0.0254 + 0.016 \cdot Z - 1.86\ 10^{-4} \cdot Z^2 + 8.3\ 10^{-7} \cdot Z^3$$

Pour un mélange homogène, le coefficient de mélange est la moyenne massique des coefficients de rétrodiffusion des éléments chimiques du mélange :

$$\eta_{\text{mélange}} = \Sigma_i\, C_i\, \eta_i$$

On peut ainsi calculer le coefficient de rétrodiffusés des phases anhydres et des phases hydratées du ciment (cf. tableau IV-3). La connaissance des valeurs de coefficients de rétrodiffusion nous sert à interpréter les images acquises au MEB avec le signal d'électrons rétrodiffusés. Les grains anhydres résiduels se distinguent par une teinte très claire en raison de leur coefficient de rétrodiffusion élevé. Parmi les hydrates, les zones de portlandite présentent les teintes les plus claires. Les CSH les plus calciques ont une teinte plus claire que les CSH moins calciques.

L'ettringite et le monosulfoaluminate apparaissent avec une teinte plus sombre. Les pores et fissures apparaissent en noir.

Tableau IV-3 : Numéro atomique moyen et coefficients de rétrodiffusion des phases du ciment

Phase	$\bar{Z}$	H
Brownmillérite (C_4AF)	16.65	0.1860
Alite (C_3S)	15.06	0.1716
Bélite (C_2S)	14.56	0.1662
Aluminate tricalcique (C_3A)	14.34	0.1639
Portlandite	14.30	0.1618
CSH ($(CaO)_{1.5}SiO_2(H_2O)_{2.5}$)	12.49	0.1426
Hydrogrenat	12.27	0.1401
CSH ($(CaO)_{0.8}SiO_2(H_2O)_{1.8}$)	11.81	0.1353
Monosulfoaluminate de calcium	11.66	0.1328
Ettringite	10.76	0.1233

Notre interprétation des images MEB ne se base pas seulement sur les teintes des zones d'échantillons observées. Nous avons aussi effectué des analyses chimiques pour identifier les phases observées.

Une image acquise au MEB en mode électrons rétrodiffusés à un fort grossissement est présentée à la page ci-contre (cf. figure IV-2). Les cartes de répartition de calcium, silicium, aluminium, fer, magnésium et soufre présentées lui sont associées.

Description de la vue en mode électrons rétrodiffusés selon les critères de Zhao et Darwin [1992] :

En mode électrons rétrodiffusés (cf. figure IV-2a), des grains anhydres résiduels de C_2S et C_4AF apparaissent en blanc. La présence de ces grains anhydres n'est pas surprenante. Au bout de deux mois d'hydratation, les grains de C_2S et de C_4AF n'ont pas complètement réagi (cf. paragraphe B-4 en annexe). Ces grains sont répartis dans un mélange d'hydrates. Parmi les hydrates, on distingue en gris clair des zones de portlandite (repère 1 à la figure IV-2a). Les CSH, eux, ont une teinte gris moyen. On distingue nettement les zones de Ip-CSH (Inner Product CSH) qui occupent les emplacements de grains de C_3S en début d'hydratation. Ces Ip-CSH sont entourés d'un trait en pointillés sur l'image acquise en mode électrons rétrodiffusés. Les zones de teinte gris foncé sont constituées d'un mélange de CSH et de sulfoaluminate de calcium.

Carte de répartition de Ca (cf. figure IV-2b) :

Le calcium est présent partout dans la zone observée. Ceci n'est pas étonnant puisque les phases hydratées du ciment contiennent toutes du calcium, sauf l'hydrotalcite, qui est une phase mineure du ciment hydraté. Les zones de forte concentration de calcium (en clair) correspondent aux cristaux de portlandite et aux grains anhydres résiduels de C_2S et C_4AF. Les zones de concentration moindre correspondent à des CSH et des sulfoaluminates de calcium (ettringite ou monosulfoaluminate de calcium).

Carte de répartition de Si (cf. figure IV-2c) :

Le silicium est associé au calcium dans les zones de CSH. Il est absent des grains de C_4AF et des cristaux de portlandite.

Carte de répartition de Al (cf. figure IV-2d) :

Dans la carte de répartition de Al, les zones de fortes teneurs correspondent aux grains de C_4AF. Al est associé au soufre dans les zones de sulfoaluminate de calcium (ettringite ou monosulfoaluminate de calcium). Al est également présent dans les zones de CSH, en faibles quantités.

Carte de répartition de S (cf. figure IV-2e) :

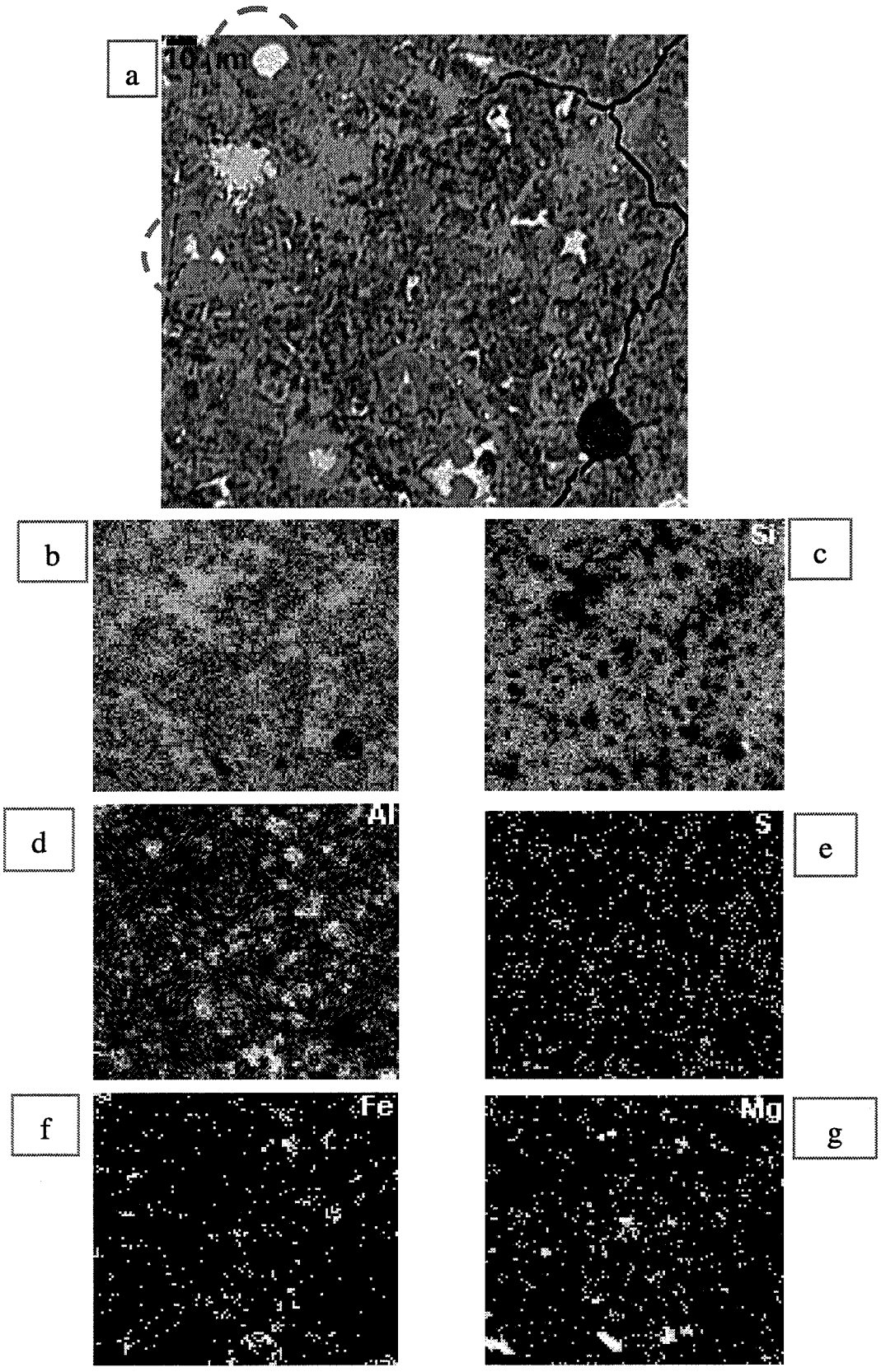


Fig. IV-2 : Observation d'une section polie de pâte de ciment CPA-CEM I 52,5 R hydraté

Le soufre est associé à l'aluminium et au calcium dans des zones contenant de l'ettringite ou du monosulfoaluminate de calcium (les cartes de répartition de Al et S seules ne permettent pas de trancher sur la nature du sulfoaluminate présent).

Carte de répartition de Fe (cf. figure IV-2f) :

Le fer se trouve dans des zones bien délimitées. Les zones de fortes teneurs correspondent aux grains de C_4AF et des hydrates adjacents aux grains de C_4AF. Cette constatation rejoint celle de Newbury et Taylor [1984] dans leur étude au MEB de pâtes de ciment : le fer est peu mobile et participe à la formation d'hydrates au voisinage des grains anhydres où il se trouvait initialement.

Carte de répartition de Mg (cf. figure IV-2g) :

La répartition du magnésium semble être aléatoire dans la pâte. Et pourtant, sa localisation n'est pas hasardeuse. En effet, dans le ciment anhydre, le magnésium peut se trouver sous forme de périclase (MgO) en inclusion dans les grains anhydres. Des atomes de magnésium peuvent aussi se trouver insérés dans le réseau cristallin de l'alite ou de la brownmillérite. Lors de l'hydratation de ces grains, le magnésium s'insère dans les hydrates formés à l'endroit occupé initialement par les grains anhydres (Mg est peu mobile). Ainsi, selon Newbury et Taylor [1984], les zones de magnésium correspondent aux emplacements des grains anhydres en début d'hydratation. Ceci a été confirmé par Richardson et Grooves [1993] lors de leurs observations de pâtes de ciment au MET : ils ont détecté du magnésium seulement dans les zones d'Ip-CSH et jamais dans les zones d'Op-CSH.

Passé le stade de l'identification des phases et l'observation de leur organisation, nous avons effectué des analyses chimiques ponctuelles pour connaître précisément leur composition chimique en utilisant une microsonde électronique.

1-3- Analyses chimiques ponctuelles

Appareil utilisé : *Cameca SX 100 (localisé à l'Université Blaise Pascal de Clermont-Ferrand)*

Paramètres d'utilisation : *15 kV et 15 nA*

Le principe de la microsonde électronique et les étalons utilisés sont détaillés en annexe.

Sur un échantillon de pâte de CPA-CEM I 52,5 R hydraté, les analyses ponctuelles ont été réalisées sur une zone carrée de 85 µm x 85 µm quadrillée avec un pas de 5 µm. Ce quadrillage nous donne 340 points d'analyse. Comme le volume des zones excitées pour chaque analyse est de 1 μm^3, un espacement des points de 5 µm nous assure que l'excitation d'un point n'a pas d'incidence sur le point suivant.

Les résultats des analyses en microsonde électronique sont reportés dans des diagrammes de composition similaires à ceux utilisés par Newbury et Taylor [1984] et Richardson et Grooves [1993] et Richardson [1999]. Le premier diagramme (cf. figure IV-3) représente le rapport atomique (Al+Fe)/Ca en fonction du rapport atomique Si/Ca et sert à visualiser les CSH, la portlandite et les aluminates de calcium. Le deuxième diagramme (cf. figure IV-4) représente le rapport S/Ca en fonction de (Al+Fe)/Ca et permet de visualiser les sulfoaluminates de calcium. Dans ces deux diagrammes sont positionnés des points représentant les phases principales du ciment hydraté :

- la portlandite,
- deux hydrogrenats :
  C_3AH_6 et C_3ASH_4 en notation cimentière,
- quatre CSH correspondant aux trois types de CSH décrits au paragraphe 2-3-6 du chapitre I :

un CSH de type α ($(CaO)_{0.8}SiO_2(H_2O)_Y$), deux CSH de type β ($(CaO)_{1.1}SiO_2(H_2O)_{Y'}$ et $(CaO)_{1.5}SiO_2(H_2O)_{Y''}$), un CSH de type γ ($(CaO)_{1.8}SiO_2(H_2O)_{Y'''}$).

- les sulfoaluminates de calcium :
  l'ettringite et le monosulfaluminate de calcium.

Pour positionner les CSH, nous avons tenu compte de leur capacité à intégrer de l'aluminium. Richardson [1999] propose une formule empirique qui détermine la quantité maximale d'aluminium qui peut être intégrée dans les CSH :

$$Si/Ca = 0{,}4277 + 2{,}366\ (Al/Ca)$$

Dans les diagrammes des figures IV-3 et IV-4, les points α, β1 et β2 représentent des CSH qui ont intégré un maximum d'aluminium dans leur réseau. Le point γ symbolisant $(CaO)_{1.8}SiO_2(H_2O)_{Y'''}$ est placé sur une droite reliant le point symbolisant la portlandite et celui symbolisant β1 $(CaO)_{1.5}SiO_2(H_2O)_{Y''}$. En effet, la formule de Richardson [1999] semble être valable seulement pour les CSH de rapport C/S inférieur à 1,5, c'est-à-dire qui ne contiennent pas de groupements $Ca(OH)_2$ dans l'espace interfoliaire.

Dans le diagramme de composition de la figure IV-3, l'aire grisée est l'emplacement possible de points représentant des CSH. Les limites de cette aire sont positionnées en tenant compte de la capacité maximale des CSH à intégrer de l'aluminium selon Richardson [1999] et du rapport C/S maximal d'un CSH. Selon Richardson et Grooves [1993], cette valeur maximale est 2,3, d'après leurs séries d'analyses effectuées au microscope électronique à transmission sur des pâtes de ciment hydraté.

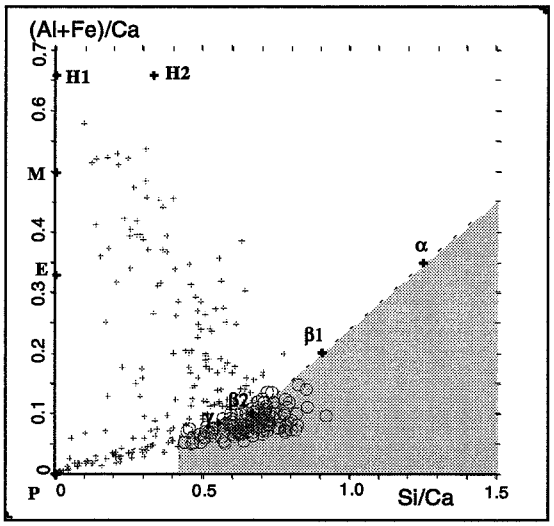


Fig. IV-3 : Diagramme (Al+Fe)/Ca = f(Si/Ca)
(Pâte de CPA-CEM I 52,5 R hydraté)

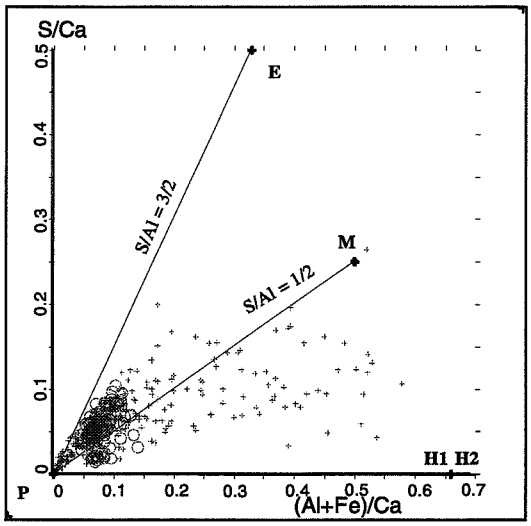


Fig. IV-4 : Diagramme S/Ca = f((Al+Fe)/Ca)
(Pâte de CPA-CEM I 52,5 R hydraté)

Légende des diagrammes

Symbole	Type de phase	Notation cimentière	Symbole	Type de phase	Notation cimentière
E	Ettringite	$C_6As_3H_{32}$	α	CSH	$C_{0.8}SH_Y$
H1	Hydrogrenat	C_3AH_6	β1	CSH	$C_{1.1}SH_{Y'}$
H2	Hydrogrenat	C_3ASH_4	β2	CSH	$C_{1.5}SH_{Y''}$
M	Monosulfoaluminate	C_4AsH_{12}	γ	CSH	$C_{1.8}SH_{Y'''}$
	de calcium		P	Portlandite	CH

Dans le diagramme de composition de la figure IV-3, la majorité des points forme un nuage autour des points γ et β2. De nombreux points se trouvent également au voisinage de la droite reliant P à β2. Ce sont des CSH mélangés à de la portlandite. Les points qui longent le segment

(β2, H1) sont probablement des mélanges de CSH avec des hydrogrenats et/ou des sulfoaluminates de calcium.

A partir de la composition chimique des points positionnés dans le secteur jaune du diagramme de la figure IV-3, on peut établir un histogramme donnant les rapports C/S des CSH analysés. L'histogramme de la figure IV-5 comporte les points expérimentaux acquis et les types de CSH à envisager en fonction du rapport C/S, conformément à nos définitions énoncées au paragraphe 2-3-6 du chapitre I.

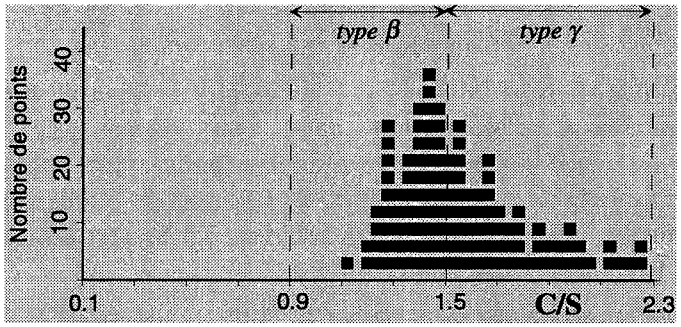


Fig. IV-5 : Histogramme des rapports C/S des CSH de la pâte de CPA-CEM I 52,5 R hydraté

Dans les échantillons témoins, les CSH analysés ont un rapport C/S compris 1,2 et 2,3. Ceci correspond, pour C/S compris entre 1,2 et 1,5, au type β et pour C/S compris entre 1,5 et 2,3 au type γ. Mais un point d'analyse ayant un rapport compris entre 0,9 et 1,5 dans l'histogramme de la figure IV-5 ne peut être identifié comme un CSH de type β pur. En raison du volume excité lors de l'analyse en microsonde (environ 1 µm3), il peut s'agir d'un mélange de deux types de CSH ayant pour rapport C/S moyen la valeur reportée dans l'histogramme. Il en est de même pour les points se trouvant dans le domaine du type γ : il peut s'agir d'un CSH de type γ pur ou bien d'un mélange de CSH de type β et de portlandite.

Dans le diagramme de composition de la figure IV-4, la majorité des points est dans le coin en bas à gauche. Ceci correspond probablement à des mélanges de CSH et de portlandite. Les points de représentés par des ronds sont occupaient l'aire grise dans le diagramme de la figure IV-3, et peuvent être identifiés comme des CSH. On constate que du soufre peut être associé aux CSH. Les points au voisinage de la droite de pente S/Al = 3/2 sont des mélanges de CSH et d'ettringite. Les points au voisinage de la droite de pente S/Al = 1/2 sont des mélanges de CSH et de monosulfoaluminate de calcium. Les points en bas à droite du diagramme sont des mélanges d'hydrates avec une composante de type hydrogrenat.

Les échantillons de pâte de ciment CPA-CEM I 52,5 R ainsi caractérisés subiront des expériences de simulation d'altération par des eaux de pluie (cf. paragraphes 1, 2 et 3 du chapitre V).

2- Caractérisation d'échantillons de pâte de CPA-CEM 52,5 et CPA-CEM 52,5 PM ES hydratés (ciments fournis par le CT Vicat)

Des expériences d'altération d'échantillons de mortier ont été effectuées au Centre Technique Louis Vicat dans des solutions de Na_2SO_4 dissous. Les expériences ont été menées en parallèle sur des échantillons à base de ciment CPA-CEM I 52,5 et à base de CPA-CEM I 52,5 PM ES. Afin de comprendre les comprendre les modifications survenues dans les échantillons lors des expériences, nous avons confectionné des échantillons témoins avec les deux ciments fournis par le Centre Technique du groupe VICAT. La composition de chaque ciment est donnée dans le tableau IV-4.

Tableau IV-4 : Composition des ciments CPA-CEM I 52,5 et CPA-CEM I 52,5 PM ES

Phase	C_3S	C_2S	C_3A	C_4AF	*Gypse*
CPA-CEM I 52,5	57,63	14,36	9,82	7,27	5,4
CPA-CEM I 52,5 PM ES	63,46	13,81	3,34	11,78	3,7

La teneur en aluminate tricalcique du CPA-CEM I 52,5 PM ES est inférieure à celle du CPA-CEM I 52,5, selon les critères de la norme NF 1-319[6].

2-1- Analyses chimiques ponctuelles d'une pâte de CPA-CEM I 52,5 hydraté

Les observations au microscope électronique à balayage de sections polies des CPA-CEM I 52,5 et CPA-CEM I 52,5 PM ES hydratés nous ont montré une organisation des hydrates analogue à celle observée à la figure IV-2.

Par contre, des séries d'analyse chimiques ponctuelles en microsonde ont permis de déceler des différences de composition entre ces échantillons et les échantillons de CPA-CEM I 52,5 R hydraté décrits aux paragraphes précédents. Comme pour les échantillons de pâte de ciment CPA-CEM I 52,5 R hydraté, les analyses ponctuelles ont été réalisées sur une zone carrée de 85 µm x 85 µm quadrillée avec un pas de 5 µm. Ce quadrillage nous donne 340 points d'analyse. Les résultats sont reportés dans les diagrammes de composition ci-après. Dans le premier diagramme (cf. figure IV-6), l'aire grise correspond à l'emplacement possible des points représentant des CSH quasiment purs. Dans le deuxième diagramme (cf. figure IV-7), les points représentés par des ronds étaient localisés dans l'aire grisée dans le diagramme de la figure IV-6.

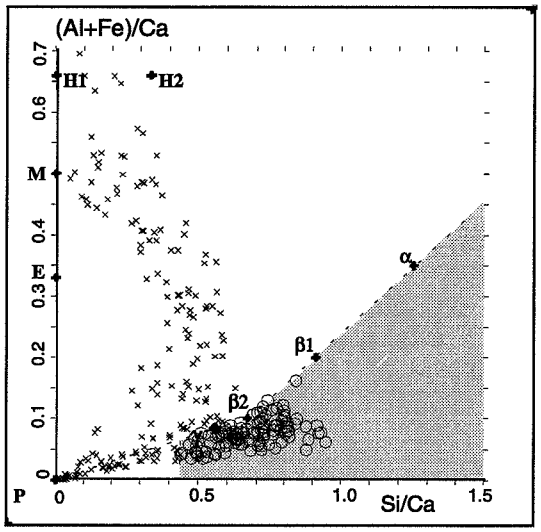


Fig. IV-6 : Diagramme (Al+Fe)/Ca = f(Si/Ca) (Pâte de CPA-CEM I 52,5 hydraté)

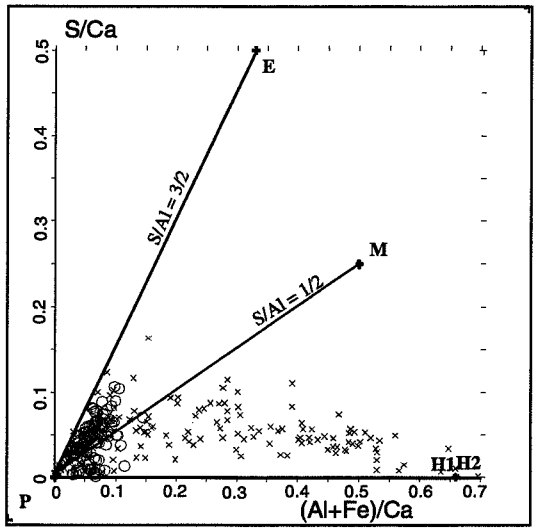


Fig. IV-7 : Diagramme S/Ca = f((Al+Fe)/Ca) (Pâte de CPA-CEM I 52,5 hydraté)

Légende des diagrammes

Symbole	Type de phase	Notation cimentière	Symbole	Type de phase	Notation cimentière
E	Ettringite	$C_6As_3H_{32}$	α	CSH	$C_{0.8}SH_\gamma$
H1	Hydrogrenat	C_3AH_6	β1	CSH	$C_{1.1}SH_{\gamma'}$
H2	Hydrogrenat	C_3ASH_4	β2	CSH	$C_{1.5}SH_{\gamma''}$
M	Monosulfoaluminate de calcium	C_4AsH_{12}	γ	CSH	$C_{1.8}SH_{\gamma'''}$
			P	Portlandite	CH

Les diagrammes des figures IV-6 et IV-7 ont la même allure que ceux regroupant les analyses effectuées dans une pâte de CPA-CEM 52,5 R (cf. figures IV-3 et IV-4). Toutefois, on note une différence entre le diagramme de la figure IV-7 et celui de la figure IV-4 : le rapport S/Ca des points de la figure IV-7 est compris entre 0 et 0,15, alors qu'il était compris entre 0 et 0,25 à la figure IV-4. Ceci ne concerne pas les points censés représenter des CSH purs. Dans les deux

[6] Critère ES : $2m(C_3A) + m(C_4AF) \leq 20$ %

diagrammes (figures IV-4 et IV-7), le rapport S/C des points pouvant être identifier comme des CSH est compris entre 0 et 0,1.

2-2- Analyses chimiques ponctuelles d'une pâte de CPA-CEM I 52,5 PM ES hydraté

Comme pour les échantillons précédents, nous avons effectué des séries d'analyses chimiques ponctuelles dans un échantillon de ciment CPA-CEM I 52,5 PM ES hydraté. Dans le premier diagramme de composition (cf. figure IV-8), l'aire colorée grisée est l'emplacement envisageable pour des points représentant des CSH. Les points qui sont dans cette aire au premier diagramme sont représentés par des ronds dans le deuxième diagramme de composition (cf. figure IV-9).

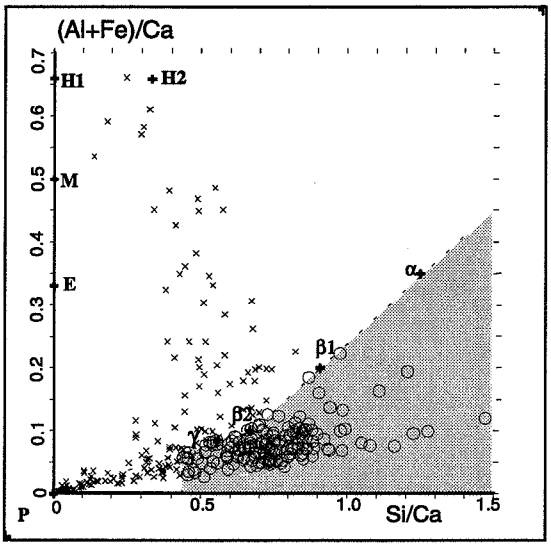


Fig. IV-8 : Diagramme (Al+Fe)/Ca = f(Si/Ca) (Pâte de CPA-CEM I 52,5 PM ES hydraté)

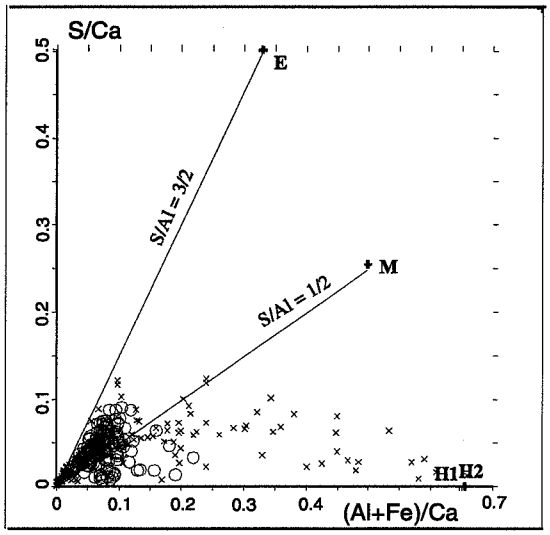


Fig. IV-9 : Diagramme S/Ca = f((Al+Fe)/Ca) (Pâte de CPA-CEM I 52,5 PM ES hydraté)

Légende des diagrammes

Symbole	Type de phase	Notation cimentière
E	Ettringite	$C_6As_3H_{32}$
H1	Hydrogrenat	C_3AH_6
H2	Hydrogrenat	C_3ASH_4
M	Monosulfoaluminate de calcium	C_4AsH_{12}

Symbole	Type de phase	Notation cimentière
α	CSH	$C_{0.8}SH_\gamma$
β1	CSH	$C_{1.1}SH_\gamma$
β2	CSH	$C_{1.5}SH_\gamma$
γ	CSH	$C_{1.8}SH_\gamma$
P	Portlandite	CH

Dans le premier diagramme (cf. figure IV-8), la majorité des points analysés représentent des CSH et de la portlandite. Comme dans les diagrammes de composition des échantillons précédents des figures IV-4 et IV-6, de nombreux sont au voisinage de γ et β2. Mais nous notons aussi la présence de points représentant des CSH de rapport Si/Ca plus élevé que dans les échantillons précédents.

Quelques autres points représentent des mélanges de CSH et d'hydrogrenat. Par rapport aux diagrammes des figures IV-4 et IV-6, le nombre de points représentant des phases autres que des CSH et de la portlandite sont moins nombreux. Ceci est dû aux teneurs en alite (C_3S) et bélite (C_2S) plus importantes dans ce ciment classé "PM ES" que les deux autres ciments.

Dans le deuxième diagramme de composition (cf. figure IV-9), les points qui occupaient l'aire grise à la figure IV-8, sont représentés par des ronds. Ces points sont en bas à gauche du diagramme. Peu de points sortent de ce coin du diagramme. Quelques-uns longent des droites de pente S/Al = 1/2 et S/Al = 3/2, mais ils restent éloignés des points E et M. Quelques autres points proches de H1 et H2 représentent des hydrogrenats. La teneur en soufre est plus réduite que celle

des deux autres échantillons de ciment hydratés : le rapport S/Ca des points n'excède pas 0,1. Concernant les CSH, le rapport S/Ca est compris entre 0 et 0,1, comme pour les autres échantillons.

A partir des points localisés dans l'aire grisée au diagramme de la figure IV-8, nous pouvons établir un histogramme des valeurs des rapports C/S des CSH analysés (cf. figure IV-10).

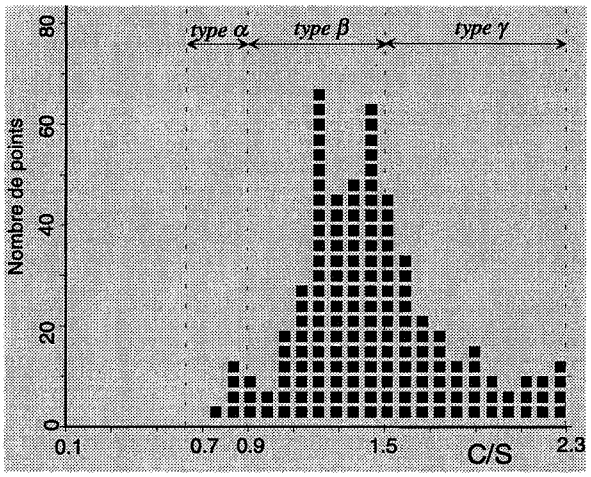


Fig. IV-10 : Histogramme des rapports C/S des CSH de la pâte de CPA-CEM I 52,5 PM ES hydraté

Les rapports C/S des CSH sont compris entre 0,8 et 2,3. Cet intervalle de valeurs est plus large que celui des CSH des échantillons de ciment CPA-CEM I 52,5 R (cf. figure IV-5). Il chevauche les domaines des types α, β et γ. Deux populations importantes se distinguent, l'une à C/S = 1,2 et l'autre à C/S = 1,4.

En conclusion, les diagrammes de composition des trois échantillons de ciment hydratés CPA-CEM I 52,5 R, CPA-CEM I 52,5 et CPA-CEM I 52,5 PM ES présentent des allures similaires :

- dans les diagrammes de composition ((Al+Fe)/Ca, Si/Ca), la majorité des points représente des CSH de rapport C/S élevé (toujours supérieurs à 1,1) et pouvant s'apparenter aux types γ et β ; toutefois, nous notons la présence de CSH moins calciques (C/S compris entre 0,8 et 1,1) dans les échantillons de ciment classé "PM ES" ;
- dans les diagrammes de composition (S/Ca, (Al+Fe)/Ca), les points représentent des CSH et de la portlandite mélangés à de l'ettringite, du monosulfoaluminate de calcium et de l'hydrogrenat en quantités variables. La différence entre les trois ciments est l'amplitude de l'intervalle du rapport S/Ca balayé par l'ensemble des points. En effet, le rapport atomique S/Ca est compris entre 0 et 0,25 pour l'échantillon de CPA-CEM I 52,5 R hydraté, entre 0 et 0,15 pour le CPA-CEM I 52,5 hydraté et entre 0 et 0,1 pour le CPA-CEM I 52,5 PM ES hydraté. Ces différences sont probablement liées aux teneurs en gypse dans les ciments étudiés (cf. tableau IV-1 et IV-4).

3- Caractérisation d'échantillons de mortier de ciment Portland et de Cimax®, un béton à ultra hautes performances

Nos expériences de simulation d'altération d'échantillons par de l'eau de pluie seront effectuées avec des échantillons de pâte de ciment CPA-CEM I 52,5 R hydraté mais aussi avec des mortiers faits avec le même ciment. L'intérêt sera de déterminer l'influence de la présence de granulats sur la dégradation des échantillons.

Des expériences seront aussi menées avec un béton à ultra hautes performances, le Cimax®, formulé par le CTG d'Italcementi Group. Ce béton est un mélange de granulats, de ciment

Portland et de particules de fumées de silice. L'intérêt sera de constater une éventuelle influence des fumées de silice sur le processus d'altération des mortiers.

La caractérisation des échantillons de mortier de ciment Portland et du béton à ultra hautes performances, le Cimax®, fait l'objet de ce paragraphe.

3-1- Observation d'un mortier de ciment Portland au microscope électronique à balayage

Nos échantillons de mortier sont issus du mélange de ciment Portland CPA-CEM I 52,5 R et de sable quartzeux (cf. tableau IV-5). Ils ont mûri deux mois dans leur moule avec de l'eau déionisée rajoutée au bout de 24 heures d'hydratation.

Tableau IV-5 : Mode de confection des échantillons de mortier de ciment Portland

Matières premières	Proportions massiques de mélange
CPA-CEM I 52,5 R	Eau/Ciment = 0,5
Sable de Nemours (diamètre des grains : 0-300 µm)	Sable/Ciment = 2

Les granulats quartzeux utilisés sont inertes chimiquement. Ils ont une influence sur la microstructure des échantillons, mais pas sur la nature des phases présentent (cf. paragraphe 4 du chapitre I). Des observations au microscope électronique à balayage mettent en évidence la différence entre la microstructure d'un mortier et celle d'une pâte. Une vue d'une section de mortier de ciment Portland acquise au MEB en mode électrons rétrodiffusés est présentée à la figure IV-11a. Elle est accompagnée des cartes de répartition de Ca et Si (cf. figures IV-11b et c).

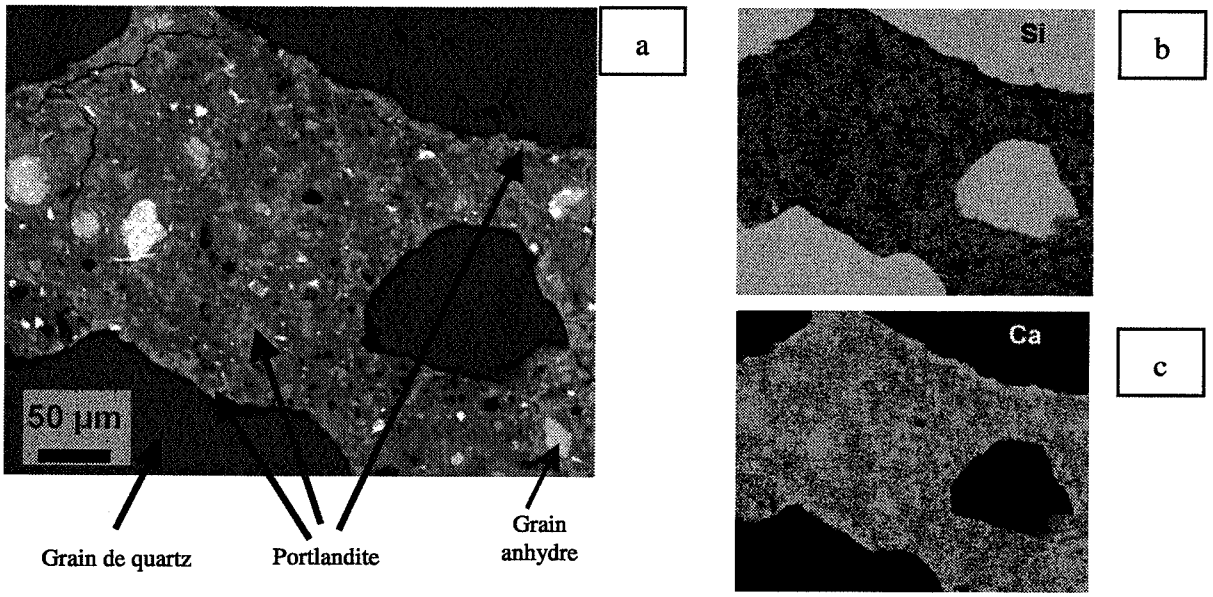


Fig. IV-11 : Observation au MEB d'une section polie de mortier de ciment Portland hydraté

Dans l'image acquise en mode électrons rétrodiffusés (cf. figure IV-11a), les granulats de quartz sont facilement identifiables : ils apparaissent comme des masses homogènes de teinte gris foncé. Les granulats sont entourés d'une masse d'hydrates. Cette masse est hétérogène. On distingue, en blancs, des grains anhydres résiduels de bélite (C_2S) et de brownmillérite (C_4AF). Les hydrates présentent des teintes qui dépendent de leur composition. On constate que la zone d'interface entre les granulats et la pâte est constituée principalement de portlandite (la portlandite s'identifie en comparant les cartes des figures IV-11b et c).

3-2- Etude du Cimax® au microscope électronique à balayage et par microsonde électronique

Le Cimax® est un béton à ultra hautes performances formulé par le CTG Italcementi Group. Ce béton présente des propriétés de résistance mécanique particulièrement élevées en compression. Au bout de sept jours d'hydratation, le Cimax® a une résistance de 110 Mpa en compression. A titre de comparaison, les mortiers normalisés confectionnés à partir de CPA-CEM I 52,5 présentent une résistance en compression de 52,5 MPa au bout de 28 jours d'hydratation.

Le Cimax® est obtenu par le mélange de ciment de type CPA-CEM 52,5 PM ES, de fumées de silice, de granulat quartzeux et d'eau (cf. tableau IV-6).

Tableau IV-6 : Formulation approximative du Cimax®

Matières premières	Proportions massiques de mélange
CPA-CEM 52,5 PM ES	Fumées de silice/Ciment = 0,15
Fumées de silice non condensées	Eau/(Ciment+Fumées de silice) = 0,27
Sable de Nemours (diamètre des grains : 0-300 µm)	Sable/(Ciment + Fumées de silice) = 0,883

La fluidité du mélange au gâchage est améliorée par l'ajout d'un superplastifiant de type polycarboxylate. Les échantillons de Cimax® que nous avons étudiés puis altérés, ont été confectionnés au CTG Italcementi Group.

En raison de la très faible teneur en eau de ce béton (E/C = 0,27), on peut s'attendre à ce que l'hydratation des composés anhydres soit incomplète par manque d'eau. La teneur minimale d'eau pour assurer une hydratation complète du ciment est de 0,38 selon Powers [1962]. Lors de nos observations au MEB, nous avons effectivement noté la présence de nombreux grains anhydres résiduels de d'alite (C_3S en notation cimentière), bélite (C_2S) et de brownmillérite (C_4AF) (cf. figure IV-12).

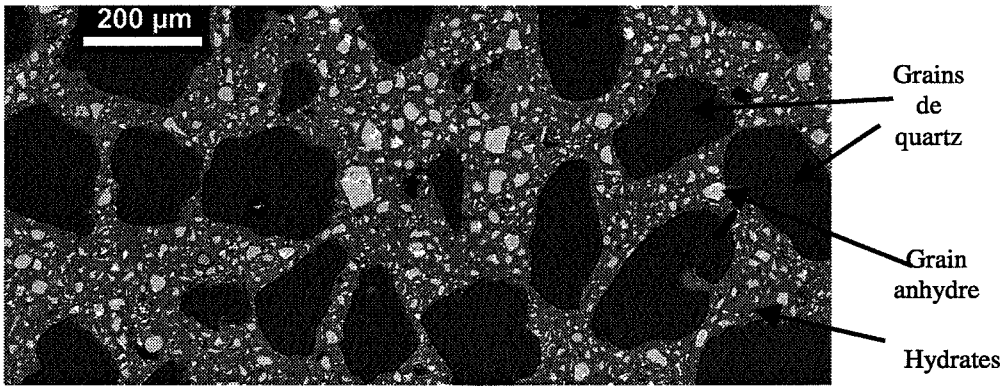


Fig. IV-12 : Observation au MEB d'une section polie de Cimax®

L'image de la figure IV-12 présente une vue globale d'une section polie de Cimax® acquise au MEB en mode électrons rétrodiffusés. Les grains de quartz ont une teinte gris foncé homogène. Les grains anhydres apparaissent en blanc. Les grains de quartz et les grains anhydres sont englobés dans une masse d'hydrates. Les nombreux grains anhydres semblent jouer le rôle de granulats, tout comme les grains de quartz.

A la figure IV-13, une observation a été faite à un grossissement plus important. L'image acquise en mode électrons rétrodiffusés est accompagnée des cartes de répartition du calcium, silicium, aluminium et soufre.

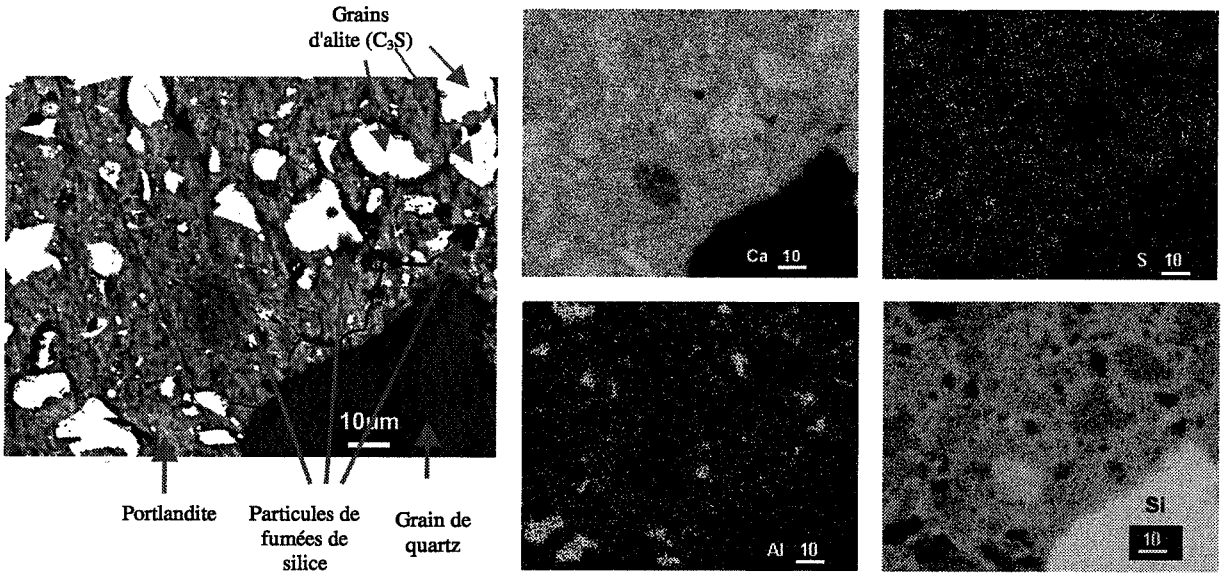


Fig. IV-13 : Observation d'une section polie de Cimax® au MEB, et cartes de répartition d'éléments associées

En plus des granulats de quartz et des grains anhydres résiduels, nous observons aussi la présence de particules de fumées de silice qui n'ont pas réagi. Nous constatons que la masse d'hydrates est constituée de CSH, de sulfoaluminate de calcium et de portlandite en quantités variables. Les zones de portlandite semblent être plus rares et de plus petite taille que dans les échantillons de pâte pure ou de mortier de ciment Portland. De plus, on n'observe pas de précipitation particulière de portlandite autour des granulats de quartz, contrairement à l'image de la figure IV-9. Ceci est conforme aux observations de Scrivener et Gartner [1988]. Les zones de CSH sont hétérogènes : on observe des nuances dans les teintes de gris de ces zones.

Pour connaître la composition des hydrates présents, et notamment des CSH, nous avons effectué des séries d'analyses chimiques ponctuelles par microsonde électronique comme précédemment pour les échantillons de pâte. Les résultats sont reportés dans des diagrammes de composition (cf. figures IV-14 et IV-15). Le nombre de points acquis est plus élevé que pour les échantillons de pâte de ciment (428 points au lieu de 340) en raison de l'hétérogénéité de la pâte observée au MEB.

Dans le diagramme de composition de la figure IV-14, la quasi totalité des points forme un nuage dans l'aire grisée. Quelques rares points longent la droite (P, β2). Ce sont des mélanges de CSH et de portlandite. D'autres points se trouvent entre les points entre les points β2 et H2. Ce sont des CSH mélangés à des hydrogrenats, de l'ettringite et du monosulfoaluminate de calcium en proportions variables.

Dans le diagramme de composition de la figure IV-15, les points qui occupaient l'aire grisée au diagramme précédent et qui peuvent être identifiés comme des CSH, sont représentés par des ronds. Ces points occupent le coin en bas à gauche du diagramme et leur rapport atomique S/Ca est compris entre 0 et 0,1, sauf pour quelques points dont le rapport S/Ca est compris entre 0,2 et 0,3. Ces points de rapport S/Ca élevé sont marginaux (ils ne sont que 7 sur un total de 368 points représentant des CSH). Les points représentés par des croix et qui se trouvent hors de ce nuage de CSH sont soient de l'ettringite, du monosulfoaluminate de calcium ou des hydrogrenats. Le nombre de ces points est faible car le Cimax® est élaboré avec un ciment de classe PM ES présentant, par définition, des teneurs en C_3A et gypse réduites par rapport aux autres ciments Portland.

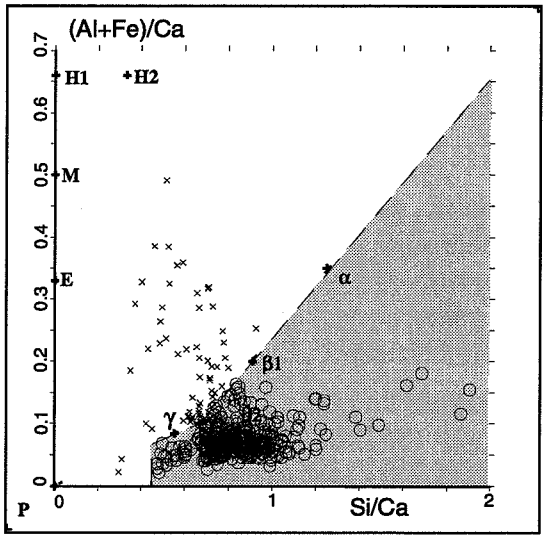


Fig. IV-14 : Diagramme (Al+Fe)/Ca = f(Si/Ca) (échantillon de Cimax®)

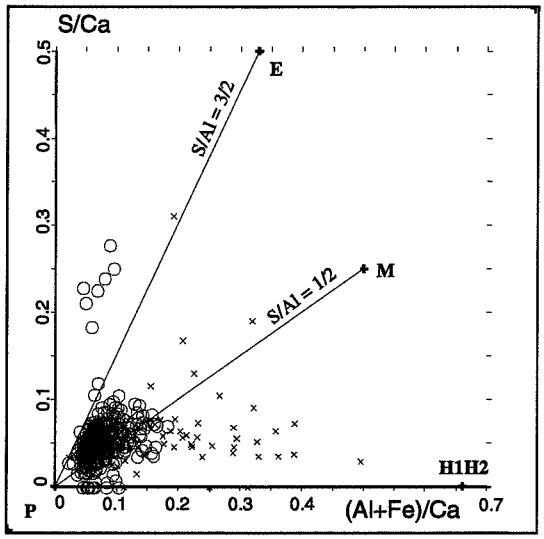


Fig. IV-15 : Diagramme S/Ca = f((Al+Fe)/Ca) (échantillon de Cimax®)

Légende des diagrammes

Symbole	Type de phase	Notation cimentière	Symbole	Type de phase	Notation cimentière
E	Ettringite	$C_6As_3H_{32}$	α	CSH	$C_{0.8}SH_{\gamma}$
H1	Hydrogrenat	C_3AH_6	β1	CSH	$C_{1.1}SH_{\gamma'}$
H2	Hydrogrenat	C_3ASH_4	β2	CSH	$C_{1.5}SH_{\gamma''}$
M	Monosulfoaluminate de calcium	C_4AsH_{12}	γ	CSH	$C_{1.8}SH_{\gamma'''}$
			P	Portlandite	CH

L'histogramme de la figure IV-16 donne la répartition des valeurs des rapports C/S des CSH analysés.

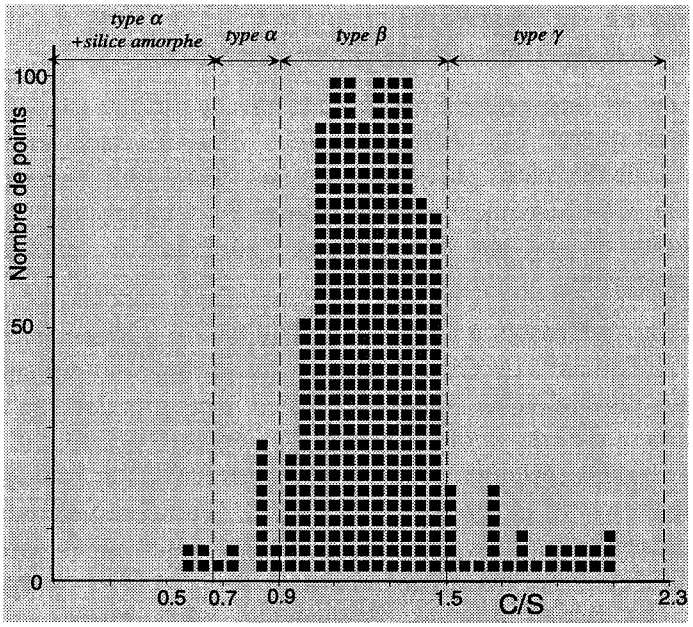


Fig. IV-16 : Rapports C/S des CSH du Cimax®

Les CSH présents dans les échantillons de Cimax® ont leur rapport C/S compris entre 0,9 et 1,5, pour la majorité. Cet intervalle de valeurs correspond précisément au type β. Des CSH de rapport C/S inférieur à 0,9 et d'autres de rapport C/S supérieur à 1,5 sont également présents, mais en faible quantité.

Ainsi, les propriétés pouzzolaniques des fumées de silice font que le Cimax® contient très peu de portlandite et que les CSH présents sont moins calciques que ceux des pâtes de ciment Portland hydraté (C/S compris entre 0,9 et 1,5). Nous n'observons pas de population majoritaire à l'intérieur du domaine "type β" : tout le domaine est balayé.

Conclusion

Comme nous l'avions vu au chapitre I, les bétons peuvent être considérés comme des conglomérats où des granulats sont liés les uns aux autres par une matrice de ciment hydraté. Pour notre étude, nous avons considéré des granulats de quartz dont la cinétique de dissolution est très lente. Si un béton de granulats quartzeux est mis en contact avec des eaux de pluie ou de rivières, c'est surtout la partie hydratée qui devrait subir des modifications.

En premier lieu, nous avons confectionné des échantillons de pâte pure en mélangeant du ciment avec de l'eau avec une proportion massique Eau/Ciment (E/C) de 0,5. Trois ciments Portland ont été utilisés, un ciment CPA-CEM I 52,5 R fourni par le CTG d'Italcementi Group, un CPA-CEM I 52,5 et un CPA-CEM I 52,5 PM ES fournis par le Centre Technique du groupe Vicat. Les échantillons de pâte pure ont mûri deux mois dans leur moule avec un peu d'eau rajoutée 24 heures après le gâchage. Au bout de deux mois, des grains de brownmillérite (C_4AF en notation cimentière) sont encore présents. Les phases hydratées détectées par diffraction aux rayons X sont la portlandite, les CSH, l'ettringite, le monosulfoaluminate de calcium, l'hydrogrenat et l'hydrotalcite. Contrairement à ce que l'on pouvait s'attendre d'après le paragraphe 2-2-2 du chapitre I, toute l'ettringite n'a pas été convertie en monosulfoaluminate de calcium. En ce qui concerne les CSH, dans les échantillons à base de CPA-CEM I 52,5 R et CPA-CEM I 52,5, leur rapport C/S sont compris entre 1,2 et 2,3, et s'apparentent ainsi aux types γ et β. Dans les échantillons à base de CPA-CEM I 52,5 PM ES, l'ettringite et le monosulfoaluminate de calcium sont présents en quantité plus faible et les CSH ont leur rapport C/S est compris entre 0,8 et 2,3. Au microscope électronique à balayage, nous avons observé une organisation des hydrates similaire pour les trois types de pâte pure. Des plages de portlandite sont réparties dans une masse de CSH qui sont distribués en Ip-CSH et Op-CSH. Les zones d'Ip-CSH ont une texture fine et homogène, et contiennent du magnésium. Les Op-CSH ont une texture hétérogène et sont mélangés à de l'ettringite et du monosulfoaluminate de calcium.

En second lieu, nous avons confectionné des échantillons de mortier en gâchant du ciment avec de l'eau et des granulats de quartz. Les phases hydratées présentes dans les échantillons de mortier sont les mêmes que celles des pâtes pures équivalentes. Seule leur organisation au voisinage des granulats est différente. Conformément au paragraphe 5-1 du chapitre I, les zones d'hydrates au voisinage des granulats et qui ont été appelées "auréoles de transition", sont composées essentiellement de portlandite.

Nous nous sommes aussi intéressés à un béton à ultra hautes performances formulé par le CTG d'Italcementi Group, le Cimax®. Le Cimax® résulte du gâchage de ciment de type CPA-CEM I 52,5 PM ES avec des particules de fumées de silice, des granulats de quartz et de l'eau. La quantité d'eau de gâchage est très faible (E/C = 0,27). Par diffraction aux rayons X, nous avons détecté la présence de grains résiduels d'alite (C_3S), bélite (C_2S) et brownmillérite (C_4AF). Les grains d'aluminate tricalcique (C_3A) et le gypse semblent avoir complètement réagi. Les présences d'ettringite et de monosulfoaluminate de calcium ont été mises en évidence par diffraction aux rayons X, mais en faible quantité, puisqu'un ciment de type PM ES a été utilisé. La portlandite est présente, elle aussi, en faible quantité. Pendant le mûrissement, la portlandite issue de l'hydratation du ciment Portland, a réagi avec les particules de fumées de silice pour former des CSH. Les CSH de la masse d'hydrates du Cimax® sont moins calciques que dans les échantillons de pâte ou mortier de ciment Portland. Leur rapport C/S est compris entre 0,9 et 1,5, ce qui correspond au type β. Une particularité du Cimax® est que les zones d'hydrates au voisinage des

granulats ont la même composition et la même texture que les zones d'hydrates qui en sont éloignées.

Ces différents types d'échantillons doivent subir des expériences de simulation d'altération par des eaux de pluie pour certains, et des solutions de Na_2SO_4 dissous pour d'autres. Grâce à la caractérisation des échantillons initiaux en diffraction aux rayons X, en microsonde électronique et au microscope électronique à balayage, nous pourrons déterminer les modifications survenues dans les échantillons.

Chapitre V : Expériences d'altération de matrices cimentaires en laboratoire, protocoles et résultats

Différentes compositions d'eaux de pluie et de rivière ont été évoquées au chapitre II et en annexe C. A partir de ces données, nous avons mis sur pied des dispositifs d'altération d'échantillons de pâte et mortier en laboratoire. Tous les types de composition d'eaux de pluie et de rivière ne peuvent pas être envisagés. Notre choix s'est porté sur une eau de pluie en équilibre avec le CO_2 de l'atmosphère et une eau de pluie acide de pH = 4, acidifiée par H_2SO_4. Nous avons aussi altéré des échantillons de matrices cimentaires avec de l'eau distillée sous atmosphère inerte. Ces dernières conditions sont éloignées des conditions naturelles possibles. Mais nous pourrons apprécier l'influence des carbonates et de l'acide sulfurique lors d'altération du ciment hydraté par des eaux peu chargées.

Parmi les eaux de rivières, nous avons seulement étudié l'action d'une eau chargée en Na_2SO_4 dissous. Il s'agit d'un cas de composition marginal. Mais les ouvrages de béton en contact avec des eaux fortement chargées en sulfates peuvent être le siège de mécanismes de dégradation importante (cf. chapitre III). Notre objectif sera d'étudier ces mécanismes.

1- Altération d'échantillons de pâte de CPA-CEM I 52,5 R hydraté dans un réacteur ouvert, alimenté en continu avec de l'eau distillée, sous atmosphère inerte

1-1- Dispositif expérimental

Notre dispositif expérimental est analogue à celui de Moudilou [2000], qui a été décrit à la figure III-9 du chapitre III. Nous avons modifié le réacteur et les dimensions des échantillons (cf. figure V-1).

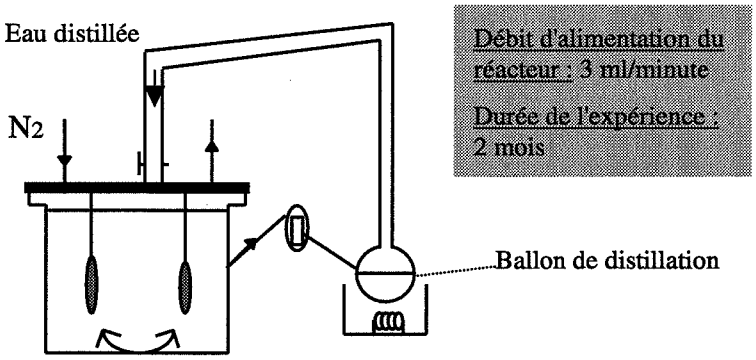


Fig. V-1 : Cellule d'altération par de l'eau distillée sous atmosphère inerte

Notre réacteur est un bac cubique en polypropylène Nalgène® de 6 litres de contenance, recouvert d'un couvercle étanche. Le réacteur est alimenté en continu par de l'eau distillée. Un régulateur de volume à bulle permet d'évacuer le trop-plein dû à cette alimentation. En début d'expérience, deux échantillons sont plongés dans le réacteur rempli d'eau déionisée. Les échantillons sont suspendus à partir du couvercle pour se trouver au centre du réacteur. Les échantillons sont des disques de pâte ou de mortier faisant 5 centimètres de diamètre et 5 millimètres d'épaisseur. Ces disques ont été sciés dans un cylindre de pâte ou mortier ayant mûri deux mois dans son moule de polyéthylène avec un peu d'eau rajoutée après 24 heures d'hydratation. Les pâtes et mortiers ont été confectionnés avec un ciment CPA-CEM I 52,5 R fourni par le CTG Italcementi Group. Le rapport entre la masse d'eau de gâchage et la masse de ciment est E/C = 0,5.

La solution du réacteur est agitée en permanence avec un agitateur magnétique placé au fond du réacteur. Une atmosphère inerte vis-à-vis du ciment hydraté est imposée avec un balayage d'azote.

L'expérience a duré deux mois. Régulièrement, tous les 3 ou 4 jours, des prélèvements de solution ont été effectués dans le réacteur. Le débit d'alimentation en eau distillée est de 3 ml/minute et le volume du réacteur est de 6 litres. Le débit de renouvellement théorique de la solution du réacteur est donc de 1 jour 9 heures et 20 minutes. Un écart de 3 ou 4 jours entre les prélèvements nous garantit leur indépendance les uns vis-à-vis des autres. Pour chaque prélèvement, nous avons mesuré le pH et déterminé les concentrations totales en Ca, Si, Al, Fe, Mg et Si par ICP-AES et la teneur en ions sulfates par chromatographie ionique. Au bout de deux mois, les deux échantillons sont sortis du réacteur et analysés par diffraction aux rayons X (DRX), au microscope électronique à balayage (MEB) et en microsonde électronique. Il s'agit des mêmes outils analytiques utilisés pour la caractérisation des échantillons témoins au chapitre IV.

1-2- Evolution du pH et de la composition de la solution du réacteur au cours des deux mois d'expérience

1-2-1- Evolution du pH de la solution du réacteur

Le pH des prélèvements varie peu au cours des deux mois d'expérience (cf. figure V-2). Le premier jour, le pH est de 10,8, le maximum. Puis il diminue progressivement et se stabilise entre 9,5 et 10 au bout de 30 jours.

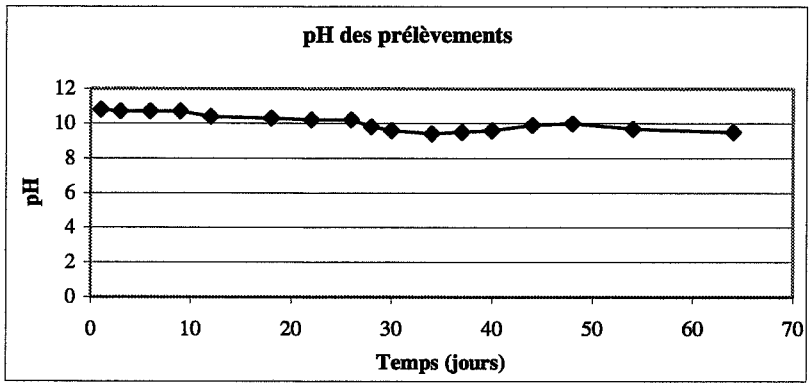


Fig. V-2 : Evolution du pH de la solution du réacteur
(altération par de l'eau distillée sous atmosphère inerte)

Pour un pH aux alentours de 10, l'aluminium est relativement mobile en solution ainsi que la silice et le fer (cf. figure V-3). Les diagrammes ci-après donnent la spéciation de Si, Al et Fe en solution aqueuse selon le pH. Pour la silice, la concentration en solution est tamponnée par la précipitation de silice amorphe (la précipitation du quartz a une cinétique très lente). L'aluminium voit sa concentration en solution tamponnée par la gibbsite ($Al(OH)_3$) et le fer par la gœthite ($Fe(OH)_3$).

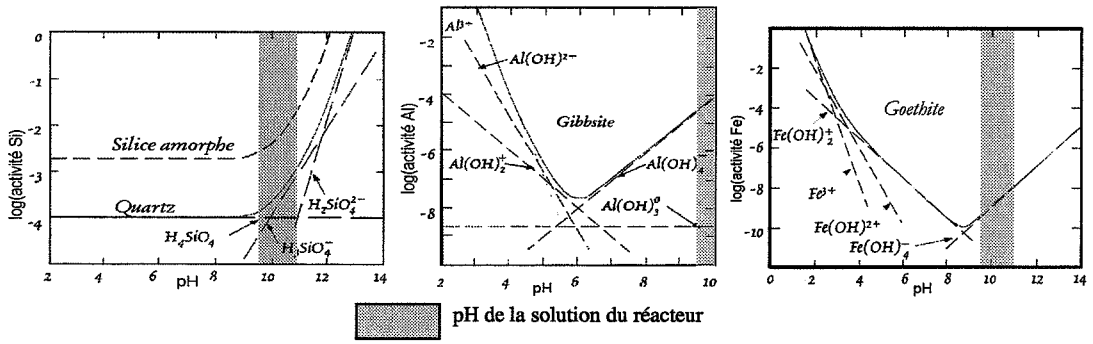


Fig. V-3 : Diagrammes de spéciation chimique de Si, Al, Fe en solution aqueuse en fonction du pH

1-2-2- Evolution de la composition de la solution du réacteur

La composition de la solution du réacteur est soumise à deux phénomènes différents. Le premier est l'échange d'éléments chimiques entre la solution et le solide. Le second est le renouvellement continu et partiel de la solution du réacteur.

Les graphiques ci-après nous donnent les concentrations totales en calcium, silicium, potassium, sodium, aluminium, fer, magnésium et sulfates des prélèvements effectués dans le réacteur. Les données sont exprimées en mg/l.

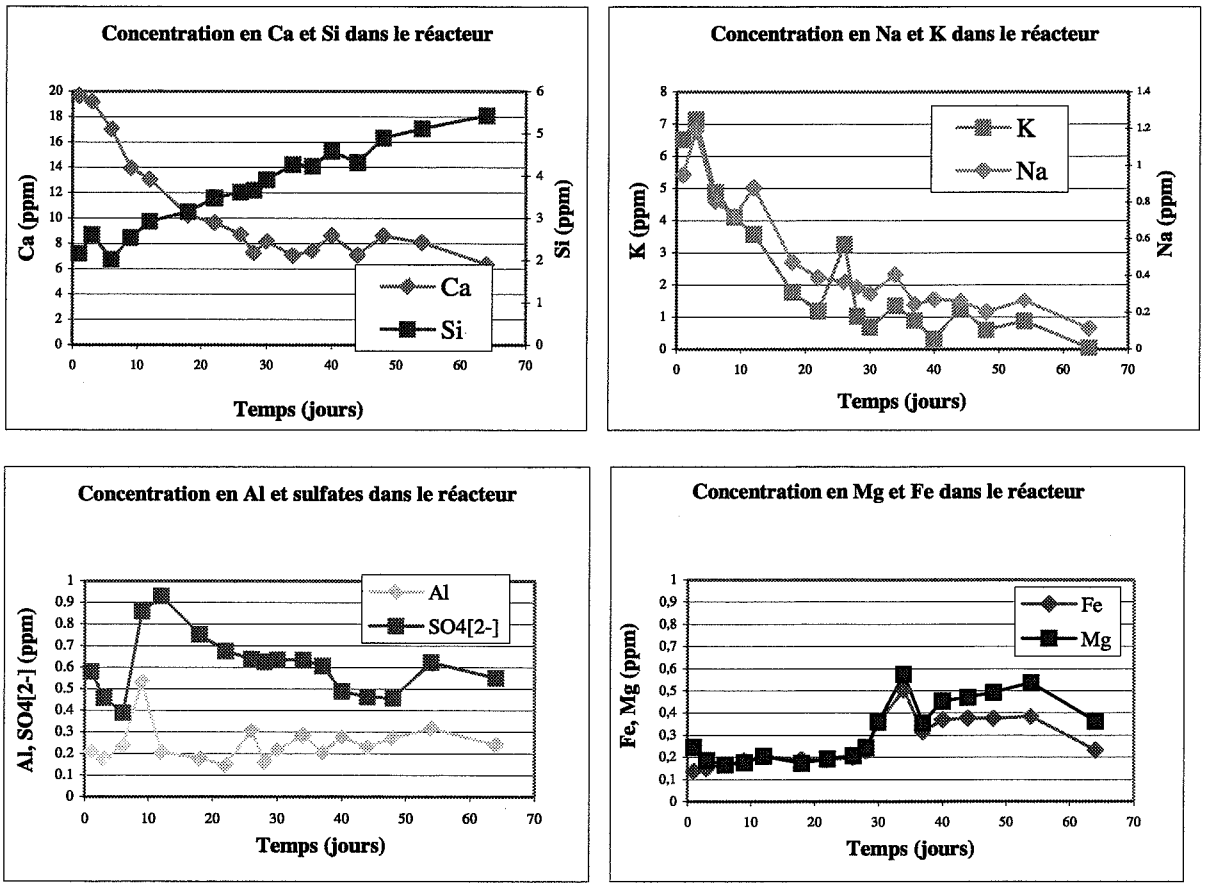


Fig. V-4 : Evolution des concentrations en Ca, Si, Al, S, Mg et Fe dans la solution du réacteur (altération par de l'eau distillée sous atmosphère inerte)

Commentaire des graphiques de la figure V-4 :

- L'évolution de la teneur en Ca est analogue à celle décrite par Adenot [1998] (cf. paragraphe 1-3 du chapitre III). Aux premiers instants (à 1 et 3 jours), la concentration en Ca est élevée. Puis, après 3 jours, elle diminue brutalement jusqu'à 22 jours. A partir de 22 jours, la concentration en Ca varie peu.
- Les concentrations en Na et K dans la solution du réacteur présentent la même évolution dans le temps que la concentration en Ca jusqu'au 22ème jour. Après le 22ème jour, la concentration en Ca évolue peu tandis que les concentrations en Na et K continuent de diminuer.
- La concentration en Si augmente de façon quasiment linéaire au cours de temps.
- Les concentrations en Fe et Mg sont constantes dans le réacteur de t = 1 jour à t = 30 jours. Ensuite, elles augmentent pour se stabiliser de nouveau. Le débit de renouvellement de la solution compense le flux de libération de Fe et Mg de l'échantillon pendant ces deux périodes.

➢ L'évolution de la concentration en ions sulfates au cours du temps est complexe. On observe une forte teneur en sulfates à t = 1 jour, puis une diminution. A t = 9 jours, la concentration en sulfates augmente brutalement pour diminuer jusqu'au 26ème jour. Entre 26 et 37 jours, la teneur en sulfates en solution reste constante puis diminue de nouveau. Elle augmente de nouveau à t = 54 jours.

Interprétation :

Pour le calcium, nous reprenons l'interprétation d'Adenot [1998] en supposant que le calcium se libère des échantillons par diffusion (hypothèse qui sera vérifiée au paragraphe suivant). En tout début d'expérience, la dégradation est rapide d'où un flux important de libération de calcium en solution. Le débit de renouvellement de la solution est négligeable par rapport à ce flux. Ensuite, le flux de Ca libéré par l'échantillon est plus faible, probablement à cause d'une diminution du gradient de concentration entre le cœur des échantillons et la solution devenue riche en calcium. Avec le renouvellement en continu du réacteur, la solution devient moins riche en calcium. Le gradient de concentration en Ca entre l'échantillon et la solution augmente et la diffusion du calcium de l'échantillon vers l'extérieur reprend. Mais elle n'est pas aussi forte qu'en début d'expérience. Après 22 jours, le flux de libération du calcium par les échantillons et le débit d'alimentation du réacteur se compensent.

La même interprétation peut s'appliquer aux courbes de concentrations en Na et K. Mais après le 22ème jour d'expérience, les flux de libération de Na et K sont trop faibles pour compenser le débit de renouvellement de la solution.

Pour le silicium, le flux de libération de Si de la part de l'échantillon augmente linéairement avec le temps.

Concernant les ions sulfates, l'allure complexe de la courbe de concentration n'est pas facile à interpréter. La libération des sulfates en solution se fait par étapes décisives et espacées dans le temps, et non en continu.

1-2-3- Quantités d'éléments libérées par les échantillons

Pour adopter la même démarche que Moudilou [2000], Adenot [1992], Bourdette [1994], nous allons déterminer les quantités cumulées des éléments libérés au cours de l'expérience. A partir des concentrations instantanées mesurées et du débit d'alimentation du réacteur, le cumul des quantités de calcium, silicium, sodium, potassium, fer, magnésium et sulfates libérées peut se calculer. Pour cela, nous intégrons les données des graphiques de la figure V-4 de la façon suivante.

Pour un élément i, sa concentration à un instant t_j dans le réacteur est $C_{i,j}$. Nous supposons que dans l'intervalle de temps $\Delta t_j = (t_j - t_{j-1})$, la concentration en i dans le réacteur est constante et égale à $C_{i,j}$ (cf. figure V-5).

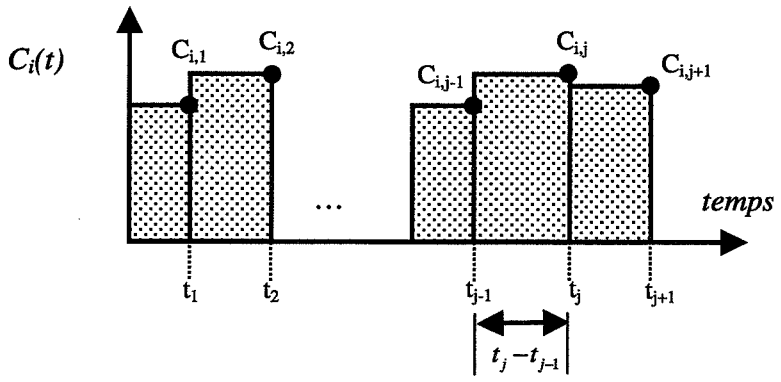


Fig. V-5 : Méthode numérique d'intégration des concentrations instantanées

La quantité de i qui se déverse du réacteur dans le ballon pendant l'intervalle de temps Δt_j est :

$$m_{i,j} = q \cdot (t_j - t_{j-1}) \cdot C_{i,j},$$

avec q, débit de déversement dans le ballon (unité : l/jour)
$C_{i,j}$, concentration de i dans le réacteur à l'instant t_j (unité : mg/litre)
t_j, instant de mesure (unité : jour)

La formule précédente ne s'applique pas au premier intervalle de temps qui vaut $(t_1-0) = t_1$. Pour comprendre quel mécanisme guide la libération des éléments en solution, nous nous référons au modèle de Côté et al. [1987], comme l'a fait Moudilou [2000]. Côté et al. [1987] proposent une formule empirique de la quantité libérée en cumulé d'un élément lors de la lixiviation d'échantillons de ciment hydraté en système ouvert. Cette formule s'écrit :

$$C.A.L. = k_1(1-e^{-k_2 t}) + k_3\sqrt{t} + k_4 t$$

(C.A.L. : cumulative amount leached)

Le premier terme $k_1(1-e^{-k_2 t})$ exprime l'échange d'un élément entre la surface et la solution aqueuse. Le second terme $k_3\sqrt{t}$ représente le transport d'un élément par diffusion de l'échantillon dans la solution aqueuse. Le dernier terme $k_4 t$ représente la libération d'un élément de l'échantillon due à une réaction chimique de cinétique plus lente que le transport de l'élément par diffusion (cette réaction est supposée être du premier ordre dans le modèle proposé par Côté et al. [1987]).

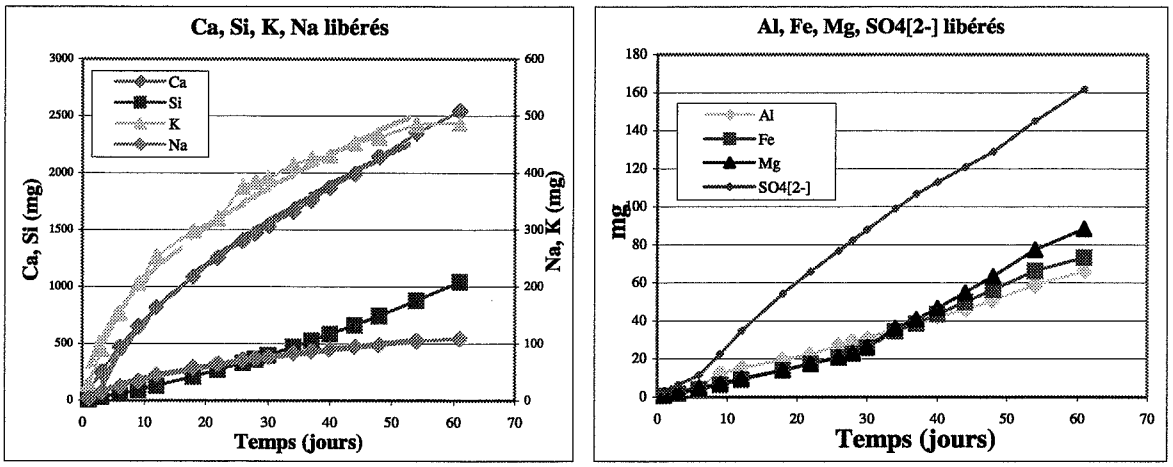


Fig. V-6 : Quantités de Ca, Si, Al, S, Fe et Mg libérées dans le temps (altération par de l'eau distillée sous atmosphère inerte)

L'évolution des masses cumulées de Ca, Na et K libérés se fait en racine carrée du temps (cf. figure V-6). Des courbes de tendance en racine carrée du temps accompagnent les courbes des points expérimentaux pour Ca, Na et K (les courbes de tendance sont en pointillés). La diffusion est le mécanisme principal de libération du calcium et des alcalins dans la solution du réacteur.

Les masses cumulées de Mg, Al, Fe et ions sulfates libérés évoluent linéairement par rapport au temps. Pour les courbes de Fe et Mg, on observe une rupture de pente au 28ème jour. Ceci correspond à une baisse du pH de la solution (cf. figure V-1). Pour l'aluminium et les ions sulfates, on n'observe pas de rupture de pente. Les sulfates, l'aluminium, le fer et le magnésium se retrouvent donc en solution après dissolution de phases les contenant, d'après le modèle de Côté et al. [1987]. Le changement de pente des droites concernant Fe te Mg à 28 jours correspond probablement à une modification de la constante k_4 avec la baisse du pH de la solution.

La courbe de la masse cumulée de silicium libéré en solution évolue en fonction de t^2. Ce cas de figure n'est pas envisagé par le modèle de Côté et al. [1987]. Le silicium se retrouve en solution probablement en raison d'une ou plusieurs réactions de dissolution de phases. Mais le modèle de Côté et al. [1987] est insuffisant pour une interprétation plus approfondie.

1-2-4- Conclusion

D'après les résultats d'analyse de la solution du réacteur au cours de l'expérience, les alcalins sont rapidement libérés des échantillons dans la solution du réacteur. Initialement, les alcalins ne sont liés à aucune phase du ciment hydraté. Ils sont présents sous forme d'ions dans les solutions interstitielles qui remplissent les pores de la pâte de ciment. Leur migration dans la solution du réacteur s'effectue par diffusion en raison du gradient de concentration en alcalins entre la solution interstitielle de la pâte de ciment hydraté et la solution du réacteur.

Mais le fait d'immerger des échantillons de pâte dans une solution peu chargée n'affecte pas seulement la teneur en alcalins de la solution interstitielle. D'autres éléments comme le calcium, le silicium, l'aluminium, le fer, le magnésium et le soufre (sous forme de sulfates) sont, eux aussi, libérés en solution. Ces éléments sont associés à des phases du ciment hydraté. L'étude des modifications des assemblages de phases et de la microstructure dans les échantillons fait l'objet des paragraphes suivants.

1-3- Observation des échantillons après expérience

Après deux mois d'immersion dans le réacteur, les disques de pâte altérée sont séchés pendant deux jours à l'air ambiant. Une fine couche de couleur ocre recouvre les échantillons. Cette couche s'enlève facilement. Moudilou [2000] et Révertégat et al. [1997] ont observé ce genre de dépôt sur leurs propres échantillons après expérience (cf. chapitre III). Moudilou a montré que cette couche était riche en hydroxyde de fer, probablement responsable de la couleur ocre (cf. paragraphe 2-4 du chapitre III).

1-3-1- Observation d'une section d'échantillon à l'œil nu

Nous avons travaillé sur des sections transversales des échantillons altérés. Ces sections présentent des zones de teintes différentes visibles à l'œil nu. L'image de la figure V-7 a été acquise sur une section avec un simple scanner pour documents.

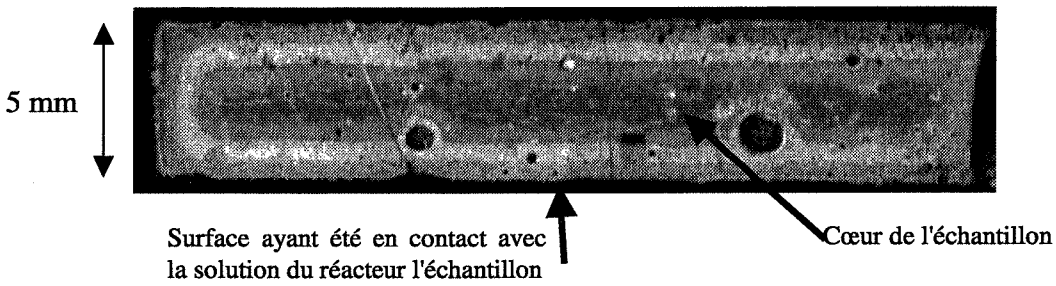


Fig. V-7 : Section d'échantillon de pâte altéré par de l'eau distillée sous atmosphère inerte

1-3-2- Observation de sections d'échantillon au microscope électronique à balayage

Au microscope électronique à balayage, en mode électrons rétrodiffusés, on retrouve la zonation évoquée au paragraphe précédent (cf. figure V-8). En bas de l'image, la limite entre la résine d'imprégnation et l'échantillon nous donne la surface extérieure qui était en contact avec la solution du réacteur. Le haut de l'image correspond au cœur de l'échantillon. Entre le cœur et la surface extérieure, nous distinguons des zones parallèles à la surface extérieure de l'échantillon. Ces zones se distinguent les unes des autres par leur teinte.

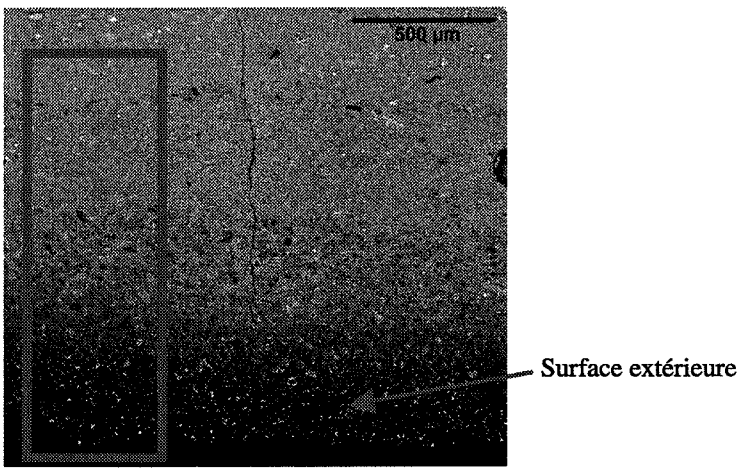


Fig. V-8 : Vue globale d'une section de pâte altérée au MEB (altération par de l'eau distillée sous atmosphère inerte)

Du haut de l'image vers le bas, nous désignons par "zone 1" la zone adjacente au cœur, "zone 2" la suivante et "zone 3" la bordure de l'échantillon (cf. figure V-9).

En mode électrons rétrodiffusés, le cœur présente la teinte la plus claire. Ensuite, les zones 1 et 2 présentent des teintes de plus en plus foncées. Enfin, la bordure apparaît avec la teinte la plus sombre. Comme les teintes de gris des images acquises en mode électrons rétrodiffusés dépendent du numéro atomique moyen des cibles excitées (cf. paragraphe 1-2 du chapitre IV), nous avons probablement à faire avec une zonation chimique.

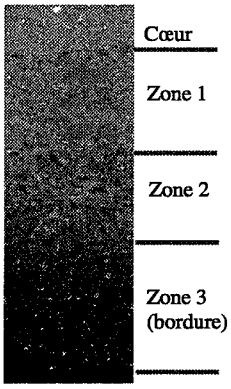


Fig. V-9 : Découpage de la partie altérée de la section en plusieurs zones (altération par de l'eau distillée sous atmosphère inerte)

Les zones 1, 2 et 3 ne présentent pas des teintes homogènes en mode électrons rétrodiffusés. Des îlots de teinte gris clair, présents en grand nombre dans le cœur, se retrouvent dans la zone 1 et dans la zone 2 en nombre décroissant. Ils sont absents de la zone 3. Toujours au niveau des hétérogénéités, la zone 2 contient aussi des îlots de teinte très sombre. La zone 3, elle, est parsemée de trous.

1-3-3- Zonation chimique des échantillons

Nous avons acquis des cartes de répartition d'éléments chimique avec la sonde EDS (Energy Dispersive Spectrometry) qui équipe le MEB utilisé à l'Ecole des mines de Saint-Etienne (cf. figure V-10).

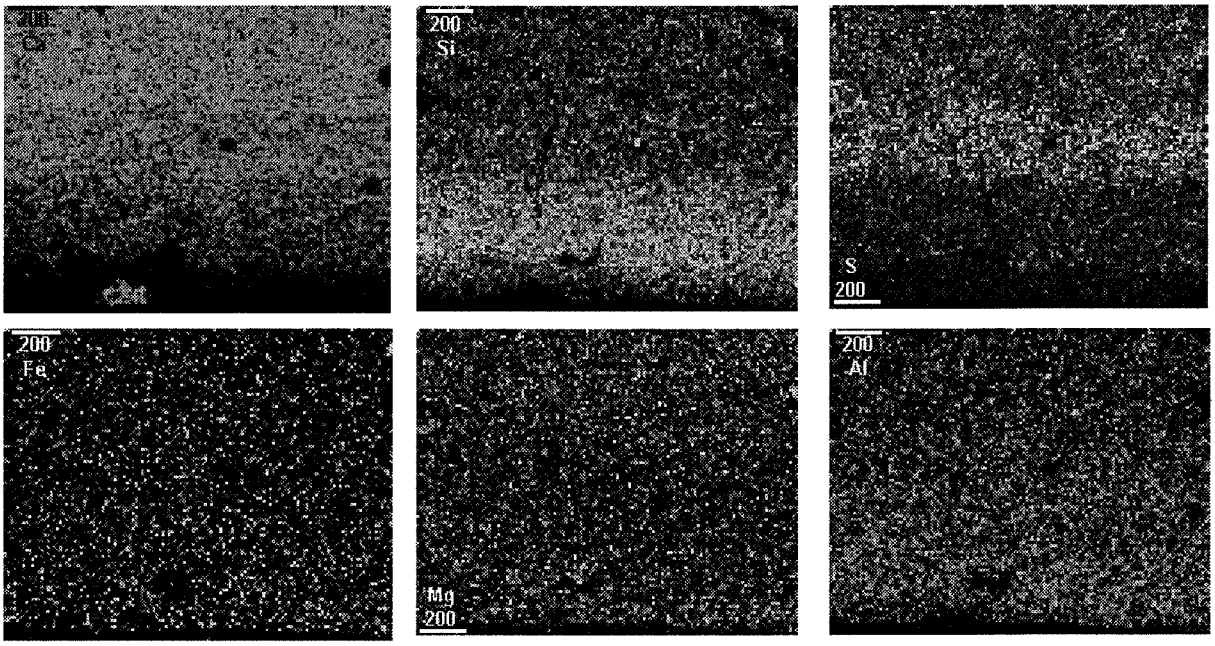


Fig. V-10 : Cartes de répartition d'éléments associées à l'image de la figure V-8

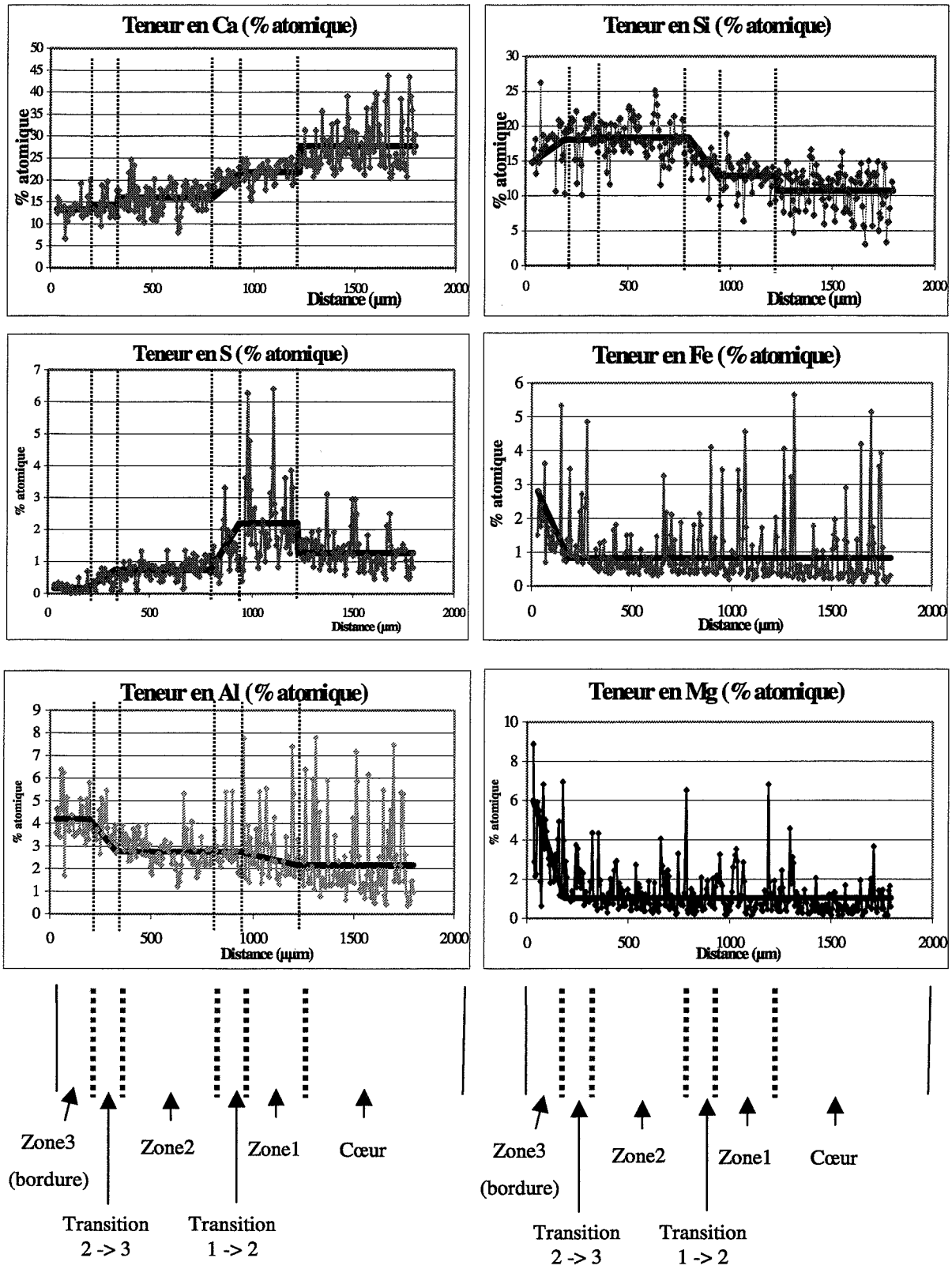


Fig. V-11 : Profils des pourcentages atomiques de Ca, Si, Al, S, Fe, Mg dans les échantillons altérés par de l'eau distillée sous atmosphère inerte (analyses effectuées en microsonde)

Les cartes de la figure V-10 nous donnent la répartition de Ca, Si, S, Al, Fe et Mg dans les différentes zones observées précédemment (l'intensité du signal émis par un élément analysé est corrélée avec la teinte de la carte).

L'étude de ces cartes de répartition d'éléments nous amène aux commentaires suivants :

- Le cœur de l'échantillon est la zone la plus riche en calcium.
- La zone 1 est moins riche en calcium que le cœur, mais sa concentration en soufre est plus élevée. Les teneurs en Si, Al, Mg et Fe de la zone 1 semblent être identiques à celles du cœur.
- La zone 2 est moins riche en Ca que la zone 1. Sa teneur en soufre est faible : elle est inférieure à celle du cœur et, a fortiori, que celle de la zone 1. La teneur en aluminium semble être plus forte que dans la zone 1. Par contre, les teneurs en Fe et Mg sont les mêmes que dans la zone 1 et le cœur.
- La zone 3, qui correspond à la bordure de l'échantillon est la zone la plus pauvre en calcium et en soufre. Sa teneur en silicium est inférieure à celle de la zone 2. En revanche, les teneurs en Fe, Mg et Al sont élevées.

Nous avons programmé des séries d'analyses chimiques ponctuelles en microsonde électronique. Les points d'analyse se trouvent sur des lignes imaginaires qui partent de la bordure extérieure de la section de l'échantillon et vont jusqu'au cœur. Les points d'analyse sont espacés de 5 µm sur une distance de 1800 µm.

Les résultats obtenus pour une des traversées programmées se trouvent dans les graphiques de la page ci-contre (cf. figure V-11). Ces graphiques représentent les pourcentages atomiques du calcium, silicium, aluminium, soufre, fer et magnésium en fonction de la distance à la surface extérieure. La distance 0 µm correspond à la surface extérieure de l'échantillon qui était en contact avec la solution du réacteur.

Les valeurs des pourcentages atomiques de Ca, Si et S varient autour d'une valeur moyenne constante propre à chaque zone (sauf dans la zone 3 où les variations sont fortes). Le passage d'un palier à l'autre se fait par des transitions. Les profils de variation des pourcentages atomiques de Ca, Si, Al, Mg, Fe et S sont schématisés à la figure V-12.

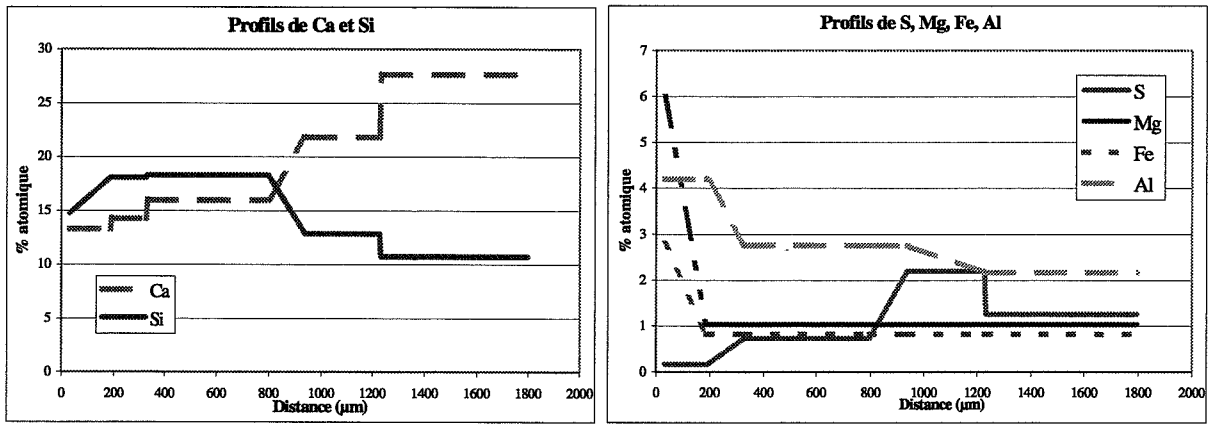


Fig. V-12 : Profils approximatifs des teneurs en Ca, Si, S, Al, Fe et Mg dans les échantillons altérés par de l'eau distillée sous atmosphère inerte.

1-3-4- Zonation minéralogique des échantillons

La composition minéralogique des différentes zones est établie par diffraction aux rayons X. La surface extérieure de l'échantillon est analysée juste après la fin de l'expérience, lorsque l'échantillon est sec. Puis, l'échantillon est usé sur un plateau tournant avec une suspension de poudre de carbure de silicium et d'huile de coupe. L'usure de l'échantillon se fait sur une épaisseur de 100 µm environ. Une acquisition est alors effectuée par diffraction aux rayons X (DRX) sur chaque nouvelle surface obtenue après usure. Nous avons procédé ainsi jusqu'à obtenir un diffractogramme similaire à celui d'une pâte de ciment saine. Cette usure partielle permet de progresser pas à pas dans l'échantillon (cf. figure V-13). Les nouvelles surfaces obtenues correspondent, selon l'avancement de l'usure, aux zones observées.

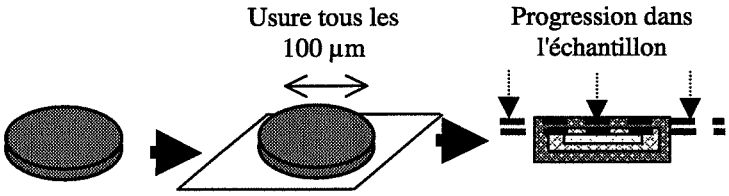


Fig. V-13 : Usure des échantillons de pâte pas à pas

Dans ce paragraphe, les résultats sont présentés dans l'ordre inverse de leur obtention, c'est-à-dire en partant du dernier diffractogramme acquis (qui correspond à l'analyse du cœur des échantillons) et en finissant par le diffractogramme correspondant à la surface extérieure de l'échantillon. Pour chacun des diffractogrammes, la profondeur à laquelle se trouve la surface analysée est précisée. Des commentaires sont faits sur les phases qui disparaissent ou qui apparaissent. Des commentaires sont aussi faits sur la variation des intensités des signaux émis par les phases en passant d'un diffractogramme à l'autre. En considérant la brownmillérite comme étalon interne restant inerte (Faucon [1997]), la variation de l'intensité du signal d'un minéral d'un diffractogramme à l'autre peut être interprétée comme une variation de sa teneur.

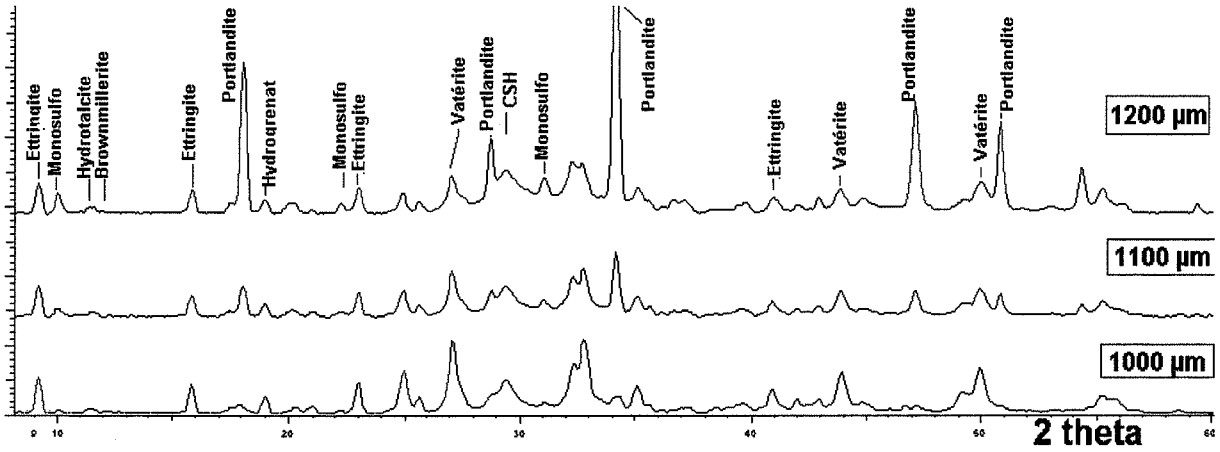


Fig. V-14 : Analyses par DRX à 1200 µm, 1100 µm, 1000 µm de distance de la surface extérieure (échantillons altérés par de l'eau distillée sous atmosphère inerte)

Le diffractogramme qui correspond à l'analyse par DRX du cœur de l'échantillon, présente la même allure que le diffractogramme acquis sur la surface des échantillons avant qu'ils soient immergés dans le réacteur (cf. figure IV-1). Cependant, la vatérite est présente comme phase supplémentaire. La vatérite est un polymorphe de $CaCO_3$ (des détails sur la structure et des données bibliographiques concernant la vatérite sont donnés en annexe). A 1100 µm de profondeur, le signal de la portlandite et celui du monosulfoaluminate de calcium diminuent. A 1000 µm, le signal de la portlandite a disparu et celui du monosulfoaluminate de calcium est

encore présent, mais de faible intensité. Parallèlement, le signal de l'ettringite et celui de la vatérite augmentent (cf. figure V-14).

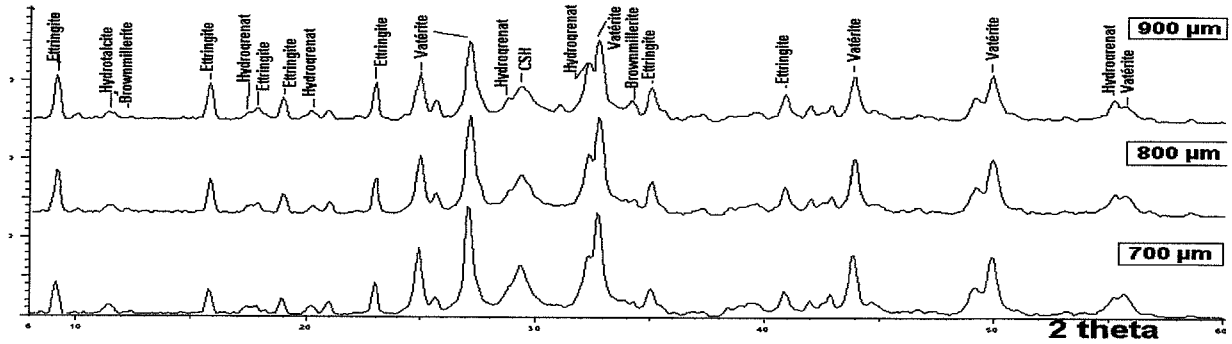


Fig. V-15 : Analyses par DRX à 900 µm, 800 µm, 700 µm de distance de la surface extérieure (échantillons altérés par de l'eau distillée sous atmosphère inerte)

A 900 et 800 µm de profondeur, le signal de l'ettringite reste élevé et constant, comme à 1000 µm Il diminue d'intensité à 700 µm de profondeur (cf. figure V-15).

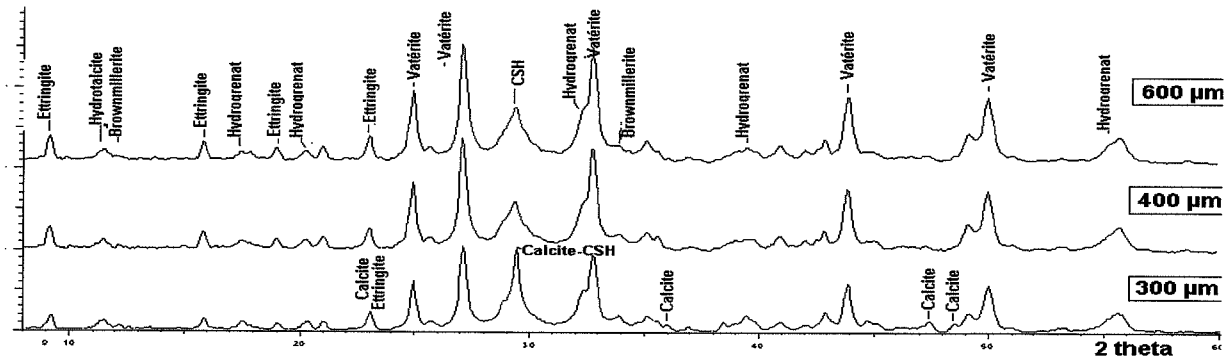


Fig. V-16 : Analyses par DRX à 600 µm, 400 µm, 300 µm de distance de la surface extérieure (échantillons altérés par de l'eau distillée sous atmosphère inerte)

A 600 µm et 400 µm, le signal de l'ettringite perd en intensité (cf. figure V-16). Le signal de la calcite apparaît à 300 µm : au large pic attribué aux CSH à la distance réticulaire 3,04 Å, se superpose un pic plus fin attribué à la calcite. L'identification de la calcite s'effectue également sur des pics secondaires.

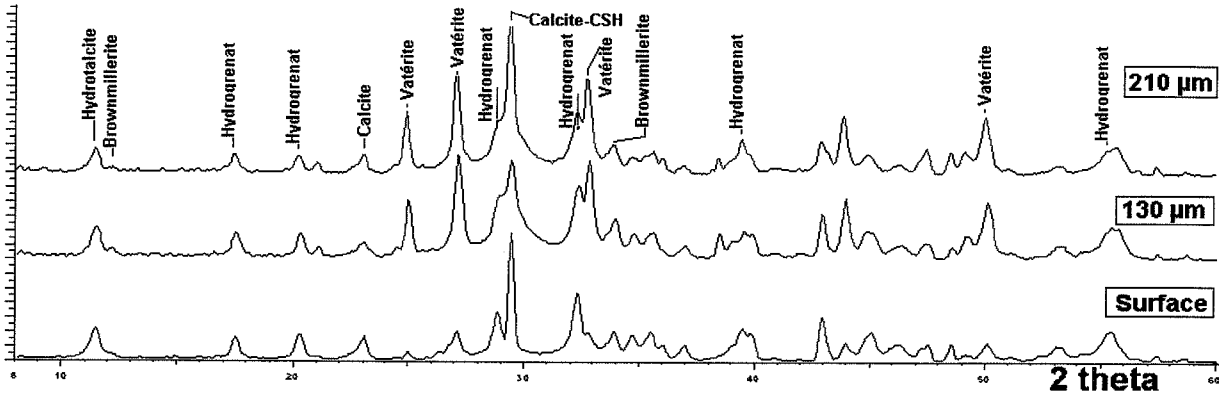


Fig. V-17 : Analyses par DRX à 210 µm, 130 µm de distance de la surface extérieure, et en surface (échantillons altérés par de l'eau distillée sous atmosphère inerte)

Le signal de l'ettringite disparaît à 210 µm de profondeur (cf. figure V-17). A 210 µm, 130 µm et 0 µm, le signal de la calcite devient plus net qu'à 300 µm. Parallèlement, le signal de la vatérite diminue (cf. figure V-17).

Les graphiques de la figure V-18 résument les variations des intensités des signaux d'identification des phases se trouvant dans l'échantillon altéré. Etant donné que les analyses de DRX se font toujours sur la même matrice, les variations de ces intensités sont reliées aux teneurs de chaque phase considérée.

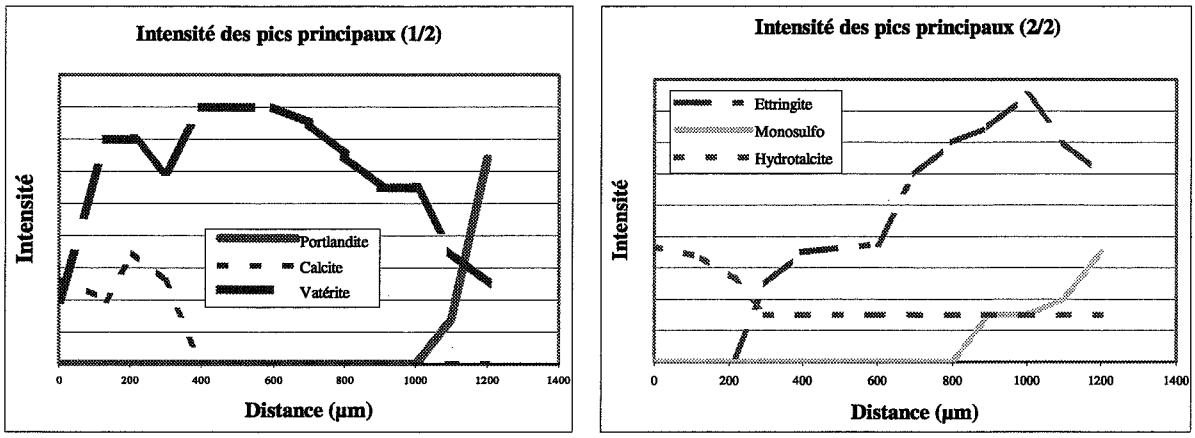


Fig. V-18 : Variations des intensités des pics principaux d'identification des phases en DRX en fonction de la distance à la surface extérieure (altération par de l'eau distillée sous atmosphère inerte)

Aux paragraphes précédents, nous avions identifié plusieurs zones de composition chimique et de texture particulière. La liste des phases cristallines présentes dans chacune de ces zones est établie au tableau V-2. Cette liste est établie à partir des données de la figure V-18 et laisse de côté les CSH qui sont étudiés au paragraphe suivant, par microsonde électronique.

Tableau V-1 : Phases identifiées par DRX dans les zones 1, 2, 3 et le cœur des échantillons altérés par de l'eau distillée sous atmosphère inerte.

Phase	*Cœur*	*Transition*	*Zone 1*	*Transition*	*Zone 2*	*Transition*	*Zone 3 (bordure)*
Portlandite	Présente	↘	-	-	-	-	-
Ettringite	Présente	↗	→	↘	→	↘	-
Monosulfo aluminate	Présent	↘	→	↘	-	-	-
Hydrogrenat	Présent	→	→	→	→	→	→
Hydrotalcite	Présente	→	→	→	→	↗	↗
Calcite	Absente	-	-	-	↗	↗	↗
Vatérite	Présente	↗	↗	↗	→	↘	↘

Dans la section d'échantillon altéré, l'hydrogrenat, l'hydrotalcite et la vatérite sont des phases omniprésentes. La particularité du cœur est de contenir de la portlandite, ce qui explique pourquoi cette zone est riche en calcium. Le cœur est également constitué d'ettringite et de monosulfoaluminate de calcium. La zone 1 ne contient plus de portlandite et contient peu de monosulfoaluminate de calcium, mais des quantités d'ettringite élevées. Ceci peut justifier sa forte teneur en soufre. La zone 2 est constituée d'hydrogrenat, de vatérite et d'hydrotalcite, et d'ettringite en faible quantité. Sa forte teneur en silicium s'expliquera peut-être avec l'étude des CSH qui la composent (cf. paragraphe 1-4-3 de ce chapitre V). Pour ce qui est de la zone 3, la

bordure de l'échantillon, ses teneurs élevées en aluminium et magnésium sont probablement liées à la néoformation d'hydrotalcite.

1-4- Etude des différentes zones de l'échantillon altéré au microscope électronique à balayage et en microsonde électronique

Au bout de deux mois d'immersion dans un réacteur alimenté en continu par de l'eau distillée, les échantillons présentent des zones de texture et de composition chimique et minéralogique particulières. Pour connaître la microstructure de chacune de ces zones, nous avons effectué des observations au microscope électronique à balayage (MEB). Les CSH ont été caractérisés par des analyses chimiques ponctuelles en microsonde.

1-4-1- Etude du cœur

Analyses chimiques ponctuelles effectuées dans le cœur

Nous avons rassemblé les compositions des points analysés au cœur de l'échantillon altéré lors de nos séries d'analyses en microsonde (le mode de programmation de ces séries a été décrit au paragraphe 1-3-3 de ce chapitre). Les résultats sont reportés dans des diagrammes de composition. Il s'agit des même types de diagrammes que ceux utilisés pour caractériser les échantillons témoins (cf. figures IV-3 et IV-4). Le premier diagramme représente le rapport atomique (Al+Fe)/Ca en fonction du rapport atomique Si/Ca. Il permet surtout de visualiser les CSH. Le second représente le rapport atomique S/Ca en fonction de (Al+Fe)/Ca. Il permet de distinguer l'ettringite du monosulfoaluminate de calcium et de l'hydrogrenat. Les points d'analyse reportés sont en forme de losanges. Nous avons ajouté, en gris, l'aire occupée par les points d'analyse des échantillons témoins (cette aire a été déterminée à partir des figures IV-3 et IV-4).

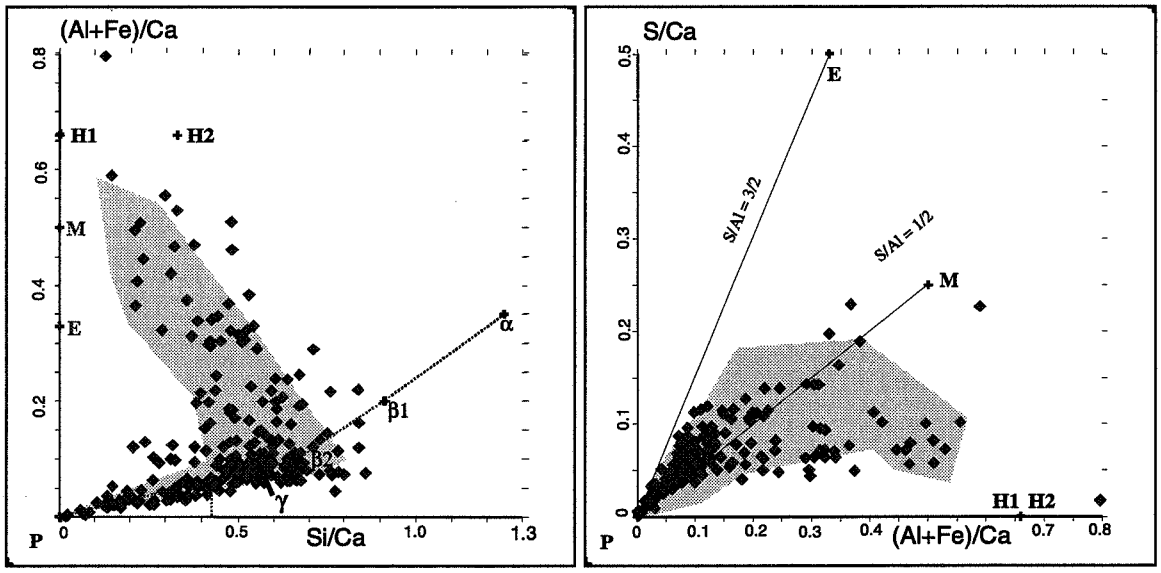


Fig. V-19 : Diagrammes de composition du cœur de l'échantillon (altération par de l'eau distillée sous atmosphère inerte)

Légende

Symbole	Type de phase	Notation cimentière	Symbole	Type de phase	Notation cimentière
E	Ettringite	$C_6As_3H_{32}$	α	CSH	$C_{0.8}SH_Y$
H1	Hydrogrenat	C_3AH_6	β1	CSH	$C_{1.1}SH_{Y'}$
H2	Hydrogrenat	C_3ASH_4	β2	CSH	$C_{1.5}SH_{Y'}$
M	Monosulfoaluminate	C_4AsH_{12}	γ	CSH	$C_{1.8}SH_{Y''}$
			P	Portlandite	CH

Les diagrammes ont été tracés avec le logiciel Tikazu[7] développé par J. Moutte, Chargé de Recherche à l'Ecole des mines de Saint-Etienne. Dans les deux diagrammes de composition de la figure V-19, la répartition des points analysés dans le cœur de l'échantillon altéré est identique à celle des échantillons témoins. Les phases analysées sont, par conséquent, les mêmes que celles présentes dans l'échantillon initialement. Ces phases sont la portlandite, les CSH, l'ettringite, le monosulfoaluminate de calcium et de l'hydrogrenat. Cette liste est conforme à notre analyse par diffraction aux rayons X (cf. tableau V-1). Par DRX, nous avions décelé aussi la présence de vatérite. Dans les diagrammes de composition utilisés, la vatérite est symbolisée par le même point que celui représentant la portlandite, puisque nous ne pouvons pas doser les teneurs en carbonates par microsonde.

Pour connaître la composition des CSH, nous sélectionnons dans le premier diagramme de la figure V-19 les points pouvant être considérés comme des CSH de part les valeurs des rapports Si/Ca et (Al+Fe)/Ca. L'histogramme de la figure V-20 nous donne les différentes valeurs des rapports C/S. Dans cet histogramme figure aussi les domaines des valeurs des rapports C/S pour les CSH de type β et γ.

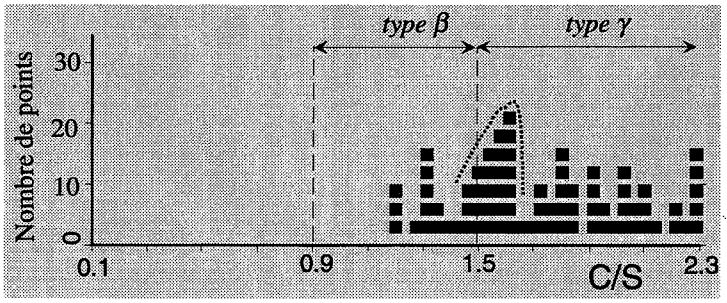


Fig. V-20 : Histogramme de distribution des rapports C/S des CSH du cœur de l'échantillon altéré (altération par de l'eau distillée sous atmosphère inerte)

Les CSH présents dans le cœur ont leur rapport C/S compris entre 1,2 et 2,3. La majorité des CSH présente un rapport C/S compris entre 1,5 et 2,3 et s'apparente au type γ. Mais on ne peut identifier ces points comme représentant des CSH de type γ purs. Le volume d'excitation en microsonde est d'environ 1 μm^3, et des CSH de composition différente peuvent occuper la zone excitée. Ainsi, un point de rapport C/S égal à 1,8 par exemple peut être constitué d'un CSH de type γ ou bien d'un CSH de type β mélangé à de la portlandite.

Parmi l'ensemble des points reportés dans l'histogramme, une population de CSH de rapport C/S = 1,6 semble être plus nombreuse que les autres.

> A partir des analyses par diffraction aux rayons X et par microsonde électronique, la liste des phases qui composent le cœur du ciment est :
>
> *Portlandite, CSH (C/S compris entre 1,2 et 2,3 avec une population importante à C/S = 1,6), Ettringite, Monosulfoaluminate de calcium, Hydrogrenat, Hydrotalcite, Vatérite, Brownmillérite.*

Organisation des hydrates dans le cœur

Nous avons observé le cœur des échantillons altérés au microscope électronique à balayage. L'organisation des hydrates est la même que celle observée dans les échantillons témoins au paragraphe 1-2 du chapitre IV.

---

[7] Le logiciel Tikazu et sa documentation sont disponibles sur Internet à l'adresse URL suivante : http://www.emse.fr/USERS/HTML/moutte/frsoftwa/index.htm#top.

1-4-2- Etude de la zone 1

Analyses chimiques ponctuelles

Comme pour le cœur, nous avons rassemblé tous les points analysés dans la zone 1 lors de nos séries d'analyse. Ces points sont placés dans des diagrammes de composition afin d'identifier les phases qu'ils représentent (cf. figure V-21). L'aire occupée par les points analysés dans les échantillons témoins est grisée.

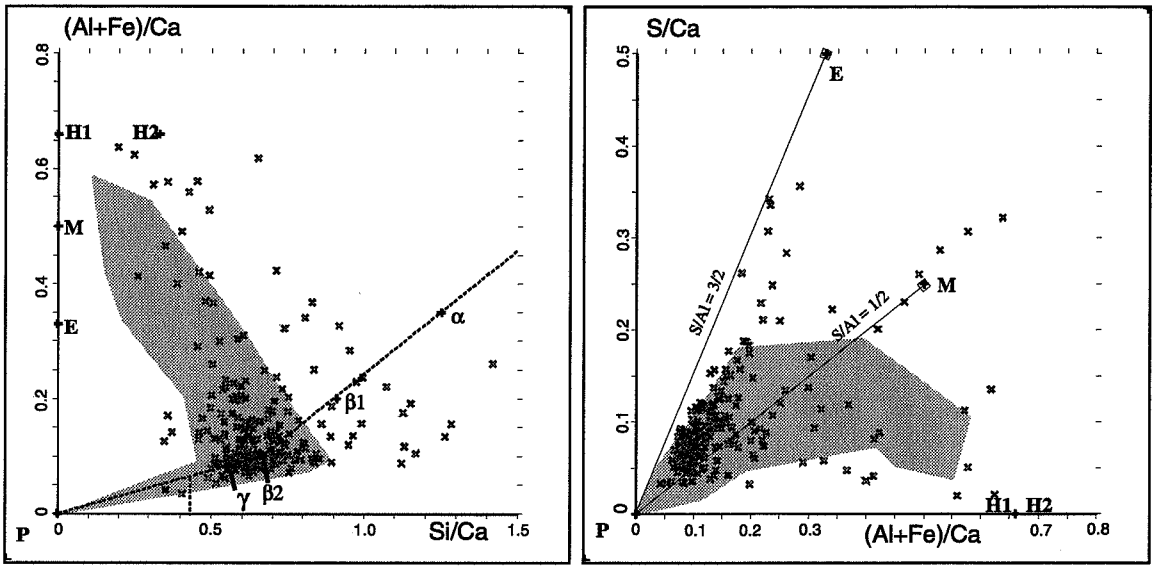


Fig. V-21 : Diagrammes de composition de la zone 1
(altération par de l'eau distillée sous atmosphère inerte)

Légende

Symbole	Type de phase	Notation cimentière	Symbole	Type de phase	Notation cimentière
E	Ettringite	$C_6As_3H_{32}$	α	CSH	$C_{0.8}SH_{Y}$
H1	Hydrogrenat	C_3AH_6	β1	CSH	$C_{1.1}SH_{Y'}$
H2	Hydrogrenat	C_3ASH_4	β2	CSH	$C_{1.5}SH_{Y''}$
M	Monosulfoaluminate	C_4AsH_{12}	γ	CSH	$C_{1.8}SH_{Y'''}$
			P	Portlandite	CH

Dans le premier diagramme de la figure V-21, l'espace occupé par l'ensemble des points d'analyse est décalé par rapport à celui occupé par les points des échantillons témoins. Ce décalage se fait pour des valeurs de Si/Ca et (Al+Fe)/Ca plus élevées. La majorité des points forme un nuage centré sur les points γ et β2. Aucun point ne se trouve le long du segment (P, γ). La portlandite a donc disparu. D'autres points longent les segments (H2, γ) et (H2, β2) : ils représentent des CSH mélangés à de l'hydrogrenat. D'autres points encore se trouvent au voisinage de β1. Ce sont des CSH de rapport C/S inférieur aux CSH initiaux.

Dans le deuxième diagramme de la figure V-21, la majorité des points occupe l'aire des points d'analyse des échantillons témoins. Les points en dehors de cette aire longent le segment (P, E) et sont proches du point E. Il s'agit de cristaux d'ettringite quasiment purs, occupant dans l'échantillon un volume supérieur ou égal à 1 μm^3. Dans les pâtes témoins et dans le cœur, aucun point n'a été positionné aussi proche du point E. Ces points représentent probablement des cristaux d'ettringite néoformés qui s'ajoutent à ceux qui étaient présents initialement. Le monosulfoaluminate de calcium est présent dans cette zone 1.

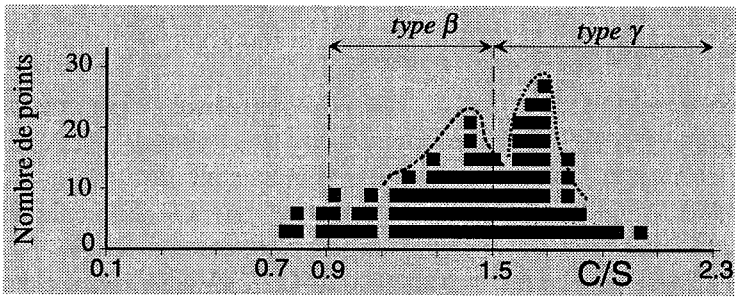


Fig. V-22 : Histogramme de distribution des rapports C/S des CSH de la zone 1 (altération par de l'eau distillée sous atmosphère inerte)

Les CSH de la zone 1 ont des rapports C/S compris entre 0,8 à 1,9 (cf. figure V-22). Les CSH de la zone 1 sont donc moins calciques que ceux du cœur. Dans le domaine des CSH de rapport C/S compris entre 1,5 et 1,9, on retrouve la population de rapport C/S de 1,6 remarquée à la figure V-20. Dans le domaine des CSH de rapport C/S compris entre 0,9 et 1,5, une population importante pour C/S compris entre 1,1 et 1,5 se distingue.

La synthèse des résultats acquis par diffraction aux rayons X et en microsonde électronique nous permet de dresser la liste des phases qui composent la zone 1 :

CSH (rapport C/S compris entre 0,8 et 1,9 avec une forte population à C/S = 1,6 et une autre à C/S = 1,1-1,5), Ettringite initiale et néoformée, Monosulfoaluminate de calcium, Vatérite, Hydrotalcite, Hydrogrenat, Brownmillérite.

Organisation des hydrates

Au microscope électronique à balayage, nous avons acquis des images en mode électrons rétrodiffusés de la zone 1 pour observer l'organisation des hydrates. L'image de la figure V-23a en est un exemple. Sur cette image, les grains blancs sont des grains anhydres résiduels de brownmillérite (repère I). Les hydrates apparaissent en gris. On distingue deux zones d'hydrates : des îlots de teinte gris clair homogène (repère II) et une masse hétérogène de teinte gris foncé. Les îlots de teinte claire sont semblables aux zones d'Ip-CSH observées dans les échantillons témoins (cf. paragraphe 1-2 du chapitre IV). Les zones d'hydrates de teinte plus sombre sont parsemées d'hydrates en forme de petits bâtonnets (repère III).

L'image acquise en mode électrons rétrodiffusés est accompagnée de cartes de répartition de Ca, Si, Al, Fe, Mg, Al et S qui lui sont associées.

Carte de répartition de Ca (cf. figure V-23b) :

Le calcium est présent partout. Les zones de forte concentration (zones de teinte claire) correspondent aux zones d'Ip-CSH visualisées à la figure V-23a..

Carte de répartition de Si (cf. figure V-23c) :

Le silicium est présent partout, en association avec Ca. Le silicium est absent des endroits qui correspondent aux grains anhydres de brownmillérite.

Carte de répartition de Al (cf. figure V-23d) :

Les zones de forte de concentration en Al sont les grains anhydres de C_4AF. L'aluminium se trouve également en quantités importantes dans la masse de teinte gris foncé qui contient des hydrates en forme de bâtonnets visualisés à la figure V-23a. Enfin, l'aluminium est présent en faibles quantités dans les Ip-CSH.

Carte de répartition de S (cf. figure V-23e) :

Le soufre est présent en quantité importante dans les hydrates en bâtonnets de la figure V-23a, en association avec l'aluminium. Les phases en bâtonnets peuvent donc être identifiées comme des cristaux d'ettringite (le monosulfoamuminate de calcium se présentant sous forme de feuillets).

Carte de répartition de Mg (cf. figure V-23f) :

Les zones ponctuelles de forte concentration de Mg sont des particules de périclase déjà identifiées dans les échantillons témoins (cf. figure IV-2g du chapitre IV). Le magnésium est également présent dans les grains anhydres de brownmillérite. Comme dans les échantillons témoins, le magnésium se trouve aussi dispersé parmi les Ip-CSH.

Carte de répartition de Fe (cf. figure V-23g) :

Le fer, lui, se trouve principalement dans les grains de brownmillérite et dans des hydrates proches des ces grains. Ces hydrates sont probablement des hydrogrenats.

D'après les images de la figure V-23, les quantités importantes d'ettringite, qui avaient été identifiées par DRX et en microsonde, occupent de larges plages de 10 à 20 µm. Les cristaux sont mêlés à des CSH. On peut reprendre une interprétation de Rougeau [1994] et dire que la surface des CSH aurait servi de site formation de l'ettringite secondaire (cf. paragraphe 4 du chapitre III). Ces larges plages d'ettringite et de CSH entourent des îlots d'Ip-CSH. Comme dans les échantillons témoins, les CSH restent distribués en Ip-CSH et Op-CSH.

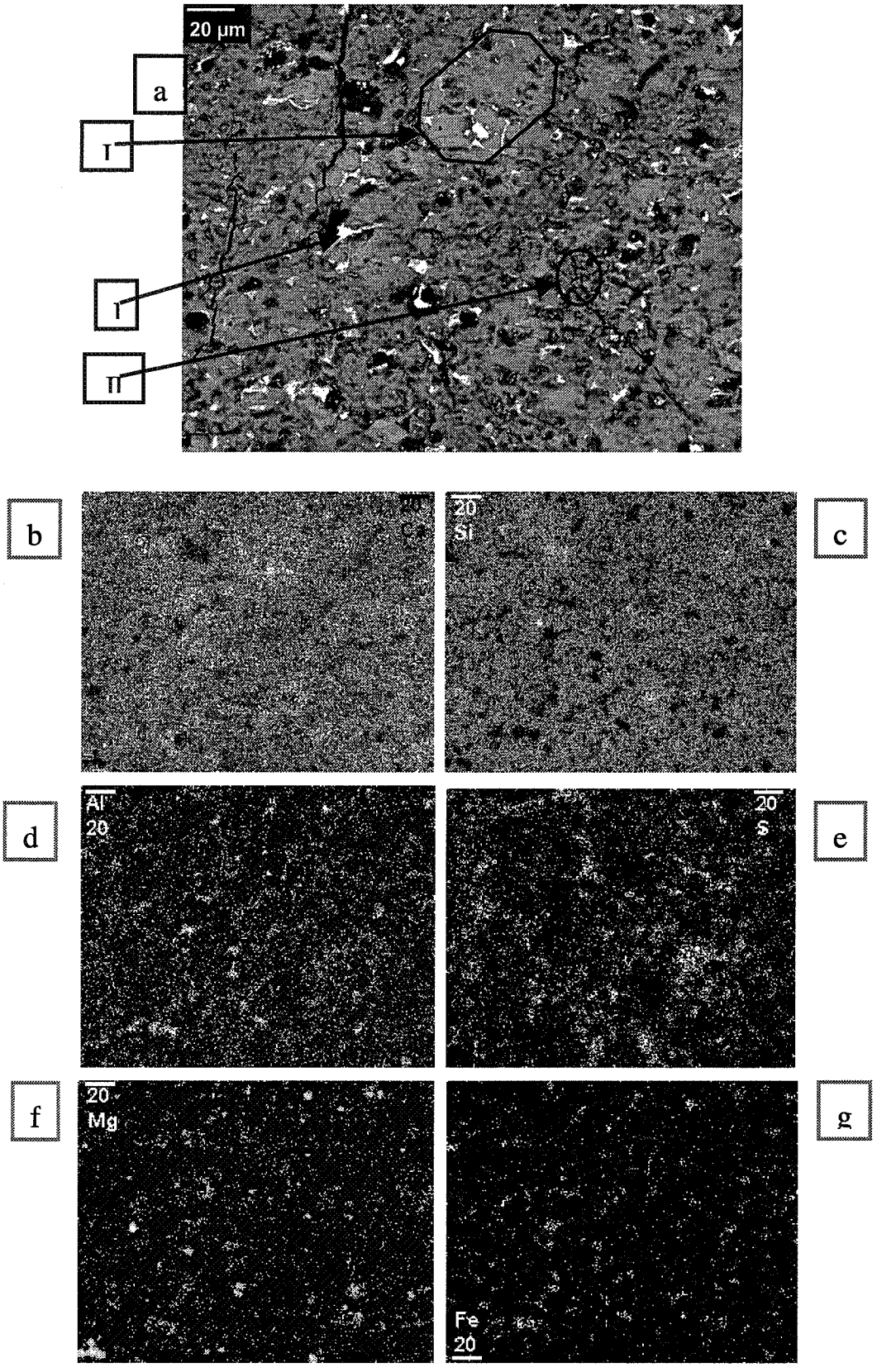


Fig. V-23 : Observation au MEB de la zone 1 de l'échantillon altéré par de l'eau distillée sous atmosphère inerte

1-4-3- Etude de la zone 2

Analyses chimiques ponctuelles

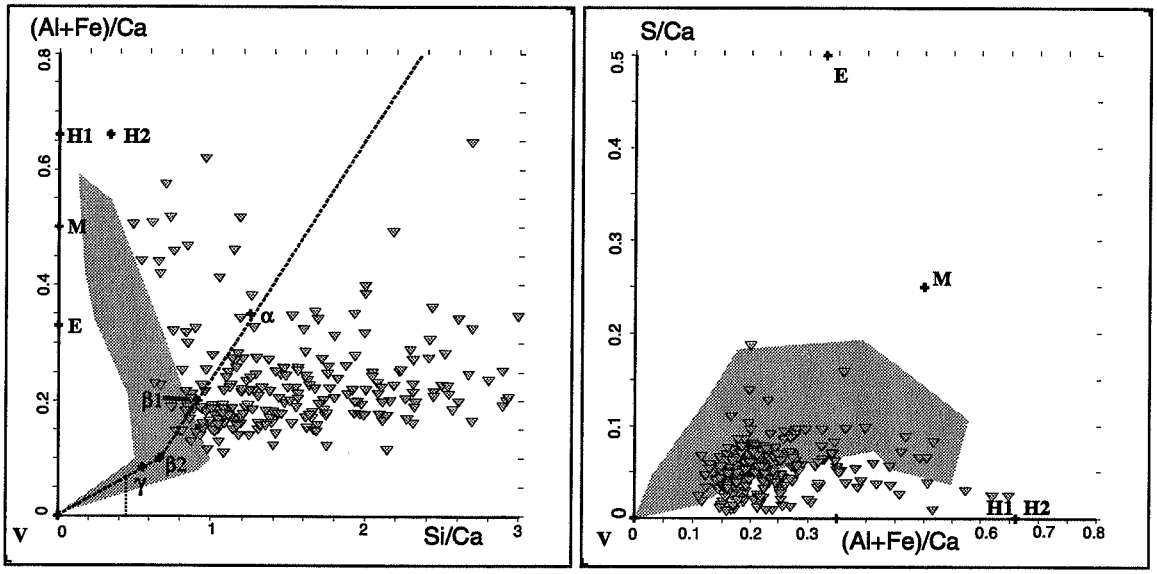


Fig. V-24 : Diagrammes de composition de la zone 2
(altération par de l'eau distillée sous atmosphère inerte)

Légende

Symbole	Type de phase	Notation cimentière
E	Ettringite	$C_6As_3H_{32}$
H1	Hydrogrenat	C_3AH_6
H2	Hydrogrenat	C_3ASH_4
M	Monosulfoaluminate	C_4AsH_{12}

Symbole	Type de phase	Notation cimentière
α	CSH	$C_{0.8}SH_{Y'}$
β1	CSH	$C_{1.1}SH_{Y'}$
β2	CSH	$C_{1.5}SH_{Y'}$
γ	CSH	$C_{1.8}SH_{Y'''}$
V	Vatérite	Cc

Dans le premier diagramme de la figure V-24, très peu de points d'analyse se trouvent dans l'aire occupée initialement par les points analysés dans les échantillons témoins (aire grisée). La majorité des points forme un large nuage qui s'étend du point β2 jusqu'à la droite du diagramme, pour Si/Ca égal à 3. L'augmentation du rapport Si/Ca des points d'analyse concorde avec le fait que la zone 2 soit particulièrement riche en silicium (cf. paragraphe 1-3-3 de ce chapitre V). La majorité des points peut être identifiée comme des CSH d'après les valeurs des rapports Si/Ca et (Al+Fe)/Ca. En dehors de ce nuage, des points longent les segments (β1, H2) et (α, H2). Ce sont des CSH mêlés à de l'hydrogrenat.

Pour ce qui est du deuxième diagramme de la figure V-24, la majorité des points a un rapport atomique S/Ca compris entre 0 et 0,1 et un rapport atomique (Al+Fe)/Ca compris entre 0,1 et 0,3. Par rapport à l'aire occupée par les points analysés dans les échantillons témoins, les points de la zone 2 se trouvent décalés vers la bas du diagramme, pour des valeurs de S/Ca plus faibles. En raison de la faiblesse de ces valeurs, on ne peut pas trancher sur la nature des phases sulfatées présentes. Nous nous contentons des résultats acquis par DRX et qui nous attestent la présence d'ettringite dans la zone 2 (cf. tableau V-1).

Les CSH sont les phases principales de la zone 2. La distribution des rapports C/S est donnée par l'histogramme de la figure V-25.

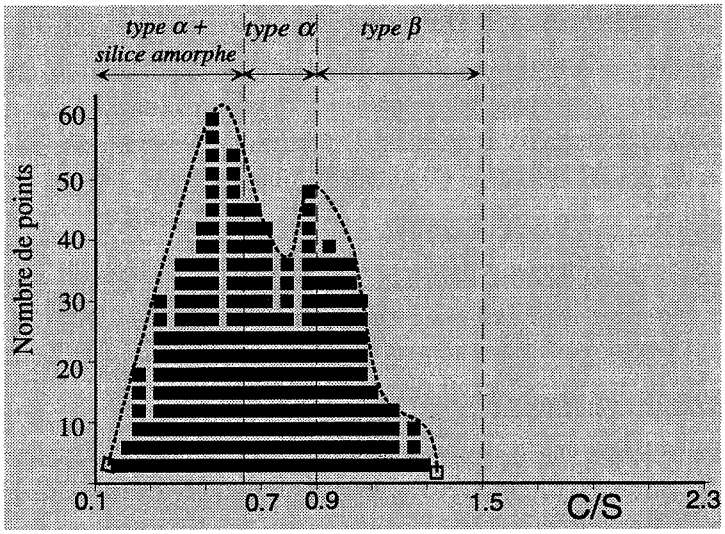


Fig. V-25 : Histogramme de distribution des rapports C/S des CSH de la zone 2 (altération par de l'eau distillée sous atmosphère inerte).

L'intervalle de variation du rapport C/S est large : il est compris entre 0,1 et 1,3 et recouvre les domaines des CSH de type β, α et α mélangés à de la silice amorphe. L'ensemble des CSH semble se répartir en deux populations importantes, une regroupant des CSH de rapport C/S = 0,6 et une autre des CSH de rapport C/S = 0,9. Cette deuxième population est à la frontière entre le type α et le type β.

En regroupant les résultats par diffraction aux rayons X et par microsonde, on peut dresser la liste des phases présentes dans la zone 2 :

CSH et silice amorphe (populations importantes pour C/S = 0,6 et C/S = 0,9), Ettringite, Hydrotalcite, Hydrogrenat, Vatérite, Brownmillérite.

La façon dont ces phases sont organisées les unes vis-à-vis des autres a été observée au microscope électronique à balayage (cf. figure V-26).

Organisation des hydrates

Au microscope électronique à balayage, en mode électrons rétrodiffusés, on observe que la zone 2 est constituée d'une masse d'hydrates hétérogène (cf. figure V-26a). Des zones d'hydrates de teinte gris clair (repère I) sont parsemées de plages d'hydrates de teintes gris foncé (repère II). On note toujours la présence de grains anhydres résiduels en blanc (repère III).

Carte de répartition de Ca (cf. figure V-26b) :

La répartition du calcium est hétérogène. Les zones de fortes teneurs correspondent aux masses d'hydrates de teinte gris clair repérées par I à la figure V-26a. Le calcium est absent ou présent en faibles quantités dans les plages de teinte gris foncé repérées par II à la figure V-26a.

Carte de répartition de Si (cf. figure V-26c) :

Le silicium est présent dans toute la zone, sauf, bien entendu, à l'emplacement des grains anhydres de brownmillérite. Le silicium est présent en grandes quantités dans les plages d'hydrates de teinte sombre repérées par II à la figure V-26a.

Carte de répartition de Al (cf. figure V-26d) :

L'aluminium est présent essentiellement dans les grains anhydres. Il est également disséminé en faible quantité dans la masse d'hydrates de teinte gris clair (désignée par I à la figure V-26a). L'aluminium est absent des plages de teinte gris sombre (désignées par II à la figure 26a).

Carte de répartition de S (cf. figure V-26e) :

Le soufre est présent en faibles quantités dans la zone 2. Il se trouve dispersé dans la masse d'hydrates de teinte gris clair (cf. figure V-26a) et ne présente pas de zone de forte concentration.

Carte de répartition de Mg (cf. figure V-26f) :

Le magnésium est fortement concentré dans des zones ponctuelles. Il s'agit de périclase, comme dans les zones étudiées précédemment. Le magnésium, associé à l'aluminium, est également présent sous forme d'hydrotalcite. L'hydrotalcite se trouve dans la masse d'hydrates de teinte claire visualisée à la figure V-26a, à proximité des grains de brownmillérite résiduels (repère IV à la figure V-26f). Leur localisation est plus aisée dans cette zone 2 que dans le cœur ou dans la zone 1.

Carte de répartition de Fe (cf. figure V-26g) :

Le fer se trouve en forte teneur dans les grains de brownmillérite et des hydrogrenats voisins. Le fer est également présent en faible quantité parmi les hydrates de la masse de teinte claire (repère I à la figure V-26a). Il est absent des masses d'hydrates de teinte foncée.

Nous avons effectué quelques analyses chimiques ponctuelles dans les masses d'hydrates de teinte claire et de teinte foncée visualisées à la figure V-26a. Les deux masses contiennent des CSH. Les CSH présents dans la masse claire s'apparentent au type β (rapport C/S compris entre 0,9 et 1,5) et ceux de la masse sombre sont de type α mélangés à de la silice amorphe (rapport C/S compris entre 0 et 0,9). Ceci correspond aux deux populations mises en évidence à la figure V-25.

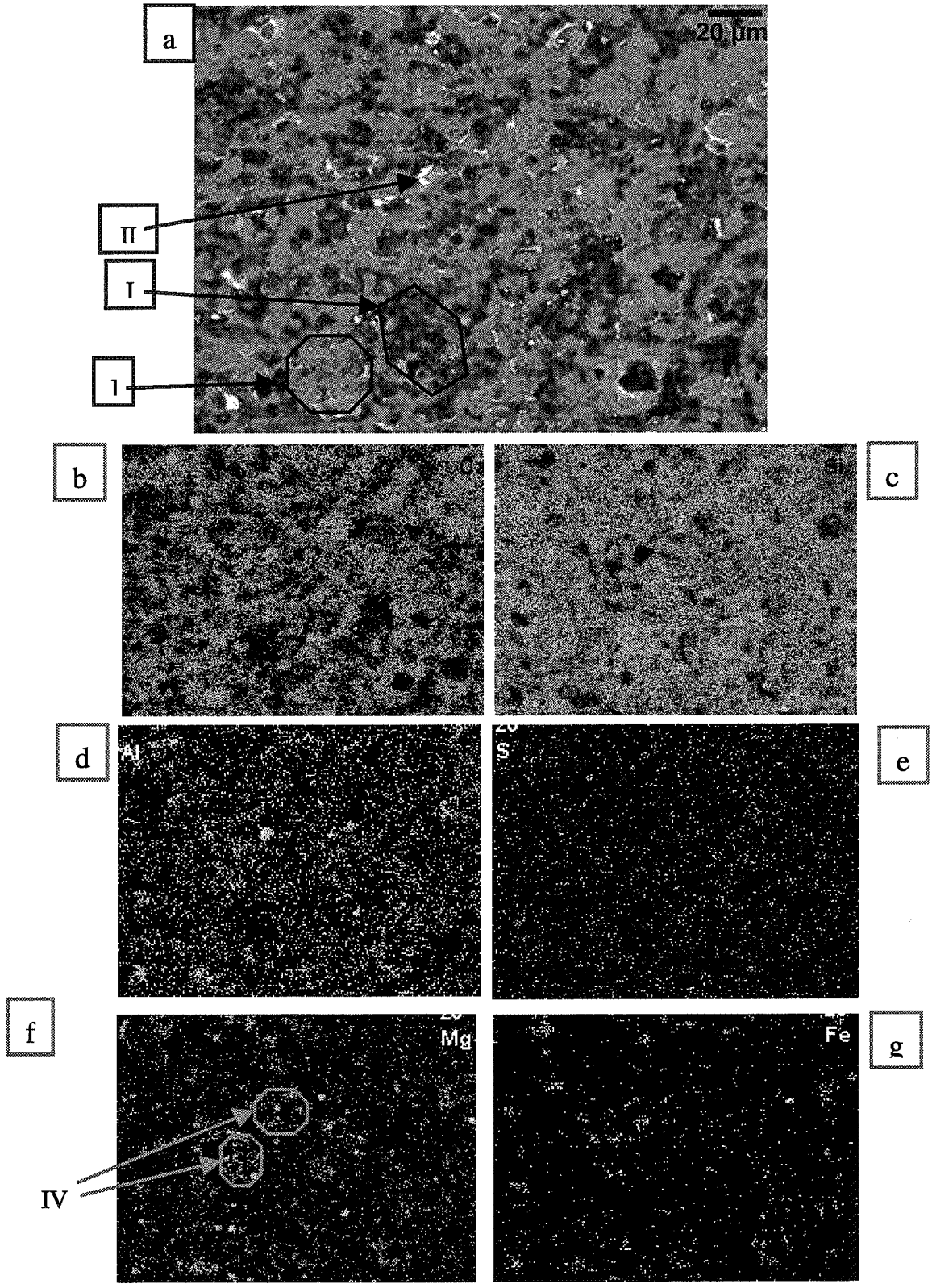


Fig. V-26 : Observation au MEB de la zone 2 de l'échantillon altéré par de l'eau distillée sous atmosphère inerte

1-4-4- Etude de la zone 3 (bordure)

Analyses chimiques ponctuelles

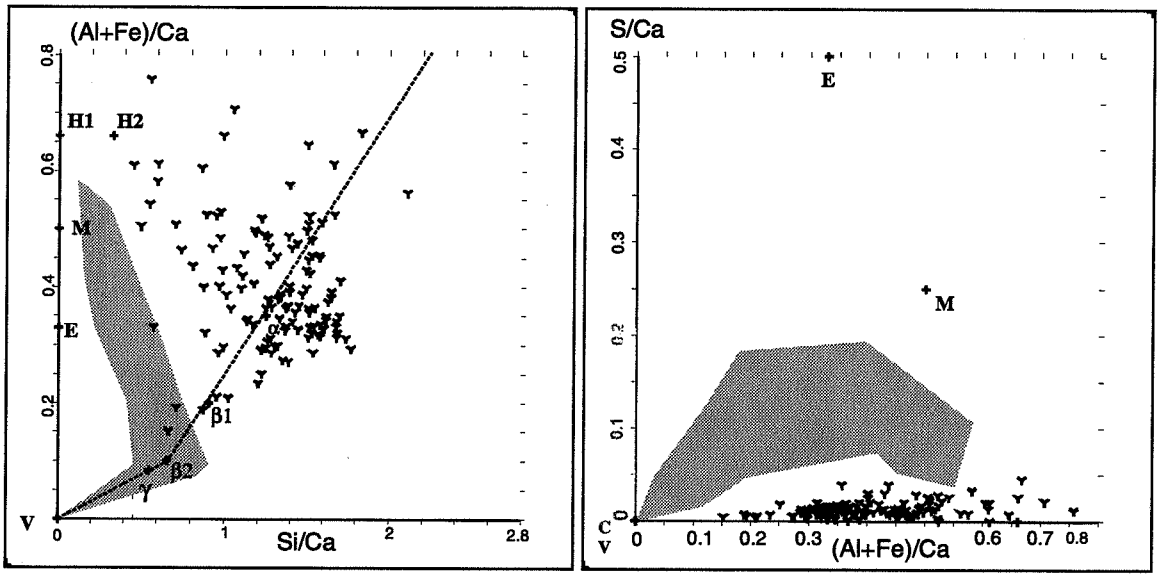


Fig. V-27 : Diagrammes de composition de la zone 3
(bordure de l'échantillon altéré par de l'eau distillée sous atmosphère inerte)

Légende

Symbole	Type de phase	Notation cimentière
E	Ettringite	$C_6As_3H_{32}$
H1	Hydrogrenat	C_3AH_6
H2	Hydrogrenat	C_3ASH_4
M	Monosulfoaluminate	C_4AsH_{12}

Symbole	Type de phase	Notation cimentière
α	CSH	$C_{0.8}SH_Y$
β1	CSH	$C_{1.1}SH_{Y'}$
β2	CSH	$C_{1.5}SH_{Y'}$
γ	CSH	$C_{1.8}SH_{Y''}$
V	Vatérite	Cc

Dans les deux diagrammes de composition de la figure V-27, les points d'analyse sont éloignés de l'aire correspondant aux échantillons témoins (aire grisée).

Dans le premier diagramme de la figure V-27, par rapport à cette aire de référence, l'ensemble des points est décalé vers des rapports Si/Ca et (Al+Fe)/Ca plus élevés. De nombreux points sont au voisinage du point α. Il s'agit de CSH fortement substitués en aluminium. D'autres points longent le segment (α, H2). Ils représentent des mélanges de CSH et d'hydrogrenat.

Le deuxième diagramme de la figure V-27 nous confirme l'absence de phase contenant du soufre dans la zone 3. Les points d'analyse sont répartis entre les points C et H2, pour S/Ca nul. Il s'agit du mélange de calcite et/ou de vatérite avec de l'hydrogrenat.

La distribution des rapports C/S des CSH de la zone 3 est donnée par l'histogramme de la figure V-28.

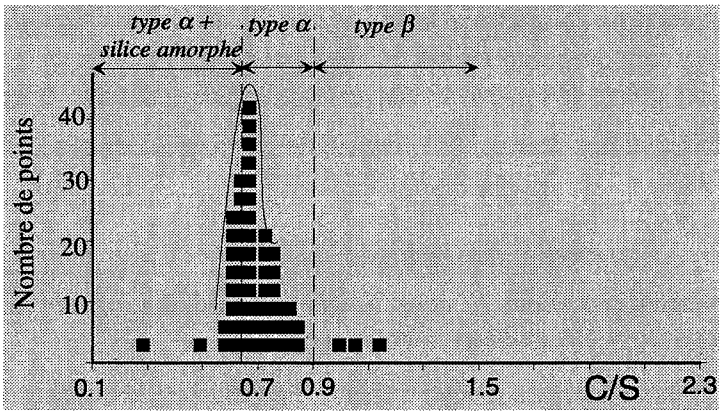


Fig. V-28 : Histogramme de distribution des rapports C/S des CSH de la zone 3 (altération par de l'eau distillée sous atmosphère inerte).

Contrairement à la zone 2, le domaine de variation des valeurs de C/S est étroit. La quasi-totalité des valeurs sont comprises entre 0,5 et 0,9. Une population importante de CSH de C/S = 0,7 est à la limite entre le type α pur et le type α mélangé à de la silice amorphe.

D'après les résultats obtenus par diffraction aux rayons X et microsonde, la liste des phases présentes dans la zone 3 est :

CSH et silice amorphe (0,5 < C/S < 0,9 ; population importante à C/S = 0,7), Hydrotalcite, Hydrogrenat, Vatérite, Calcite, Brownmillérite.

Les CSH de la zone 3 sont fortement substitués en aluminium.

L'hydrotalcite serait présente en quantité plus importante dans la zone 3 que dans les autres zones, d'après les analyses en DRX (cf. tableau V-1). Pour vérifier ce phénomène, nous construisons un diagramme triangulaire de sommets (Mg, Ca, Al) permettant de visualiser notamment des phases comme l'hydrotalcite, l'hydrogrenat et la calcite (cf. figure V-29). Deux hydrogrenats sont envisagés, un purement alumineux de formule $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 6H_2O$ et un autre hydrogrenat alumineux et ferrique de composition $3CaO \cdot (Al_2O_3)_{0,5} \cdot (Fe_2O_3)_{0,5} \cdot 6H_2O$. L'hydrotalcite reportée dans le diagramme a pour composition $Mg_6Al_2(OH)_{18} \cdot 4,5H_2O$. A titre de comparaison, un deuxième triangulaire (Mg, Ca, Al) est construit avec les points des zones 2, 1 et du cœur.

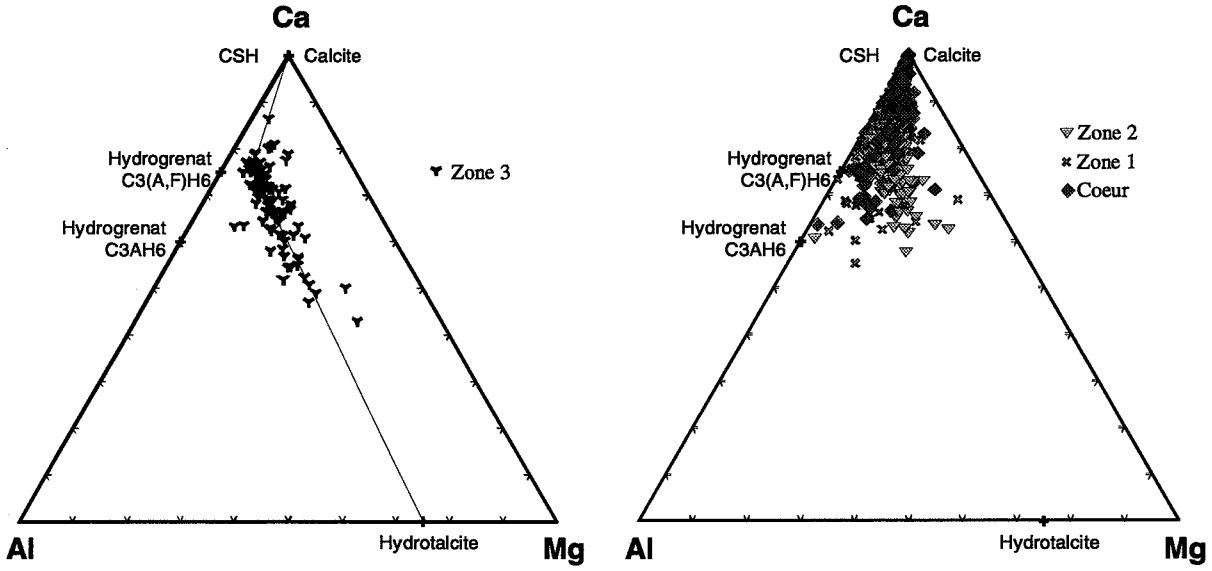


Fig. V-29 : Diagrammes triangulaires (Mg, Ca, Al) pour les différentes zones de l'échantillon altéré par de l'eau distillée sous atmosphère inerte.

Dans le premier diagramme de la figure V-29, les points de la zone 3 sont alignés entre les points représentant l'hydrogrenat de composition $3CaO \cdot (Al_2O_3)_{0,5} \cdot (Fe_2O_3)_{0,5} \cdot 6H_2O$ et l'hydrotalcite. Dans le deuxième, les points des autres zones restent éloignés du point représentant l'hydrotalcite.

Ceci confirme le fait que des cristaux d'hydrotalcite se forment dans la zone 3, en plus de ceux initialement présents.

Organisation des hydrates

Comme pour les zones précédentes, nous avons effectué des observations de la bordure de l'échantillon au microscope électronique à balayage.

En mode électrons rétrodiffusés, la masse d'hydrates de la zone de bordure est de teinte homogène et foncée (cf. figure V-30a). Cette masse est parsemée de trous (repère I), de grains de brownmillérite et de cristaux de calcite (repères III et II respectivement). On distingue aussi des reliques de couronnes d'hydratation (repère IV).

Carte de répartition de Ca (cf. figure V-30b) :

Le calcium est présent partout, sauf dans les trous, naturellement. Les zones de forte concentration en Ca correspondent aux grains de brownmillérite et aux cristaux de calcite. La différenciation entre cristaux de calcite et grains de brownmillérite se fait à l'aide des cartes de répartition de l'aluminium et du fer. Dans la masse d'hydrates, le calcium est présent, mais en faible quantité.

Carte de répartition de Si (cf. figure V-30c) :

Le silicium est présent dans la masse d'hydrates, associé au calcium.

Carte de répartition de Al (cf. figure V-30d) :

L'aluminium est présent en forte concentration dans les grains de brownmillérite. Al est également dispersé dans la masse de CSH. Al est associé à Mg dans certaines couronnes d'hydratation.

Carte de répartition de Mg (cf. figure V-30e) :

Le magnésium se présente sous plusieurs aspects. On retrouve des points de forte concentration correspondant probablement à des cristaux de périclase. De plus, le magnésium se trouve localisé dans plusieurs couronnes d'hydratation, associé à Al. Il s'agit probablement d'hydrotalcite. Ces zones d'hydrotalcite ont des dimensions allant de 5 à 10 µm (repère V).

Carte de répartition de Fe (cf. figure V-30f) :

Le fer se trouve dans les grains de brownmillérite et les hydrates voisins qui sont probablement des hydrogrenats. Le fer se trouve également dispersé dans la masse des CSH.

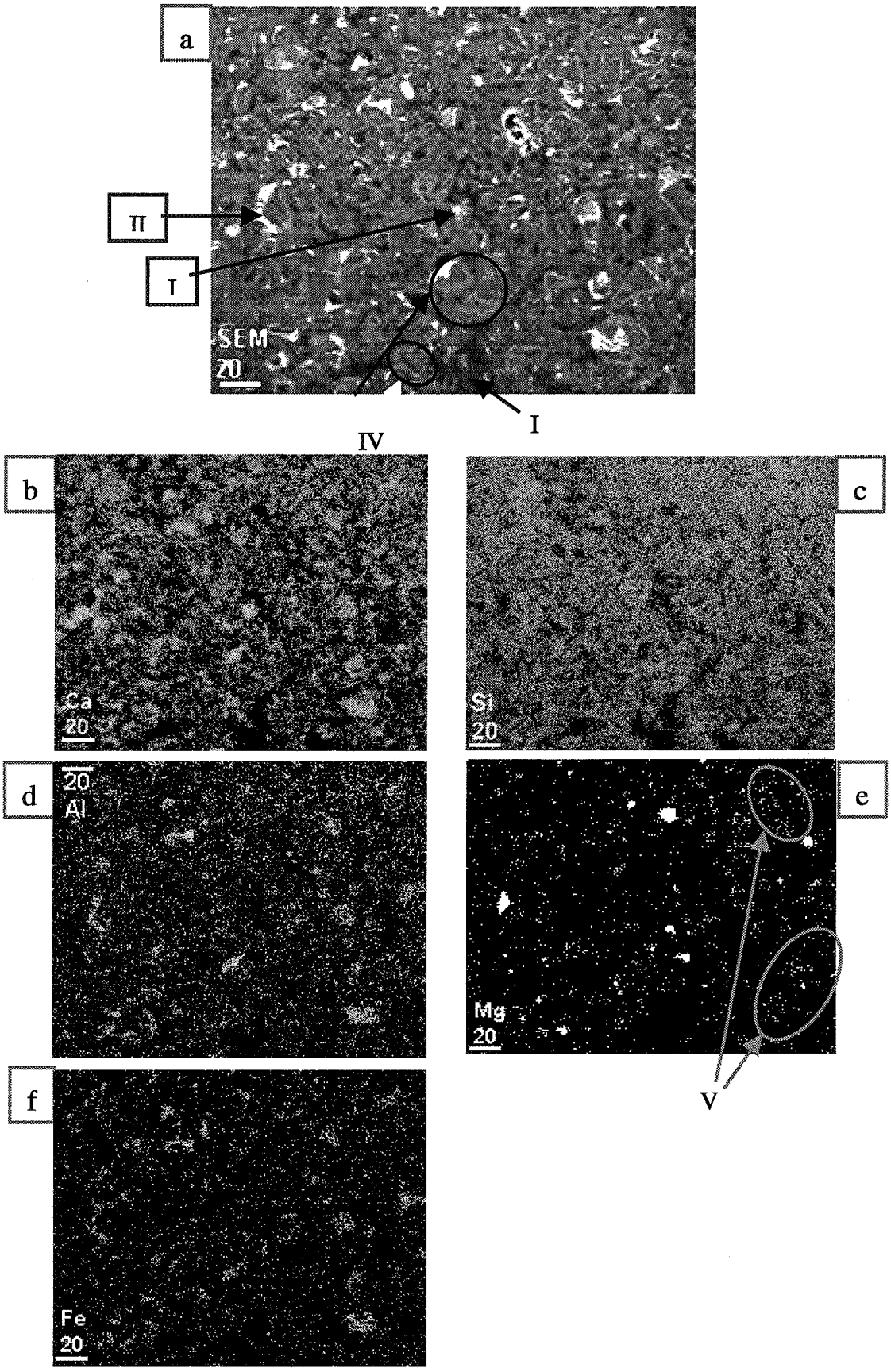


Fig. V-30 : Observation au MEB de la zone 3 de l'échantillon altéré par de l'eau distillée sous atmosphère inerte

1-5- Bilan et discussion des résultats expérimentaux obtenus lors de l'altération des échantillons par de l'eau distillée sous atmosphère inerte

En laboratoire, nous avons effectué des expériences d'altération d'échantillons de pâte en les immergeant dans un réacteur rempli, initialement, d'eau distillée. L'intérêt d'une telle expérience est d'observer quels changements peuvent se produire dans le ciment hydraté lorsqu'il est en contact avec une solution faiblement minéralisée. En début d'expérience, un important gradient de concentration en Na^+, K^+, OH^- et Ca^{2+} a existé entre la solution interstitielle du ciment hydraté et la solution extérieure. Une différence de concentration entre les deux milieux a été maintenue grâce à un renouvellement en continu de la solution du réacteur pendant deux mois. Une atmosphère inerte a été instaurée dans la cellule expérimentale avec un balayage gazeux d'azote, ceci afin d'éviter des processus d'altération par carbonatation des échantillons.

Pendant les deux mois d'expérience, l'évolution de la composition de la solution du réacteur a été suivie. Nous avons ainsi observé une libération importante des ions Na^+, K^+, OH^-, Ca^{2+} selon un mécanisme diffusionnel. Le calcium étant un constituant majeur des phases du ciment hydraté, des réactions de dissolution de phases jouent probablement un rôle dans la libération du calcium de l'échantillon vers l'extérieur. Ces réactions, si elles ont eu lieu, ont une cinétique plus rapide que le transport du calcium par diffusion. Ceci rejoint l'hypothèse d'équilibre local formulée par Adenot [1992]. D'après nos analyses de solution, le silicium et des ions sulfates sont également libérés des échantillons. Les assemblages de phases du ciment hydraté doivent probablement subir des modifications au niveau des CSH et des phases sulfatées.

Afin de déterminer précisément les modifications survenues, les échantillons ont été analysés au terme des deux mois d'expérience. La partie centrale de l'échantillon, appelée "cœur", présente de fortes similitudes avec les échantillons initiaux. En effet, les phases présentes sont la portlandite, l'ettringite, le monosulfoaluminate de calcium et des CSH de même composition que les CSH de types β et γ d'après les valeurs des rapports C/S ($1,2 < C/S < 2,3$). Au microscope électronique à balayage, nous avons observé une microstructure dans le cœur similaire à celle des échantillons initiaux : de larges plages de portlandite d'une dizaine de microns sont réparties dans une masse d'hydrates. Les CSH sont organisés en Ip-CSH et Op-CSH. Une différence existe toutefois entre les échantillons initiaux et le cœur de l'échantillon, c'est la présence de vatérite, un polymorphe de $CaCO_3$. Cette phase a été détectée par diffraction aux rayons X, mais elle n'a pas été observée au microscope électronique à balayage. La vatérite est probablement sous forme de petits cristaux intimement mélangés aux autres phases. Ainsi, malgré la mise en place d'un balayage gazeux d'azote, une phase carbonatée s'est formée.

Entre le cœur des échantillons et la surface extérieure se trouve la partie dite "altérée" de l'échantillon. La limite entre le cœur et la partie altérée est marquée par la dissolution de la portlandite. La partie altérée est composée de trois zones de microstructure et de composition particulières. En partant du cœur et en progressant vers la surface extérieure de l'échantillon, la première zone rencontrée est particulièrement riche en soufre. Dépourvue de portlandite, cette zone est constituée de CSH moins calciques que ceux du cœur ($0,8 < C/S < 1,9$), toujours organisés en Ip-CSH et Op-CSH. Des cristaux d'ettringite néoformés ont précipité au détriment du monosulfoaluminate de calcium. Ces cristaux néoformés s'ajoutent à ceux présents initialement et sont mélangés aux Op-CSH. La surface des Op-CSH a probablement servi de site de germination et de croissance, comme le suggère Rougeau [1994].

La deuxième zone de la partie altérée est composée de CSH encore moins calciques que ceux de la première zone ($0,1 < C/S < 1,3$). Ces CSH ne sont plus répartis en Ip-CSH ni Op-CSH. Une masse de CSH de rapport C/S égal à 0,9 environ, est parsemée de plages de CSH mélangés à de la silice amorphe, le mélange ayant un rapport C/S de 0,6 environ. Des cristaux d'ettringite sont encore présents, mais en faible quantité et dispersés sans zones de forte concentration.

Enfin, la troisième zone, qui est la couche superficielle de l'échantillon, est composée de CSH peu calciques mais de composition homogène dans toute la zone. En effet, les CSH ont leur rapport C/S égal à 0,7 environ et sont tous fortement substitués en aluminium. Leur répartition dans la zone est également homogène, contrairement aux CSH des autres zones. Les seules phases du ciment hydraté initial présentes dans la zone 3 sont l'hydrogrenat et l'hydrotalcite, en plus des CSH. Concernant l'hydrotalcite, des cristaux supplémentaires s'ajoutent aux cristaux initiaux. D'autres phases comme la calcite et la vatérite, deux polymorphes de $CaCO_3$, se sont formées dans la zone 3.

Ces résultats sont cohérents avec ceux obtenus par Faucon [1997] dans des conditions expérimentales similaires. Les points communs entre nos résultats expérimentaux et ceux de Faucon [1997] sont le découpage par zones de composition particulière de la partie altérée des échantillons, la précipitation de nouveaux cristaux d'ettringite dans une des zones, la décalcification des CSH, la néoformation d'hydrotalcite et l'intégration d'aluminium dans les CSH de la couche superficielle. Les hydrogrenats sont des phases qui restent inchangées dans les différentes zones.

La même expérience a été menée, non plus en atmosphère inerte mais carbonatée. La teneur en CO_2 de l'atmosphère gazeuse entretenue dans le dispositif expérimental est de 0,035 %, comme dans l'air ambiant. Ces nouvelles conditions expérimentales se rapprochent de conditions naturelles. Les résultats sont présentés aux paragraphes suivants.

2- Altération d'échantillons de pâtes de ciment par de l'eau déionisée sous atmosphère carbonatée

2-1- Dispositif expérimental utilisé

Nous avons mis sur pied un dispositif expérimental simulant l'altération d'échantillons par de l'eau qui serait en équilibre avec le CO_2 de l'atmosphère (cf. figure V-31). Les échantillons ont été immergés deux mois dans un réacteur de même taille que celui utilisé à l'expérience précédente (cf. description au paragraphe 1-1 de ce chapitre). Mais contrairement à l'expérience précédente, le balayage gazeux entretenu n'est pas inerte : il s'agit d'un mélange d'azote et de CO_2, la teneur en CO_2 étant de 0,035%, comme dans l'atmosphère. Nous aurions pu simplement ôter le couvercle du réacteur et laisser la surface de l'eau du réacteur en contact avec l'air ambiant. Mais, en laboratoire, comme en tout lieu fermé avec passage de personnes, la teneur en CO_2 n'est pas constante. Avec un balayage gazeux, nous imposons une pression partielle de CO_2 constante et connue.

La solution du réacteur est renouvelée en continu avec de l'eau déionisée. L'eau déionisée est obtenue après le passage de l'eau du réseau de la ville de Saint-Etienne dans une cartouche de charbon actif et deux cartouches de résines échangeuses d'ions montées en série. La cartouche de charbon actif permet d'éliminer le chlore et les impuretés organiques. Les cartouches de résines retiennent les ions et la silice. Le débit d'alimentation du réacteur est de 5,7 ml/minute. Le trop-plein du réacteur est évacué grâce à un régulateur de volume à bulle.

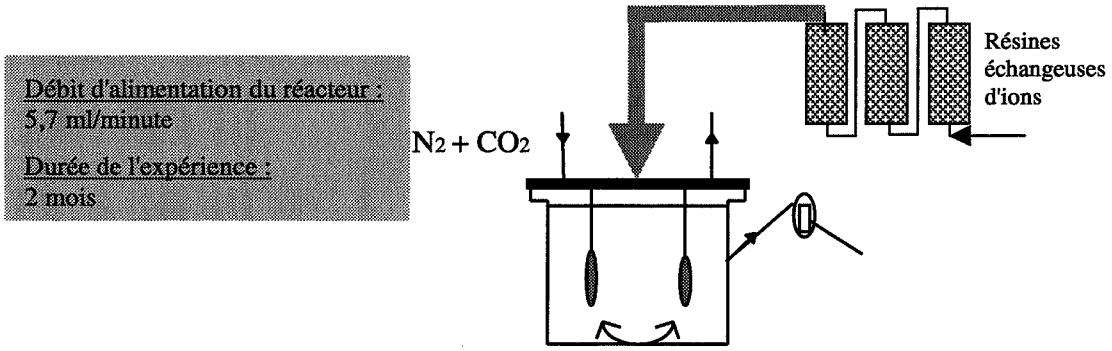


Fig. V-31 : Cellule d'altération par de l'eau en atmosphère carbonatée

2-2- Evolution du pH et de la composition de la solution du réacteur au cours de l'expérience

2-2-1- Evolution du pH

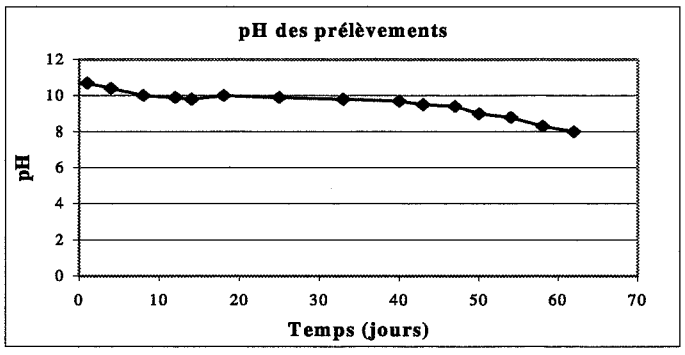


Fig. V-32 : pH de la solution du réacteur en fonction du temps (altération par de l'eau sous atmosphère carbonatée)

En début d'expérience, entre 1 et 8 jours, le pH diminue de 10,7 à 10 (cf. figure V-32). Puis le pH reste autour de 10 jusqu'à t = 40 jours. Entre t = 40 jours et t = 62 jours, le pH passe de 9,7 à 8.

Ainsi, jusqu'à t = 40 jours, la gamme de pH est le même que pour l'expérience précédente sous atmosphère inerte. Par contre, après 40 jours, on entre dans une autre gamme de pH (entre 8 et 10) qui a une influence sur la concentration des éléments en solution, dont la silice et le fer. Nous reprenons les graphiques utilisés au paragraphe 1-2-1 de ce chapitre V en y reportant les deux gammes de pH mesuré lors de cette deuxième expérience (cf. figure V-33). La zone gris foncé indique la gamme de pH correspondant aux 40 premiers jours d'expérience, et la zone en gris clair, la gamme de pH de fin d'expérience.

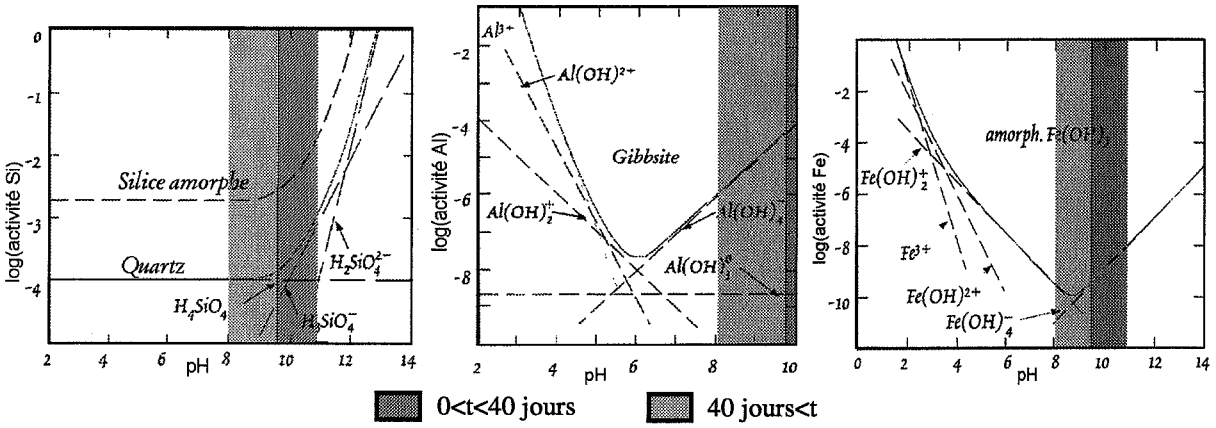


Fig. V-33 : Spéciation de Si, Al et Fe en fonction du pH

Ces graphiques nous montrent qu'après 40 jours, la silice et le fer sont moins solubles en solution que lors des 40 premiers jours d'expérience. Les concentrations en Si et Fe des prélèvements de solution du réacteur seront donc influencées par la précipitation d'hydroxyde de fer et de silice amorphe. Par contre, la solubilité de l'alumine reste élevée.

2-2-2- Evolution de la composition de la solution du réacteur

Tous les trois ou quatre jours, des prélèvements de solution du réacteur ont été analysés. Les concentrations en Ca, Si, Al, Fe et Mg ont été déterminées par ICP-AES et les concentrations en ions sulfates par chromatographie ionique. La composition de la solution du réacteur dépend de deux phénomènes : d'une part, le flux de libération d'éléments des échantillons à l'interface solide/liquide et d'autre part, l'évacuation de ces éléments du réacteur avec le renouvellement en continu de la solution (cf. figure V-34).

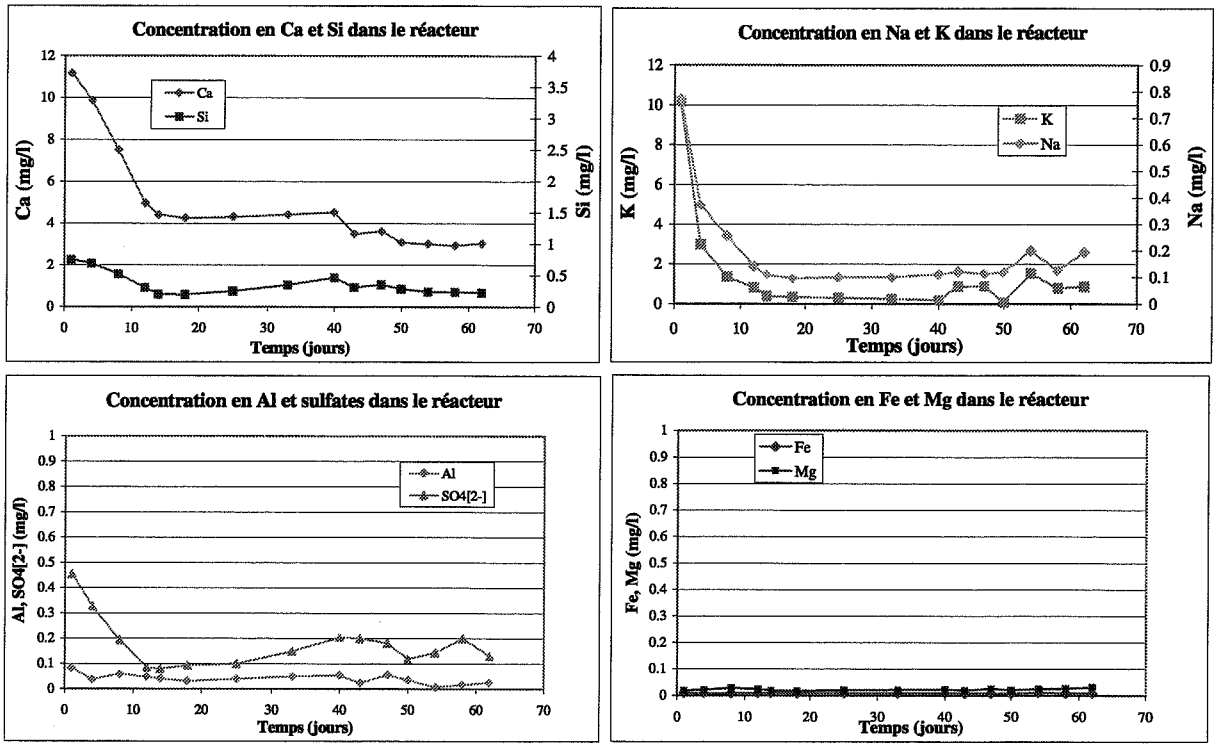


Fig. V-34 : Concentrations en Ca, Si, Na, K, Fe, Mg, Al et SO_4^{2-} dans la solution du réacteur (altération par de l'eau sous atmosphère carbonatée)

- En début d'expérience, la concentration en Ca de la solution est très élevée, puis elle diminue brutalement jusqu'à t = 14 jours. Entre t = 14 jours et t = 40 jours, la concentration en calcium reste constante, puis elle diminue jusqu'à la fin de l'expérience.
- Les concentrations en alcalins dans le réacteur sont fortes à t = 1 jour, puis elles diminuent brutalement jusqu'à t = 14 jours. Après t = 14 jours et jusqu'à la fin de l'expérience, les concentrations en Na et K restent faibles.
- L'évolution de la concentration du silicium se fait en trois étapes. En début d'expérience, la concentration en Si est de 0,8 mg/l environ. Puis, la concentration en Si diminue jusqu'à t = 14 jours. Entre t = 14 jours et t = 40 jours, la concentration en Si augmente. Après t = 40 jours et jusqu'à la fin de l'expérience, la concentration en Si diminue. Globalement, les variations que nous venons d'évoquer sont faibles. Par rapport aux variations de concentration en Si de l'expérience précédente (cf. figure V-4), la teneur en silicium peut être jugée quasiment constante à partir du dixième jour.
- Les variations de concentration en ions sulfates en solution sont complexes, tout comme lors de l'expérience précédente (cf. figure V-4). La concentration en sulfates est élevée à t = 1 jour, puis elle chute. Entre t = 12 jours et t = 25 jours, elle reste constante. Entre 25 et 40 jours, elle augmente puis ses variations continuent d'être fluctuantes.
- Les concentrations de Fe, Al et Mg en solution sont très faibles par rapport à celles mesurées lors de l'expérience précédente (cf. figure V-4).

Pour Ca, Na et K, l'allure des courbes d'évolution des concentrations en fonction du temps pour cette deuxième expérience est la même que pour l'expérience précédente effectuée sous atmosphère inerte. De plus, les valeurs des concentrations mesurées sont du même ordre de grandeurs pour les deux expériences. Concernant Si, Fe, Mg, Al et les ions sulfates, les valeurs des concentrations sont plus basses que celles rapportées dans les graphiques de la figure V-4. Pour Si, Mg, Fe et Al, cette diminution est peut-être liée au pH de la solution du réacteur qui est plus faible pour la deuxième expérience que la première.

2-2-3- Calcul des quantités libérées cumulées

A partir des concentrations instantanées mesurées et du débit d'alimentation du réacteur, les quantités cumulées de calcium, silicium, sodium, potassium, aluminium et sulfates qui sont libérées au cours du temps peuvent être déterminées. Notre méthode d'intégration est la même que celle décrite au paragraphe 1-2-3 de ce chapitre. Nous laissons de côté les données concernant le fer, l'aluminium et le magnésium, données qui sont trop faibles.

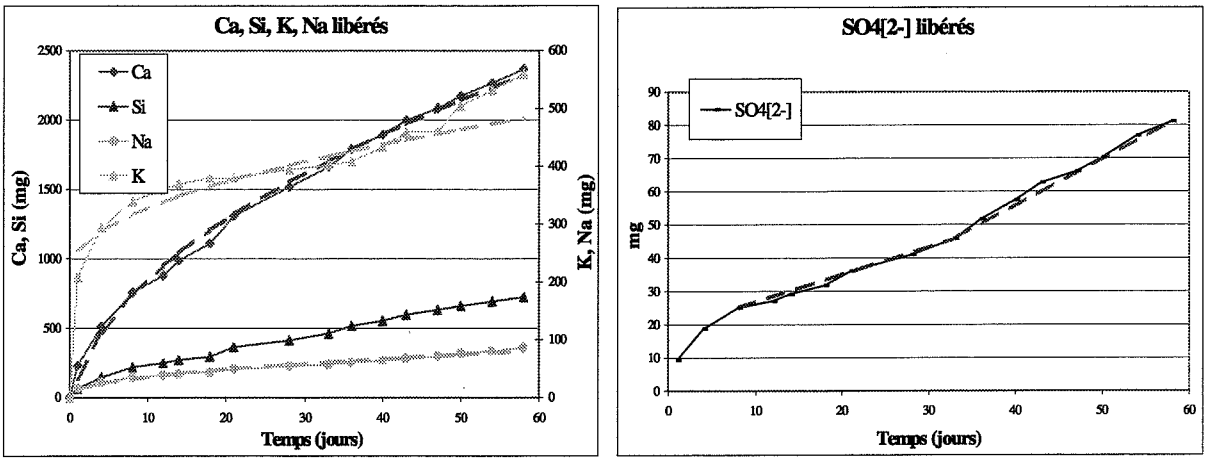


Fig. V-35 : Quantités de Ca, Si, Na, K, Fe, Mg, Al et SO_4^{2-} libérées au cours du temps (altération par de l'eau sous atmosphère carbonatée)

Les quantités de calcium et des alcalins libérées évoluent en racine carrée du temps (cf. figure V-35). Nous avons ajouté aux courbes expérimentales des courbes de tendance en racine carrée du temps (en trait pointillé). D'après le modèle de Côté et al. [1987], le mécanisme de libération de Ca, Na et K est diffusionnel. Il faut toutefois noter une déviation de la courbe du potassium par rapport à la courbe de tendance en racine carrée du temps en fin d'expérience, à partir de 47 jours.

Les quantités de silicium libérées évoluent de façon linéaire au cours du temps. Toujours d'après le modèle de Côté et al. [1987], le silicium serait libéré en solution en raison d'une réaction de dissolution de phases le contenant (réaction du premier ordre).

Concernant les sulfates, la complexité de l'évolution de la concentration instantanée dans le réacteur se retrouve sur la courbe du deuxième graphique de la figure V-35. Après une période transitoire de 8 jours, la courbe est quasiment linéaire jusqu'à t = 33 jours. Puis, on observe une rupture de pente à t = 33 jours, et une évolution de nouveau linéaire jusqu'à la fin de l'expérience. La courbe expérimentale (en trait plein) dévie en de nombreux points des deux droites de tendance (en trait pointillé).

Des modifications s'opèrent au sein des échantillons solides lors de l'expérience. Leur étude fait l'objet des paragraphes suivants.

2-3- Observation des échantillons après expérience

Après deux mois d'expérience, l'un des deux échantillons altérés est sectionné pour être étudié au microscope électronique à balayage et en microsonde électronique. L'autre échantillon est analysé par diffraction aux rayons X après des usures successives.

2-3-1- Observation d'une section d'échantillon altéré au MEB

Au microscope électronique à balayage, nous avons observé des sections à faible grossissement en mode électrons rétrodiffusés (cf. figure V-36).

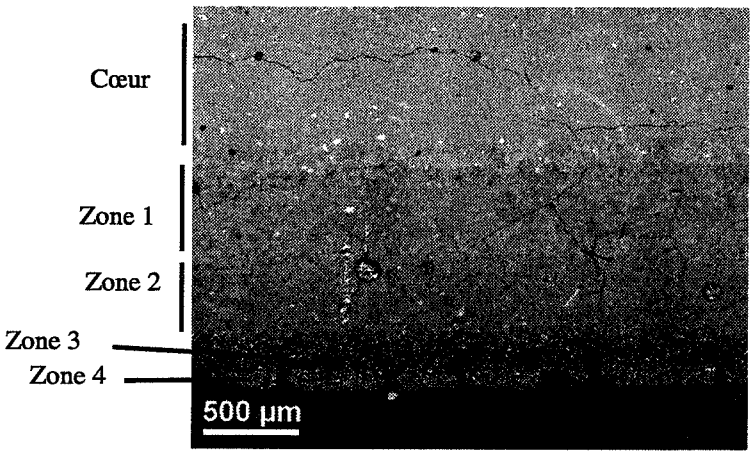


Fig. V-36 : Vue globale d'une section d'échantillon altéré au MEB (altération par de l'eau sous atmosphère carbonatée)

En plus du cœur de l'échantillon, quatre zones se distinguent par des teintes et des textures différentes les unes des autres. En mode électrons rétrodiffusés, le cœur de l'échantillon présente la teinte grise la plus claire. Cette teinte semble être homogène à faible grossissement. La zone adjacente est appelée "zone 1". Globalement, la zone 1 a une teinte plus foncée que celle du cœur. Mais la zone 1 est hétérogène. Nous observons des îlots clairs, dispersés dans une matrice de gris plus foncé. La zone suivante, désignée par "zone 2", a une teinte moyenne plus foncée que celle de la zone 1. La zone 2 n'est pas homogène non plus et comporte des tâches plus sombres que la teinte moyenne. Après cette zone 2, on distingue, à proximité de la surface extérieure de l'échantillon, deux zones appelées "zone 3" et "zone 4". La zone 3 est de teinte encore plus foncée que la zone 2 et est parsemée de trous. La zone 4 une teinte grise plus claire que celle de la zone 3. Cette couche superficielle n'est pas présente partout.

La zonation ainsi observée ressemble à celle observée dans les échantillons altérés par de l'eau sous atmosphère inerte (cf. paragraphe 1-3-2 de ce chapitre). La différence est la présence d'une zone supplémentaire qui est une couche superficielle fine et discontinue, appelée zone 4.

2-3-2- Zonation chimique des échantillons

D'après les cartes de répartition d'éléments associées à la figure V-36, le cœur est la zone la plus riche en calcium (cf. figure V-37). La zone 1 présente une teneur en soufre supérieure à celle du cœur. La zone 2, elle, est fortement concentrée en silicium. Les zones 3 et 4, quant à elles, sont pauvres en calcium et silicium. Elles semblent être totalement dépourvues de soufre. Par contre, elles présentent de fortes teneurs d'aluminium et, dans la zone 4, de fortes teneurs de fer et de magnésium.

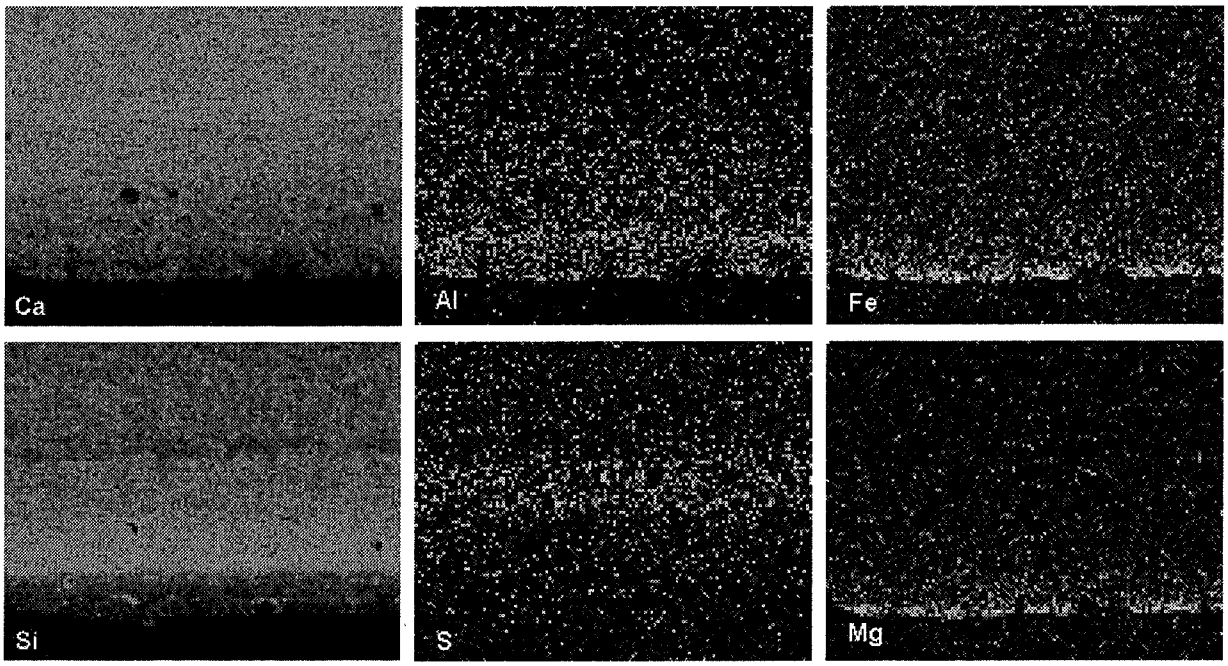


Fig. V-37 : Cartes de répartition d'éléments associées à l'image de la figure V-36 (altération par de l'eau sous atmosphère carbonatée)

Par microsonde électronique, nous avons effectué des séries d'analyses chimiques ponctuelles sur des lignes imaginaires qui partent de la couche superficielle jusqu'au cœur. Les graphiques de la page ci-contre donnent les résultats obtenus pour une série d'analyses chimiques (cf. figure V-38). Les points sont distancés les uns des autres de 5 µm sur une ligne imaginaire de 1400 µm de long. La distance 0 µm correspond à la surface extérieure qui était en contact avec la solution du réacteur. Nous avons ajouté aux courbes des points d'analyse des courbes de tendance pour chaque zone.

Conformément aux cartes de répartition de la figure V-37, la couche superficielle (appelée zone 4) est riche en fer, magnésium et aluminium. Les valeurs des pourcentages atomiques de Fe, Mg et Al sont très variables. Le silicium et le calcium sont présents, mais en quantité faible et variable. Le soufre est absent de la zone 4.

La zone 3 contient également du fer et du magnésium, mais les pourcentages atomiques sont moins élevés que dans la couche superficielle. La teneur en aluminium est sensiblement la même dans la zone 3 que dans la zone 4. La teneur en silicium est fortement variable, mais est globalement plus élevée que dans la zone 4. Les valeurs du pourcentage atomique du calcium présentent des pics de fortes teneurs qui peuvent correspondre à de la calcite. Le soufre est absent de la zone 3.

Le passage de la zone 3 à la zone 2 s'effectue par une augmentation des pourcentages atomiques de Si et S et une baisse des pourcentages atomiques de Ca, Al, Fe et Mg.

La zone 2 est la zone la plus riche en silicium et la plus pauvre en calcium. Les teneurs en fer, aluminium et magnésium sont plus faibles que dans les zones 3 et 4. Le soufre est présent et sa teneur est relativement constante d'un point d'analyse à l'autre.

Le passage de la zone 2 à la zone 1 se traduit par une brusque augmentation de la teneur en soufre. Ceci est conforme à la carte de répartition du soufre de la figure V-37. La teneur moyenne en calcium de la zone 1 est plus élevée que dans la zone 2 et celle du silicium est plus faible. Les variations des pourcentages de calcium et silicium varient peu d'un point à l'autre. Les teneurs en magnésium et fer sont les mêmes que dans la zone 2.

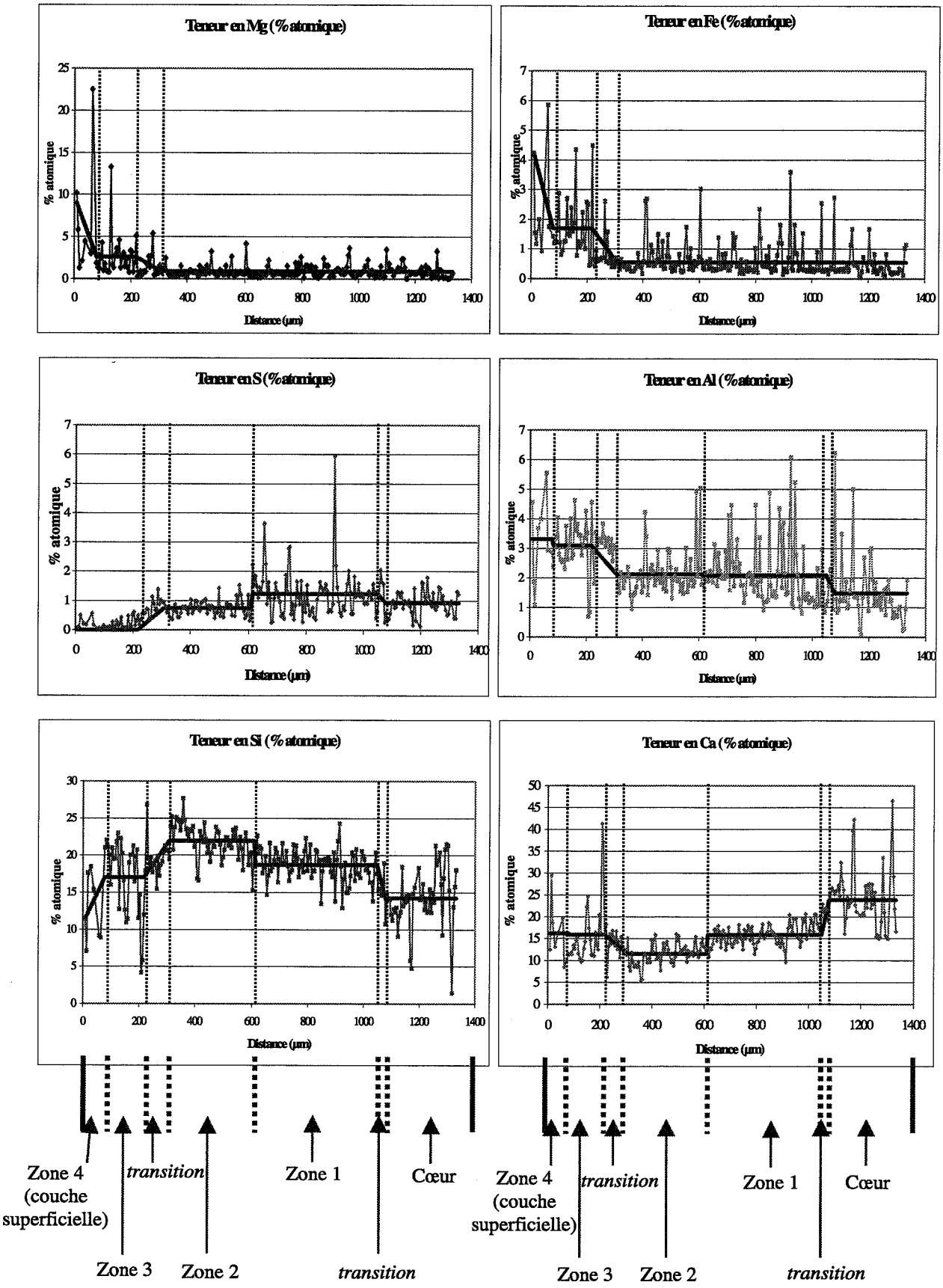


Fig. V-38 : Pourcentages atomiques de Ca, Si, Al, Fe, Mg, Al et S dans une section d'échantillon altéré (altération par de l'eau sous atmosphère carbonatée)

On passe de la zone 1 au cœur de l'échantillon avec une brusque augmentation de la teneur en calcium et, en parallèle, une forte baisse des teneurs en silicium.

Le cœur est, comme nous l'avions constaté à la figure V-37, riche en calcium. Les valeurs des pourcentages de calcium varient fortement. Les pics de fortes teneurs en Ca correspondent à des valeurs de pourcentage de Si très faible. Ces points représentent probablement de la portlandite. La teneur en soufre est plus faible que dans la zone 1 mais plus élevée que celle de la zone 2. Les valeurs des pourcentages du soufre varient peu.

Les profils de variation des pourcentages atomiques de Ca, Si, S, Al, Fe et Mg sont schématisés à la figure V-39.

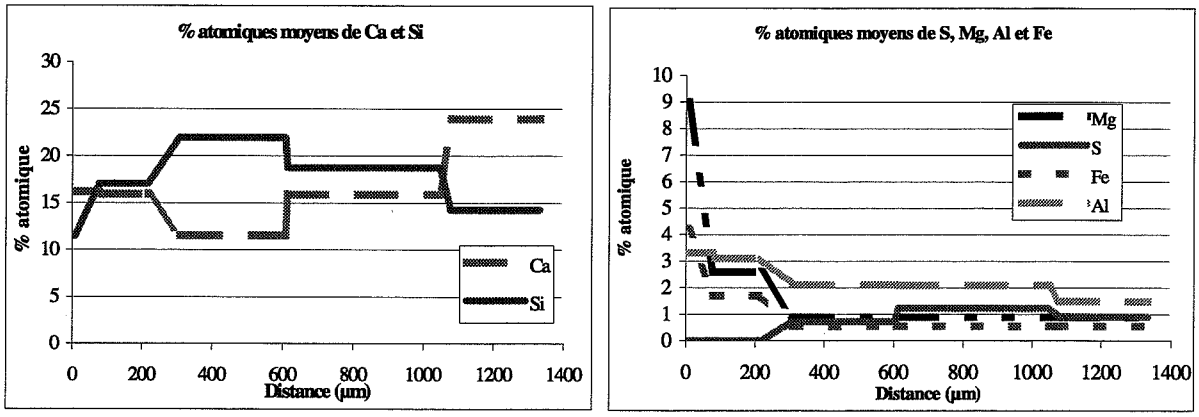


Fig. V-39 : Schématisation des profils de Ca, Si, Fe, Mg, Al et S dans une section d'échantillon altéré par de l'eau sous atmosphère carbonatée.

2-3-3- Zonation minéralogique des échantillons

La surface extérieure d'un des deux échantillons est analysée par diffraction aux rayons X. Puis nous avons usé successivement l'échantillon avec un pas de progression de 100 µm. Une analyse par DRX est effectuée pour chaque nouvelle surface obtenue. Les acquisitions sont arrêtées lorsque le signal acquis ressemble à celui d'une pâte saine. Comme au paragraphe 1-2-4, les diffractogrammes sont présentés dans l'ordre inverse de leur obtention, c'est-à-dire en commençant avec l'analyse du cœur et en finissant avec celle de la surface de l'échantillon avant usure. Nous avons utilisé le signal de la brownmillérite comme standard interne pour comparer les variations d'intensité des raies des autres phases (démarche similaire à celle de Faucon [1997]).

Les trois diffractogrammes suivants ont été obtenus sur des surfaces à 1100 µm, 1020 µm et 940 µm de distance de la surface extérieure (cf. figure V-40).

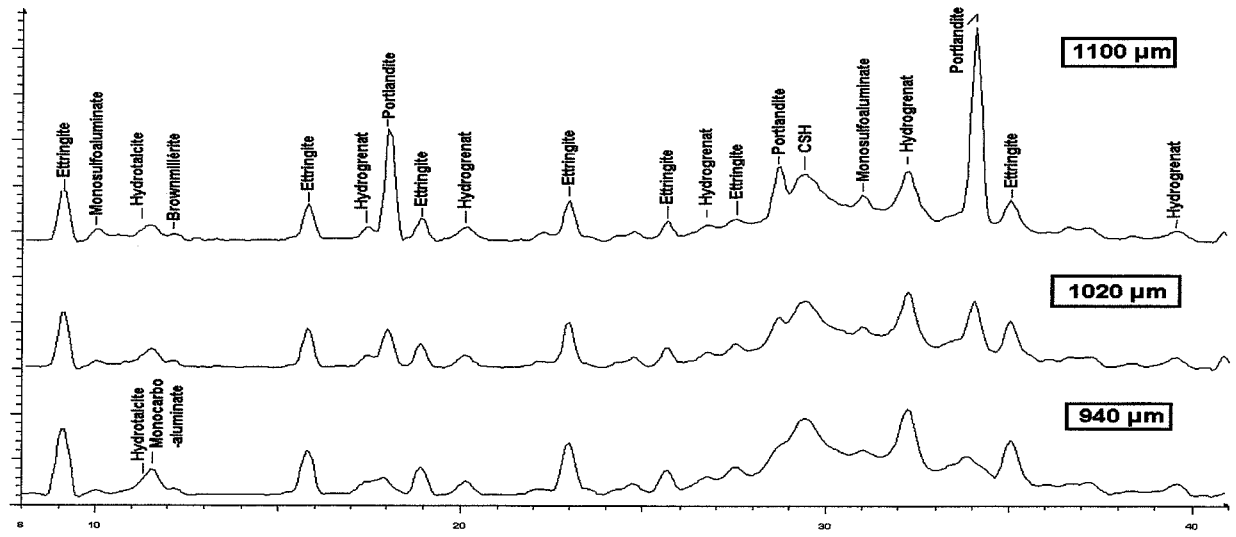


Fig. V-40 : Diffractogrammes à 1100 µm, 1020 µm et 940 µm de distance de la surface extérieure (altération par de l'eau sous atmosphère carbonatée)

Le diffractogramme acquis à 1100 µm dans l'échantillon nous donne la composition du cœur de l'échantillon. Ce cœur est semblable à la pâte saine initiale : il contient de la portlandite, du monosulfoaluminate de calcium, de l'ettringite, de l'hydrogrenat et de l'hydrotalcite.

A 1020 µm, le signal de la portlandite diminue fortement (cf. figure V-40), le signal du monosulfoaluminate de calcium également. A 940 µm, la portlandite et le monosulfoaluminate de calcium disparaissent. En début d'acquisition, aux petits angles, un pic apparaît entre les pics attribués à l'hydrotalcite et la brownmillérite. Ce pic correspond au monocarboaluminate de calcium. Cette phase a la même structure que le monosulfoaluminate de calcium. Simplement, les groupements SO_4^{2-} sont remplacés par des groupements CO_3^{2-} dans l'espace interfoliaire.

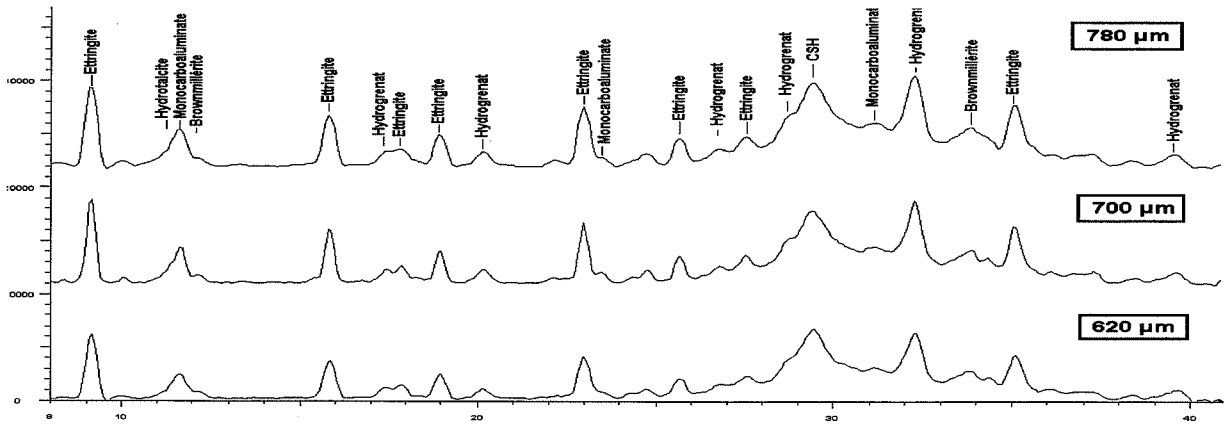


Fig. V-41 : Diffractogrammes à 780 µm, 700 µm et 620 µm de distance de la surface extérieure (altération par de l'eau sous atmosphère carbonatée).

A 780 µm, le signal de l'ettringite garde une forte intensité (cf. figure V-41). Le signal attribué au monocarboaluminate de calcium est plus net qu'à 940 µm. L'hydrogrenat et l'hydrotalcite sont toujours présents. Lorsque l'on passe du niveau 780 µm à 620 µm (cf. figure V-41), les signaux relatifs à l'ettringite et au monocarboaluminate de calcium diminuent d'intensité tandis que ceux relatifs à l'hydrotalcite et l'hydrogrenat restent constants.

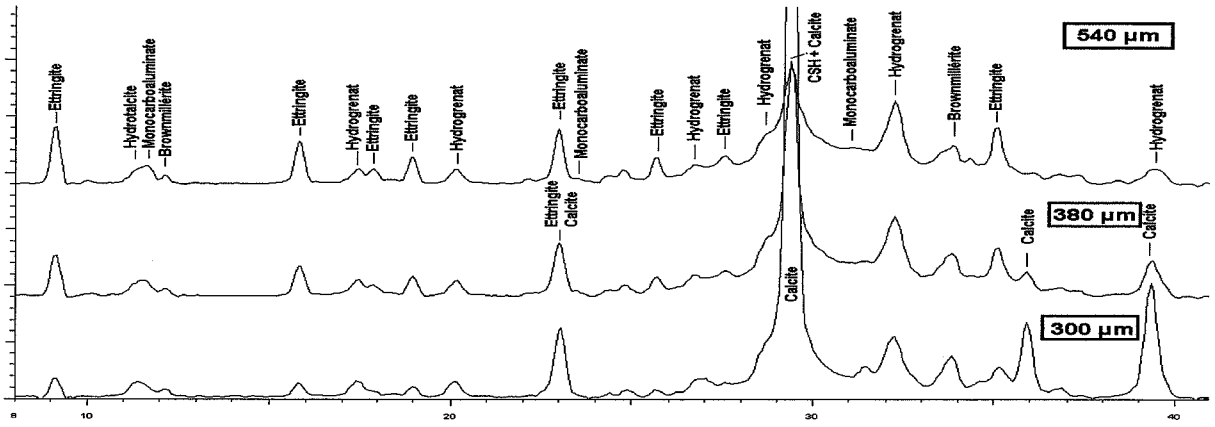


Fig. V-42 : Diffractogrammes à 540 µm, 380 µm et 300 µm de distance de la surface extérieure (altération par de l'eau sous atmosphère carbonatée)

A 540 µm de profondeur, le pic à la distance réticulaire 3,04 Å qui était attribué aux CSH s'affine, augmente en intensité, et est attribué à la calcite (cf. figure V-42). A 380 µm, les signaux relatifs à l'ettringite et au monocarboaluminate de calcium diminuent d'intensité. A 300 µm, le signal de la calcite devient très fort. Le signal du monocarboaluminate de calcium disparaît et celui de l'ettringite diminue.

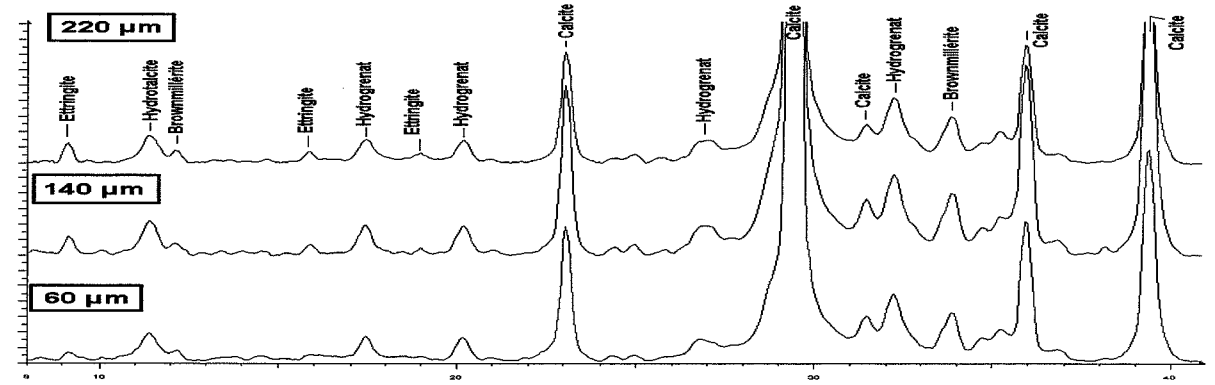


Fig. V-43 : Diffractogrammes à 220 µm, 140 µm et 60 µm de distance de la surface extérieure (altération par de l'eau sous atmosphère carbonatée).

En passant de 220 µm à 140 µm et 60 µm (cf. figure V-43), on observe une diminution puis une disparition du signal de l'ettringite et une forte augmentation du signal de la calcite. Le signal de l'hydrotalcite augmente légèrement. Celui de l'hydrogrenat reste constant. En surface, les seules phases détectées par DRX sont la calcite et un hydroxyde de fer (FeOOH) (cf. figure V-44).

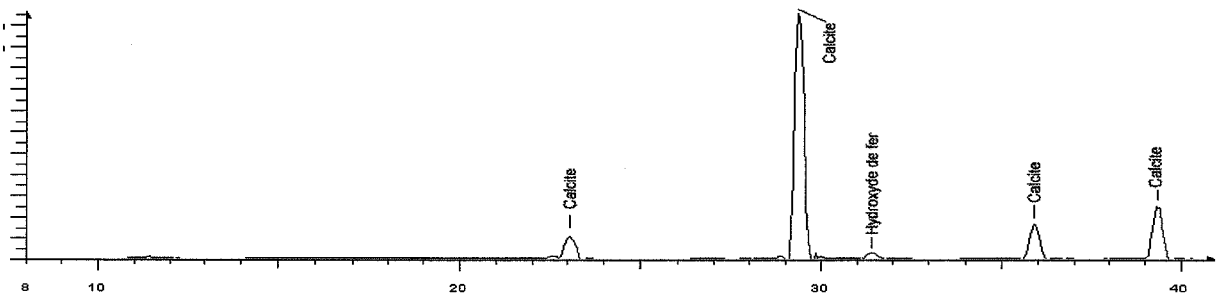


Fig. V-44 : Diffractogramme de la surface de l'échantillon altéré (altération par de l'eau sous atmosphère carbonatée).

Les résultats obtenus par diffractions aux rayons X sont résumés dans le graphique de la figure V-45. Nous n'avons pas reporté les résultats du diffractogramme précédent qui correspond à la surface d'échantillon car le signal de la brownmillérite en est absent.

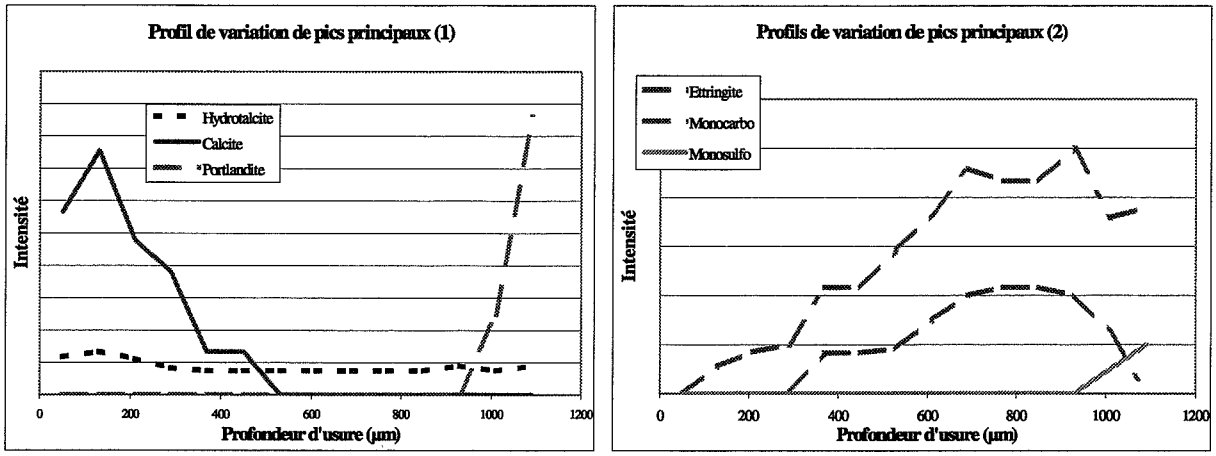


Fig. V-45 : Profils d'intensités de pics principaux des phases détectées dans l'échantillon altéré par de l'eau sous atmosphère carbonatée.

Le lien entre la zonation chimique mise en évidence au paragraphe 2-3-3 et la variation de la composition minéralogique est fait au tableau V-2. Les CSH sont laissés de côté (ils seront caractérisés en microsonde au paragraphe 2-4).

Tableau V-2 : Phases identifiées par DRX dans les zones 1, 2, 3, 4 et le cœur des échantillons altérés par de l'eau sous atmosphère carbonatée.

Zones **Phases**	*Cœur*	*Transition*	*Zone 1*	*Transition*	*Zone 2*	*Transition*	*Zone 3*	*Zone 4 (bordure)*
Portlandite	Présente	↘	-	-	-	-	-	-
Ettringite	Présente	↗	→	↘	→	↘	-	-
Monosulfoaluminate de calcium	Présent	↘	-	-	-	-	-	-
Monocarboaluminate de calcium	Absent	↗	→	↘	→	↘	-	
Hydrogrenat	Présent	→	→	→	→	→	→	→
Hydrotalcite	Présente	→	→	→	→	→	↗	↗
Calcite	Absente	-	-	-	-	↗	↗	↗
Hydroxyde de fer	Absent	-	-	-	-	-	-	↗

Les résultats présentés au tableau V-2 sont semblables à ceux du tableau V-1. On note cependant deux différences : la présence d'une colonne supplémentaire avec la zone 4 et l'absence de la ligne concernant la vatérite. En effet, ce polymorphe de $CaCO_3$ n'a pas été détecté dans nos échantillons.

D'après le tableau V-2, le cœur des échantillons altérés par de l'eau déionisée sous atmosphère carbonatée contient les mêmes phases que dans les échantillons témoins. Le passage du cœur à la zone 1 se fait avec la disparition de la portlandite. Le monosulfoaluminate de calcium disparaît lui aussi. Parallèlement, le monocarboaluminate de calcium apparaît et des cristaux d'ettringite supplémentaires précipitent en plus de l'ettringite initiale. Ceci explique la forte teneur en soufre de la zone 1. Le passage de la zone 1 à la zone 2 s'accompagne d'une forte diminution de la teneur

en ettringite. Ceci correspond bien à la faible teneur en soufre de la zone 2 par rapport à la zone 1 et au cœur mise en évidence à la figure V-38. Le passage de la zone 2 à la zone 3 se fait avec la disparition de l'ettringite, du monocarboaluminate de calcium et la précipitation de calcite. Dans les zones 3 et 4, les seules phases détectées par DRX sont la calcite, l'hydrotalcite et l'hydrogrenat. Le signal de l'hydrogrenat est de la même intensité que dans les autres zones. Par contre, celui de l'hydrotalcite semble augmenter légèrement. La zone 4 contient en plus de l'hydroxyde de fer.

2-4- Etude des différentes zones au MEB et en microsonde électronique

2-4-1- Etude du cœur

Analyses chimiques ponctuelles effectuées dans le cœur

Comme nous l'avons précisé au paragraphe 2-3-2, des séries d'analyses chimiques ponctuelles ont été effectuées en microsonde électronique sur des lignes imaginaires traversant les différentes zones. Les points d'analyse du cœur sont rassemblés dans des diagrammes de composition (cf. figure V-46). Dans les deux diagrammes, nous avons ajouté l'aire occupée par les points d'analyse des échantillons témoins (aire grisée).

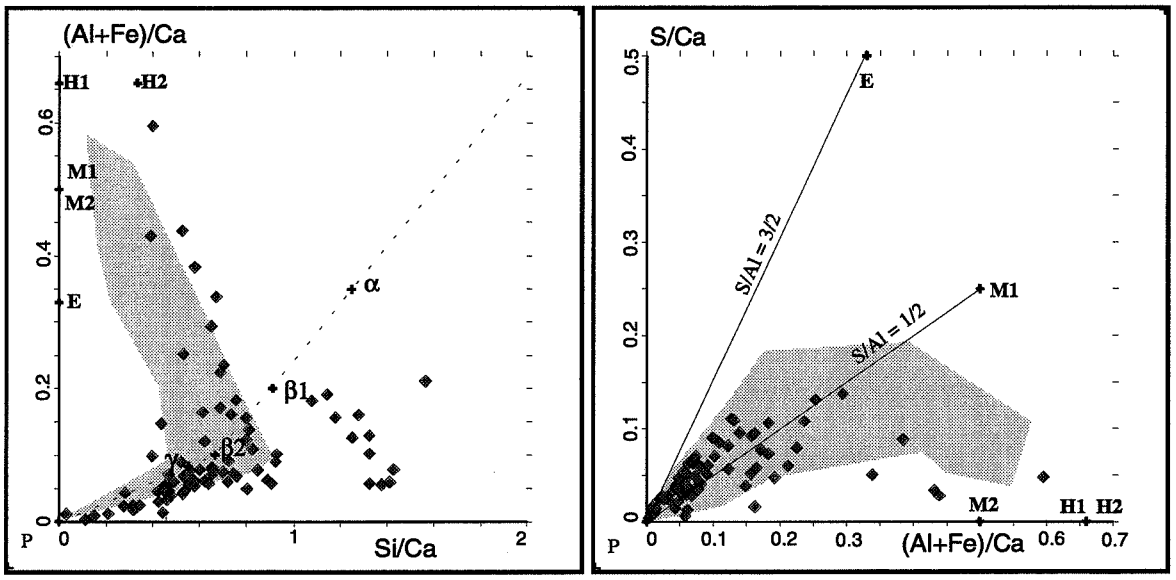


Fig. V-46 : Diagrammes de composition du cœur de l'échantillon altéré par de l'eau sous atmosphère carbonatée.

Légende

Symbole	Type de phase	Notation cimentière	Symbole	Type de phase	Notation cimentière
E	Ettringite	$C_6As_3H_{32}$	α	CSH	$C_{0.8}SH_{\gamma}$
H1	Hydrogrenat	C_3AH_6	β1	CSH	$C_{1.1}SH_{\gamma'}$
H2	Hydrogrenat	C_3ASH_4	β2	CSH	$C_{1.5}SH_{\gamma''}$
M1	Monosulfoaluminate	C_4AsH_{12}	γ	CSH	$C_{1.8}SH_{\gamma'''}$
M2	Monocarboaluminate	C_4AcH_{11}	P	Portlandite	CH

Dans le premier diagramme de la figure V-46, la majorité des points est au voisinage du segment (P, β2). Ils représentent de la portlandite mélangés à des CSH. Les points qui longent le segment (β2, H2) représentent des CSH mélangés à de l'hydrogrenat. Jusque-là, le premier diagramme de la figure V-46 ressemble fortement à celui de la pâte initiale (cf. figure IV-3). Or, ce diagramme comporte aussi des points dans sa partie droite. Il s'agit de points représentant des CSH moins calciques que dans les échantillons témoins.

Le deuxième diagramme de la figure V-46 représente le rapport atomique S/Ca en fonction de (Al+Fe)/Ca et permet de visualiser les phases de sulfoaluminate de calcium et l'hydrogrenat. La majorité des points occupe l'aire témoin (colorée en rose).

Les CSH peuvent être caractérisés à partir du premier diagramme de la figure V-46 (cf. figure V-47).

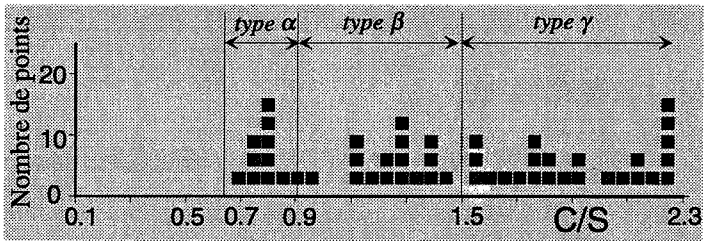


Fig. V-47 : Histogramme de répartition des rapports C/S des CSH du cœur de l'échantillon altéré par de l'eau sous atmosphère carbonatée.

L'intervalle de variation des rapports C/S est large (0,7 < C/S < 2,3). Il recouvre les domaines des types α, β et γ. Aucune population majoritaire ne se distingue. Ainsi, le cœur de l'échantillon ne correspond pas exactement à la pâte saine initiale du point de vue de la composition des CSH.

D'après les données obtenues par diffraction aux rayons X et microsonde électronique, le cœur de l'échantillon altéré est composé de :

Portlandite, CSH (0,7 < C/S < 2,3), Ettringite, Monosulfoaluminate de calcium, Hydrotalcite, Hydrogrenat, Brownmillérite.

Organisation des hydrates

Au microscope électronique à balayage, nous observons une organisation des hydrates similaire à celle d'une pâte de ciment saine.

2-4-2- Etude de la zone 1

Analyses chimiques ponctuelles

Les points analysés dans la zone 1 sont reportés dans deux diagrammes de composition (cf. figure V-48). Les diagrammes comportent aussi l'emplacement des points d'analyse des échantillons témoins (aire grisée).

Dans le premier diagramme de la figure V-48, les points se trouvent décalés par rapport à l'aire occupée par les points des échantillons initiaux vers des valeurs de Si/Ca plus élevées. La majorité des points occupe l'aire colorée en jaune pour des valeurs de Si/Ca comprises entre 0,8 et 2.

Dans le deuxième diagramme de la figure V-48, la majorité des points occupe le même emplacement que les points d'analyse des échantillons témoins (aire grisée). Parmi les points en dehors de l'aire témoin, certains longent le segment (P, E), et sont relativement proches du point E. Il s'agit probablement des cristaux d'ettringite néoformés détectés par DRX. D'autres points sont en-dessous de l'aire colorée en rose. Leur rapport (Al+Fe)/Ca est compris entre 0,2 et 0,5 et leur rapport S/Ca est inférieur à 0,5. Il s'agit peut-être de mélange de CSH et de monocarboaluminate de calcium (symbolisé par le point M2).

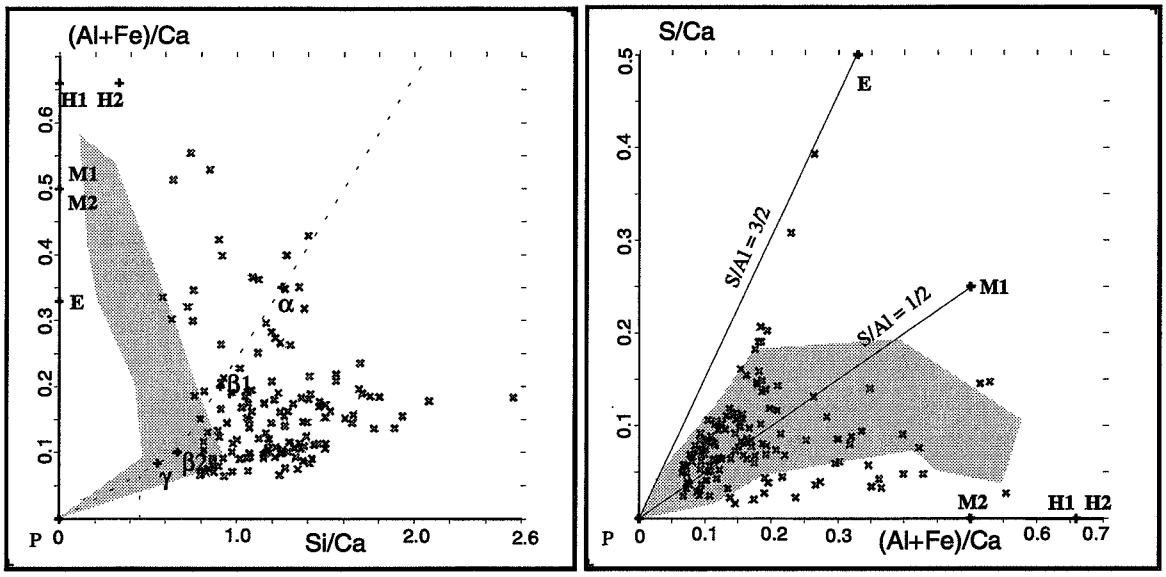


Fig. V-48 : Diagrammes de composition de la zone 1 de l'échantillon altéré par de l'eau sous atmosphère carbonatée.

Légende

Symbole	Type de phase	Notation cimentière	Symbole	Type de phase	Notation cimentière
E	Ettringite	$C_6As_3H_{32}$	α	CSH	$C_{0.8}SH_Y$
H1	Hydrogrenat	C_3AH_6	β1	CSH	$C_{1.1}SH_{Y'}$
H2	Hydrogrenat	C_3ASH_4	β2	CSH	$C_{1.5}SH_{Y''}$
M1	Monosulfoaluminate	C_4AsH_{12}	γ	CSH	$C_{1.8}SH_{Y'''}$
M2	Monocarboaluminate	C_4AcH_{11}	P	Portlandite	CH

Le domaine de variation du rapport C/S des CSH est large : il est compris entre 0,6 et 1,3 (cf. figure V-49). Il recouvre les domaines de type β et α. Deux populations importantes se distinguent, l'une pour C/S = 0,7-0,8 et l'autre pour C/S = 1.

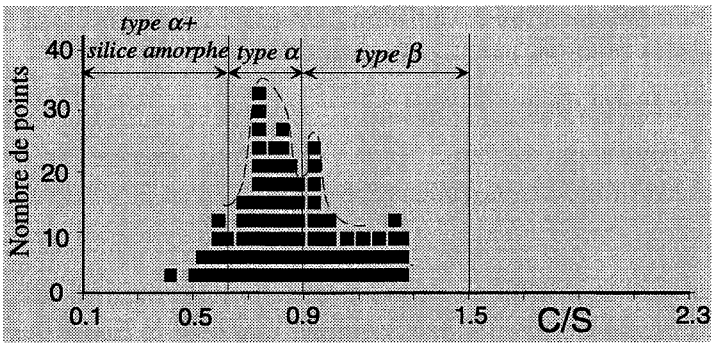


Fig. V-49 : Histogramme de répartition des rapports C/S des CSH de la zone 1 de l'échantillon altéré par de l'eau sous atmosphère carbonatée.

En réunissant les données de DRX et de microsonde électronique, nous pouvons dresser la liste des phases présentes dans la zone 1 :

CSH (0,6 < C/S < 1,3), silice amorphe, Ettringite, Monocarboaluminate de calcium, Hydrotalcite, Hydrogrenat, Brownmillérite.

Organisation des hydrates

En mode électrons rétrodiffusés (cf. figure V-50a), on distingue des grains blancs qui sont des cristaux de brownmillérite résiduels (repère I). Ces grains sont dispersés dans une masse d'hydrates hétérogène. Des îlots d'une cinquantaine de microns de large présentent des teintes gris clair (repère II). Ces îlots sont entourés d'hydrates de teinte plus foncée (repère III).

Carte de répartition de Ca (cf. figure V-50b) :

Le calcium est présent partout dans la partie de la zone 1 observée. Sa répartition n'est pas homogène : le calcium est plus concentré dans les îlots de teinte gris clair (repérés par (II) à la figure V-50a).

Carte de répartition de Si (cf. figure V-50c) :

Dans la carte de répartition de Si, les zones de forte concentration correspondent aux zones d'hydrates repérées par (III) à la figure V-50a. Le silicium est également présent dans les îlots d'hydrates de teinte claire (repère (II) à la figure V-50a), mais en plus faible quantité. A la figure V-50a, les hydrates de teinte foncée sont des CSH de rapport C/S plus faible que les CSH des zones de teinte plus claire.

Carte de répartition de S (cf. figure V-50d) :

La répartition du soufre est très hétérogène. Les zones de forte concentration correspondent aux zones d'hydrates sombres repérés par (III) à la figure V-50a. Le soufre est alors associé à l'aluminium (cf. figure V-50e). Ces fortes quantités de soufre sont certainement dues aux cristaux d'ettringite néoformés détectés par DRX. Le soufre est absent des zones d'hydrates repérés par (II) à la figure V-50a.

Carte de répartition de Al (cf. figure V-50e) :

Comme nous l'avons vu précédemment, l'aluminium est associé au soufre dans les zones d'hydrates de teinte gris sombre (repérées par (III) à la figure V-50a). L'aluminium est également présent dans les grains de brownmillérite résiduels.

Carte de répartition de Mg (cf. figure V-50f) :

La carte de répartition montre la présence de zones ponctuelles de forte concentration en Mg. Il s'agit de périclase, comme dans les échantillons témoins. Le magnésium est également dispersé dans les zones d'hydrates repérées par (II) à la figure V-50a.

Carte de répartition de Fe (cf. figure V-50g) :

Comme dans les échantillons témoins, le fer se trouve essentiellement dans les grains de brownmillérite et les hydrates voisins qui sont probablement de l'hydrogrenat.

D'après ces observations au MEB, on retrouve des Ip-CSH dans la zone 1. Comme dans les échantillons initiaux, ces Ip-CSH se caractérisent par une texture fine et homogène, et la présence de magnésium en faible quantité. Les cristaux d'ettringite néoformés mis en évidence par DRX, sont mélangés aux Op-CSH qui entourent les zones d'Ip-CSH.

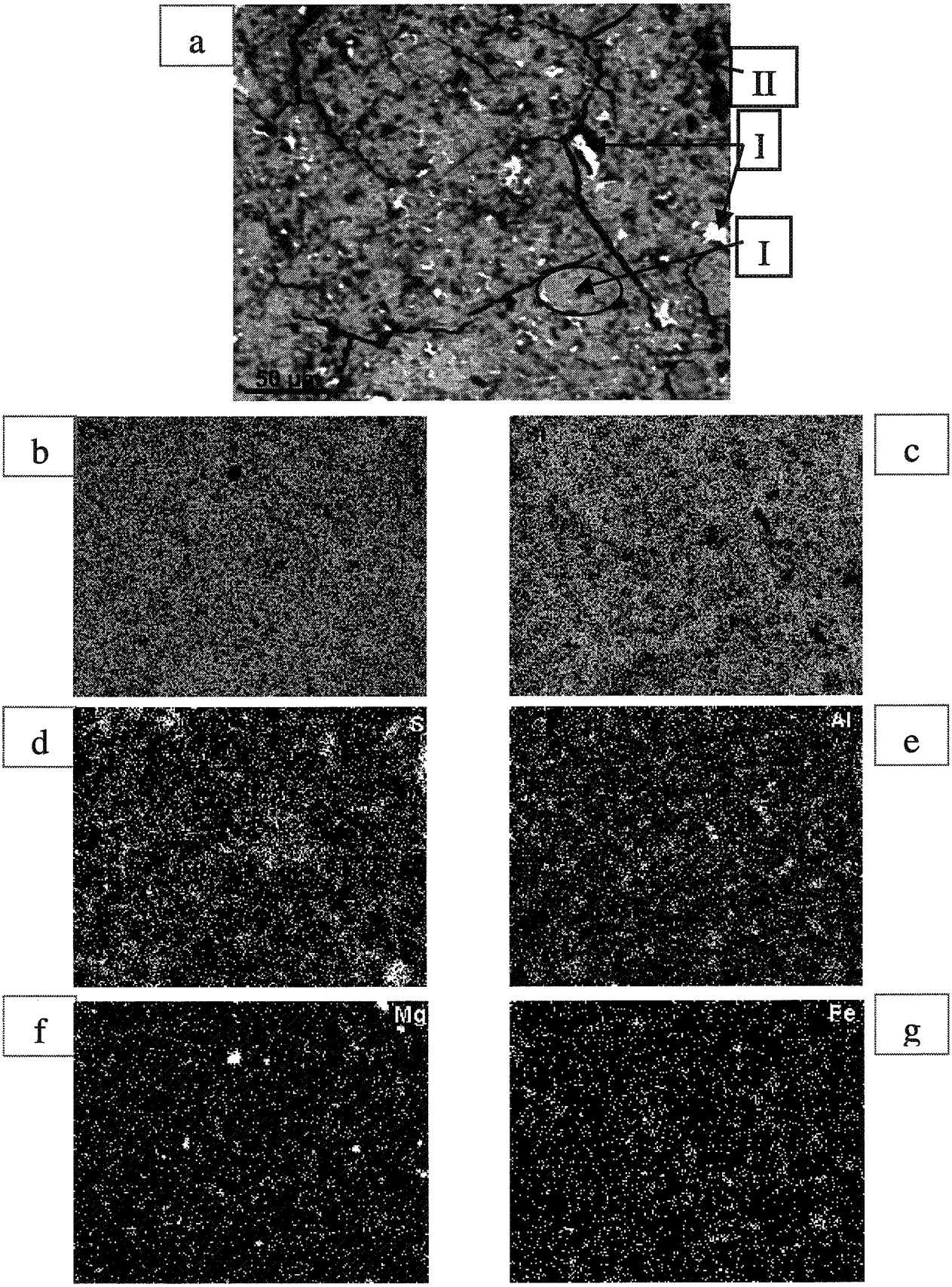


Fig. V-50 : Observation au MEB de la zone 1 de l'échantillon altéré par de l'eau sous atmosphère carbonatée

2-4-3- Etude de la zone 2

Analyses chimiques ponctuelles

Dans le premier diagramme de la figure V-51, les points acquis dans la zone 2 peuvent être majoritairement identifiés comme des CSH. Aucun point d'analyse appartenant à la zone 2 ne se trouve dans l'aire témoin. Les points sont décalés vers des valeurs de Si/Ca et (Al+Fe)/Ca plus élevées.

Comme la teneur en soufre de la zone 2 est faible, le deuxième diagramme de la figure V-51 nous apporte peu d'informations. On devine la présence de phases de sulfoaluminate de calcium, mais les valeurs du rapport atomique S/Ca sont trop faibles pour trancher sur la présence d'ettringite ou de monosulfoaluminate de calcium. Nous devons nous contenter des résultats de diffraction de rayons X selon lesquels l'ettringite est présente en faible quantité dans la zone 2 (cf. paragraphe 2-3-3).

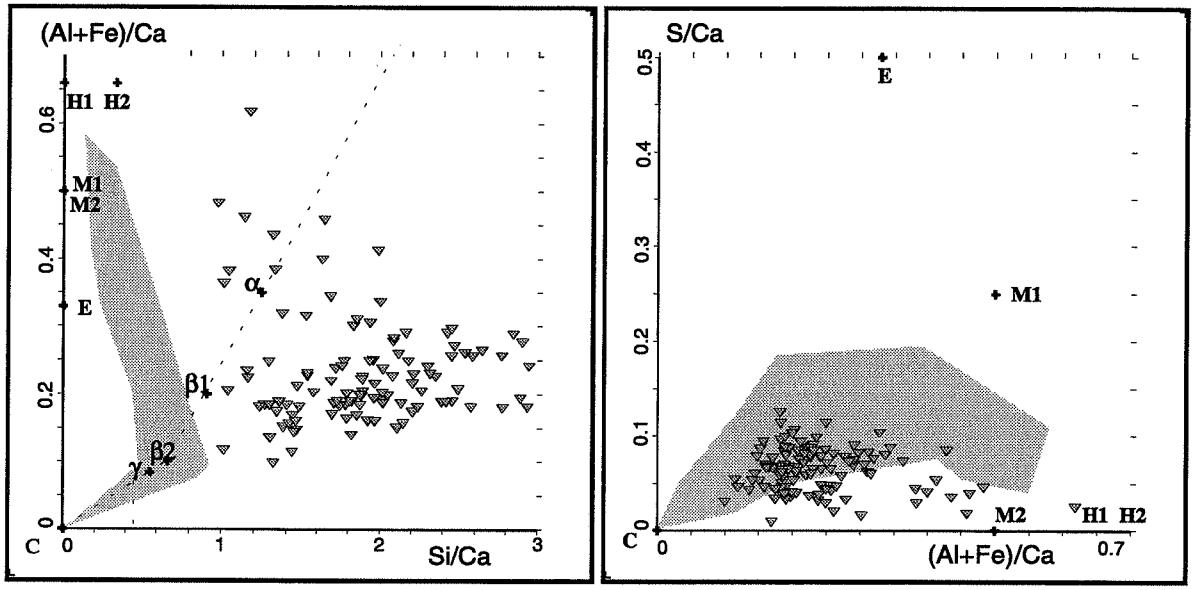


Fig. V-51 : Diagrammes de composition de la zone 2 de l'échantillon altéré par de l'eau sous atmosphère carbonatée.

Légende

Symbole	Type de phase	Notation cimentière	Symbole	Type de phase	Notation cimentière
E	Ettringite	$C_6As_3H_{32}$	α	CSH	$C_{0.8}SH_Y$
H1	Hydrogrenat	C_3AH_6	β1	CSH	$C_{1.1}SH_{Y'}$
H2	Hydrogrenat	C_3ASH_4	β2	CSH	$C_{1.5}SH_{Y''}$
M1	Monosulfoaluminate	C_4AsH_{12}	γ	CSH	$C_{1.8}SH_{Y'''}$
M2	Monocarboaluminate	C_4AcH_{11}	C	Calcite	Cc

Les CSH de la zone 2 ont des rapports C/S plus faibles que dans les zones précédentes (cf. figure V-52).

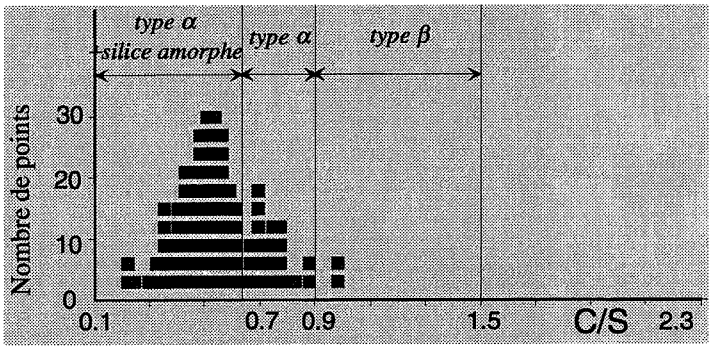


Fig. V-52 : Histogramme de distribution des rapports C/S des CSH de la zone 2 de l'échantillon altéré par de l'eau sous atmosphère carbonatée.

Le rapport C/S des CSH varie entre 0,2 et 0,9. Cet intervalle de valeurs recouvre les domaines des CSH de type α pur et α mélangé à de la silice amorphe. La population majoritaire a un rapport C/S global voisin de 0,5.

Le bilan des analyses par DRX et d'analyses chimiques par microsonde électronique nous permet de dresser la liste des phases de la zone 2 :

> *CSH (0,2 < C/S < 0,9), Silice amorphe, Ettringite, Calcite, Monocarboaluminate de calcium, Hydrotalcite, Hydrogrenat, Brownmillérite.*

Organisation des hydrates

Au microscope électronique à balayage, en mode électrons rétrodiffusés, on observe que la zone 2 est constituée d'une masse d'hydrates hétérogène (cf. figure V-53a). Des zones d'hydrates de teinte gris clair (repère I) cohabitent avec des zones d'hydrates de teinte gris sombre (repère II). Ces zones sont parsemées des grains blancs (repère III). Dans la masse d'hydrates de teinte claire, quelques rares zones de texture fine (repérées par IV) rappellent les Ip-CSH présents dans les échantillons initiaux et dans la zone 1.

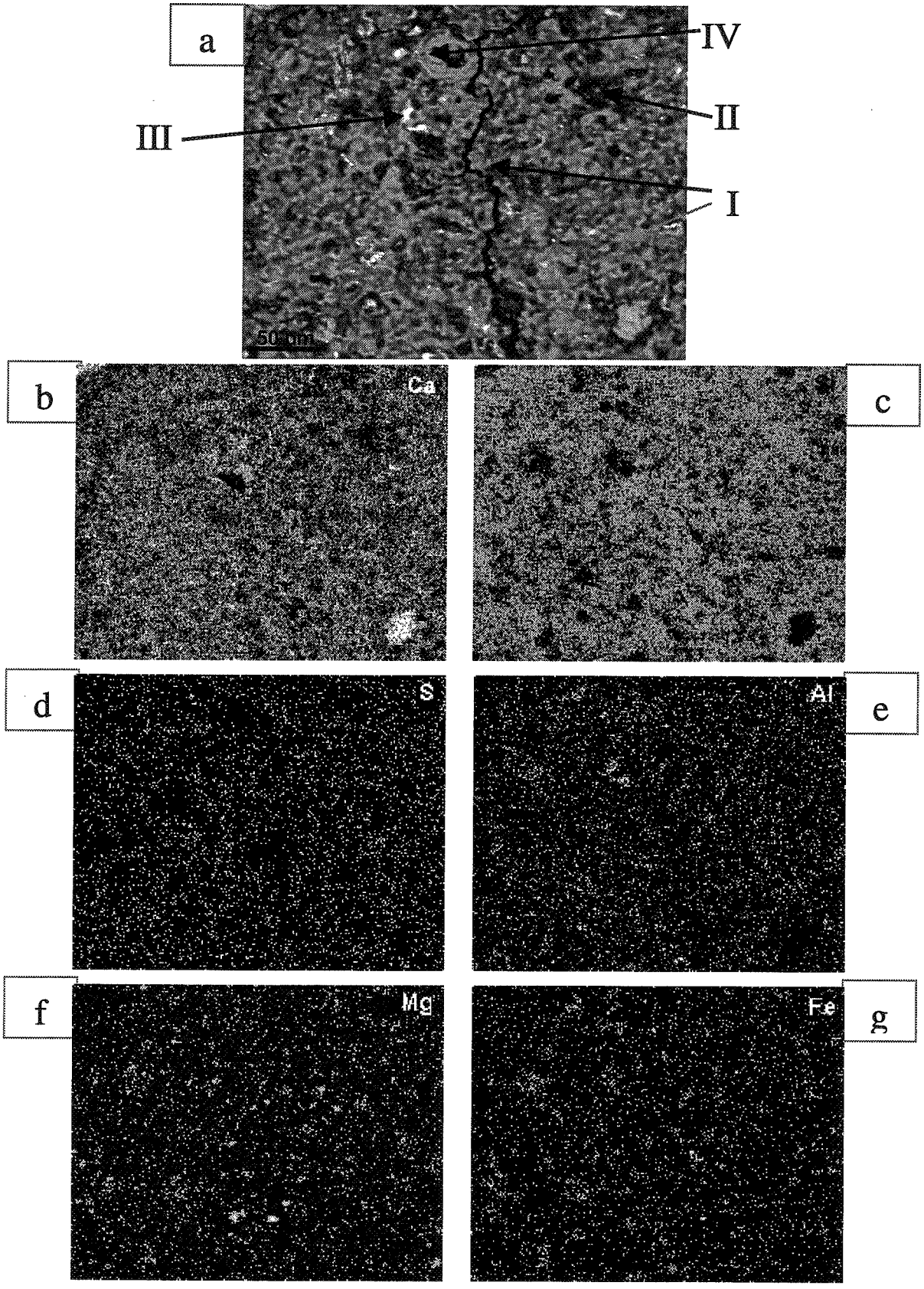


Fig. V-53 : Observation au MEB de la zone 2 de l'échantillon altéré par de l'eau sous atmosphère carbonatée

Carte de répartition de Ca (cf. figure 53b) :

La répartition du calcium dans la zone 2 est hétérogène. Un cristal en bas à droite de l'image est fortement concentré en Ca : c'est de la calcite. Le calcium se trouve également en teneur importante dans les hydrates de teinte claire. Le calcium est présent en faible quantité dans les zones d'hydrates sombres repérées par (II) à la figure V-53a.

Carte de répartition de Si (cf. figure V-53c) :

La répartition du silicium est, elle aussi, hétérogène. Ce sont les zones d'hydrates repérées par (II) à la figure V-53a qui sont les plus riches en silicium. Le silicium est également présent dans les zones d'hydrates repérées par (I) à la figure V-53a), mais en plus faible teneur. Le silicium est absent dans les emplacements des grains blancs, repérés par (III) à la figure V-53a.

D'après l'examen des cartes de Ca et Si, les zones d'hydrates repérées par (I) et (II) à la figure V-53a sont constituées de CSH, ceux de la zone de teinte claire (I) étant plus calciques que ceux de la zone de teinte sombre (II).

Carte de répartition de S (cf. figure V-53d) :

Le soufre est dispersé en faible quantité dans la zone 2. Aucune zone de forte concentration ne se distingue.

Carte de répartition de Al (cf. figure V-53e) :

En plus des grains de brownmillérite, l'aluminium est présent dans les zones de CSH repérées par (I) à la figure V-53a. L'aluminium est absent des CSH des zones de teinte sombre repérées par (II) à la figure V-53a.

Carte de répartition de Mg (cf. figure V-53f) :

Le magnésium semble être partout. D'une part, comme dans les échantillons témoins, le magnésium est fortement concentré dans des zones ponctuelles de quelques microns (périclase) et dans les grains de brownmillérite. Il est également présent dans les zones d'Ip-CSH. D'autre part, Mg est associé à Al dans des cristaux d'hydrotalcite se trouvant au voisinage de CSH, dans les zones repérées par (II) à la figure V-53a.

Carte de répartition de Fe (cf. figure V-53g) :

Comme dans les autres zones, le fer est fortement concentré dans les grains de brownmillérite. Il est également présent dans des hydrogrenats, en association avec Al. Mais, dans cette zone 2, le fer est également présent dans les zones repérées par (II) à la figure V-53a.

La microstructure de la zone 2 des échantillons altérés est fortement différente de celle des échantillons initiaux. Les zones d'Ip-CSH ont pratiquement disparu. La masse d'hydrates est hétérogène : des zones de CSH de rapport C/S faible cohabitent avec des zones de CSH de rapport C/S plus faible qui sont probablement mélangés à de la silice amorphe. L'ettringite est dispersée en faible quantité et ne présente pas de zones de forte concentration. Les cristaux de calcite détectés par DRX peuvent se présenter en cristaux massifs de quelques dizaines de microns.

2-4-4- Etude des zones 3 et 4

Analyses chimiques ponctuelles

Les zones 3 et 4 sont de plus petites dimensions que les autres et le nombre de points d'analyse acquis plus réduit. Les points appartenant à la zone 3 sont représentés par des croix et ceux de la zone 4 sont par des ronds (cf. figure V-54). En raison de l'absence de soufre dans ces zones 3 et 4, seul le diagramme de composition représentant (Al+Fe)/Ca en fonction de Si/Ca est exploitable.

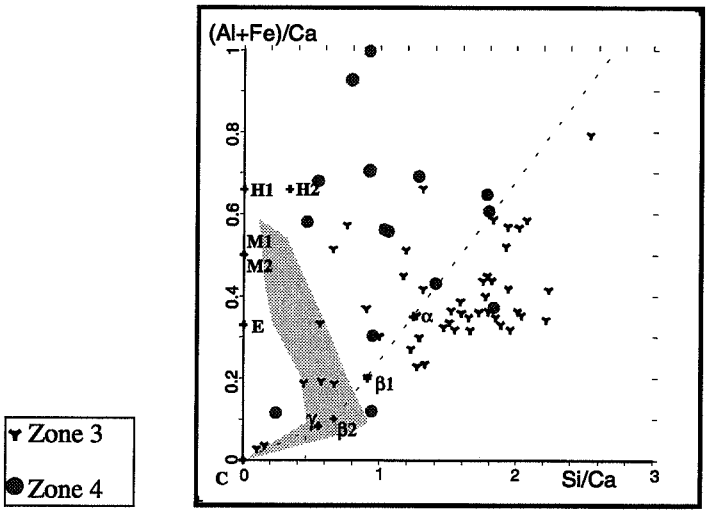


Fig. V-54 : Diagramme de composition des zones 3 et 4 de l'échantillon altéré par de l'eau sous atmosphère carbonatée.

Légende

Symbole	Type de phase	Notation cimentière	Symbole	Type de phase	Notation cimentière
E	Ettringite	$C_6As_3H_{32}$	α	CSH	$C_{0.8}SH_{\gamma}$
H1	Hydrogrenat	C_3AH_6	β1	CSH	$C_{1.1}SH_{\gamma'}$
H2	Hydrogrenat	C_3ASH_4	β2	CSH	$C_{1.5}SH_{\gamma''}$
M1	Monosulfoaluminate	C_4AsH_{12}	γ	CSH	$C_{1.8}SH_{\gamma'''}$
M2	Monocarboaluminate	C_4AcH_{11}	C	Calcite	Cc

En ce qui concerne la zone 3, de nombreux points sont au voisinage du point α (cf. figure V-54). Il s'agit de CSH faiblement calciques et fortement substitués en aluminium et fer. D'autres points se trouvent dans le triangle de sommets (C, α, H2) : ce sont des mélanges d'hydrogrenat, de calcite et de CSH en quantités variables.

L'intervalle des valeurs du rapport C/S des CSH de la zone 3 est plus étroit que celui des autres zones (cf. figure V-55). Cet intervalle de variation est compris entre 0,4 et 0,8. La population la plus importante correspond à un mélange de CSH et de silice amorphe de rapport C/S voisin de 0,5.

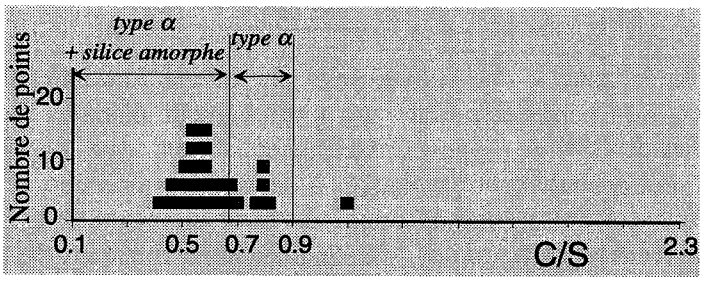


Fig. V-55 : Histogramme de répartition des rapports C/S des CSH de la zone 3 de l'échantillon altéré par de l'eau sous atmosphère carbonatée.

Concernant la zone 4, les points semblent être dispersés aléatoirement dans le diagramme de composition de la figure V-54. Certains points, d'ailleurs, ne figurent pas le diagramme car ils présentent des rapports (Al+Fe)/Ca très élevés. Ce genre de diagramme n'est donc pas adapté aux points analysés en zone 4. Les points de la zone 4 et de la zone 3 sont alors reportés dans un diagramme triangulaire de sommets Ca, Al et Mg. Ce diagramme permet de visualiser des hydrogrenats, de la calcite, et de l'hydrotalcite, phases détectées par DRX (cf. tableau V-2). En comparaison, un diagramme (Ca, Al, Mg) regroupe les points des zones 2, 1 et du cœur.

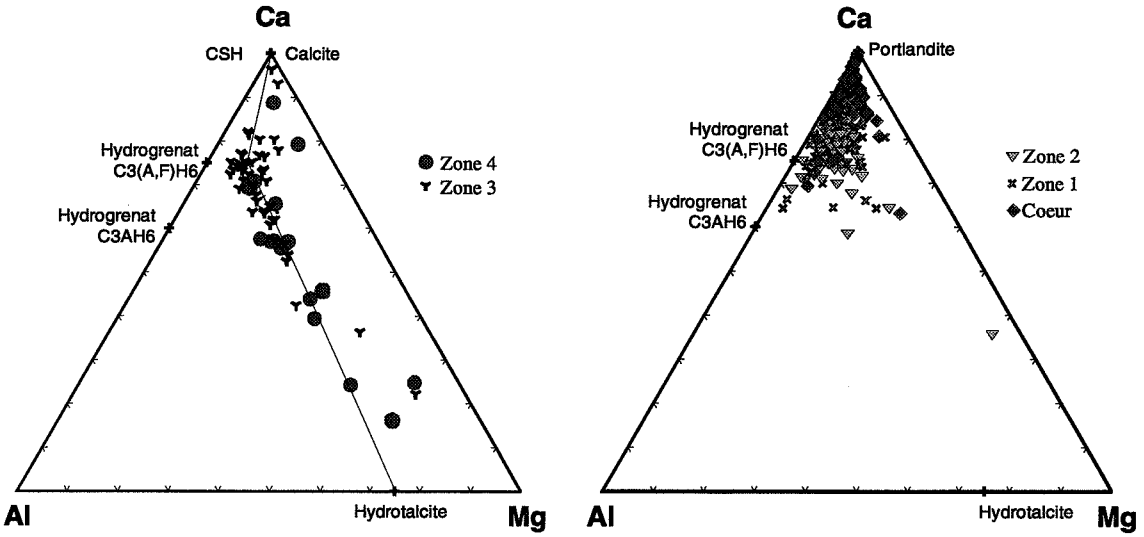


Fig. V-56 : Diagrammes triangulaires (Ca, Al, Mg) pour les zones 3 et 4 et les zones 1,2 et le cœur de l'échantillon altéré sous atmosphère carbonatée.

Parmi les phases pures, deux types d'hydrogrenats sont représentés dans le diagramme. L'un de ces hydrogrenats est purement alumineux (C_3AH_6 en notation cimentière) et un autre contient du fer en substitution à l'aluminium ($C_3(A_{0,5}F_{0,5})H_6$ en notation cimentière).

D'après le premier diagramme de composition de la figure V-56, les zones 3 et 4 sont constituées de l'hydrogrenat $C_3(A_{0,5}F_{0,5})H_6$, d'hydrotalcite et de calcite en proportions variables. La présence d'hydrotalcite est bien visible dans le premier diagramme et beaucoup moins dans le second qui regroupe les points des zones précédemment étudiées. Ceci montre l'augmentation de la teneur d'hydrotalcite dans les zones 3 et 4 par rapport aux autres zones.

Organisation des hydrates

Au microscope électronique à balayage, nous avons observé les zones 3 et 4 en bordure d'échantillon. En mode électrons rétrodiffusés, la zone 3 est constituée d'une masse d'hydrates de teinte foncée tandis que la zone 4 présente une teinte plus claire (cf. figure V-57a). Les deux zones sont parsemées de trous (repère I) et de grains blancs (repère II). Dans la zone 3, on distingue des reliques de couronnes d'hydratation de fine épaisseur (repère III).

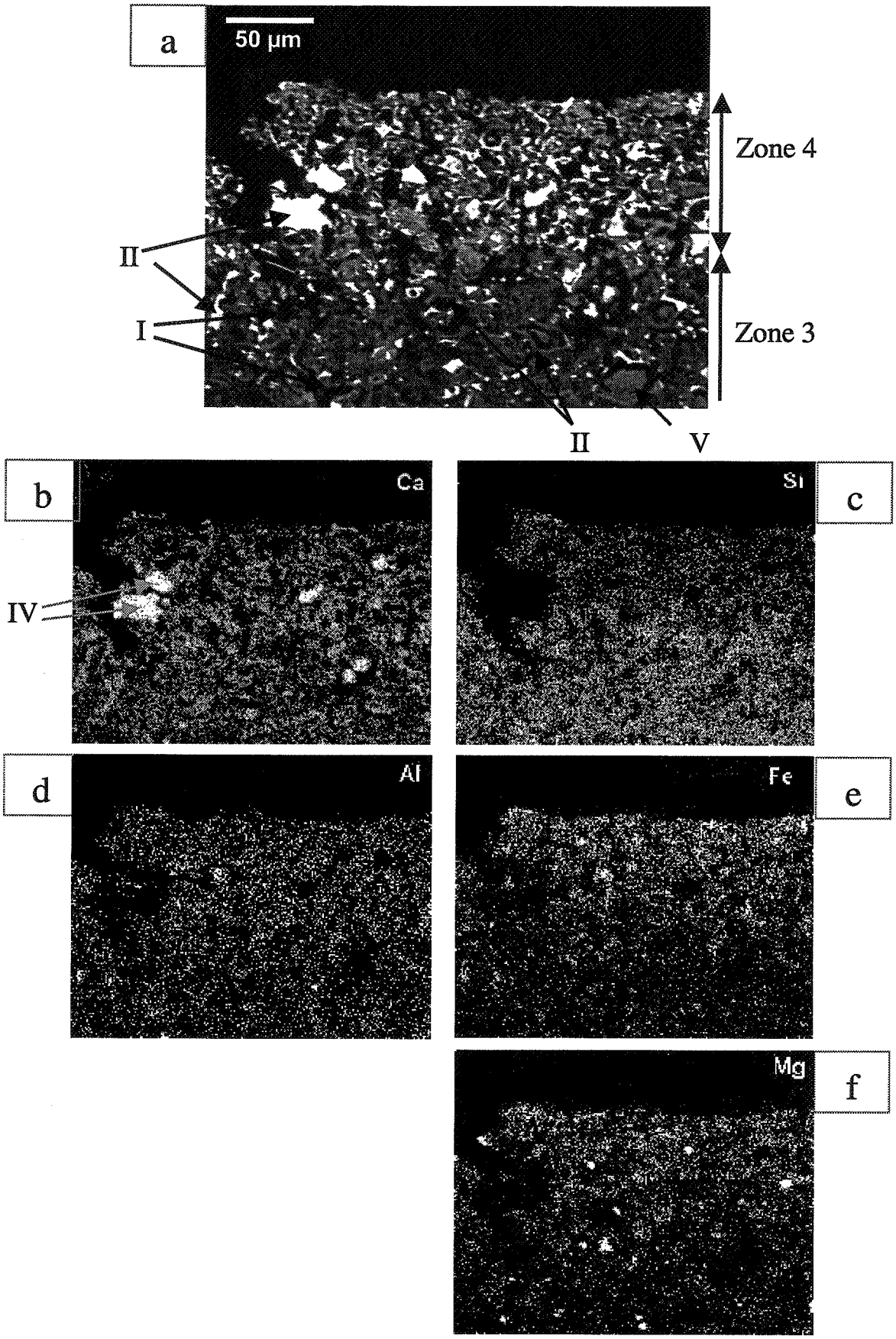


Fig. V-57 : Observation des zones 3 et 4 de l'échantillon altéré par de l'eau sous atmosphère carbonatée

Carte de répartition de Ca (cf. figure V-57b) :

Dans la zone 3, le calcium est présent dans la masse d'hydrates, mais en faible quantité. Les zones de forte concentration correspondent aux emplacements des grains blancs qui sont soit des grains de brownmillérite, soit de la calcite (la distinction entre grains de brownmillérite et cristaux de calcite se fait avec la carte de répartition de Al). Dans la zone 4, Ca est concentré dans des cristaux de calcite de plusieurs dizaines de microns (repère IV).

Carte de répartition de Si (cf. figure V-57c) :

Le silicium est présent essentiellement dans la zone 3, dans la masse d'hydrates que nous identifions comme des CSH. Les teneurs en Si de la zone 4 sont faibles et irrégulières, conformément aux résultats d'analyses en microsonde de la figure V-38.

Carte de répartition de Al (cf. figure V-57d) :

Dans la zone 3, Al est présent dans les grains anhydres résiduels et dans les CSH. Dans les zones 3 et 4, Al est associé à Fe et Mg dans des hydrates qui sont des hydrogrenats et de l'hydrotalcite. Ainsi, l'aluminium est présent dans toutes les phases des zones 3 et 4, à l'exception de la calcite.

Carte de répartition de Fe (cf. figure V-57e) :

Dans la zone 3, en plus de se trouver dans les grains de brownmillérite, le fer est dispersé parmi les hydrates comme les CSH et les hydrogrenats.

Dans la zone 4, les teneurs en fer sont fortes. Fe est associé à Al et Ca dans des hydrogrenats. Dans la partie supérieure de la zone 4, c'est-à-dire au plus près de la surface extérieure de l'échantillon, Fe n'est associé à aucun autre élément. Il s'agit probablement de particules d'hydroxyde de fer analysés par diffraction aux rayons X.

Carte de répartition de Mg (cf. figure V-57f) :

Dans les zones 3 et 4, comme dans les zones précédentes se trouvent des points de forte concentration en Mg qui sont des grains de périclase. Le magnésium est également associé à Al dans des cristaux d'hydrotalcite. Certains de ces cristaux sont bien visibles (repère V à la figure V-57a)

Dans la zone 4, le magnésium apparaît comme un des constituants chimiques majeurs. Il se présente essentiellement sous forme de périclase et hydrotalcite.

D'après ces observations au MEB, les CSH restent les constituants majeurs de la zone 3. Mais leur organisation est différente de celle des échantillons initiaux et celle de la zone 2. En effet, les CSH de la zone 3 ont une texture et une composition homogène. Leur masse est parsemée de trous, calcite et grains de brownmillérite. On distingue des reliques de couronnes d'hydratation à l'intérieur desquelles on peut observer des cristaux d'hydrotalcite, phase qui n'avait pas été identifiable aussi distinctement dans les zones 2 et 1.

La zone 4, elle, est dépourvue de CSH. Elle est constituée essentiellement d'hydrotalcite, d'hydrogrenat, de calcite, de brownmillérite et d'hydroxyde de fer. L'absence de CSH explique sa fragilité.

2-5- Bilan et discussion des résultats expérimentaux d'altération de pâtes de ciment par de l'eau déionisée sous atmosphère carbonatée

Comme précédemment, des échantillons de pâte de ciment hydraté ont été immergés dans un réacteur rempli d'eau déionisée initialement, et renouvelée en continu. Mais, cette fois-ci, ce n'est pas une atmosphère inerte qui a été instaurée dans le dispositif expérimental, mais un mélange d'azote et de CO_2. La teneur en CO_2 du mélange est de 0,035%, comme dans l'atmosphère. Des modifications peuvent survenir dans le ciment hydraté en raison, d'une part, des gradients de concentration en alcalins, calcium et ions hydroxyles entre la solution interstitielle des échantillons et la solution du réacteur, et, d'autre part, de la présence de carbonates.

Après deux mois d'expérience, une zonation s'est formée dans les échantillons. Les zones se distinguent les unes des autres par leur composition et leur microstructure propres.

La partie centrale des échantillons altérés présente des caractéristiques similaires à celles des échantillons initiaux. En effet, elle est composée de portlandite, CSH, ettringite, monosulfoaluminate de calcium, hydrogrenat et hydrotalcite. Les CSH sont organisés en Ip-CSH et Op-CSH. Comme dans les échantillons initiaux, des CSH de rapport C/S compris entre 1,2 et 2,3 sont présents, mais aussi des CSH de rapport C/S compris entre 0,8 et 1,2. Ainsi, la partie centrale des échantillons a subi des modifications de composition au niveau des CSH.

Entre la partie centrale et la surface extérieure, quatre zones de composition et microstructure particulières se distinguent. Le passage du cœur à la première zone se fait avec la dissolution de la portlandite et du monosulfoaluminate de calcium parallèlement à l'apparition de monocarboaluminate de calcium et de cristaux d'ettringite. Les cristaux d'ettringite néoformés s'ajoutent aux cristaux présents initialement. Les CSH de cette première zone sont moins calciques que ceux de la partie centrale ($0,6 < C/S < 1,3$). Mais ils restent organisés en Ip-CSH et Op-CSH, Op-CSH auxquels sont mélangés les cristaux d'ettringite initiaux et néoformés. L'hydrgrenat et l'hydrotalcite restent présents dans cette première zone.

Ces deux phases sont encore présentes dans la deuxième zone. L'ettringite a été détectée par diffraction aux rayons X, mais sa teneur est faible. Le monocarboaluminate de calcium voit sa teneur diminuer parallèlement à la formation de calcite. Mais les phases principales de la zone 2 sont les CSH. Les CSH de la deuxième zone ne sont plus organisés en Ip-CSH ni en Op-CSH. Des zones de CSH peu calciques ($C/S = 0,7$ environ) sont parsemées de zones de CSH mélangés à de la silice amorphe de rapport C/S moyen de 0,5 environ.

Dans la troisième zone, les CSH ont une composition et une organisation plus homogène. Les CSH sont mélangés à de la silice amorphe pour un rapport C/S moyen de 0,5. Les CSH sont fortement substitués en aluminium. L'hydrogrenat est toujours présent, avec une teneur similaire à celles des zones autres zones. Des cristaux de calcite et d'hydrotalcite ont précipité.

Jusqu'à présent, dans les échantillons altérés sous atmosphère carbonatée, les trois zones décrites ressemblent fortement aux même zones qui s'étaient formées dans les échantillons altérés sous atmosphère inerte. Les principales différences sont l'absence de vatérite, la formation de monocarboaluminate de calcium et une décalcification des CSH plus importante dans les échantillons altérés sous atmosphère carbonatée que sous atmosphère inerte.

Une autre différence est la présence d'une quatrième zone qui constitue une couche superficielle. Cette couche superficielle est constituée essentiellement d'hydrotalcite, d'hydrogrenat, de calcite sous forme de cristaux massifs et d'hydroxyde de fer. Quelques rares CSH mélangés à de la silice amorphe sont présents en faible quantité.

Après avoir étudié l'altération par de l'eau sous atmosphère carbonatée, nous nous sommes intéressés au comportement du ciment hydraté en contact avec une eau acidifiée à $pH = 4$. Le protocole expérimental et les résultats obtenus sont détaillés aux paragraphes suivants.

3- Altération d'échantillons de pâtes de ciment par de l'eau acidifiée à pH = 4 en atmosphère ambiante

3-1- Dispositif expérimental

Après nous être penchés sur l'altération d'une pâte pure par de l'eau sous atmosphère inerte et sous atmosphère carbonatée, nous nous sommes intéressés à l'action d'une eau de pluie contenant de l'acide sulfurique H_2SO_4. Pour cela, nous avons utilisé un montage expérimental similaire aux précédents (cf. figure V-58). Le réacteur est un bac cubique de 6 litres de contenance, et rempli d'eau déionisée au départ. Deux disques d'échantillons sont immergés dans le réacteur pour une durée deux mois. Pendant ces deux mois, la solution du réacteur est renouvelée en continu avec un mélange d'eau déionisée et d'acide sulfurique de pH = 4. Aucune atmosphère gazeuse spécifique n'est imposée.

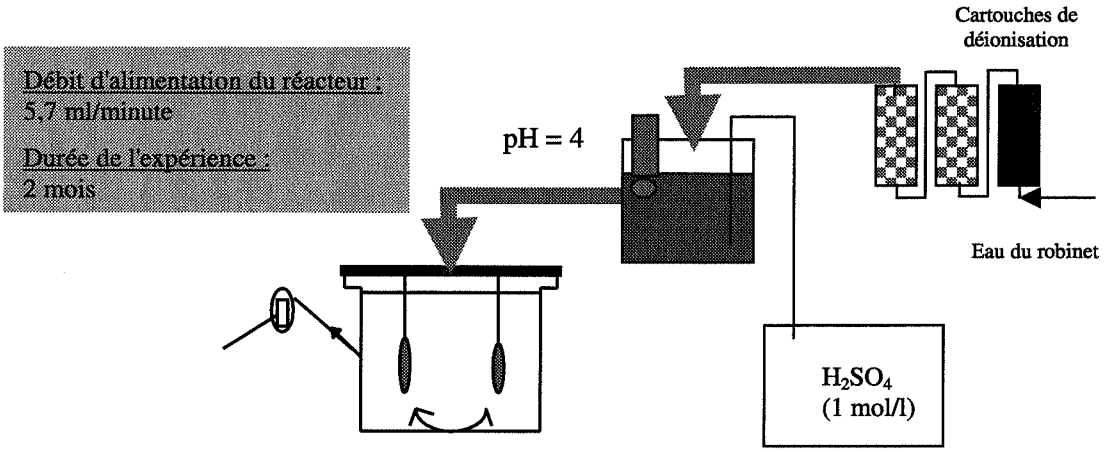


Fig. V-58 : Montage expérimental d'altération par de l'eau déionisée puis acidifiée avec H_2SO_4 à pH = 4

Contrairement à d'autres auteurs comme Adenot [1992], et Moudilou [2000], nous n'avons pas mis en place de dispositif de régulation de pH de la solution du réacteur.

3-2- Evolution de la solution du réacteur

3-2-1- Evolution du pH de la solution du réacteur

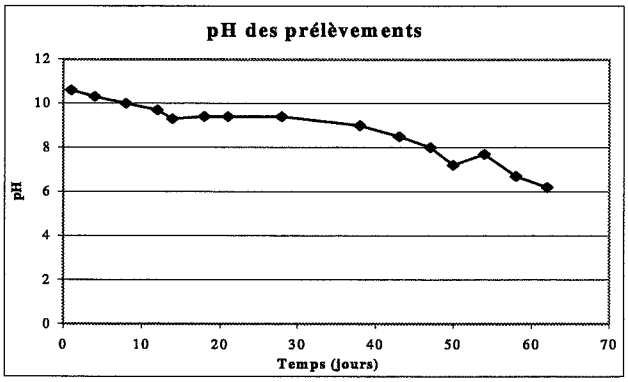


Fig. V-59 : Evolution du pH de la solution du réacteur (altération par de l'eau acidifiée à pH = 4 avec H_2SO_4)

En début d'expérience, à t = 1 jour, le pH est de 10,6 (cf. figure V-59). Ensuite, il diminue progressivement. A t = 38 jours, le pH est de 9. Entre t = 38 jours et t = 62 jours, le pH diminue plus fortement. Il passe de 9 à 6,2. Ainsi, au cours des deux mois d'expérience, la gamme de pH

des prélèvements est large : elle varie de 10,6 à 6,2. La spéciation de la silice, de l'aluminium et du fer change suivant que l'on se trouve en début ou en fin d'expérience(cf. figure V-60).

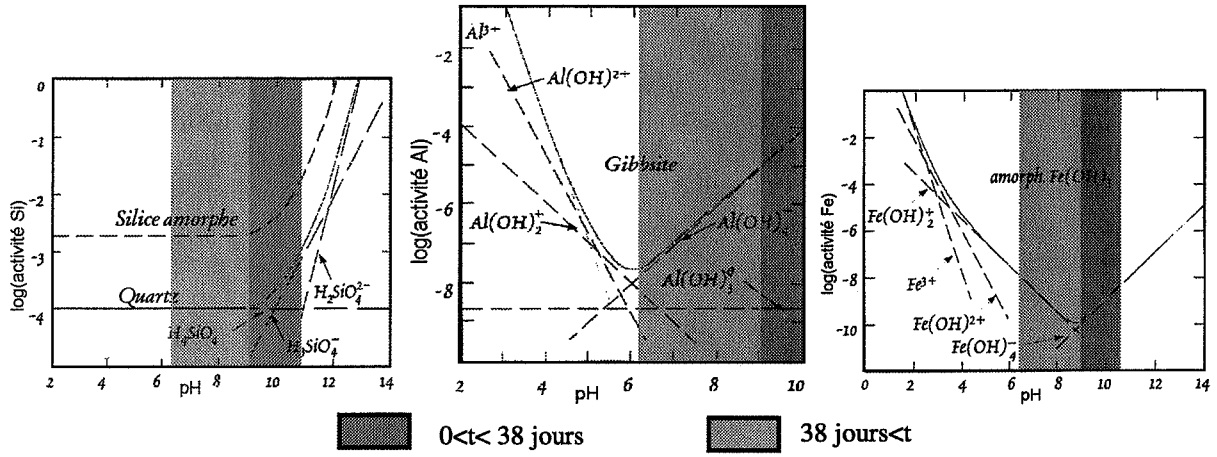


Fig. V-60 : Spéciation de Si, Al et Fe en solution aqueuse

Durant la première moitié d'expérience, le pH de la solution du réacteur est relativement basique. La silice, l'aluminium et le fer sont assez mobiles en solution aux alentours de pH = 10. A pH = 9, ils deviennent moins mobiles en raison de la précipitation de silice, de gibbsite et de gœthite. Durant la deuxième moitié de l'expérience, le pH varie entre 9 et 6,2. La silice est peu mobile en raison de la précipitation de la silice amorphe. L'alumine est, elle aussi peu mobile en solution. Le fer, par contre, redevient plus mobile pour un pH inférieur à 8.

3-2-2- Variation de la composition de la solution du réacteur

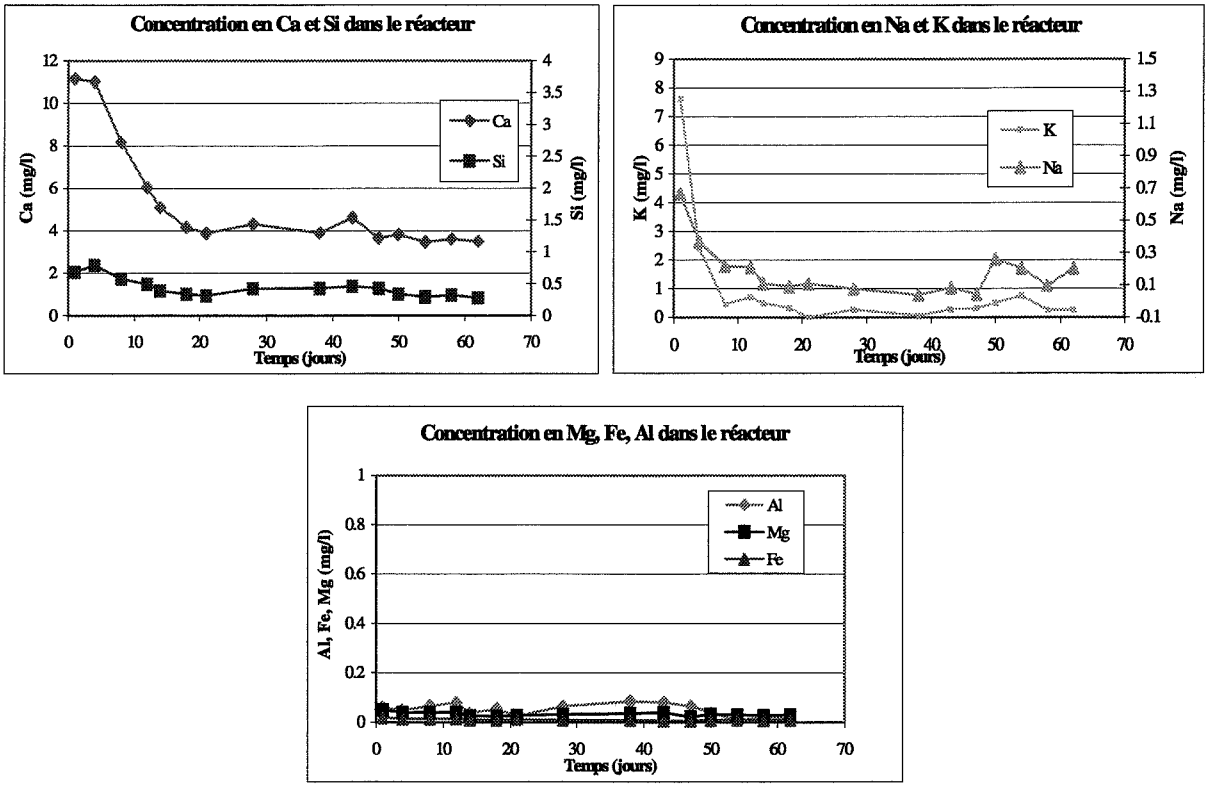


Fig. V-61 : Concentrations de Ca, Si, Na, K, Fe, Al et Mg dans la solution du réacteur (altération par de l'eau acidifiée à pH = 4 avec H_2SO_4)

Les concentrations en Ca, Si, Na, K, Fe, Mg et Al des prélèvements de solution du réacteur ont été déterminées par ICP-AES (cf. figure V-61). Nous ne faisons pas figurer les concentrations en ions sulfates. Par chromatographie ionique, nous avons mesuré la teneur en sulfates de chaque prélèvement. Ces teneurs se sont avérées constantes autour de 5 mg/l. Les échanges de sulfates entre la solution et les échantillons ne sont pas donc pas assez importants pour entraîner des variations de concentration dans la solution du réacteur. Selon la norme NF P 18-011, une concentration en ions sulfates de 5 mg/l ne nécessite pas de protection particulière.

D'après les graphiques de la figure V-61, c'est en début d'expérience, à t = 1 jour et t = 4 jours, que la solution du réacteur est la plus concentrée en Ca, Na et K. Ensuite, la concentration du calcium diminue jusqu'à t = 21 jours puis reste quasiment constante jusqu'à la fin de l'expérience. Concernant les alcalins, leurs teneurs diminuent elles aussi, mais plus rapidement, entre t = 4 jours et t = 8 jours. Puis, la teneur en alcalins est faible de t = 8 jours jusqu'à la fin de l'expérience.

Le silicium est présent dans la solution du réacteur dès le premier jour. Sa concentration fluctue entre 0,8 mg/l en début d'expérience et 0,3 mg/l en fin d'expérience. Ces valeurs de concentration sont similaires à celles mesurées pour l'expérience précédente effectuée avec de l'eau déionisée sous atmosphère carbonatée (cf. figure V-34).

Les concentrations en Al, Fe et Mg en solution sont faibles (autour de 50 µg/l) et relativement constantes pendant deux mois.

Pour déterminer quels mécanismes gouvernent la libération de ces éléments en solution, il nous faut déterminer les quantités libérées en cumulé dans le temps.

3-2-3- Quantités d'éléments libérés en cumulé

Le calcul des quantités d'éléments libérés en cumulé dans le temps se fait à partir des concentrations instantanées des éléments et du débit d'alimentation du réacteur d'après la méthode décrite au paragraphe 1-2-3 de ce chapitre V.

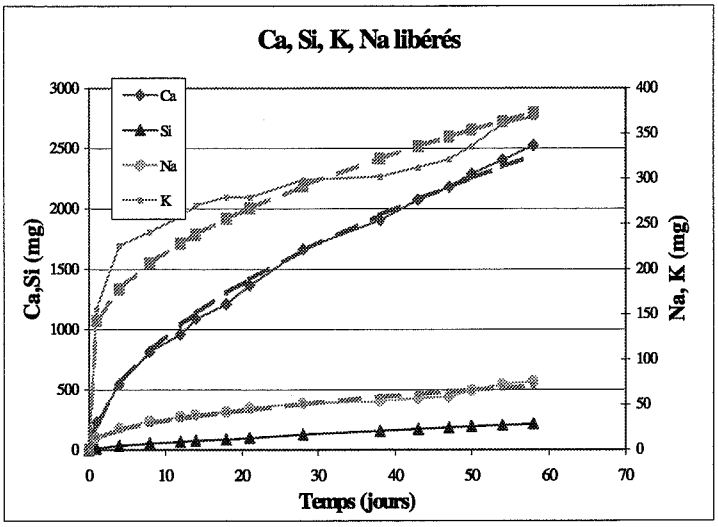


Fig. V-62 : Quantités de Ca, Si, Na, K libérées au cours du temps (altération par de l'eau acidifiée à pH = 4 avec H_2SO_4)

Les quantités cumulées de calcium et alcalins libérés évoluent en racine carrée du temps (cf. figure V-62). Des courbes de tendance en racine carrée du temps (en traits pointillés) sont superposées aux courbes expérimentales (en traits pleins). Les courbes de tendance de Ca et Na sont assez proches des courbes expérimentales. Par contre, on observe des écarts importants entre la courbe expérimentale du potassium et la courbe de tendance en racine carrée du temps.

D'après le modèle de Côté et al. [1987], la libération du calcium et des alcalins des échantillons en solution se fait selon un mécanisme diffusionel. Pour le potassium, nous n'avons peut-être pas affaire à de la diffusion pure.

Les quantités de Si libérées évoluent de façon linéaire avec le temps. Selon le modèle de Côté et al. [1987], la libération de Si en solution est probablement due à la dissolution de CSH, les seules phases le contenant.

Les données de Al, Fe et Mg ne sont pas prises en compte, en raison de la faiblesse des teneurs mesurées. Les données sur les ions sulfates ne sont pas considérées non plus, puisque ces ions sont majoritairement apportés de l'extérieur de l'échantillon.

D'après l'évolution de la composition de la solution du réacteur pour cette troisième expérience, les mécanismes de libération des éléments en solution sont les mêmes que ceux établis pour les expériences précédentes. Pour connaître précisément les modifications survenues dans les échantillons, nous avons étudié les échantillons au microscope électronique, en microsonde, et par diffraction aux rayons X.

3-2- Etude des échantillons solides après expérience

3-2-1- Observation d'une section d'échantillon altéré au microscope électronique à balayage

Au MEB, à faible grossissement, la bordure de la section est partagée en plusieurs zones. Ces zones se distinguent par des teintes grises différentes (cf. figure V-63).

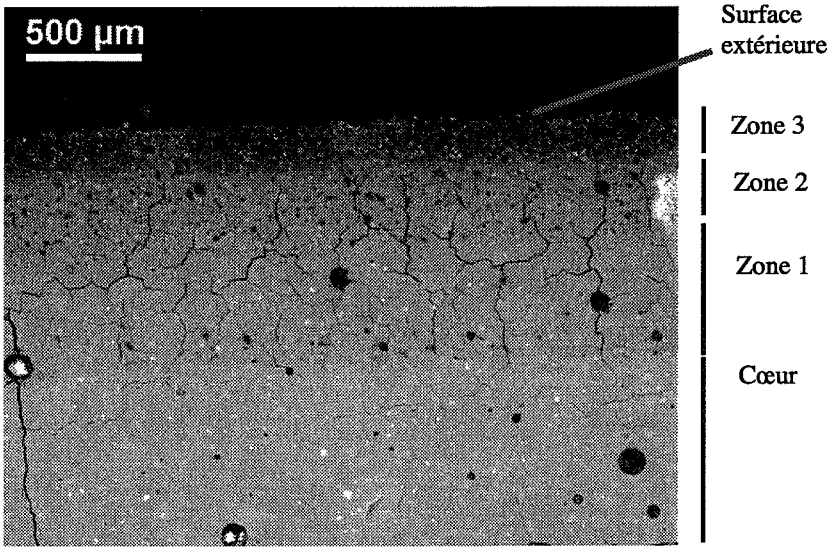


Fig. V-63 : Vue globale d'une section d'échantillon altéré (altération par de l'eau acidifiée à pH = 4 avec H_2SO_4)

Les limites de ces zones sont parallèles à la surface extérieure qui était en contact avec la solution du réacteur. Le cœur de l'échantillon (en bas de la figure V-63) présente une teinte gris clair qui semble être homogène. Entre le cœur et la surface extérieure de l'échantillon, on distingue trois zones. Nous appelons "zone 1" la zone adjacente au cœur de l'échantillon. La zone 1 présente une teinte plus foncée que celle du cœur. Des îlots de teinte gris clair sont dispersés dans cette zone. La zone adjacente à la zone 1 est appelée "zone 2". La zone 2 a une teinte moyenne plus foncée que celle de la zone 1 et est parsemée de tâches sombres. Enfin, entre la surface extérieure et la zone 2, on distingue une zone de teinte grise plus foncée que celle de la zone 2, appelée "zone 3".

Cette zonation est semblable à celle décrite au paragraphe 1-2-2 de ce chapitre V, pour les échantillons altérés par de l'eau distillée sous atmosphère inerte.

3-2-2- Zonation chimique des échantillons

D'après les cartes de répartition d'éléments chimiques associées à l'image acquise en mode électrons rétrodiffusés, le cœur est la zone la plus riche en calcium, la zone 1 la plus riche en soufre et la zone 2 la plus riche en silicium (cf. figure V-64). La zone 3 contient très peu de soufre, mais présente des teneurs en fer, aluminium et magnésium supérieures à celles des zones 1, 2 et du cœur.

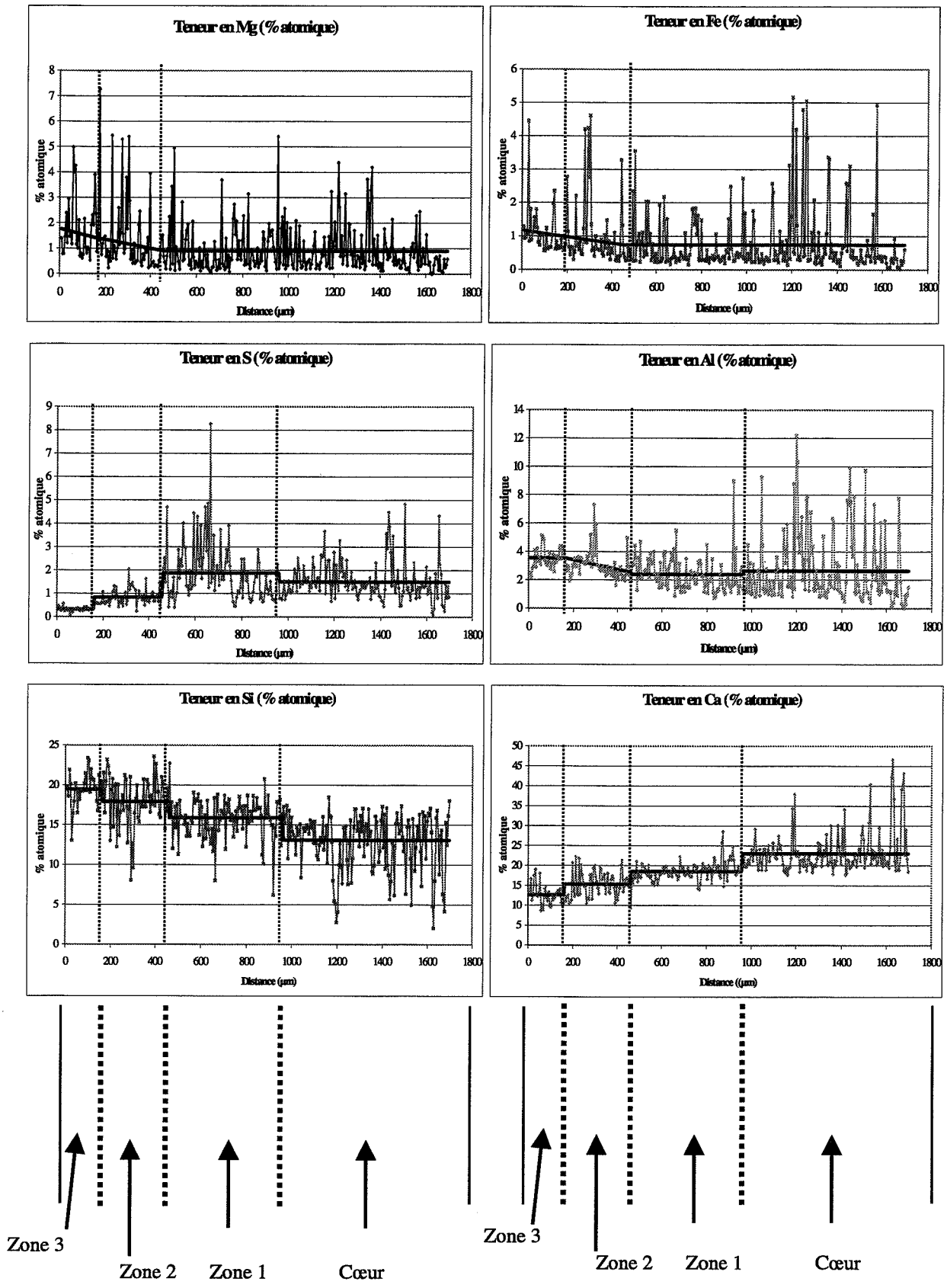


Fig. V-65 : Pourcentages atomiques de Ca, Si, S, Al, Fe, Mg dans une section d'échantillon altéré (altération par de l'eau acidifiée à pH = 4 avec H_2SO_4)

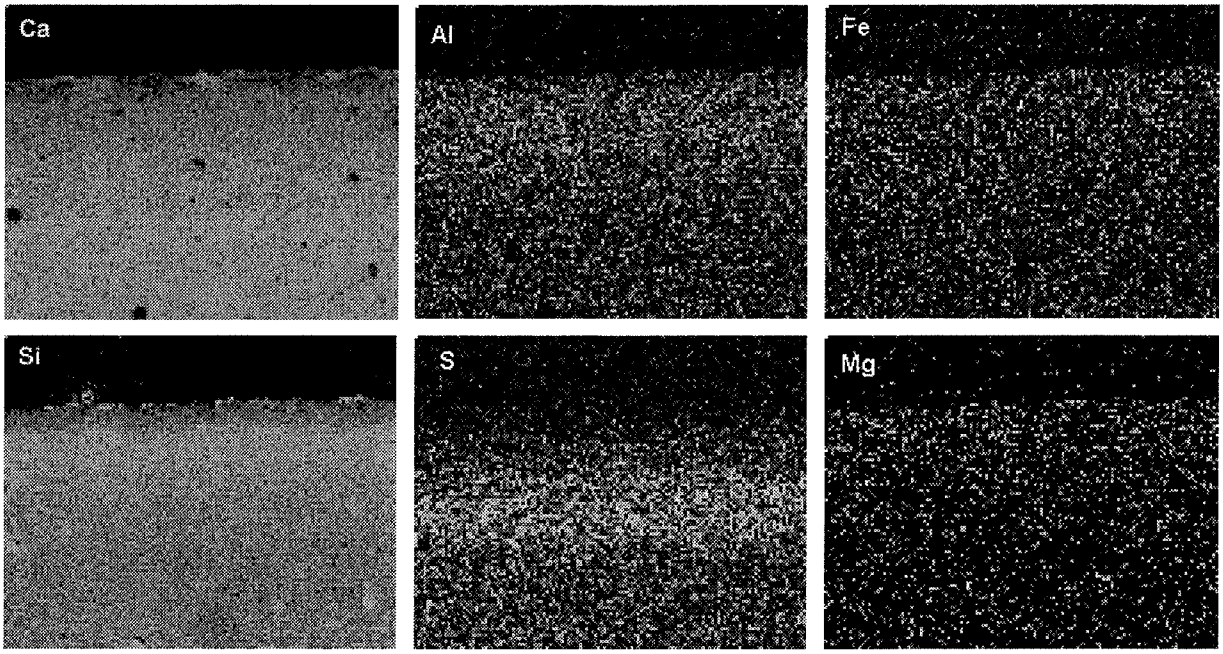


Fig. V-64 : Cartes de répartition d'éléments associées à l'image de la figure V-63 (altération par de l'eau acidifiée à pH = 4 avec H_2SO_4)

Par microsonde électronique, nous avons effectué des séries d'analyses chimiques ponctuelles sur des lignes imaginaires qui partent de la surface extérieure et se terminent dans le cœur. Les résultats obtenus pour l'une de ces traversées sont reportés dans les graphiques de la page ci-contre (cf. figure V-65). Les points sont espacés les uns des autres de 5 µm sur 1700 µm. La distance 0 µm correspond à la surface extérieure de l'échantillon.

La progression du cœur vers la surface extérieure s'accompagne d'une décalcification et d'une augmentation des teneurs en silicium, magnésium, fer et aluminium. Le soufre est plus concentré dans la zone 1 que dans le cœur. Mais la teneur en soufre diminue rapidement en passant à la zone 2 puis à la zone 3. Notons que la teneur en soufre de la zone 3 n'est pas nulle, contrairement à ce qui avait été observé pour les échantillons des expériences précédentes (cf. figures V-11 et V-38). Les profils d'évolution de Ca, Si, Mg, Fe, Al et S sont schématisés à la figure V-66.

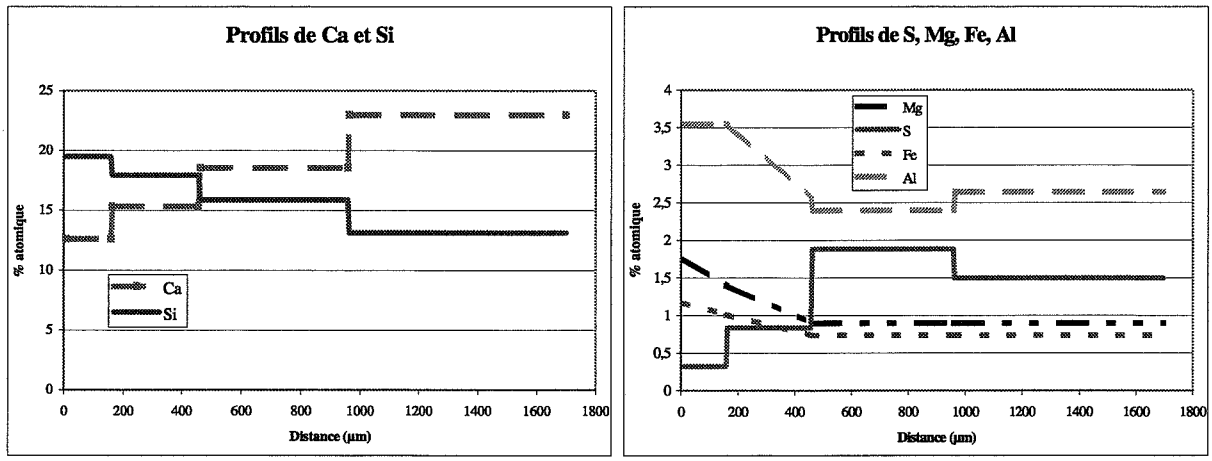


Fig. V-66 : Schématisation des profils des concentrations de Ca, Si, Al, Fe, Mg, et S dans l'échantillon altéré par de l'eau acidifiée à pH = 4 avec H_2SO_4.

3-3-3- Zonation minéralogique des échantillons

Comme pour les expériences précédentes, nous avons analysé par DRX la surface brute de l'échantillon juste après la fin de l'expérience d'altération. Puis nous avons usé progressivement l'échantillon sur une profondeur de 100 µm environ. Chaque nouvelle surface obtenue après usure a été analysée par diffraction aux rayons X.

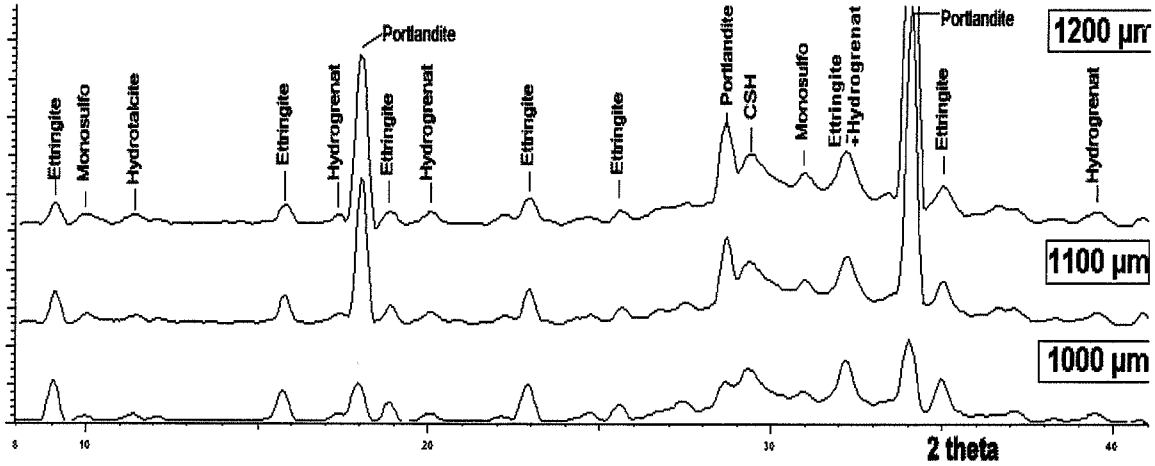


Fig. V-67 : Diffractogrammes de surfaces à 1200 µm, 1100 µm, 1000 µm de distance de la surface extérieure (altération par de l'eau acidifiée à pH = 4 avec H_2SO_4)

Le diffractogramme acquis à 1200 µm (cf. figure V-67) correspond à l'analyse du cœur de l'échantillon. Il est semblable à celui de la pâte initiale (cf. figure IV-1). A 1100 µm de profondeur, les signaux de la portlandite et du monosulfoaluminate de calcium diminuent d'intensité. Cette diminution se poursuit à 1000 µm (cf. figure V-67).

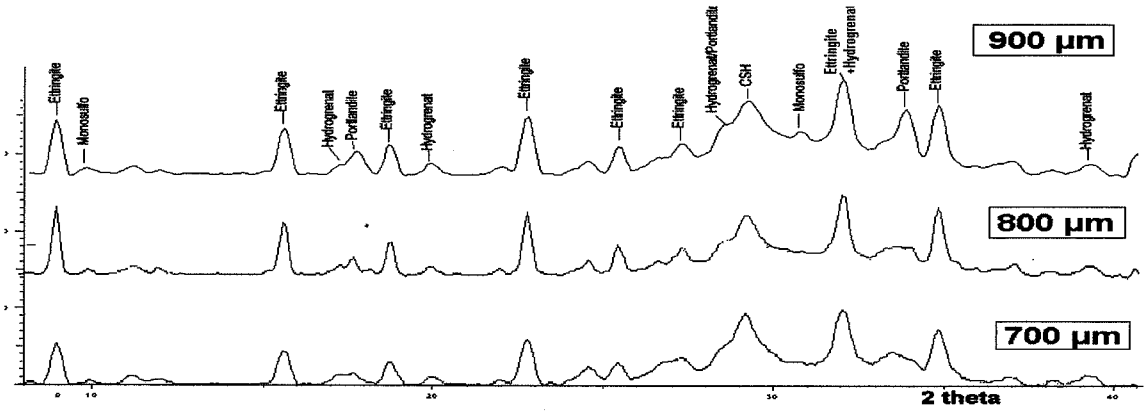


Fig. V-68 : Diffractogrammes de surfaces à 900 µm, 800 µm, 700 µm de distance de la surface extérieure (altération par de l'eau acidifiée à pH = 4 avec H_2SO_4)

A 900 µm de profondeur, les signaux du monosulfoaluminate de calcium et de la portlandite sont plus faibles qu'à 1000 µm (cf. figure V-68). Parallèlement, le signal de l'ettringite augmente à 900 µm et à 800 µm. A 700 µm de profondeur, le signal de l'ettringite diminue mais reste plus élevé que dans le cœur.

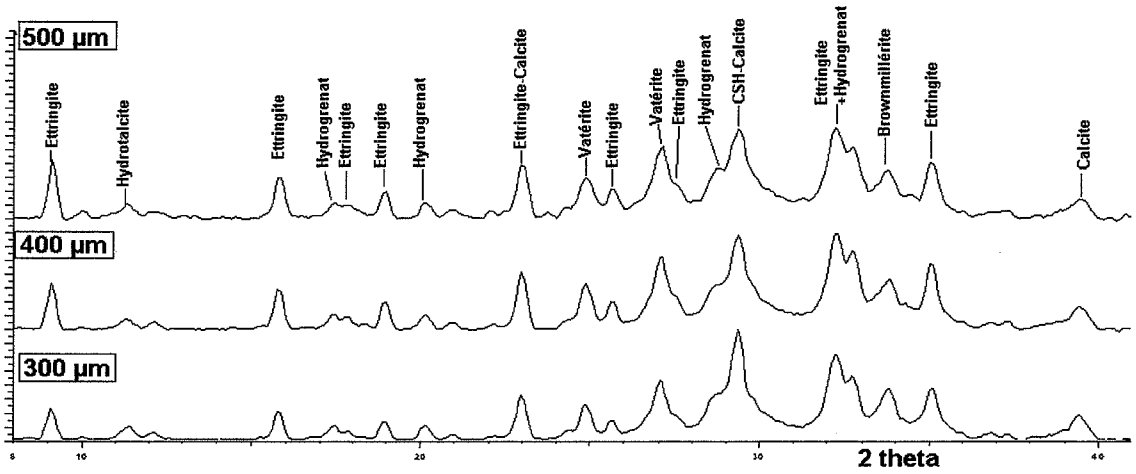


Fig. V-69 : Diffractogrammes de surfaces à 500 µm, 400 µm, 300 µm de distance de la surface extérieure (altération par de l'eau acidifiée à pH = 4 avec H_2SO_4)

A 500 µm, les signaux de la calcite et de la vatérite apparaissent (cf. figure V-69). A la distance réticulaire de 3,04 Å, le large pic attribué aux CSH dans les diffractogrammes précédents, est remplacé par un pic plus fin attribué à la calcite. A 400 µm et 300 µm, le signal de la calcite augmente et celui de l'ettringite diminue.

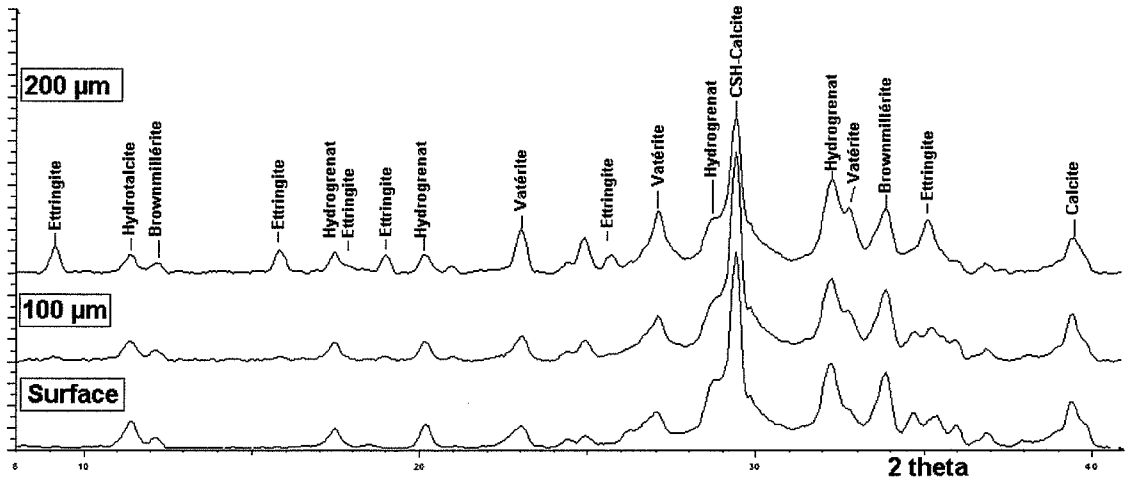


Fig. V-70 : Diffractogrammes de surfaces à 200 µm, 100 µm de distance de la surface extérieure, et diffractogramme de la surface extérieure (altération par de l'eau acidifiée à pH = 4 avec H_2SO_4)

A 200 µm, le signal de l'ettringite est encore présent, mais avec une faible intensité (cf. figure V-70). A 100 µm de profondeur et à la surface, il a disparu. Pour les trois diffractogrammes de la figure V-70, le signal de la calcite est plus net qu'à la figure V-69. A 100 µm et à la surface, le signal de l'hydrotalcite augmente en intensité.

Etant donné que les analyses ont été effectuées sur le même type de matrice, les variations d'intensité exprimées à la figure V-71 sont reliées aux variations des teneurs des phases analysées. Les variations des intensités des signaux des différentes phases détectées sont résumées à la figure V-71.

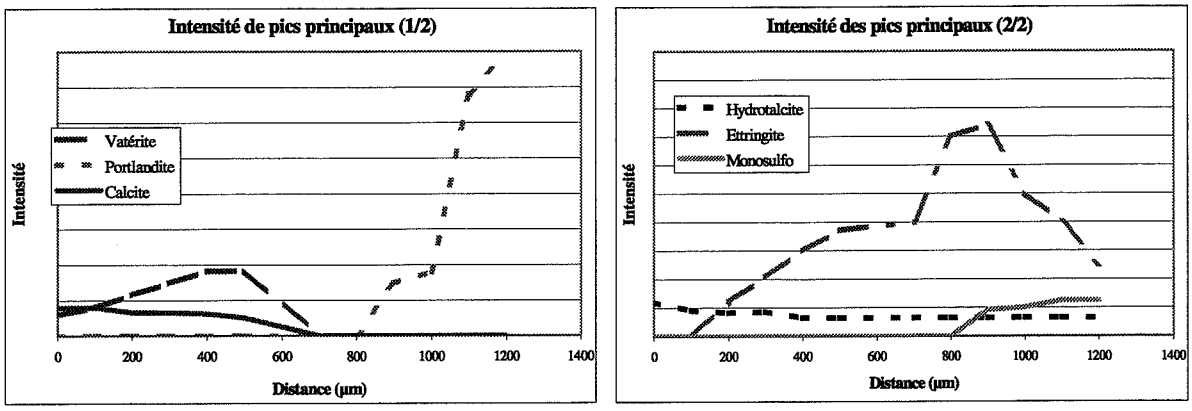


Fig. V-71 : Profils d'intensité des pics principaux de phases analysées par diffraction aux rayons X (altération par de l'eau acidifiée à pH = 4 avec H_2SO_4)

Ces variations de teneurs des phases dans les échantillons altérés sont reliées à la zonation chimique en évidence précédemment au tableau V-3.

Tableau V-3 : Phases identifiées par DRX dans les zones 1, 2, 3 et le cœur des échantillons altérés par de l'eau acidifiée à pH = 4 avec H_2SO_4..

Phase	*Cœur*	*Transition*	*Zone 1*	*Transition*	*Zone 2*	*Transition*	*Zone 3 (bordure)*
Portlandite	Présente	↘	-	-	-	-	-
Ettringite	Présente	↗	→	↘	↘	↘	-
Monosulfo aluminate	Présent	↘	-	-	-	-	-
Hydrogrenat	Présent	→	→	→	→	→	→
Hydrotalcite	Présente	→	→	→	→	↗	↗
Calcite	Absente	-	-	↗	→	↗	→
Vatérite	Absente	-	-	↗	→	↘	↘

Le cœur des échantillons altérés est semblable aux échantillons initiaux. Sans tenir compte des CSH qui seront caractérisés en microsonde électronique, le cœur est constitué de portlandite, d'ettringite, de monosulfoaluminate de calcium, d'hydrogrenat, d'hydrotalcite.

Dans la zone 1, la portlandite a disparu. Le monosulfoaluminate de calcium disparaît aussi au profit de l'ettringite. De l'ettringite néoformée s'ajoute à l'ettringite initiale dans la zone 1, ce qui peut expliquer la forte teneur en soufre par rapport aux autres zones.

La zone 2 contient encore de l'ettringite, mais en quantité décroissante. De la calcite et de la vatérite, deux polymorphes de $CaCO_3$, précipitent dans la zone 2. La présence de phases carbonatées n'est pas étonnante puisque le dispositif expérimental fonctionnait à l'air ambiant. Les analyses par DRX ne fournissent aucune explication sur le fait que la zone 2 soit plus concentrée en silicium que les autres. Une raison nous sera peut-être fournie lors des analyses en microsonde.

La zone 3 contient, comme seules phases initiales du ciment hydraté, de l'hydrogrenat et de l'hydrotalcite. La calcite et la vatérite sont des phases néoformées présentes dans la zone 3. La forte teneur en Mg mise en évidence en microsonde peut s'expliquer par l'augmentation de la teneur en hydrotalcite, d'après le tableau V-3. La zone 3 ne contient aucune phase sulfatée. Le soufre, dont la présence a été détectée en microsonde, est probablement adsorbé sur des surfaces d'hydrates.

3-4- Etude des différentes zones au MEB et en microsonde électronique

Nous avons effectué des observations au microscope électronique et des séries d'analyse chimiques ponctuelles en microsonde sur des sections polies d'échantillon altéré.

3-4-1- Etude du cœur

Analyses chimiques ponctuelles

Les points acquis lors de séries d'analyse et appartenant au cœur de l'échantillon, sont reportés dans deux diagrammes de composition (cf. figure V-72). L'emplacement des points analysés dans les échantillons témoins est l'aire grisée.

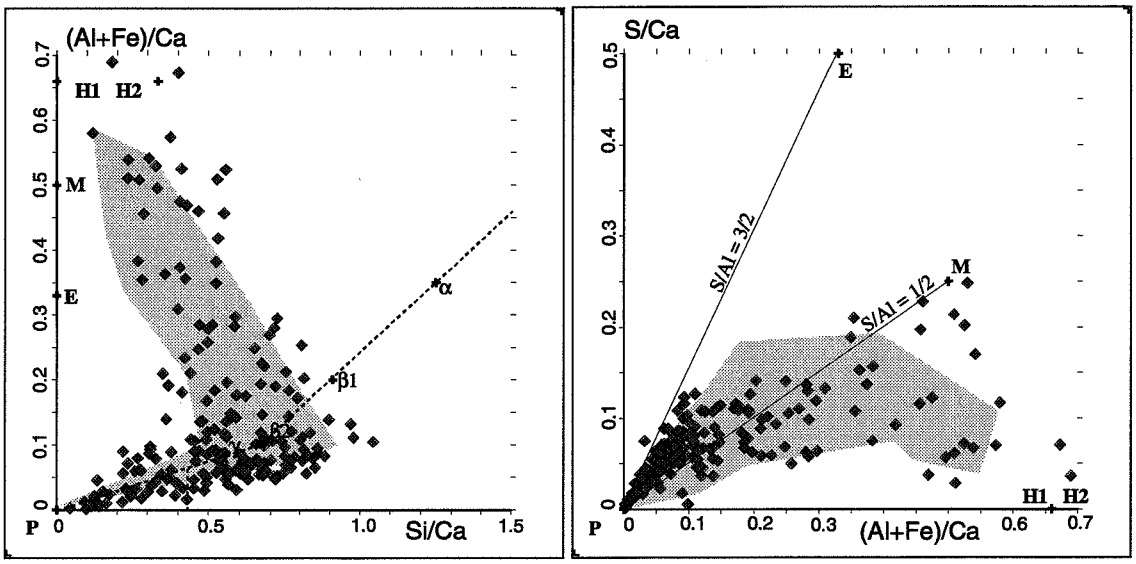


Fig. V-72 : Diagrammes de composition du cœur de l'échantillon altéré (altération par de l'eau acidifiée à pH = 4 avec H_2SO_4)

Légende

Symbole	Type de phase	Notation cimentière
E	Ettringite	$C_6As_3H_{32}$
H1	Hydrogrenat	C_3AH_6
H2	Hydrogrenat	C_3ASH_4
M	Monosulfoaluminate	C_4AsH_{12}

Symbole	Type de phase	Notation cimentière
α	CSH	$C_{0.8}SH_\gamma$
β1	CSH	$C_{1.1}SH_{\gamma'}$
β2	CSH	$C_{1.5}SH_{\gamma''}$
γ	CSH	$C_{1.8}SH_{\gamma'''}$
P	Portlandite	CH

Dans les deux diagrammes de composition de la figure V-72, les points d'analyse appartenant au cœur occupent le même emplacement que les points des échantillons témoins. Le cœur des échantillons est donc constitué de portlandite, de CSH, d'ettringite et de monosulfoaluminate de calcium.

Les CSH présents ont leur rapport C/S compris entre 1 et 2,1 (cf. figure V-73). D'après ces valeurs, les CSH présents dans le cœur s'apparentent aux types β et γ, comme dans les échantillons témoins. Toutefois, on observe un début de décalcification des CSH avec un léger décalage de l'ensemble des points vers des valeurs de C/S plus faibles par rapport à l'histogramme de distribution des rapports C/S des échantillons témoins de la figure IV-5 du chapitre IV.

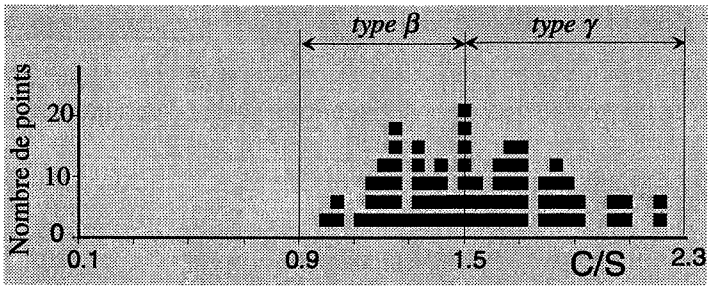


Fig. V-73 : Histogramme de répartition des rapports C/S des CSH analysés dans le cœur (altération par de l'eau acidifiée à pH = 4 avec H_2SO_4)

Organisation des phases

Au microscope électronique à balayage, nous avons observé une organisation des hydrates dans le cœur similaire à celle des échantillons témoins.

3-4-2- Etude de la zone 1

Analyses chimiques ponctuelles

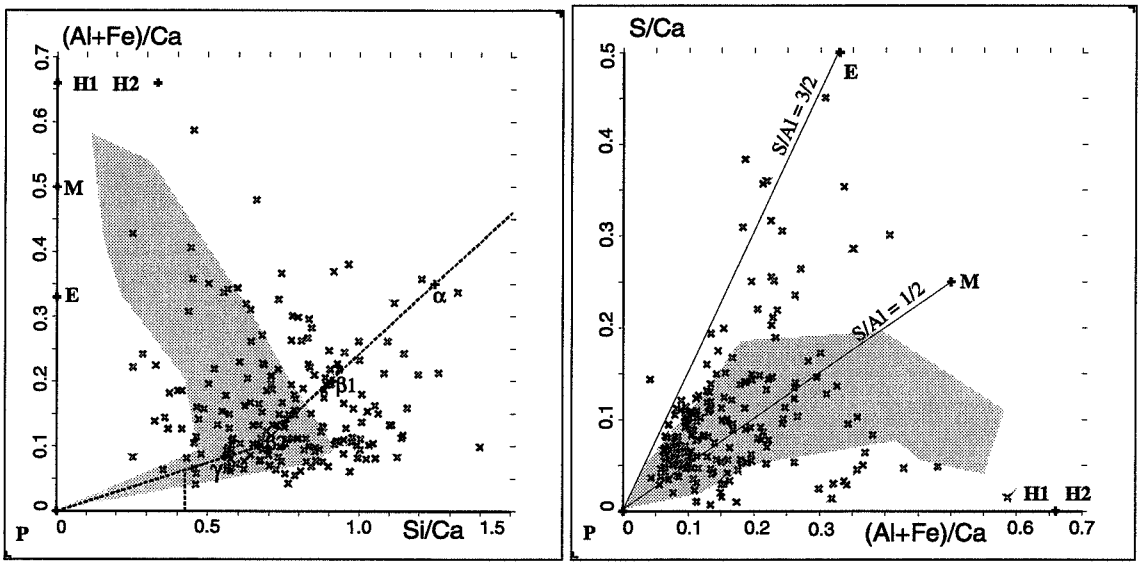


Fig. V-74 : Diagrammes de composition de la zone 1 (altération par de l'eau acidifiée à pH = 4 avec H_2SO_4)

Légende

Symbole	Type de phase	Notation cimentière
E	Ettringite	$C_6As_3H_{32}$
H1	Hydrogrenat	C_3AH_6
H2	Hydrogrenat	C_3ASH_4
M	Monosulfoaluminate	C_4AsH_{12}

Symbole	Type de phase	Notation cimentière
α	CSH	$C_{0.8}SH_\gamma$
β1	CSH	$C_{1.1}SH_{\gamma'}$
β2	CSH	$C_{1.5}SH_{\gamma''}$
γ	CSH	$C_{1.8}SH_{\gamma'''}$
P	Portlandite	CH

Dans le premier diagramme de la figure V-74, les points d'analyse acquis dans la zone 1 sont décalés vers des valeurs de Si/Ca plus élevées par rapport à l'emplacement des points acquis dans les échantillons témoins (aire grisée). Aucun point ne se trouve au voisinage du segment (P, γ). La portlandite est donc absente de la zone 1, conformément aux résultats de diffraction aux rayons X.

Dans le deuxième diagramme de la figure V-74, une partie des points se trouve dans l'aire témoin (colorée en gris). Parmi les points en dehors de l'aire témoin, certains longent le segment (P, E). Ils représentent des mélanges de CSH et d'ettringite. Les points à proximité du point E représentent des cristaux d'ettringite quasiment purs. Ce sont probablement les cristaux néoformés mis en évidence par DRX.

Les CSH présents dans la zone 1 ont leur rapport C/S compris entre 0,8 et 1,8 (cf. figure V-75). La grande majorité des CSH voit son rapport C/S compris dans l'intervalle (0,9, 1,5) qui correspond au domaine du type β. On note la présence de trois populations importantes à C/S = 1, C/S = 1,2 et C/S = 1,35.

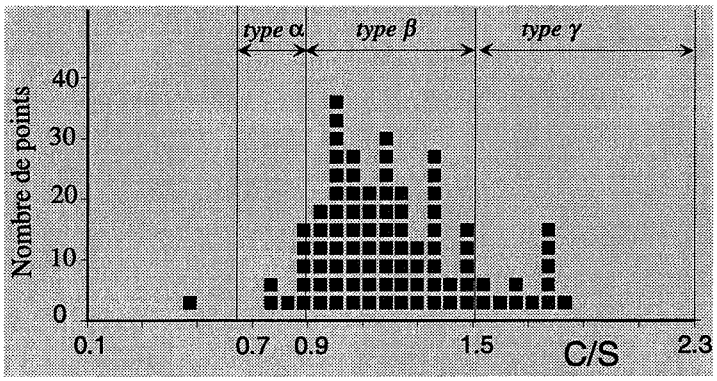


Fig. V-75 : Histogramme de répartition des rapports C/S des CSH de la zone 1 (altération par de l'eau acidifiée à pH = 4 avec H_2SO_4)

D'après les résultats de DRX et de microsonde électronique, les phases présentes dans la zone 1 sont :

CSH (0,8< C/S < 1,8, avec une majorité de valeurs comprises entre 0,9 et 1,5), Ettringite, Hydrogrenat, Brownmillérite, Hydrotalcite.

Organisation des hydrates:

Nous avons observé la zone 1 au microscope électronique à balayage en mode électrons rétrodiffusés (cf. figure V-76a). Parmi les hydrates, on distingue des îlots de texture fine et homogène qui rappellent les Ip-CSH observés dans les échantillons témoins (repère I). Ces îlots sont entourés d'hydrates de teinte grise plus foncée (repère II) dont certains sont en forme de bâtonnets (repère III). Des grains de brownmillérite résiduels apparaissent en blanc et sont dispersés dans la masse d'hydrates (repère IV).

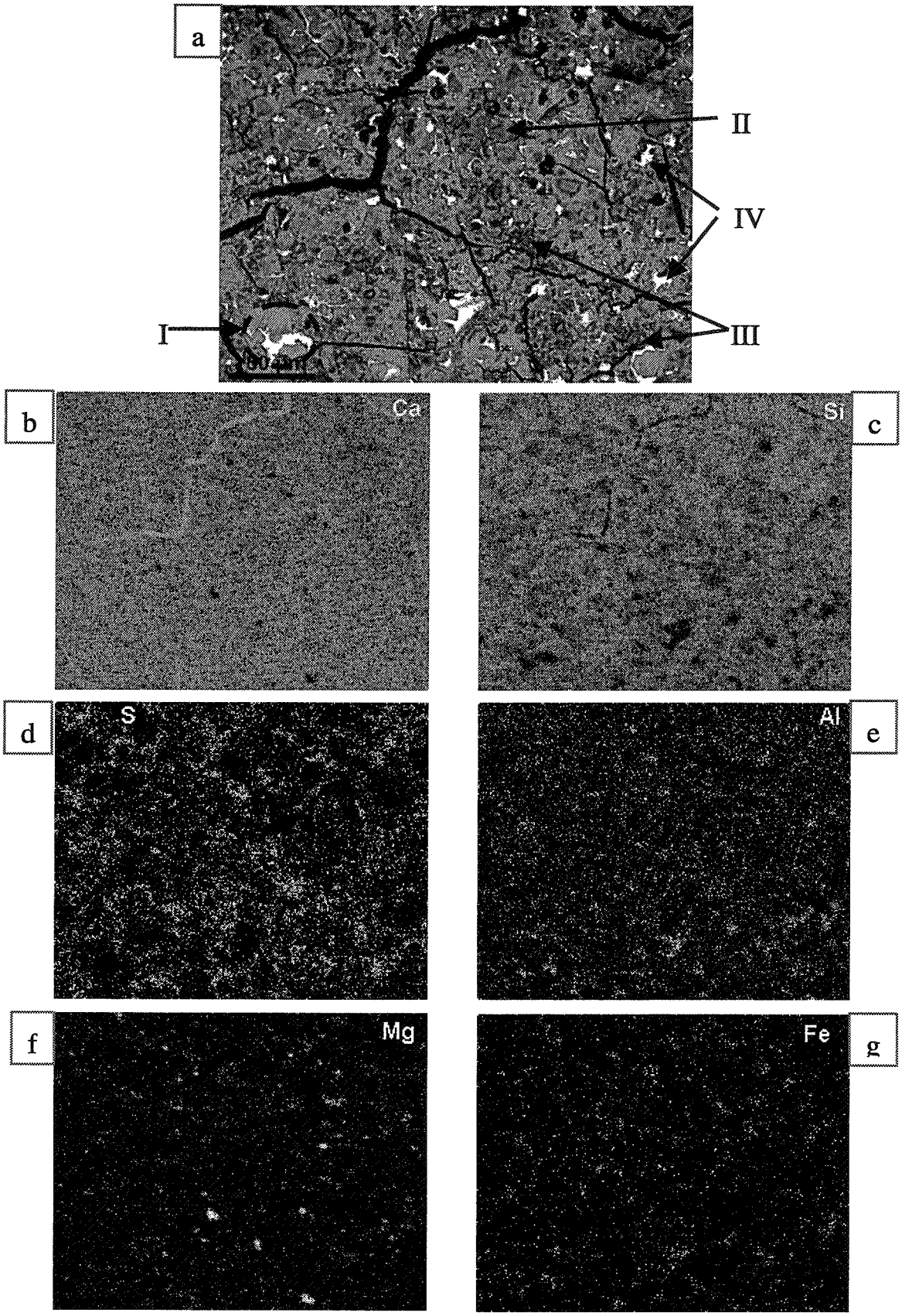


Fig. V-76 : Observation au MEB de la zone 1 de l'échantillon de pâte altéré par de l'eau acidifiée à pH = 4 avec H_2SO_4

Carte de répartition de Ca (cf. figure V-76b) :

Le calcium est présent partout dans la zone observée (cela n'est pas étonnant puisque toutes les phases présentes dans la zone 1 contiennent du calcium). Le calcium est présent en plus forte concentration dans les zones repérées par (I) à la figure V-76a.

Carte de répartition de Si (cf. figure V-76c) :

Le silicium est présent dans les zones d'hydrates repérées par (I) et (II) à la figure V-76a. Ces zones sont donc constituées de CSH.

Carte de répartition de S (cf. figure V-76d) :

Le soufre est en forte concentration dans les phases en bâtonnets repérées par (III) à la figure V-76a. Les zones dépourvues de soufre correspondent aux Ip-CSH repérés par (I) à la figure V-76a.

Carte de répartition de Al (cf. figure V-76e) :

Al est présent en quantité importante dans les grains de brownmillérite. L'aluminium est également associé au soufre dans les zones contenant des phases en bâtonnets que nous identifions donc comme de l'ettringite.

Carte de répartition de Mg (cf. figure V-76f) :

La répartition du magnésium est similaire à celle observée dans les échantillons témoins. Des zones ponctuelles de forte teneur correspondent à des cristaux de périclase dispersés dans les hydrates et les grains de brownmillérite. De plus, le magnésium est présent, en concentration moins élevée, dans les zones d'Ip-CSH repérées par (I) à la figure V-76a. Ainsi, la répartition du magnésium nous permet de déterminer les zones d'Ip-CSH, comme dans les échantillons témoins.

Carte de répartition de Fe (cf. figure V-76g) :

Le fer est localisé essentiellement dans les grains de brownmillérite résiduels et les hydrates voisins de ces grains, qui sont probablement des hydrogrenats.

Les CSH sont les constituants principaux de la zone 1. Comme dans les échantillons initiaux, ils sont organisés en Ip-CSH et Op-CSH. Des cristaux d'ettringite néoformés sont mélangés aux Op-CSH. La surface de ces derniers a pu servir de site de germination aux cristaux (Rougeau [1994]). Ceci avait déjà été observé dans les échantillons altérés par de l'eau distillée sous atmosphère inerte et dans les échantillons altérés par de l'eau déionisée sous atmosphère carbonatée. Mais les plages d'ettringite semblent être plus grandes et plus nombreuses dans ces échantillons altérés par de l'eau acidifiée à pH = 4 par de l'acide sulfurique. Les cristaux semblent être plus massifs également, et des fissures sont présentes (cf. figure V-77).

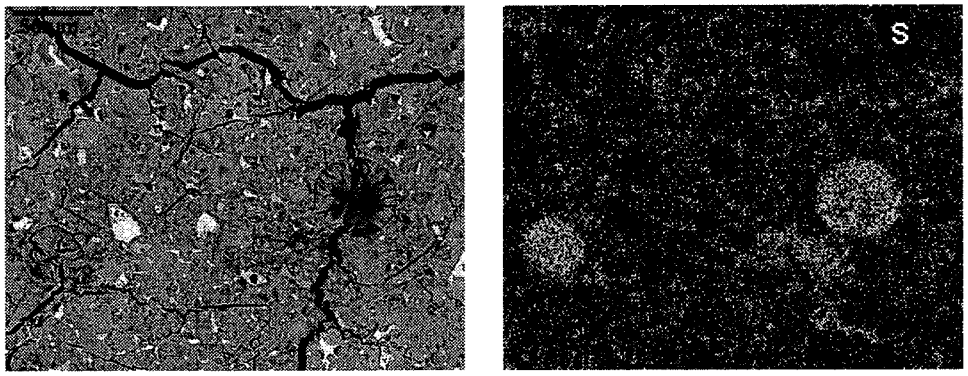


Fig. V-77 : Observation de la zone 1 en mode électrons rétrodiffusés et carte de répartition de S associée (altération par de l'eau acidifiée à pH = 4 avec H_2SO_4)

3-4-3- Etude de la zone 2

Analyses chimiques ponctuelles

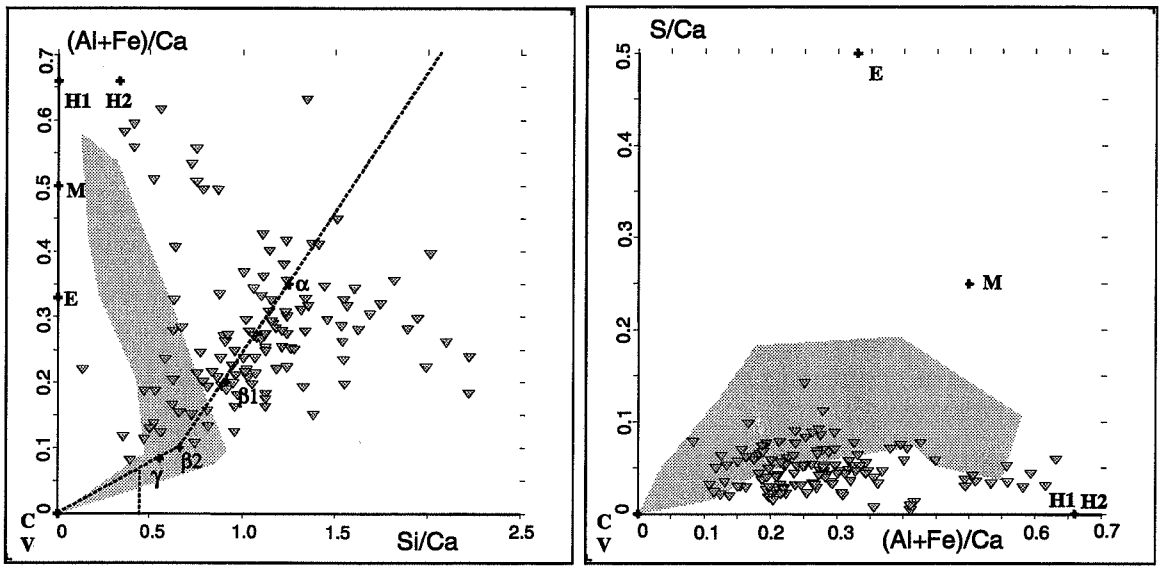


Fig. V-78 : Diagrammes de composition de la zone 2 (altération par de l'eau acidifiée à pH = 4 avec H_2SO_4)

Légende

Symbole	Type de phase	Notation cimentière	Symbole	Type de phase	Notation cimentière
E	Ettringite	$C_6As_3H_{32}$	α	CSH	$C_{0.8}SH_Y$
H1	Hydrogrenat	C_3AH_6	β1	CSH	$C_{1.1}SH_{Y'}$
H2	Hydrogrenat	C_3ASH_4	β2	CSH	$C_{1.5}SH_{Y''}$
M	Monosulfoaluminate	C_4AsH_{12}	γ	CSH	$C_{1.8}SH_{Y'''}$
V	Vatérite	$CaCO_3$	C	Calcite	Cc

Dans le premier diagramme de composition de la figure V-78, les points sont relativement dispersés. Par rapport à l'emplacement de l'aire témoin (en rose), les points appartenant à la zone 2 sont décalés vers des valeurs de Si/Ca et (Al+Fe)/Ca plus élevées.

Les CSH analysés dans la zone 2 sont moins calciques que les CSH des zones précédentes (cf. figure V-79). Leur rapport C/S est compris entre 0,5 et 1,1. Cet intervalle de valeurs concerne des CSH de type β, de type α pur et de type α mélangé à de la silice amorphe. Deux populations importantes semblent se distinguer, l'une à C/S = 0,7 et l'autre à C/S = 0,9.

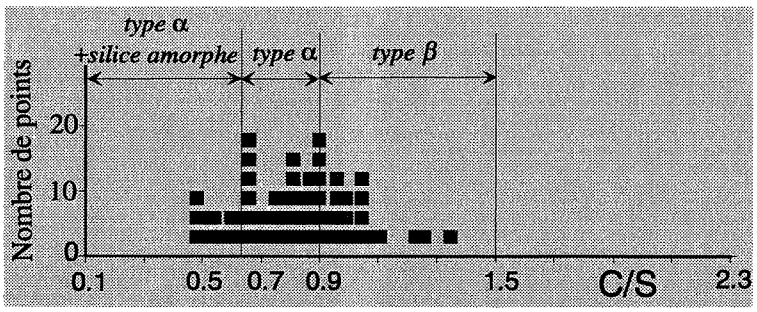


Fig. V-79 : Histogramme de répartition des rapports C/S des CSH de la zone 2 (altération par de l'eau acidifiée à pH = 4 avec H_2SO_4)

Dans le deuxième diagramme de la figure V-78, les points sont décalés vers des valeurs de S/Ca plus faibles que celles des échantillons témoins. Les valeurs du rapport S/Ca sont d'ailleurs trop faibles pour pouvoir trancher sur la nature des sulfoaluminates présents (ettringite ou monosulfoaluminate de calcium). D'après les résultats obtenus par DRX, seule l'ettringite est présente.

La synthèse des résultats obtenus par DRX et en microsonde électronique nous permet de dresser la liste des phases présentes dans la zone 2 :

Ettringite, CSH (0,5 < C/S < 1,1), Vatérite, Calcite, Hydrogrenat, Hydrotalcite, Brownmillérite.

Organisation des hydrates

Au MEB, en mode électrons rétrodiffusés, la masse d'hydrates apparaît hétérogène (cf. figure V-80a). Des zones de teinte claire (repérées par (I) à la figure V-80a) sont parsemées de zones de teinte plus foncée (repère II). Des grains anhydres résiduels de brownmillérite sont toujours présents (repère III). On distingue des reliques de cristaux en bâtonnets qui sont probablement de l'ettringite (repère IV).

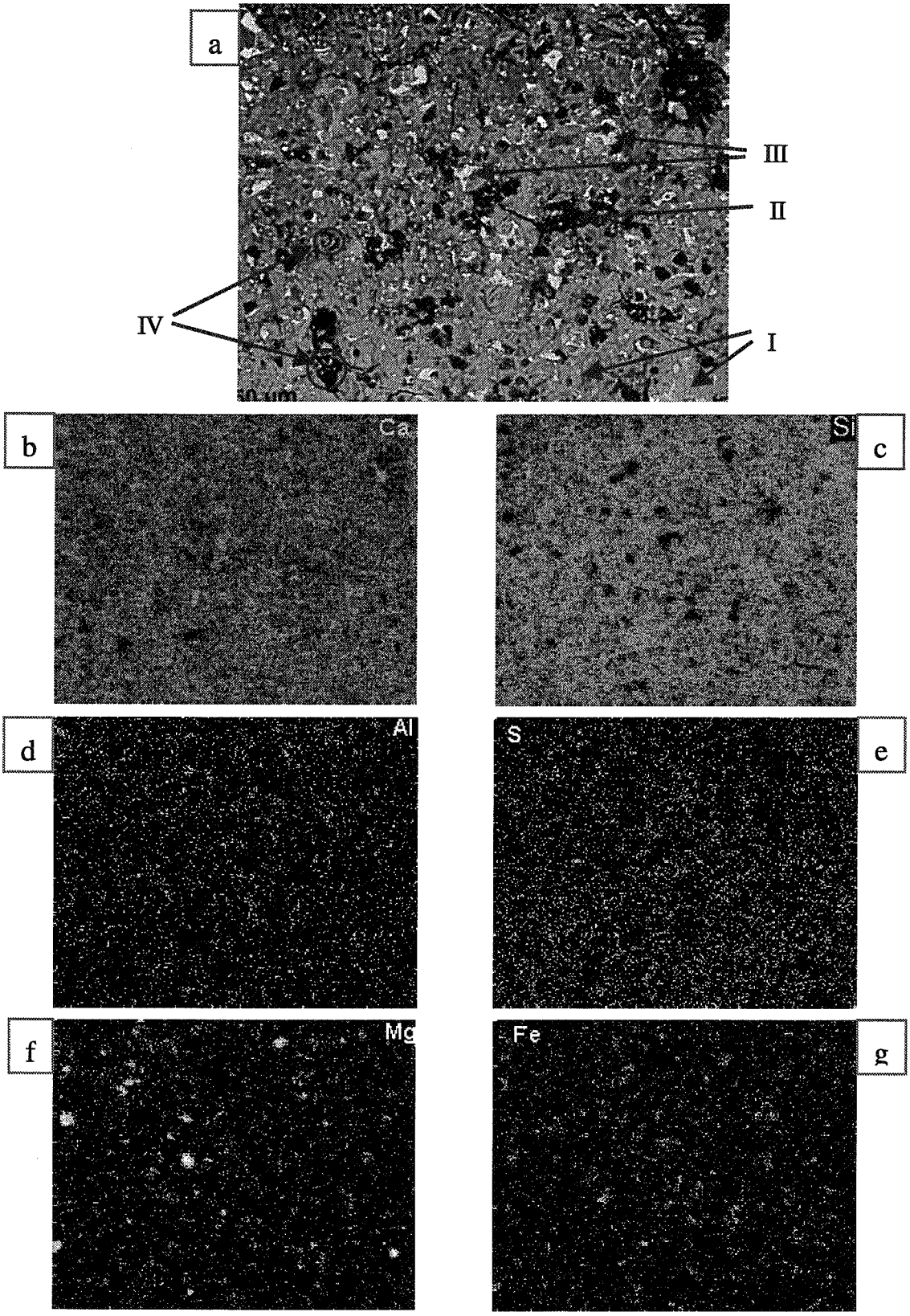


Fig. V-80 : Observation au MEB de la zone 2 de l'échantillon de pâte altéré par de l'eau acidifiée à pH = 4 avec H_2SO_4

Carte de répartition de Ca (cf. figure V-80b) :

La répartition du calcium est hétérogène dans la zone 2. Il est présent essentiellement dans les grains de brownmillérite et les zones d'hydrates de teinte claire (repérées par (I) à la figure V-80a). La teneur en Ca est plus faible dans les zones d'hydrates repérées par (II) à la figure V-80a.

Carte de répartition de Si (cf. figure V-80c) :

La répartition du silicium est opposée à celle du calcium. En effet, les zones de forte concentration en silicium correspondent aux zones d'hydrates repérées par (II) à la figure V-80a.

Carte de répartition de S (cf. figure V-80d) :

Concernant le soufre, on n'observe pas de zones de fortes concentrations. Le soufre est réparti en faible quantité dans les zones d'hydrates repérées par (I) à la figure V-80a, et absent des zones de teintes repérées par (II) à la figure V-80a.

Carte de répartition de Al (cf. figure V-80e) :

L'aluminium est fortement concentré dans les grains de brownmillérite résiduels. Parmi les hydrates, Al est présent dans les zones repérées par (I) à la figure V-80a et absent des zones de teinte foncée repérées par (II) à la figure V-80a.

D'après ces observations au MEB, les CSH sont toujours les constituants principaux de la zone 2. Leur organisation est différente de celles de la zone 1 et des échantillons initiaux. Des zones de CSH faiblement calciques sont parsemées de petites zones de CSH encore moins calciques et mélangés à de la silice amorphe. Le fait que la zone 2 soit riche en silicium peut s'expliquer par la présence de ces petites zones fortement concentrées en Si.

3-4-4- Etude de la zone 3

Analyses chimiques ponctuelles

Dans le premier diagramme de composition de la figure V-81, l'emplacement occupé par les points d'analyse de la zone 1 sont décalés vers des valeurs de Si/Ca et (Al+Fe)/Ca plus élevées par rapport à l'aire témoin (colorée en gris). Les phases identifiées comme dans des CSH correspondent sont de rapport C/S faible et fortement substitués. Les points se trouvant entre les points α et H1 et H2 sont des mélanges de CSH et hydrogrenats en quantités variables. Les points en bas à gauche du diagramme correspondent à des mélanges de CSH et calcite et/ou vatérite.

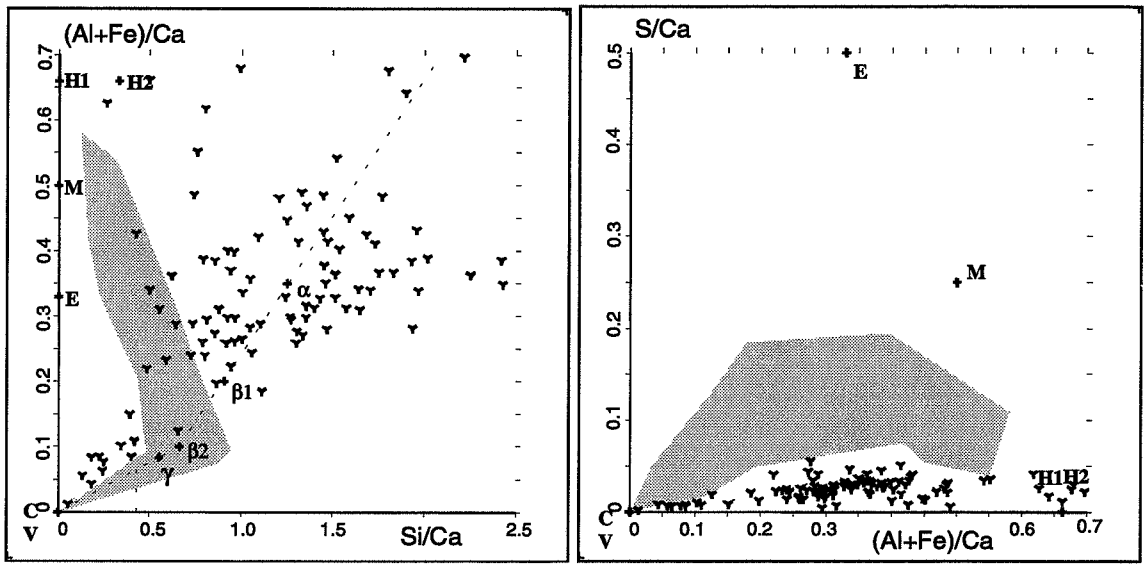


Fig. V-81 : Diagrammes de composition de la zone 3 (altération par de l'eau acidifiée à pH = 4 avec H_2SO_4)

Légende

Symbole	Type de phase	Notation cimentière	Symbole	Type de phase	Notation cimentière
E	Ettringite	$C_6As_3H_{32}$	α	CSH	$C_{0.8}SH_\gamma$
H1	Hydrogrenat	C_3AH_6	β1	CSH	$C_{1.1}SH_\gamma$
H2	Hydrogrenat	C_3ASH_4	β2	CSH	$C_{1.5}SH_{\gamma'}$
M	Monosulfoaluminate	C_4AsH_{12}	γ	CSH	$C_{1.8}SH_{\gamma''}$
V	Vatérite	$CaCO_3$	C	Calcite	Cc

Dans le deuxième diagramme de la figure V-81, les points se trouvent le long du segment (C, H1). Les valeurs des rapports S/Ca des points analysés sont faibles, mais non nulles. Comme les résultats par DRX nous ont montré l'absence de phases sulfatées (cf. tableau V-3), le soufre est probablement sous forme d'ions sulfates adsorbés à la surface d'hydrates présents dans la zone 3.

Les CSH de la zone 3 ont, effectivement, des rapports C/S faibles (cf. figure V-82). Les valeurs des rapports C/S sont comprises entre 0,4 et 0,9. Cet intervalle de valeurs correspond au domaine des CSH de type α pur et à une partie du domaine du type α mélangé à de la silice amorphe.

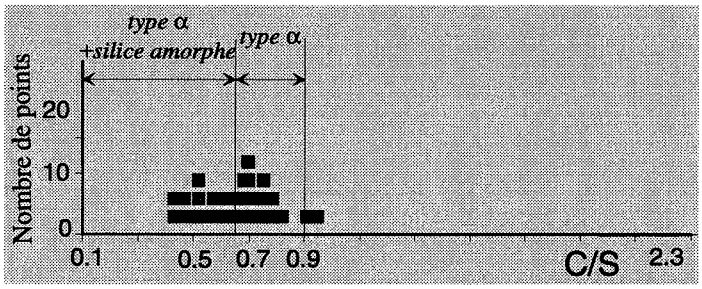


Fig. V-82 : Histogramme de répartition des rapports C/S des CSH de la zone 3 (altération par de l'eau acidifiée à pH = 4 avec H_2SO_4)

D'après les résultats obtenus par DRX et microsonde électronique, la liste des phases présentes dans la zone 3 est :

CSH (0,4 < C/S < 0,9), silice amorphe, Vatérite, Calcite, Hydrogrenat, Hydrotalcite, Brownmillérite.

D'après le tableau V-3, la teneur en hydrotalcite de la zone 3 serait supérieure à celle des autres zones. Comme pour les échantillons issus des expériences précédentes, nous reportons les points

d'analyse des différentes zones dans un diagramme triangulaire (Mg, Ca, Al) qui permet de visualiser notamment la calcite, l'hydrotalcite et les hydrogrenats.

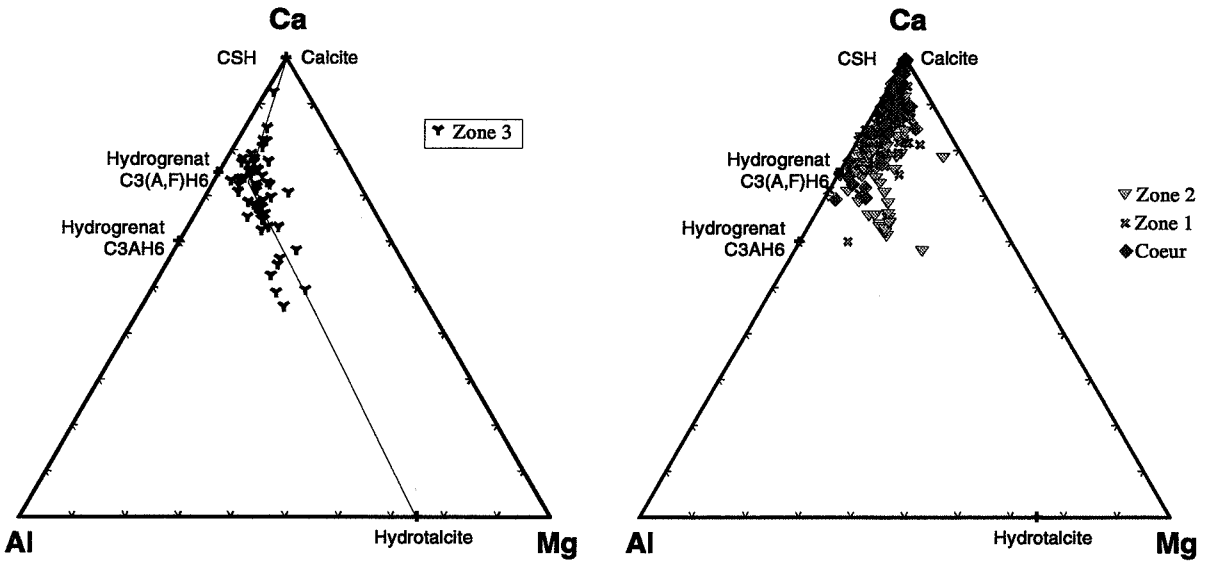


Fig. V-83 : Diagrammes triangulaires (Mg, Ca, Al) pour la zone 3 et les zones 1, 2 et le cœur (échantillon altéré par de l'eau acidifiée à pH = 4 avec H_2SO_4)

Le premier diagramme triangulaire de la figure V-83 regroupe les points d'analyse acquis dans la zone 3. On constate que les points représentent des mélanges de calcite, hydrogrenat et hydrotalcite en proportions fort variables. Parmi les points qui longent le segment (Hydrotalcite, Hydrogrenat), certains sont assez proches de l'extrémité "Hydrotalcite". Mais ils ne sont pas aussi proches que pouvaient l'être des points analysés dans les zones 3 des échantillons issus des expériences précédentes (cf. figures V-29 et V-56).

Les diagrammes de la figure V-83 sont cohérents avec l'augmentation du signal d'hydrotalcite en DRX. Des cristaux d'hydrotalcite précipiteraient dans la zone la plus superficielle de l'échantillon altéré, mais en quantités moindres que dans les échantillons des expériences précédentes.

Organisation des hydrates

Au MEB, en mode électrons rétrodiffusés, la zone 3 est constituée d'une masse d'hydrates de teinte sombre (cf. figure V-84a). Cette masse est parsemée de trous, de grains de brownmillérite (repère I) et de petits cristaux de calcite (repère II). Des reliques de couronnes d'hydratation ressortent de cette masse d'hydrates (repère III).

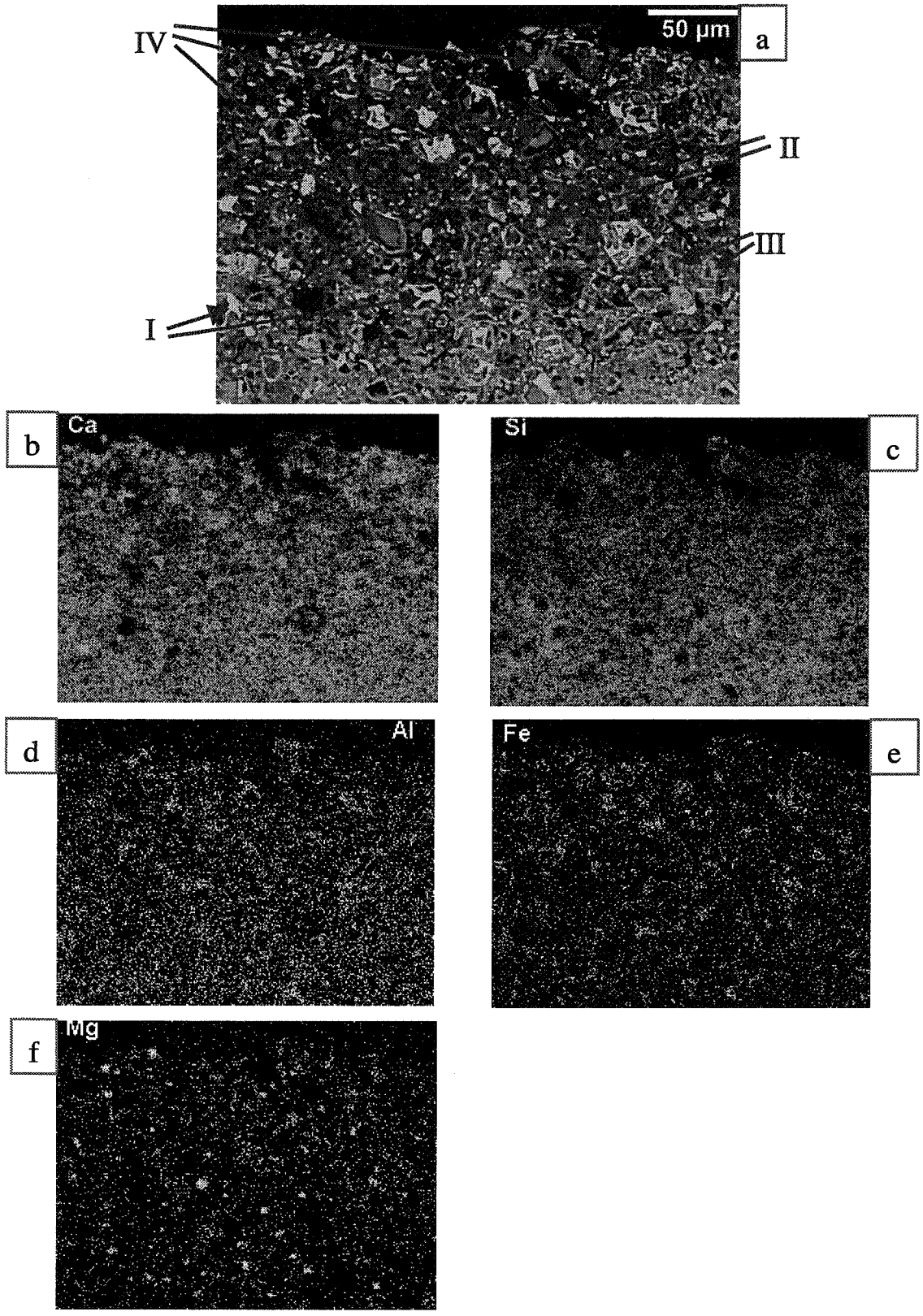


Fig. V-84 : Observation au MEB de la zone 3 de l'échantillon de pâte altéré par de l'eau acidifiée à pH = 4 avec H_2SO_4

Carte de répartition de Ca (cf. figure V-84b) :

La répartition du calcium est hétérogène dans la zone 3. Les zones de fortes concentrations correspondent à des grains de brownmillérite résiduels et des petits cristaux de calcite. Le calcium est également réparti dans la masse d'hydrates, mais en faible quantité.

Carte de répartition de Si (cf. figure V-84c) :

Le silicium est présent en faible quantité dans la masse d'hydrates constitutive de la zone 3, hydrates qui sont identifiés comme des CSH.

Carte de répartition de Al (cf. figure V-84d) :

Al est présent en forte concentration dans les grains de brownmillérite résiduels de la zone. L'aluminium est aussi présent dans les CSH constitutifs de la masse d'hydrates. Leur présence dans les CSH est conforme au premier diagramme de composition de la figure V-80.

Carte de répartition de Fe (cf. figure V-84e) :

Les zones de forte teneur en fer correspondent aux grains de brownmillérite. Le fer est également présent dans les CSH de la zone 3, comme Al.

Carte de répartition de Mg (cf. figure V-84f) :

Comme dans les échantillons de témoins, le magnésium occupe quelques zones ponctuelles de forte concentration qui sont des cristaux de périclase. Mg est aussi associé à Al dans certains cristaux que nous pouvons identifier comme de l'hydrotalcite. Certains cristaux d'hydrotalcite sont bien visibles dans la zone 3, comme ceux repérés par (IV) à la figure V-84a.

D'après ces observations au MEB, les CSH restent les hydrates constitutifs de la zone 3. Peu calciques et fortement substitués en fer et aluminium, leur distribution est uniforme, contrairement à ce que nous avions observé dans les autres zones.

3-5- Bilan et discussion des résultats expérimentaux obtenus lors de l'altération d'une pâte de ciment hydraté par de l'eau acidifiée à pH = 4 avec de l'acide sulfurique

Après avoir étudié l'altération d'échantillon de pâte de ciment hydraté dans une eau peu minéralisée sous atmosphère inerte puis sous atmosphère carbonatée, nous avons voulu connaître le comportement du ciment hydraté en contact avec une eau de pluie acide. Pour cela, nous avons immergé les échantillons dans un réacteur similaire à ceux des dispositifs expérimentaux précédents. Simplement, l'alimentation en continu a été faite avec de l'eau déionisée mélangée à de l'acide sulfurique, le mélange ayant un pH de 4. Pendant deux mois d'expérience, la concentration en ions sulfates de la solution du réacteur a été constamment 5 mg/l. Le pH de la solution du réacteur est resté supérieur à 6,2.

Au bout des deux mois d'expérience, les échantillons de ciment hydraté présentent une zonation similaire à celle qui s'était formée dans les échantillons altérés par de l'eau distillée sous atmosphère inerte.

La partie centrale a une composition et une microstructure proche de celle des échantillons initiaux. Les phases présentes sont la portlandite, des CSH, du monosulfoaluminate de calcium, de l'ettringite, de l'hydrogrenat et de l'hydrotalcite. Les CSH ont leur rapport C/S compris entre 1 et 2,3, comme les CSH de types β et γ, et sont organisés en Ip-CSH et Op-CSH.

Entre le cœur des échantillons et la surface extérieure, on distingue trois zones de composition et microstructure particulières. La limite entre le cœur et la première zone est marquée par la dissolution de la portlandite et du monosulfoaluminate de calcium, et la formation de nouveaux cristaux d'ettringite. Certains cristaux néoformés sont mélangés aux Op-CSH, comme dans les échantillons altérés par de l'eau distillée sous atmosphère inerte, et d'autres remplissent des bulles d'air, sous forme de cristaux massifs. La précipitation de nouveaux cristaux d'ettringite semble être plus forte dans ces échantillons que dans ceux issus des expériences précédentes. Les CSH de cette première zone sont donc organisés en Ip-CSH et Op-CSH, comme dans le cœur des échantillons. Leur rapport C/S est compris entre 0,8 et 1,9 comme dans la zone 1 des échantillons altérés avec de l'eau distillée sous atmosphère inerte. L'hydrogrenat et l'hydrotalite sont toujours présents.

Dans la deuxième zone, la teneur en ettringite devient faible. Deux polymorphes de $CaCO_3$, la vatérite et la calcite, précipitent. L'hydrogrenat et l'hydrotalcite sont toujours présents. Pour ce qui est des CSH, ils sont répartis en deux sous-zones, une sous-zone de CSH de rapport C/S aux alentours de 0,8-0,9 et une sous-zone de CSH mélangés à de la silice amorphe, le mélange ayant un rapport C/S moyen de 0,6-0,7.

La troisième zone, en bordure d'échantillon, a, elle aussi des caractéristiques similaires à la bordure de l'échantillon altéré par de l'eau distillée sous atmosphère inerte. Les CSH mélangés à de la silice amorphe ont une composition et une répartition homogènes dans cette zone ($0,4 < C/S < 0,8$). L'ettringite a disparu. L'hydrogrenat et l'hydrotalcite sont les seules phases initiales du ciment encore présentes. Ces phases sont accompagnées de calcite et de vatérite. En microsonde électronique, du soufre a été détecté dans cette zone bordure, alors qu'il était absent des couches superficielles des échantillons issus des expériences précédentes. En l'absence de phases sulfatées, le soufre doit se trouver, probablement, sous forme d'ions sulfatés adsorbés à la surface d'hydrates.

4- Altération d'échantillons de mortier dans les mêmes conditions expérimentales que les échantillons de pâte de ciment

Nous avons fait subir les expériences d'altération décrites aux paragraphes 1-1, 2-1 et 3-1 à des échantillons de mortier. Les mortiers ont été confectionnés avec le même ciment CPA-CEM I 52,5 R qui a servi à la confection des échantillons de pâte pure. Les granulats utilisés sont des grains de sable quartzeux n'ayant aucune interaction chimique avec le ciment. Nous avons vu, au paragraphe 5 du chapitre I, que les zones d'interface entre les grains de sable et la pâte de ciment sont plus poreuses et plus riches en portlandite que le reste de la pâte. Ces zones particulières sont appelées des "auréoles de transition". Comme Bourdette [1994], nous allons étudier les échantillons de mortiers après expérience en nous focalisant sur l'évolution des auréoles de transition en comparaison avec le reste de la pâte.

4-1- Etude des échantillons de mortier à base de ciment Portland altérés par de l'eau distillée sous atmosphère inerte

4-1-1- Zonation chimique des échantillons de mortier

Après deux mois d'immersion dans le réacteur rempli initialement d'eau distillée et alimenté en continu, les échantillons de mortiers présentent les mêmes zonations chimiques que celles détaillées au paragraphe 1 de ce chapitre V. Des séries d'analyses chimiques ponctuelles ont été programmées sur des lignes imaginaires qui partent de la surface extérieure et progressent vers le cœur. A la figure V-85, les points sont éloignés de 6 µm les uns des autres. Les intervalles de distance dénués de points correspondent aux granulats.

Nous utilisons le même découpage par zones que celui de la figure V-9 du paragraphe 1. La bordure de l'échantillon particulièrement riche en Fe, Mg et Al et dépourvue de soufre est appelée "zone 3", la zone adjacente riche en Si est appelée "zone 2" et la zone adjacente à la zone 2 et au cœur de l'échantillon est appelée "zone 1". La zone 1 est fortement concentrée en soufre. On passe de la zone 1 au cœur de l'échantillon avec l'apparition de la portlandite. Le graphique suivant schématise les profils des pourcentages atomiques de Ca, Si, S, Al, Fe et Mg, et selon le découpage par zones adopté (cf. figure V-86).

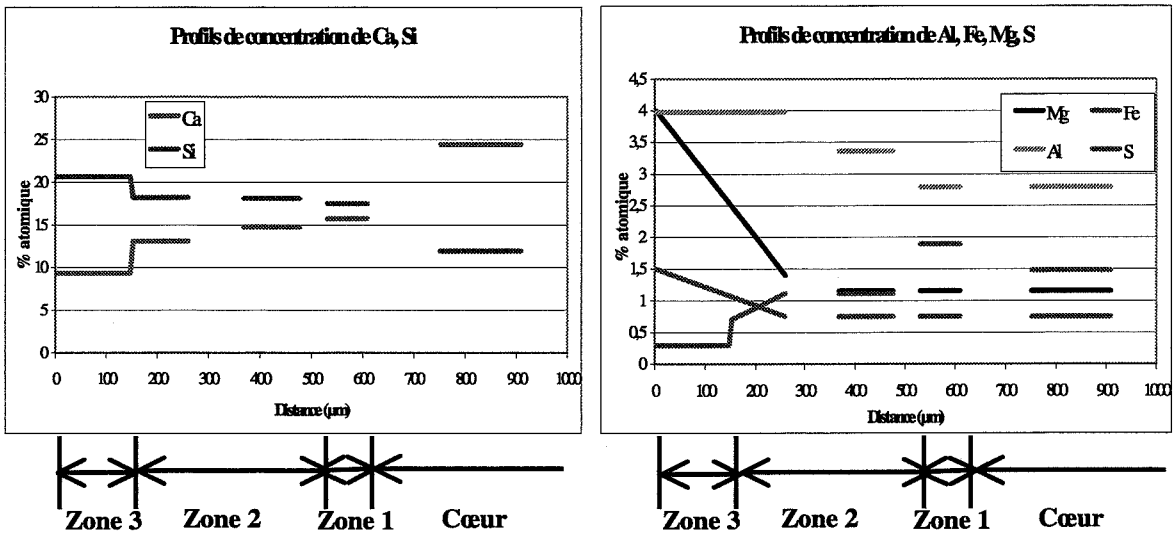


Figure V-86 : Schématisation des profils de concentration de Ca, Si, Al, Fe, Mg, S dans les échantillons de mortier altérés par de l'eau sous atmosphère inerte.

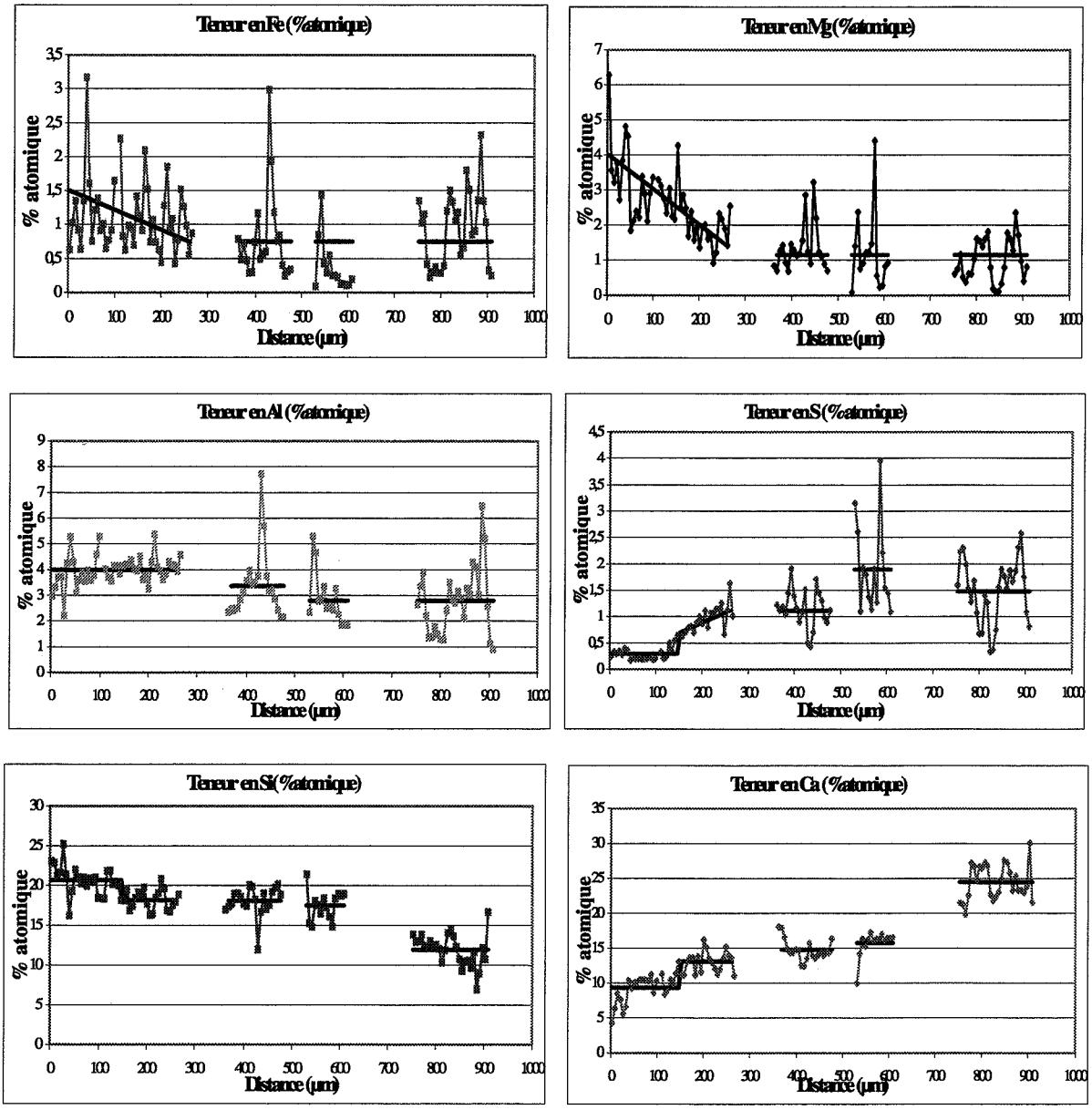


Fig. V-85 : Pourcentages atomiques de Ca, Si, Al, S, Fe et Mg en fonction de la distance, dans les échantillons de mortier altérés par de l'eau sous atmosphère inerte.

La zonation globale des échantillons de mortiers étant la même que celle des pâtes pures après expérience, nous allons essentiellement nous baser sur des observations au microscope électronique pour étudier le comportement des auréoles de transition en comparaison avec le reste de la pâte.

4-1-2- Observation au microscope électronique à balayage de la zone 3 (bordure de l'échantillon)

Au microscope électronique à balayage, en mode électrons rétrodiffusés, on observe que la masse d'hydrates de la zone 3 est de teinte sombre et relativement homogène (cf. figure V-87). Cette masse est parsemée de reliques de couronnes d'hydratation (repère I) et de grains de brownmillérite résiduels (repère II). Les cartes de répartition d'éléments associées à la figure V-87 sont en annexe.

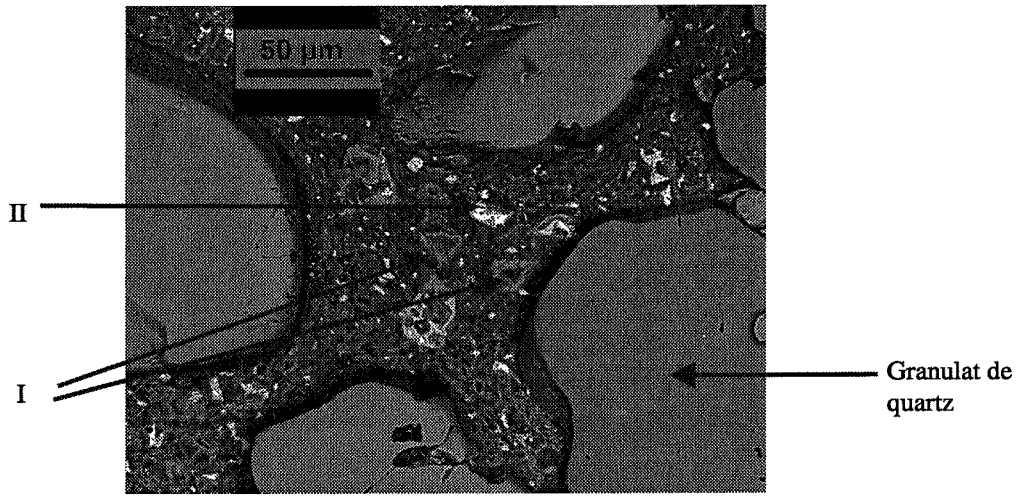


Fig. V-87 : Observation au MEB de la zone 3 d'un échantillon de mortier altéré par de l'eau sous atmosphère inerte.

Les zones d'hydrates au voisinage des granulats de quartz ne présentent pas de différence de texture avec le reste de la masse d'hydrates éloigné des granulats.

4-1-3- Observation au microscope électronique à balayage de la zone 2

Au microscope électronique à balayage, en mode électrons rétrodiffusés, on observe des zones d'hydrates de teinte claire, parsemée de zones de teinte foncée (cf. figure V-88). Dans la zone 2, la masse d'hydrates présente les mêmes caractéristiques que la zone 2 de l'échantillon de pâte pure altéré dans les mêmes conditions (zone décrite au paragraphe 1-4-3 de ce chapitre V). Comme précédemment, il n'y a pas de différence entre les zones voisines des granulats et celles qui en sont éloignées. Les cartes de répartition de Ca, Si, S, Al, Fe et Mg associées à l'image de la figure V-88 sont en annexe.

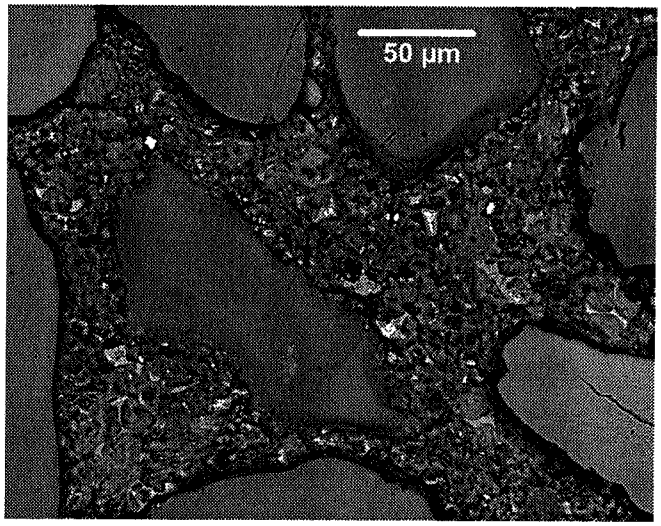


Fig. V-88 : Observation au MEB de la zone 2 d'un échantillon de mortier altéré par de l'eau sous atmosphère inerte.

4-1-4- Observation au microscope électronique à balayage de la zone 1

La zone 1 présente elle aussi les mêmes caractéristiques que la zone 1 dans les échantillons de pâte pure altérée (cf. paragraphe 1-4-4 de ce chapitre V). En effet, au MEB, on distingue de larges zones d'Ip-CSH d'une cinquantaine de microns (repérées par (I) à la figure V-89a). Des Op-CSH mélangés à des cristaux d'ettringite (repérés par (II) à la figure V-89a) entourent les Ip-CSH. On observe une présence importante des cristaux d'ettringite néoformés au voisinage des grains de sable. L'image de la figure V-89a a été acquise en mode électrons rétrodiffusés et elle est accompagnée de la carte de répartition du soufre (cf. figure V-89b). Cette carte permet de localiser les zones de forte teneur en ettringite. Les cartes de répartition de Ca, Si, Al, Fe et Mg associées sont en annexe.

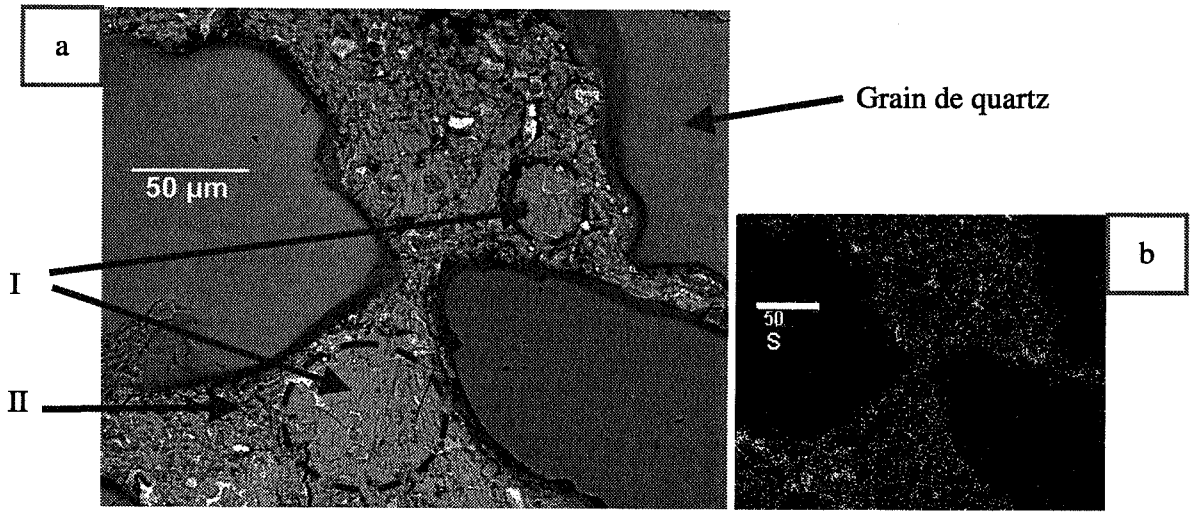


Fig. V-89 : Observation au MEB de la zone 1 d'un échantillon de mortier altéré par de l'eau sous atmosphère inerte, et carte de répartition de S associée.

L'image de la figure V-90 comporte une autre vue de la zone 1 acquise en mode électrons rétrodiffusés (V-90a) et la carte de répartition du soufre associée (V-90b). Comme précédemment, on observe une précipitation importante d'ettringite au voisinage des granulats.

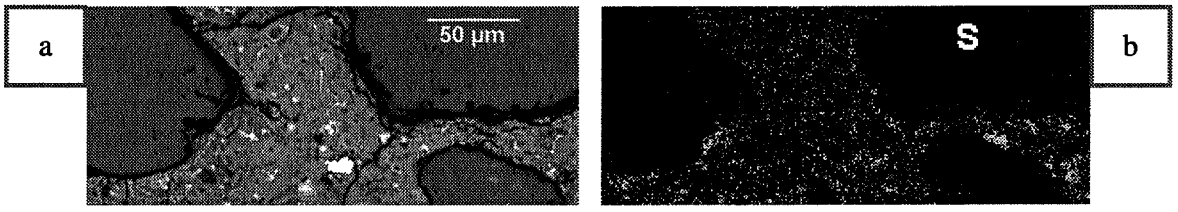


Fig. V-90 : Observation au MEB de zones d'interface pâte/granulats dans la zone 1 (mortier altéré par de l'eau sous atmosphère inerte).

4-1-5- Observation au microscope électronique à balayage du cœur

Le cœur des échantillons de mortier altérés est similaire aux échantillons de mortier initiaux. Les zones d'interface entre la masse d'hydrates et les granulats sont constituées essentiellement de portlandite.

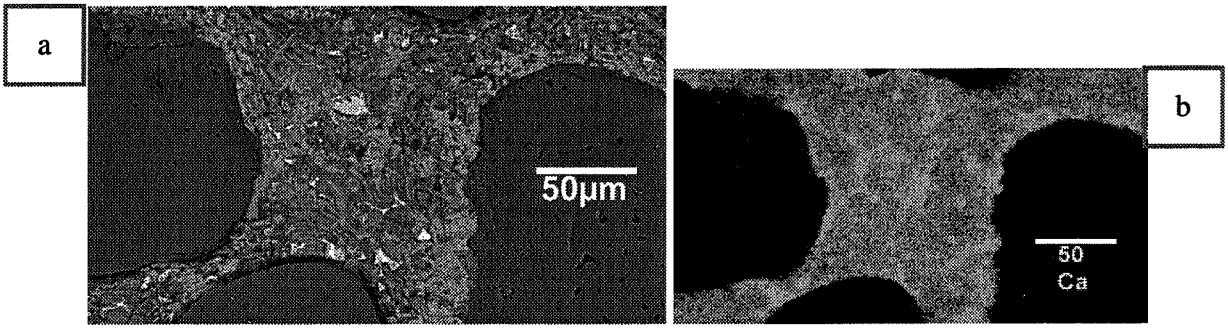


Fig. V-91 : Observation au MEB du cœur des échantillons de mortier altérés par de l'eau sous atmosphère inerte, et carte de répartition de Ca associée

L'image de la figure V-91a a été acquise en mode électrons rétrodiffusés dans le cœur de la section d'échantillons de mortier altéré. La carte de répartition du calcium qui accompagne cette vue (cf. figure V-91b) permet de localiser les zones de portlandite.

4-1-6- Conclusion

Les modifications survenues au sein des échantillons de mortier immergés dans un réacteur rempli initialement d'eau distillée et alimenté en continu sous atmosphère inerte, sont similaires à celles observées dans les échantillons de pâte pure altérés dans les mêmes conditions. Comme l'avait constaté Bourdette [1994], dans la partie altérée des échantillons, il n'y a pas de différence de texture entre les zones voisines des granulats de quartz et celles qui en sont éloignées, à l'exception de la zone 1. La zone 1 ainsi désignée présente une organisation des CSH en Ip-CSH et Op-CSH, comme dans les échantillons initiaux. Cette zone appartient à la partie altérée de l'échantillon car elle ne contient plus de portlandite. Comme dans les échantillons de pâte pure altérés dans les mêmes conditions, la zone 1 est le siège de précipitation de nouveaux cristaux d'ettringite. Ces cristaux néoformés sont mélangés aux Op-CSH, mais semblent aussi précipiter de façon importante dans les auréoles de transition. Ainsi, la zone 1 et le cœur des échantillons de mortier altérés comportent des auréoles de transition de texture différente des masses d'hydrates éloignées des granulats. Ces différences disparaissent dans les zones 2 et 3 qui sont composés de CSH ayant organisation différente de celle des échantillons initiaux.

Les mêmes phénomènes ont été observés dans les échantillons de mortier altérés sous atmosphère carbonatée et par de l'eau acidifiée avec de l'acide sulfurique à l'entrée du réacteur.

4-2- Etude des échantillons de Cimax® altérés par de l'eau distillée sous atmosphère inerte

Des échantillons de Cimax® ont été, eux aussi, altérés par de l'eau distillée sous atmosphère inerte, selon le protocole expérimental décrit au paragraphe 1-1 de ce chapitre V. L'expérience a duré deux mois. Le pH et la composition de la solution du réacteur ont été déterminés régulièrement, tous les 3 ou 4 jours. Les échantillons de Cimax® ont été étudiés en fin d'expérience, après deux mois d'immersion dans le réacteur.

L'intérêt d'altérer des échantillons de Cimax® est de comparer le comportement d'une matrice confectionnée avec du ciment et des fumées de silice par rapport à des échantillons à base ciment seulement.

4-2-1- Evolution du pH de la solution du réacteur

Le pH de la solution reste constant à 10,8 tout au long de l'expérience (cf. figure V-92). Ainsi, la spéciation d'éléments comme Si, Al et Fe en solution n'évolue pas au cours de l'expérience.

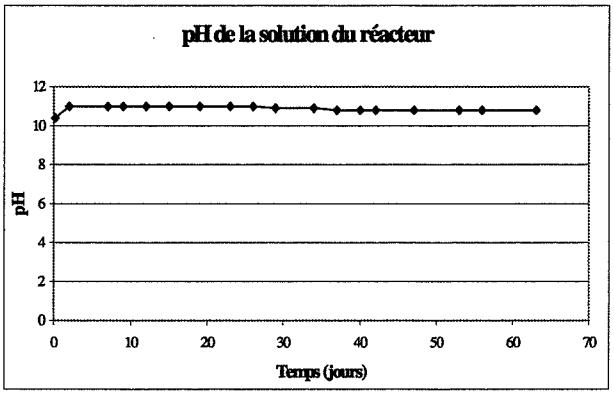


Fig. V-92 : Evolution du pH de la solution du réacteur (échantillons de Cimax® altérés par de l'eau sous atmosphère inerte).

4-2-2- Evolution de la composition de la solution du réacteur

Avec les échantillons de Cimax®, l'évolution de la composition de la solution du réacteur est différente de celle observée pour les expériences d'altération de pâte pure.

En début d'expérience, entre 0 et 12 jours, les concentrations en Ca, Si, Al et ions sulfates augmentent pour atteindre leurs valeurs maximales à t = 12 jours (cf. figure V-93).

- Concernant la concentration en calcium, après une augmentation durant les 12 premiers jours, elle diminue entre t = 12 jours et t = 34 jours. Puis, la concentration en Ca reste autour de 18 mg/l jusqu'à la fin de l'expérience.
- La courbe de concentration en ions sulfates est semblable à celle du calcium. La concentration augmente fortement jusqu'à t = 12 jours, puis diminue brutalement entre t = 12 jours et t = 26 jours. Ensuite, elle reste constante jusqu'à la fin de l'expérience.

Après une augmentation durant les douze premiers jours, la concentration en silicium reste autour de 6,5 mg/l entre t = 12 jours et t = 47 jours. A t = 47 jours, elle diminue légèrement de 5,8 à 5,2 mg/l.

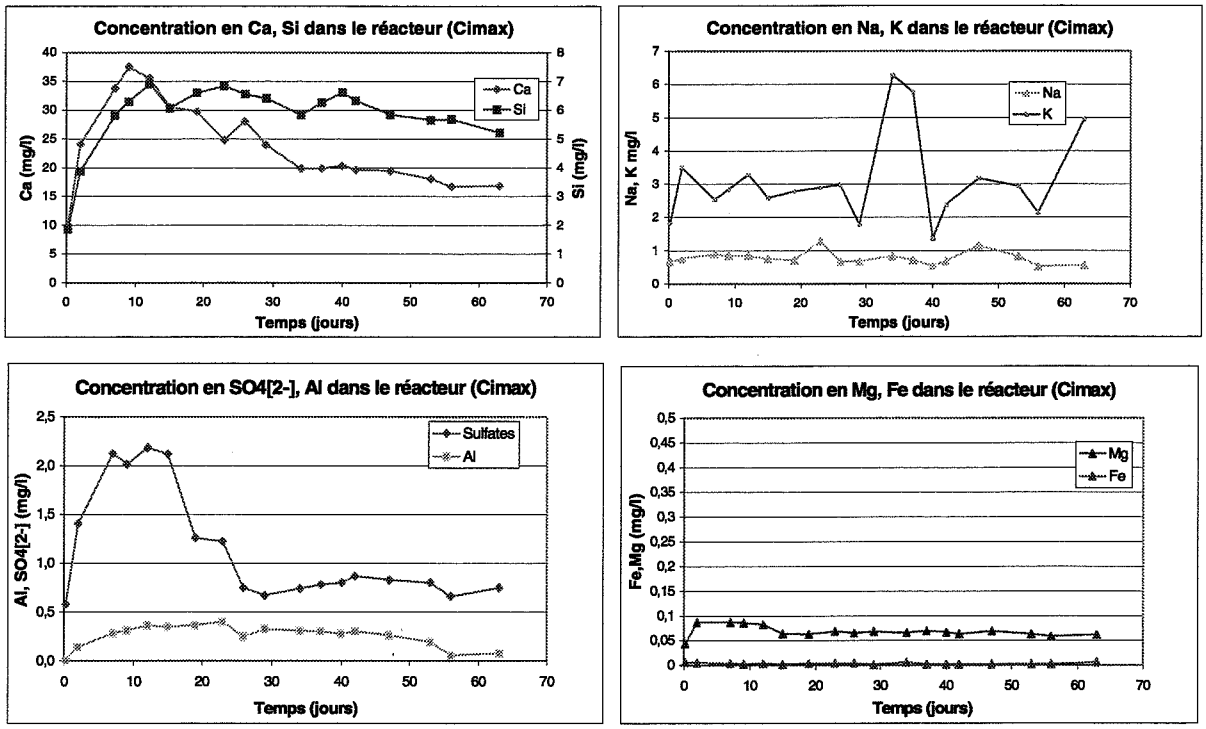


Fig. V-93 : Evolution des concentrations en Ca, Si, Al, Fe, Mg, et sulfates dans la solution du réacteur (échantillons de Cimax® altérés par de l'eau sous atmosphère inerte).

- Les alcalins ont un comportement différent de celui observé lors de l'altération de pâtes pures. En effet, selon la figure V-93, leurs concentrations présentent de fortes variations autour d'une valeur moyenne durant les deux mois d'altération. Avec des pâtes pures, les concentrations en alcalins étaient élevées en début d'expérience, puis diminuaient brutalement jusqu'à s'annuler.
- L'aluminium voit sa concentration augmenter durant les douze premiers jours d'expérience, puis diminuer légèrement à t = 29 jours et t = 56 jours. Le magnésium a une teneur constante non nulle durant toute l'expérience. Le fer, par contre, est en concentration trop faible pour être quantifié.

A partir des concentrations massiques de Ca et Si en solution dans le réacteur, les rapports molaires CaO/SiO_2 ont été déterminés pour chaque prélèvement (cf. figure V-94).

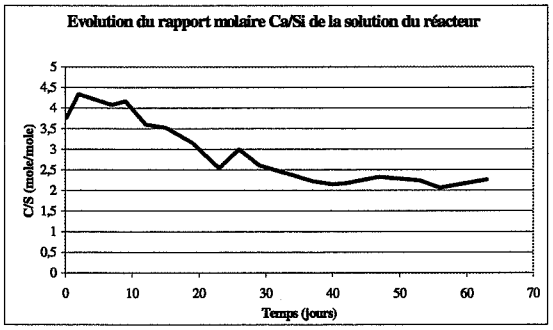


Fig. V-94 : Evolution du rapport molaire Ca/Si de la solution du réacteur (altération du Cimax® par de l'eau sous atmosphère inerte).

Durant les 12 premiers jours d'expérience, selon le graphique de la figure V-94, il semblerait que ce soit la dissolution des grains de C_3S résiduels et celle du peu de portlandite présente qui soient les mécanismes prépondérants de la libération de Ca et Si en solution. Ceci expliquerait également les similitudes d'évolution des courbes de concentration en sulfates, aluminium et magnésium

avec celles de Ca et Si pendant les douze premiers jours. En effet, S, Al et Mg sont présents comme impuretés dans les grains d'alite (cf. tableau I-1 du chapitre I).

Ce sont les courbes d'évolution des quantités d'éléments libérés en cumulé qui vont nous permettre de préciser les mécanismes de libération des éléments en solution.

4-2-3- Quantités d'éléments libérées en cumulé

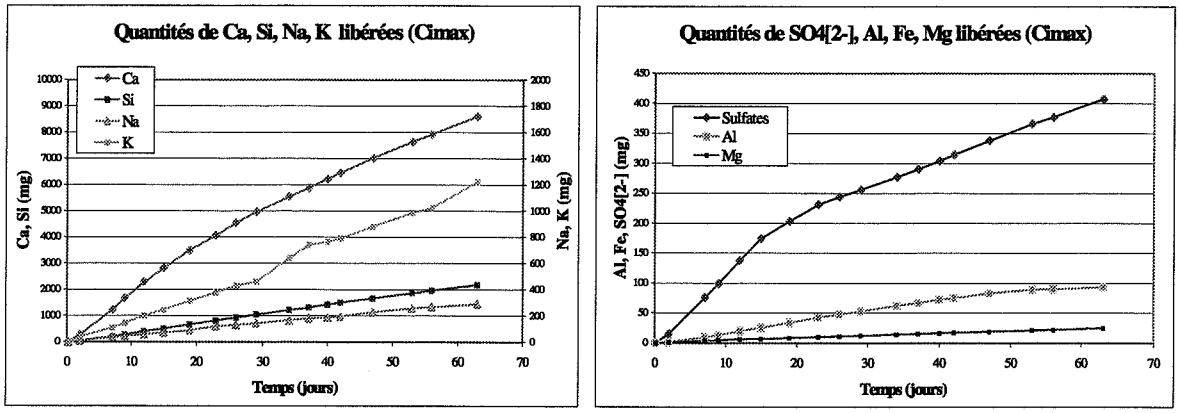


Fig. V-95 : Quantités de Ca, Si, Na, K, S, Al, Mg et Fe libérées par les échantillons de Cimax® (altération par de l'eau sous atmosphère inerte).

Durant les douze premiers jours, la courbe d'évolution de la quantité de calcium libéré est une fonction linéaire du temps. Mais après 12 jours, elle évolue en racine carrée du temps (cf. figure V-95). Le mécanisme principal de libération du calcium en solution est probablement lié à la dissolution de grains d'alite pendant les douze premiers jours, puis un mécanisme diffusionnel devient prépondérant.

Les quantités de Na et K libérés évoluent linéairement en fonction du temps. Contrairement à ce que nous avions observé avec les pâtes pures, le mécanisme de libération des alcalins n'est pas diffusionnel lors de l'altération du Cimax®. Ceci est probablement dû au faible degré d'hydratation du Cimax® qui fait que les alcalins sont encore en grande partie dans les grains anhydres résiduels.

Les quantités de Si, Al, Mg libérées évoluent, elles aussi, linéairement au cours du temps. D'après le modèle de Côté et al. [1987], ces éléments sont libérés en raison de la dissolution de phases les contenant selon une réaction chimique du premier ordre. La courbe de libération des ions sulfates est aussi une fonction linéaire du temps. Cette rupture de pente se produit au moment où la courbe de libération du calcium évolue en racine carrée du temps.

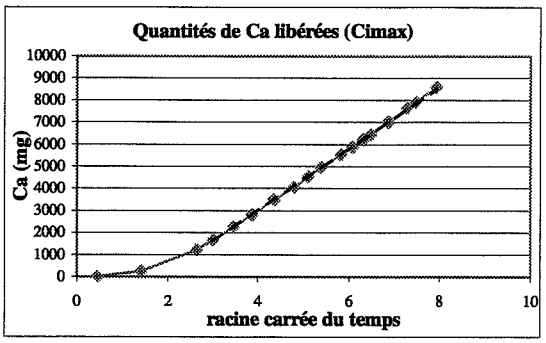


Fig. V-96 : Evolution des quantités de Ca libérées en fonction de $\sqrt{t}$ (altération du Cimax® par de l'eau sous atmosphère inerte)

4-2-4- Analyse par DRX des échantillons après deux mois d'expérience

Au terme des deux mois d'expérience, nous avons étudié les modifications survenues dans les échantillons de Cimax®. La surface d'un des deux échantillons a été analysée par DRX, et le diffractogramme obtenu a été étudié en comparaison avec celui des échantillons initiaux (cf. figure V-97).

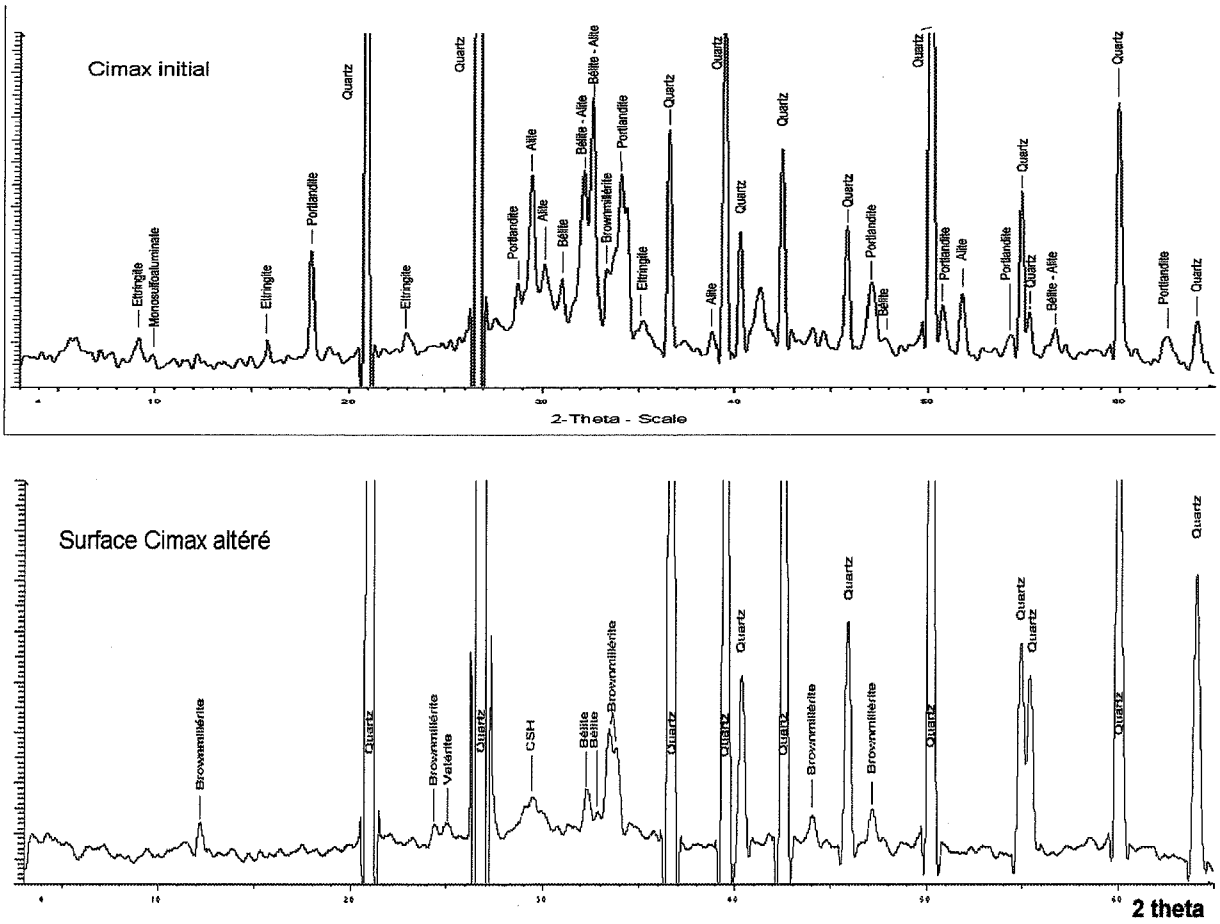


Fig. V-97 : Diffractogrammes du Cimax® initial et de la surface du Cimax® altéré

Le tableau suivant donne les phases détectées à la surface du Cimax® altéré et les phases qui ont disparu en comparaison avec le Cimax® initial.

Tableau V-4 : Phases détectées par DRX de la surface d'un échantillon de Cimax® altéré

Phases détectées	***Phases disparues***
Brownmillérite	Portlandite
Bélite	Ettringite
CSH	Monosulfoaluminate de calcium
Vatérite	Alite

Les seules phases détectées par DRX sont, en plus du quartz des granulats, la brownmillérite et la bélite. Le signal de la bélite est moins fort dans l'échantillon altéré que dans l'échantillon initial.

Nous n'avons pas effectué de séries d'analyse DRX avec usure progressive d'échantillons, comme nous l'avions fait pour les pâtes pures. En effet, l'usure d'un mortier ou d'un béton sur un plateau tournant n'est pas homogène, la pâte s'usant plus rapidement que les granulats. La zone de pâte ne se trouve plus dans le même plan que les granulats et les pics relatifs aux hydrates se retrouvent décalés.

4-2-5- Observation de section d'échantillon de Cimax® altéré au MEB et analyse en microsonde

En bordure de section d'échantillon de Cimax® altéré, une zonation chimique s'est formée. Cette zonation est visible sur l'image en mode électrons rétrodiffusés acquise au MEB et les cartes de répartition de Ca, Si et S associées (cf. figure V-98). La zonation est du même type que celle observée dans les échantillons de pâte pure et de mortier altérés dans les mêmes conditions.

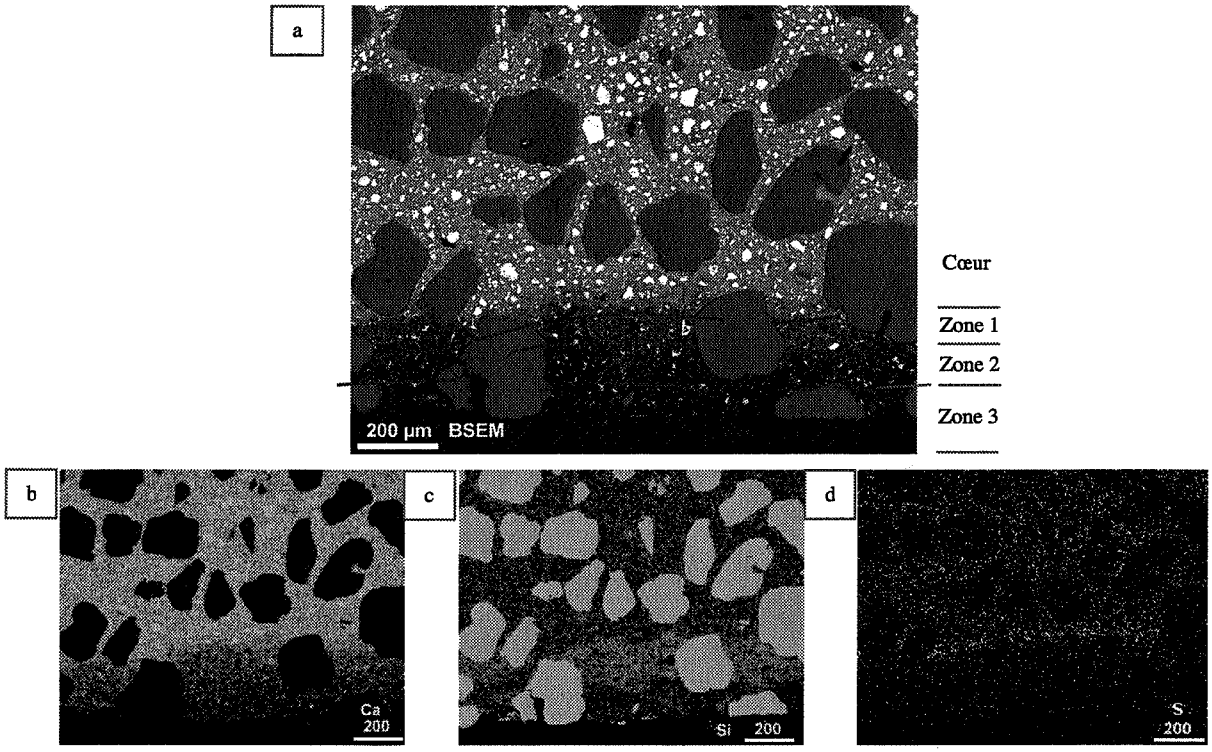


Fig. V-98 : Observation au MEB d'une section de Cimax® altéré par de l'eau sous atmosphère inerte.

En mode électrons rétrodiffusés, le cœur semble présenter les mêmes caractéristiques que les échantillons initiaux (cf. figure V-98a). De nombreux grains anhydres d'alite, bélite, brownmillérite sont répartis dans une masse d'hydrates dense et homogène. D'après la carte de répartition de Ca (cf. figure V-98b), le cœur est la zone la plus riche en calcium. En progressant du cœur vers la surface extérieure, on traverse une zone appelée "zone 1". Sa teneur en calcium est plus faible que celle du cœur tandis que celle du soufre est supérieure (cf. figure V-98d). Puis, toujours en progressant vers la surface extérieure, on traverse la zone appelée "zone 2" dont les teneurs en soufre et en calcium diminuent tandis que la concentration en silicium augmente (cf. figure V-98c). Enfin, au voisinage de la surface extérieure, la zone désignée "zone 3" est pauvre en Ca, Si et dépourvue de soufre.

Cette zonation chimique observée sur les cartes de répartition d'éléments est confirmée avec les séries d'analyses chimiques ponctuelles effectuées en microsonde (cf. figure V-99). Le pas de progression du bord de l'échantillon vers le cœur est de 4 µm. Seuls les points représentant des hydrates sont mentionnés (les points qui étaient des grains anhydres résiduels ont été supprimés).

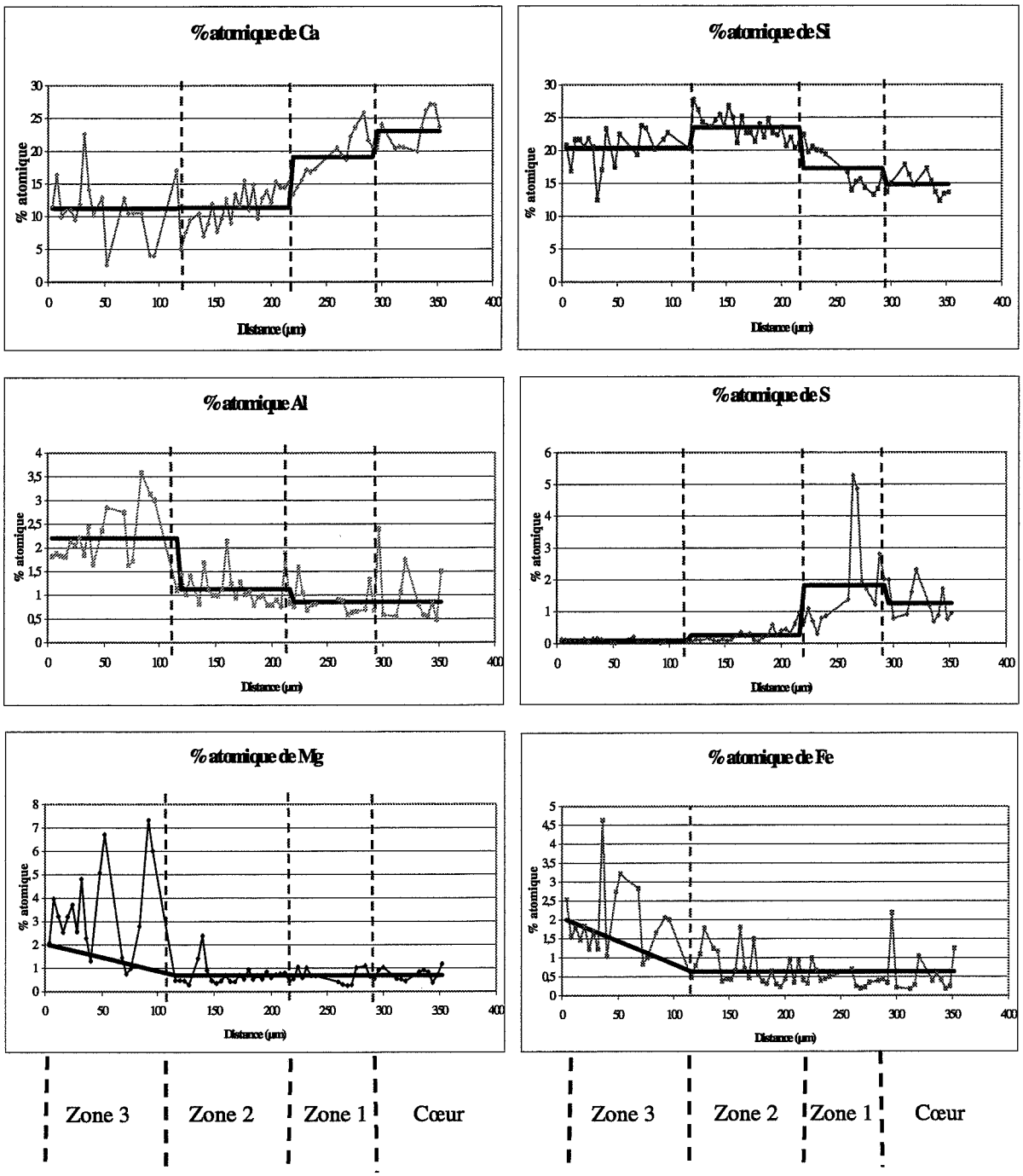


Fig. V-99 : Evolution des teneurs en Ca, Si, Al, S, Fe et Mg dans le Cimax® altéré par de l'eau sous atmosphère inerte.

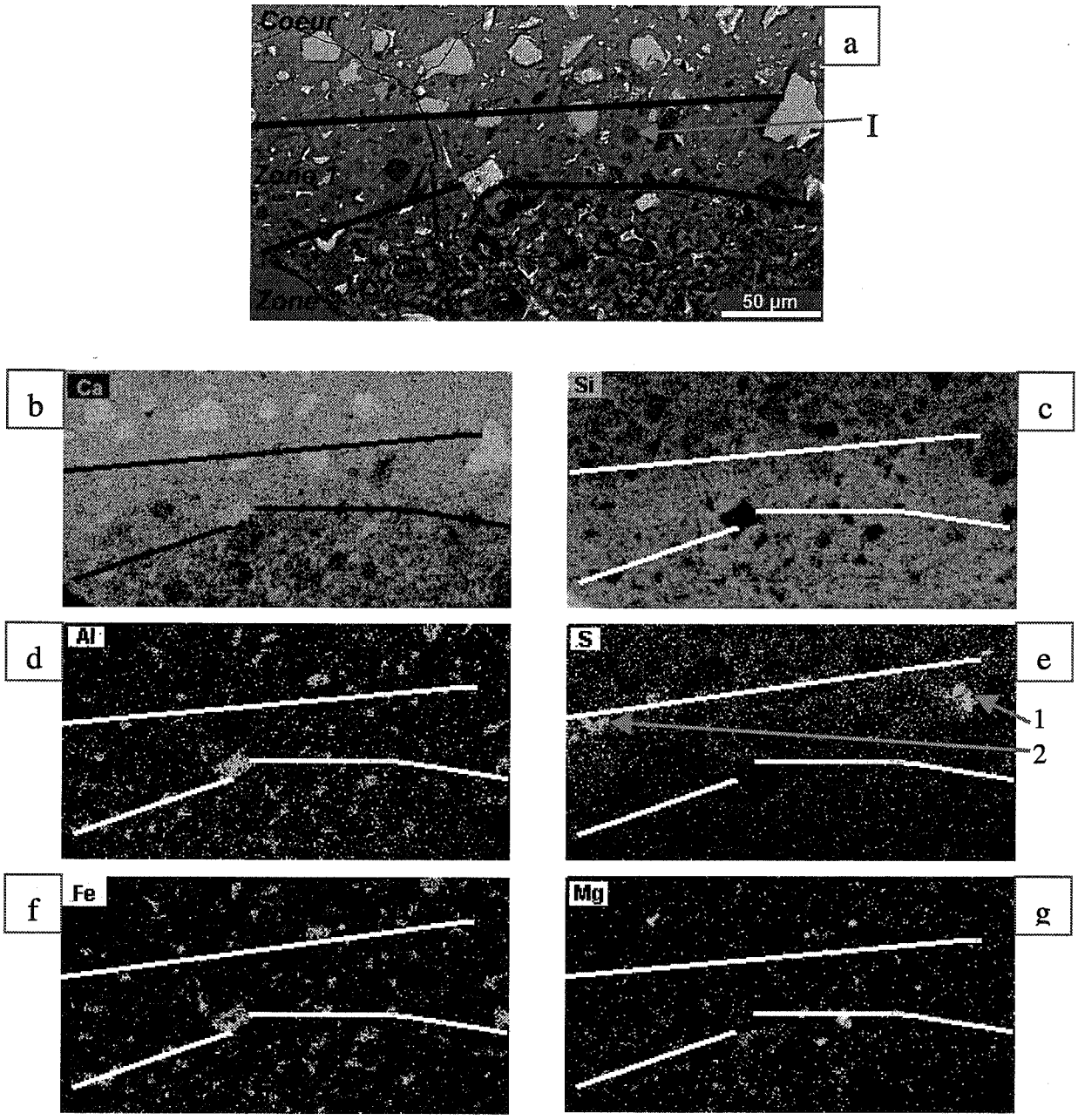


Fig. V-100 : Observation au MEB de la zone 1 de l'échantillon de Cimax® altéré par de l'eau distillée sous atmosphère inerte

4-2-6- Etude de la composition et de la microstructure de la zone 1

La zone que nous avons appelée "zone 1" est de faible épaisseur (50 µm d'épaisseur environ). Au microscope électronique à balayage, en mode électrons rétrodiffusés (cf. figure V-100a), on observe que les grains d'alite ont disparu et ont été remplacés par des hydrates de type CSH (repère I à la figure V-100a). Les hydrates néoformés sont de teinte plus foncée que les hydrates initiaux. Les grains anhydres résiduels sont de la browmillérite.

La répartition de silicium est plus homogène dans la zone 1 que dans le cœur, en raison de la reprise de l'hydratation dans cette zone (cf. figure V-100c). Concernant le soufre, nous avions vu que la zone 1 en contenait particulièrement. Quelques zones de forte concentration sont décelées (repères I et II) qui correspondent à du gypse. Comme les échantillons de Cimax® initiaux ne contenaient pas de gypse (cf. paragraphe 3-2 du chapitre IV), il s'agit probablement de gypse néoformé.

La composition de la zone 1 a pu être déterminée grâce à des séries d'analyses chimiques ponctuelles. Les résultats sont reportés dans des diagrammes de composition (cf. figure V-101).

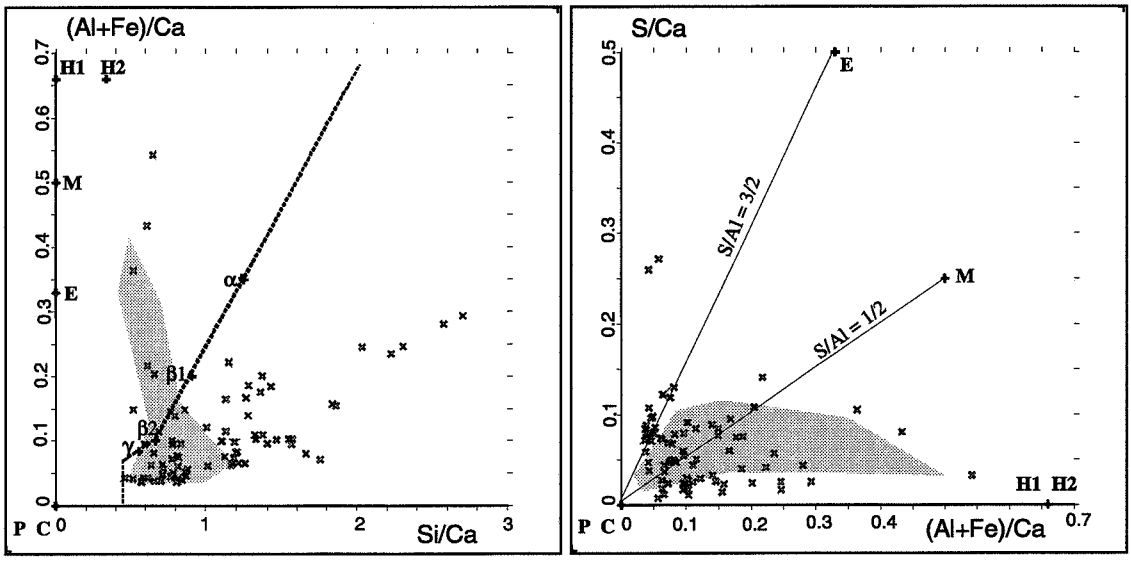


Fig. V-101 : Diagrammes de composition de la zone 1
(échantillon de Cimax® altéré par de l'eau sous atmosphère inerte)

Légende des diagrammes

Symbole	Type de phase	Notation cimentière	Symbole	Type de phase	Notation cimentière
E	Ettringite	$C_6As_3H_{32}$	α	CSH	$C_{0.8}SH_\gamma$
H1	Hydrogrenat	C_3AH_6	β1	CSH	$C_{1.1}SH_{\gamma'}$
H2	Hydrogrenat	C_3ASH_4	β2	CSH	$C_{1.5}SH_{\gamma''}$
M	Monosulfoaluminate	C_4AsH_{12}	γ	CSH	$C_{1.8}SH_{\gamma'''}$
C	Calcite	Cc	P	Portlandite	CH

Pour chacun des deux diagrammes, l'emplacement occupé par les points d'analyse des échantillons témoins est marqué en gris (cet emplacement a été déterminé grâce aux diagrammes de composition des échantillons témoins de Cimax® des figures IV-14 et IV-15 du chapitre IV).

D'après le premier diagramme de composition de la figure V-101, de nombreux points représentent des CSH. Une partie des points se trouve dans l'emplacement des points d'analyse des échantillons témoins. Une autre partie est décalée vers des valeurs de Si/Ca et (Al+Fe)/Ca plus élevées par rapport à l'aire témoin. Les CSH qui se sont formés à l'emplacement de grains d'alite font partie des ces points.

Dans le deuxième diagramme de composition de la figure V-101, la plupart des points occupe l'emplacement des points d'analyse des échantillons témoins. Un groupe de points ne se trouvant pas dans l'aire témoin longe le segment (P, E), et présente des valeurs de rapports atomiques S/Ca plus élevées que dans les échantillons témoins. Deux autres points ont des rapports atomiques S/Ca de 0,25 environ. Pour ces points en dehors de l'aire témoin, leur nombre et leurs valeurs du rapport S/Ca sont trop faibles pour identifier la nature des phases mélangées aux CSH.

D'après l'histogramme de la figure V-102, les valeurs des rapports C/S des CSH de la zone 1 sont comprises entre 0,4 et 1,8. Cet intervalle est à cheval sur les domaines des CSH de type γ, β, α pur et α mélangé à de la silice. Ainsi, une partie des CSH de la zone 1 a gardé la même composition que les CSH initiaux (les CSH initiaux étaient de type β en majorité et de type γ pour certains). Une autre partie des CSH a un rapport C/S inférieur à 0,9, dont les CSH néoformés.

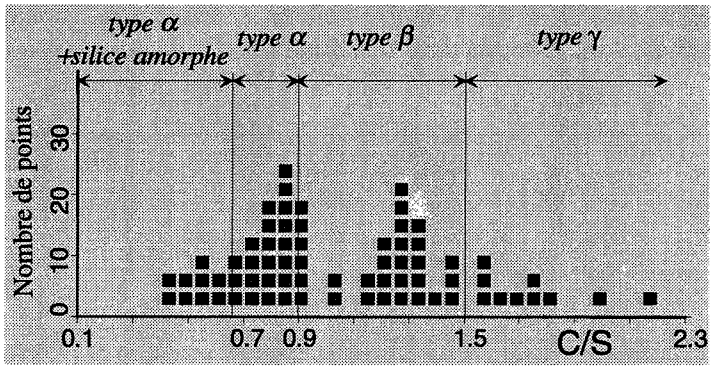


Fig. V-102 : Histogramme de distribution des rapports C/S des CSH de la zone 1 (échantillon de Cimax® altéré par de l'eau sous atmosphère inerte).

4-2-7- Etude de la composition et de la microstructure de la zone 2

Au MEB, nous observons que la zone 2 est constituée d'une masse d'hydrates parsemée de trous (repère I à la figure V-103a), et de grains de brownmillérite (repère IV). La masse d'hydrates est hétérogène : des zones présentent soit des teintes claires (repère II), soit des teintes foncées (repère III). D'après les cartes de répartition d'éléments, les hydrates sont, en majorité, des CSH. Les CSH des zones repérées par (II) sont plus calciques et plus riches en aluminium que ceux repérés par (III). Afin de déterminer précisément la composition des CSH de la zone 2 et celle des autres phases, nous avons réuni les résultats d'analyses chimiques ponctuelles acquis en microsonde dans des diagrammes de composition (cf. figure V-104).

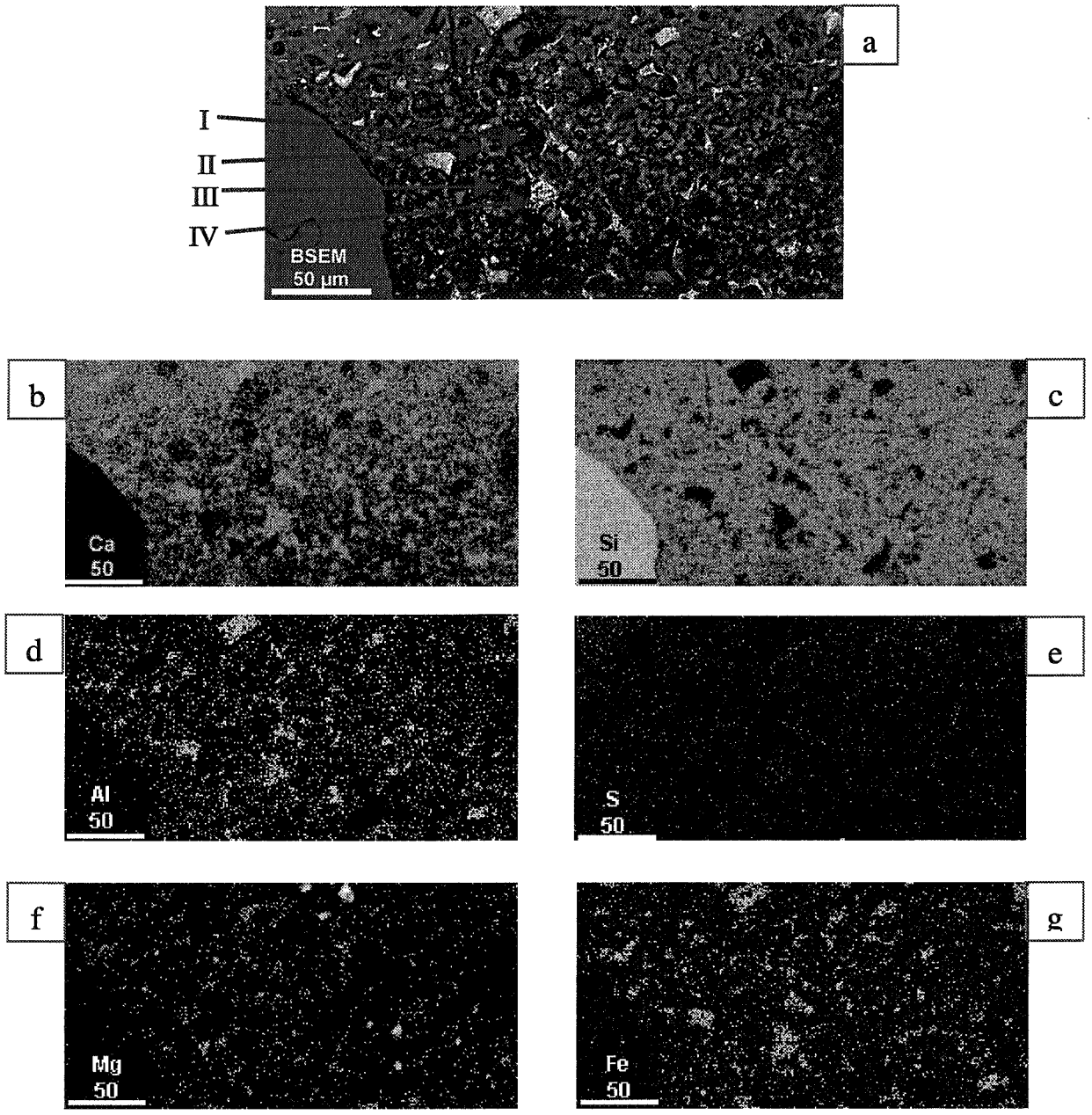


Fig. V-103 : Observation au MEB de la zone 2 de l'échantillon de Cimax® altéré par de l'eau distillée sous atmosphère inerte

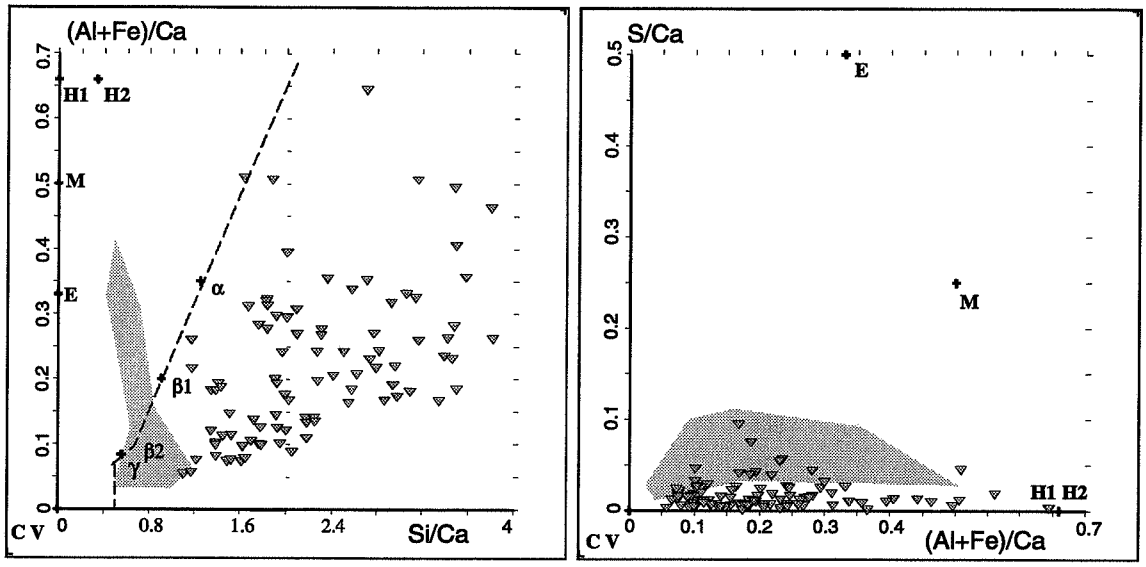


Fig. V-104 : Diagrammes de composition de la zone 2
(échantillon de Cimax® altéré par de l'eau sous atmosphère inerte)

Légende des diagrammes

Symbole	Type de phase	Notation cimentière
E	Ettringite	$C_6As_3H_{32}$
H1	Hydrogrenat	C_3AH_6
H2	Hydrogrenat	C_3ASH_4
M	Monosulfoaluminate	C_4AsH_{12}
C	Calcite	Cc

Symbole	Type de phase	Notation cimentière
α	CSH	$C_{0.8}SH_Y$
β1	CSH	$C_{1.1}SH_{Y'}$
β2	CSH	$C_{1.5}SH_{Y''}$
γ	CSH	$C_{1.8}SH_{Y'''}$
V	Vatérite	Cc

Dans le premier diagramme de composition de la figure V-104, par rapport à l'aire témoin, les points de la zone 2 sont décalés vers des rapports atomiques Si/Ca et (Al+Fe)/Ca plus élevés. Les domaines balayés par les valeurs des rapports atomiques Si/Ca et (Al+Fe)/Ca sont larges.

D'après le deuxième diagramme de composition de la figure V-104, aucune phase sulfatée n'est présente dans la zone 2.

Les CSH de la zone 2 sont faiblement calciques. Leur rapport C/S est compris entre 0,2 et 0,9 (cf. figure V-105). Cet intervalle de valeurs correspond aux CSH de type α pur et α mélangé à de la silice amorphe. Aucune population majoritaire ne se distingue.

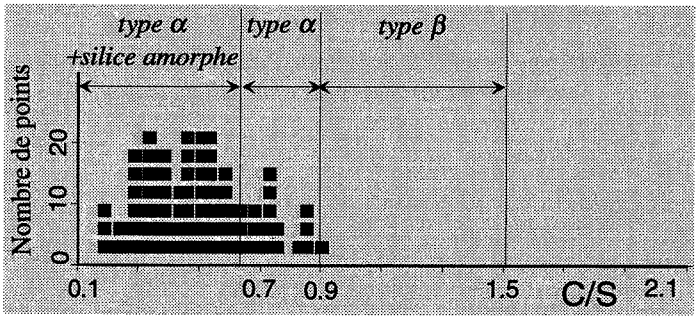


Fig. V-105 : Histogramme de distribution des rapports C/S des CSH de la zone 2
(échantillon de Cimax® altéré par de l'eau sous atmosphère inerte)

4-2-8- Etude de la composition et de la microstructure de la zone 3

La zone 3 s'étend sur une centaine de microns en bordure de section. Au microscope électronique à balayage, en mode électrons rétrodiffusés, la masse d'hydrates constitutive de cette zone présente une teinte gris foncé et homogène. Elle est parsemée de trous de 10 à 20 µm de diamètre

(repère I à la figure V-106a). D'après la forme et la taille de ces trous, il s'agit certainement d'emplacements de grains d'alite qui se sont dissous et qui n'ont pas été remplacés par des hydrates. Des grains anhydres résiduels de browmillérite sont toujours présents (repère II), comme dans les autres zones.

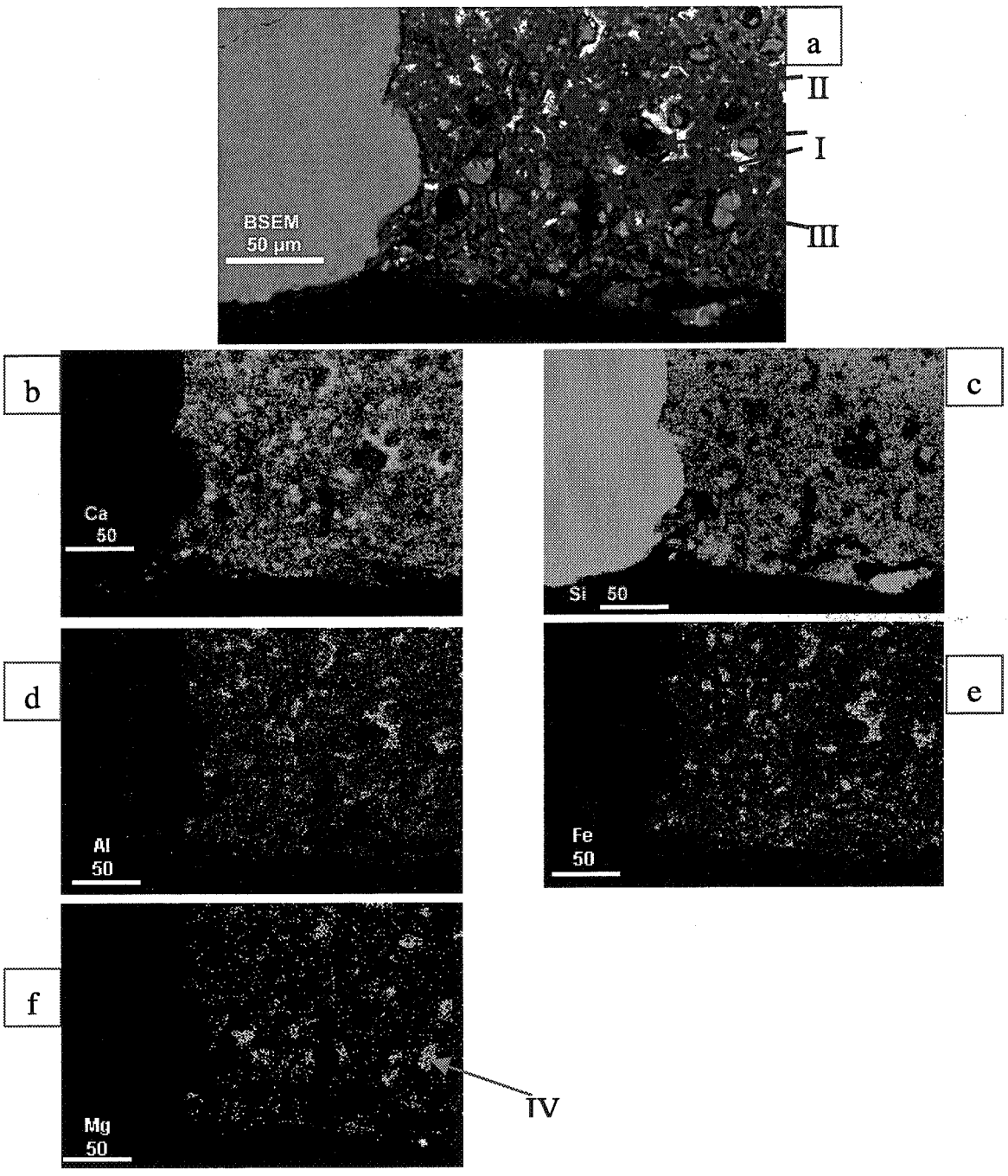


Fig. V-106 : Observation de la zone 3 de l'échantillon de Cimax® altéré par de l'eau distillée sous atmosphère inerte

Dans la masse d'hydrates de cette zone 3, on note la présence de grains de teinte gris clair, d'une dizaine de microns de diamètre (repère III à la figure V-106a). Ces grains sont particulièrement riches en magnésium (repère IV à la figure V-106f). Ils contiennent aussi de l'aluminium, du calcium et du silicium.

Les points d'analyse acquis dans cette zone 3 lors de séries d'analyse dans des diagrammes de composition sont rassemblés dans des diagrammes de composition (cf. figure V-107).

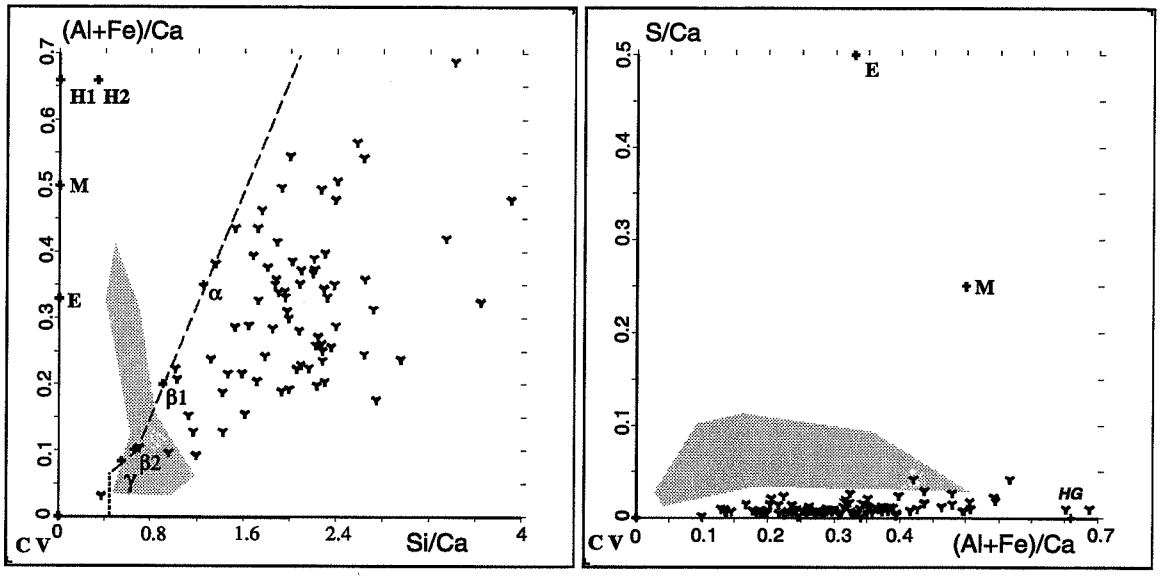


Fig. V-107 : Diagrammes de composition de la zone 3
(échantillon de Cimax® altéré par de l'eau sous atmosphère inerte)

Légende des diagrammes

Symbole	Type de phase	Notation cimentière	Symbole	Type de phase	Notation cimentière
E	Ettringite	$C_6As_3H_{32}$	α	CSH	$C_{0.8}SH_Y$
H1	Hydrogrenat	C_3AH_6	β1	CSH	$C_{1.1}SH_{Y'}$
H2	Hydrogrenat	C_3ASH_4	β2	CSH	$C_{1.5}SH_{Y''}$
M	Monosulfoaluminate	C_4AsH_{12}	γ	CSH	$C_{1.8}SH_{Y'''}$
C	Calcite	Cc	V	Vatérite	Cc

Le deuxième diagramme de la figure V-107 nous confirme l'absence soufre et donc de phases sulfatées dans la zone 3. D'après le premier diagramme de composition, la majorité des phases sont des CSH peu calciques et fortement substitués en aluminium et fer. D'après la figure V-108, les CSH de la zone 3 ont leur rapport C/S compris entre 0,2 et 0,9. Une population majoritaire se distingue, et ce pour C/S = 0,6.

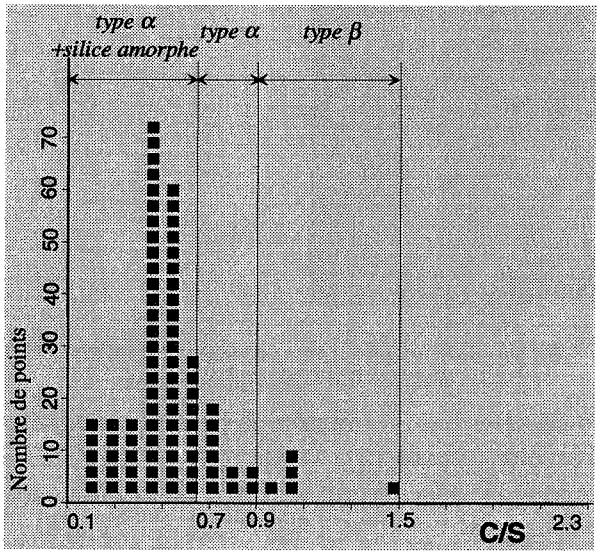


Fig. V-108 : Histogramme de distribution des rapports C/S des CSH de la zone 3
(échantillon de Cimax® altéré par de l'eau sous atmosphère inerte)

Concernant les phases riches en magnésium repérées par (III) à la figure V-106a et par (IV) à la figure V-106f, les diagrammes de composition de la figure V-107 ne sont pas adaptés à leur caractérisation. Nous allons construire des diagrammes triangulaires (Mg, Al, Ca). Le premier diagramme triangulaire de la figure V-109 contient les points d'analyse de la zone 3 et le deuxième les points d'analyse des zones 2 et 1.

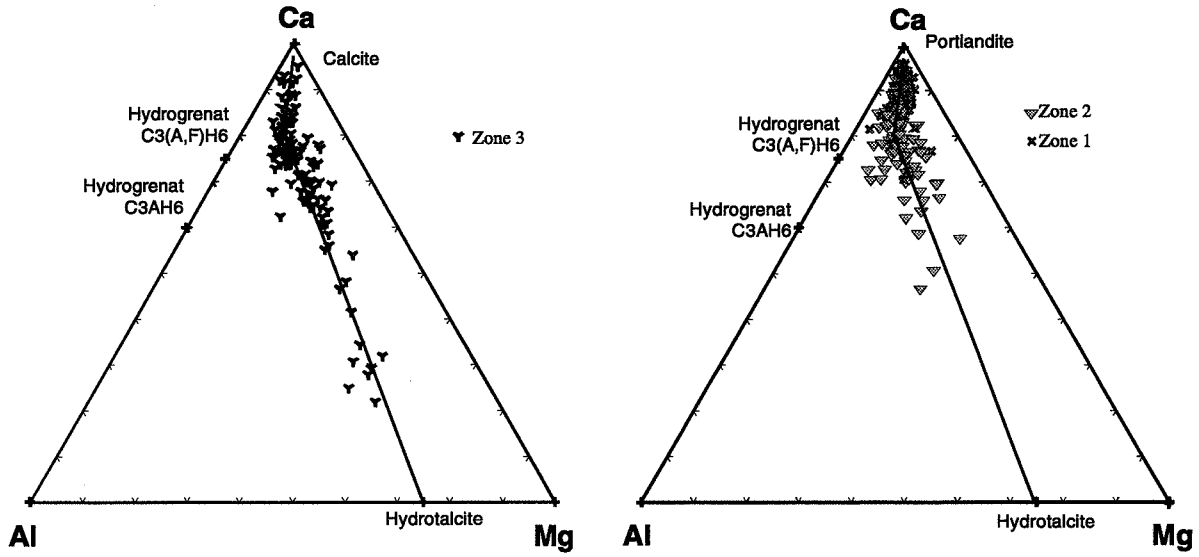


Fig. V-109 : Diagrammes triangulaires (Mg, Ca, Al) pour la zone 3 et les zones 2 et 1 (échantillon de Cimax® altéré par de l'eau sous atmosphère inerte)

Dans le premier diagramme de la figure V-109, les points de la zone 3 représentent des mélanges de CSH, hydrogrenat et hydrotalcite en proportions variables. Certains points sont très proches du point représentant de l'hydrotalcite pure. Les phases riches en Mg et Al repérées par (IV) à la figure V-106f sont donc de l'hydrotalcite.

A titre de comparaison, dans le deuxième diagramme triangulaire de la figure V-109, la zone 2 contient, elle aussi, de l'hydrotalcite, mais en quantité plus faible. Par contre, la majorité des points de la zone 1 restent au voisinage du sommet Ca.

4-2-9- Bilan et discussion des résultats expérimentaux obtenus lors de l'altération d'échantillon de Cimax® par de l'eau distillée sous atmosphère inerte

Des échantillons de Cimax®, un béton à ultra-hautes performances des Ciments Calcia, ont été immergés dans un réacteur rempli d'eau distillée renouvelée en continu, sous atmosphère inerte. Précédemment, la même expérience avait été menée avec des échantillons de pâte pure et de mortier à base de ciment Portland. Les pâtes et mortiers étudiés ont été confectionnés avec un rapport E/C de 0,5. D'après Powers [1960], la teneur en eau minimale pour permettre une hydratation complète du ciment est E/C = 0,38. Les échantillons de Cimax® contiennent très peu d'eau (E/C = 0,27) et de nombreux grains d'alite (C_3S en notation cimentière) ne peuvent s'hydrater en raison du manque d'eau. Leur présence est due à un manque d'eau. Ainsi, lorsque des échantillons de Cimax® sont immergés dans de l'eau, ce sont à la fois les grains d'alite et les assemblages de phases hydratées qui vont subir des modifications. Les phases hydratées présentes initialement dans le Cimax® sont essentiellement des CSH s'apparentant au type β de par leur composition (0,9 < C/S < 1,5). De la portlandite est également présente, mais en très faible quantité par rapport aux échantillons confectionnés sans fumées de silice. De l'ettringite et du monosulfoaluminate de calcium sont également présents, en faibles quantités car le ciment Portland utilisé pour la confection du Cimax® est de classe PM ES.

Durant les 12 premiers jours d'immersion des échantillons dans le réacteur, c'est la dissolution de l'alite qui semble gouverner la libération de calcium et silicium dans la solution du réacteur. Le calcium et le silicium libérés sont accompagnés de Mg, Al, S, Na et K qui étaient initialement présents comme impuretés dans l'alite.

Après deux mois d'expérience, nous avons observé des modifications dans les échantillons de Cimax® avec les mêmes outils analytiques que ceux utilisés pour les échantillons de pâte pure et mortier. La partie centrale des échantillons altérés semble être intacte. La partie des échantillons qui a subi des modifications représente une faible portion des échantillons. En effet, sur une section de Cimax® altéré, la partie dégradée a une épaisseur de 300 µm environ contre 800 µm dans les mortiers et 1400 µm dans les échantillons de pâte pure. Pour le Cimax®, la limite entre la partie centrale restée intacte et la partie dégradée est marquée par la dissolution de l'alite et de la portlandite.

Dans la partie dégradée, nous distinguons trois zones de composition et texture particulières.

En partant du cœur des échantillons et en progressant vers la surface extérieure, la première zone rencontrée est constituée en partie de CSH ayant une composition et une organisation similaire à celle du cœur, et de CSH néoformés à l'emplacement de grains d'alite qui se sont dissous. Ces CSH néoformés sont moins calciques que les CSH initiaux ($0,4 < C/S < 0,9$). Cette première zone de la partie altérée présente une concentration en soufre légèrement supérieure à celle du cœur des échantillons initiaux. Quelques grains de gypse sont présents. Il s'agit certainement de cristaux néoformés, car le gypse était absent des échantillons initiaux.

La deuxième zone, adjacente à celle qui vient d'être décrite, a une composition et une microstructure fortement hétérogènes. Des zones de CSH peu calciques ($0,6 < C/S < 0,9$) sont parsemées de zones de CSH mélangés à de la silice amorphe ($0,2 < C/S < 0,6$). Les grains d'alite ont disparu de cette zone, et ont été remplacés par des CSH faiblement calciques.

Dans la troisième zone, en bordure d'échantillon, les CSH ont une composition et une organisation plus homogène que dans les deux zones précédentes. Ces CSH sont faiblement calciques et mélangés à de la silice amorphe, le rapport C/S moyen étant de 0,5. Certains emplacements de grains d'alite dissous sont restés vides tandis que d'autres contiennent de l'hydrotalcite mélangée à des CSH.

5- Altération de mortiers dans des solutions de Na_2SO_4 dissous : comparaison du comportement d'un mortier à base de ciment Portland avec un mortier à base de ciment Portland résistant aux eaux sulfatées

Aux chapitres II et III, nous avons évoqué des exemples de détérioration de bétons se trouvant en contact avec des eaux particulièrement riches en ions sulfates. Une norme européenne est en cours d'expérimentation pour classer des ciments commerciaux fabriqués dans la communauté européenne comme résistants aux eaux sulfatées ou non. Cette pré-norme (ENV 196-X) veut homogénéiser les différents critères de classification des ciments propres à chaque pays. Elle se base sur des expériences d'altération d'échantillons de mortiers normalisés immergés dans une solution de Na_2SO_4 dissous.

L'ATILH[8] a lancé, en 1995, une campagne d'essais visant à valider ou non la méthode européenne retenue (projet ATILH 95-05). Cette campagne a consisté à mener les expériences d'altération de mortiers normalisés dans les centres techniques des groupes cimentiers Calcia, Lafarge, Vicat et Origny. De nombreux types de ciment ont été testés dans le cadre de cette campagne. La méthode d'essai consiste à immerger dans une solution de Na_2SO_4 (concentration en ions sulfates de 16 grammes par litre) des échantillons de mortier en forme de prismes rectangulaires de section carrée 2x2 cm^2 et de longueur 16 cm. La solution est renouvelée entièrement tous les 28 jours. Les longueurs des primes sont mesurées à 4, 8, 12, 16, 20, 28, 40, et 52 semaines, ceci afin d'observer un éventuel gonflement. Après cette campagne d'essais gérée par l'ATILH, le Centre Technique du groupe VICAT a mené une étude complémentaire sur un nombre plus restreint de types de mortier. L'objectif a été d'étudier les modifications chimiques et minéralogiques survenues dans les échantillons immergés. Les essais ont été menés dans les mêmes conditions, mais avec des échantillons moins élancés (prismes de section carrée 4x4 cm^2 au lieu de 2x2 cm^2). A l'Ecole des mines, nous avons pu étudier ces échantillons au bout des 52 semaines d'immersion. Nous avons étudié deux types de mortiers, l'un confectionné avec un ciment Portland CPA CEM I 52,5 et l'autre confectionné avec un ciment Portland CPA CEM I 52,5 PM ES. Les caractéristiques des deux ciments après 28 jours d'hydratation ont été données au chapitre IV. Les résultats obtenus au Centre Technique de Vicat et les nôtres font l'objet des paragraphes suivants.

5-1- Protocole d'expérience d'altération par Na_2SO_4

Les expériences ont été réalisées par le personnel du Centre Technique conformément la pré-norme ENV 196-X européenne (cf. tableau V-5).

Tableau V-5 : Protocole expérimental d'altération par une solution de Na_2SO_4 dissous

Echantillons	Mode d'altération
Deux types de ciments : CPA CEM I 52,5 et CPA CEM I 52,5 PM ES	Solution de $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ dissous (16 g/l de SO_4^{2-})
Prismes de mortier de 16 cm de longueur et de section carrée 4x4 cm^2	Renouvellement de la solution tous les 28 jours pendant 1 an
Mortiers normalisés (E/C = 0,5 et S/C = 3)[9]	

Cet environnement chimique est de catégorie A4 selon la norme NF P 18-011, c'est-à-dire *très fortement agressif.* Les ouvrages se trouvant dans un tel environnement nécessitent une protection externe par enduits, peintures ou bien une protection interne par imprégnation.

---

[8] ATILH : Association Technique de l'Industrie des Liants Hydrauliques

[9] Selon la norme EN 196-1

5-2- Etude des échantillons de mortiers à base de CPA-CEM I 52,5 altérés pendant un an dans une solution de Na_2SO_4 dissous

5-2-1- Gonflement et désagrégation des échantillons

Les longueurs des prismes ont été mesurées au bout de 4, 8, 12, 16, 20, 24, 28 et 32 semaines. Après 32 semaines, les prismes se sont désagrégés et sont devenus impossibles à manipuler. Le graphique suivant donne le taux de gonflement des prismes (cf. figure V-110). Le taux de gonflement est égal au rapport entre la longueur d'un prisme à u instant t et la longueur initiale. Le gonflement des prismes devient important à 12 semaines, c'est-à-dire après la troisième vidange du bac de solution. Entre 16 et 32 semaines, l'augmentation du taux de gonflement en fonction du temps est linéaire.

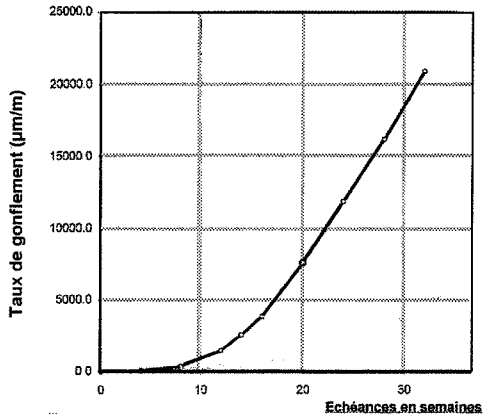


Fig. V-110 : Taux de gonflement des prismes à base de CPA-CEM I 52,5 (rapport interne de VICAT du 21 octobre 1998)

5-2-2- Profil de la concentration du soufre dans les échantillons

A 14, 28 et 52 semaines, des analyses chimiques globales ont été effectuées sur des morceaux d'échantillons par fluorescence X. Ces analyses ont été effectuées sur la surface extérieure puis, après grattage avec un papier de poudre diamantée, plus en profondeur dans l'échantillon. Le graphique suivant (cf. figure V-111) donne les rapports atomiques S/Si obtenus en fonction de la profondeur dans l'échantillon pour les trois échéances (la teneur en silicium a été choisie comme référence inerte par rapport à la teneur en soufre).

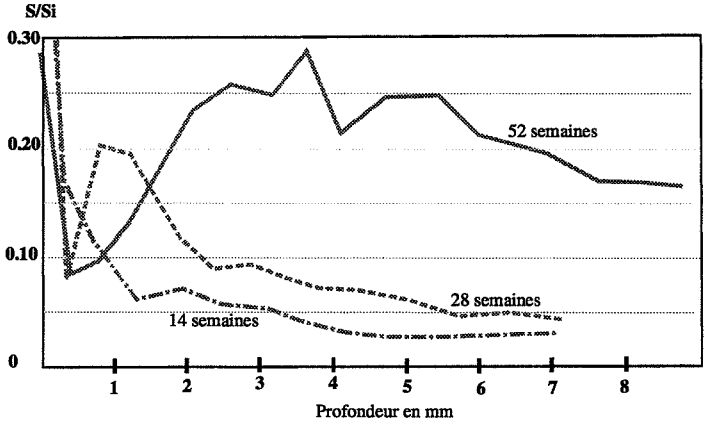


Fig. V-111 : Profils du rapport atomique S/Si dans les échantillons de mortier à base de CPA-CEM I 52,5 après 14, 28 et 52 semaines d'expérience (rapport interne de VICAT du 21 octobre 1998)

A 14 semaines, on constate que le soufre est en forte concentration en bordure d'échantillon. Au bout de 28 semaines, on observe toujours une forte concentration en soufre en bordure d'échantillon, puis une diminution à 300 µm de profondeur suivie d'une augmentation entre 1 et 1,5 mm. Ensuite, la teneur en soufre diminue. Cette zone de forte concentration se déplace et s'élargit au bout de 52 semaines d'expérience.

5-2-3- Synthèse des observations effectuées au microscope électronique au Centre Technique Louis Vicat

(Ce paragraphe s'appuie sur le contenu du rapport émis par E. Brouard le 21 octobre 1998 en interne au Centre Technique Louis Vicat).

En début d'expérience, des cristaux d'ettringite se forment dans les auréoles de transition en bordure d'échantillon. Des microfissures apparaissent autour de ces auréoles. Le gonflement des échantillons est faible.

Au bout de 14 semaines, les cristaux d'ettringite se propagent plus en profondeur dans les échantillons et disparaissent en bordure. Ils se forment dans les auréoles de transition et remplissent des microfissures. Certains cristaux d'ettringite massifs se forment au sein de la pâte sous forme de glomérules. Parallèlement à la migration de l'ettringite vers le cœur de l'échantillon, du gypse apparaît en bordure d'échantillon. Comme l'ettringite, le gypse cristallise de préférence dans les auréoles de transition et certaines microfissures.

A 28 semaines, l'ettringite continue à se former en progressant vers le cœur, suivie du gypse. Brouard note que la formation du gypse accentue la microfissuration autour des auréoles de transition qu'il remplit. Des macrofissures apparaissent dans la pâte.

A 52 semaines, les échantillons sont totalement déstructurés et se désagrègent. De ce qui correspondait initialement au cœur des prismes, il reste des fragments qui sont difficilement manipulables.

Ces observations correspondent aux profils du rapport atomique S/Si dans les échantillons à différentes échéances (cf. figure V-110). Un front de précipitation d'ettringite suivi d'un front de précipitation du gypse progresse de la surface des échantillons vers le cœur au cours du temps. La formation de ces phases entraîne des fissurations et la modification de l'interface entre les grains de sable et la pâte. En progressant vers le cœur, les fronts de précipitation d'ettringite et de gypse laissent derrière eux des larges fissures vides et des granulats complètement déconnectés de la pâte.

5-2-4- Nos analyses effectuées sur les échantillons après 52 semaines d'immersion

Au département GENERIC, nous avons pu étudier les échantillons en fin d'expérience. La difficulté a été de sortir un fragment de prismes du bac et de l'imprégner avec de la résine utilisée pour la confection des lames minces. Dans les sections, nous distinguons trois types de zones : le cœur qui est peu fissuré, la bordure qui est complètement désagrégée et une zone intermédiaire entre le cœur et la bordure. Cette zone intermédiaire est parcourue de macrofissures mais n'est pas aussi désagrégée que la bordure.

Observations au microscope électronique à balayage d'une section polie d'un fragment d'échantillon

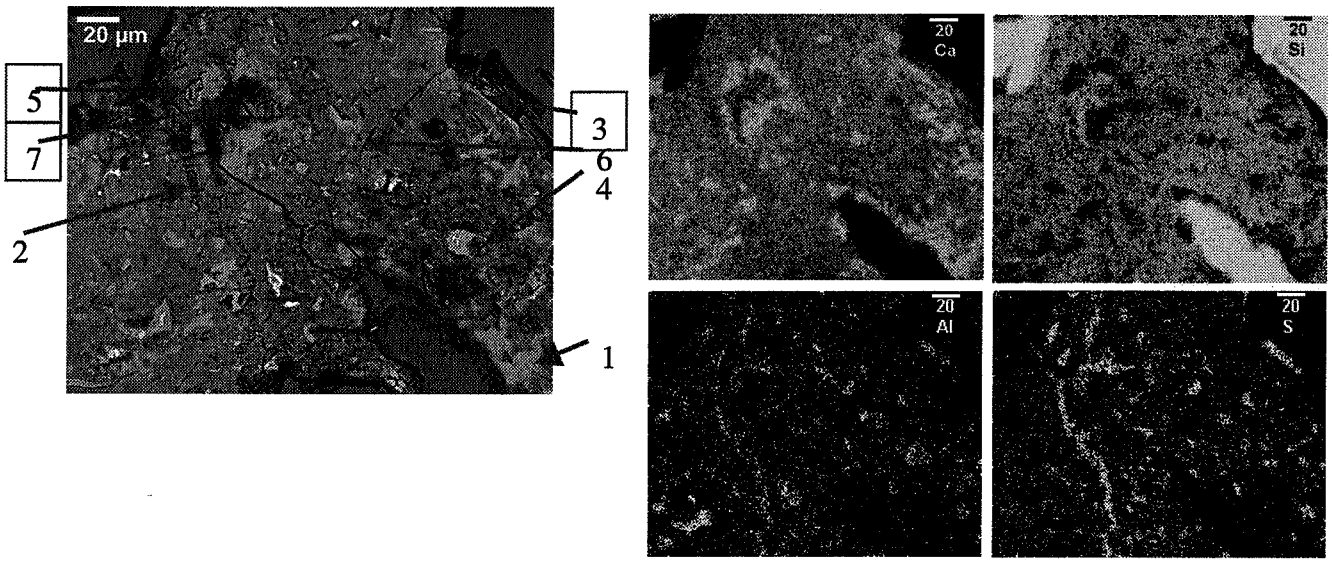


Fig. V-112 : Observation du cœur d'un fragment de mortier à base de CPA-CEM I 52,5 après 52 semaines d'immersion dans une solution de Na_2SO_4 dissous

- Observation du cœur d'un fragment

Le cœur présente certaines caractéristiques d'une pâte de ciment témoin (cf. figure V-112). En effet, la masse d'hydrates est constituée principalement de CSH et de plages de portlandite de 10 à 20 microns (repère 1 à la figure V-112) dans la pâte et dans les auréoles de transition autour des granulats (notamment autour du granulat se trouvant en bas à droite de l'image). On observe toutefois des modifications dues à la présence de sulfates venus de l'extérieur. Des hydrates en bâtonnets remplissent une fissure qui parcourt la pâte entre deux auréoles de transition de granulats (repère 2). Ces hydrates en bâtonnets ont remplacé une partie de la portlandite dans l'auréole de transition du granulat se trouvant en haut à droite de l'image (repère 3). On les trouve également au sein de la pâte sous forme de glomérules (repères 4, 5 et 6). Ces glomérules peuvent atteindre une dizaine de microns de diamètre. Certaines se trouvent accolées à des grains de brownmillérite (C_4AF). Ces hydrates se présentent en bâtonnets massifs, peu élancés. Nous avons effectué des analyses chimiques ponctuelles avec la sonde EDS (Energy Dispersive Spectrometry) qui équipe le microscope électronique pour déterminer la nature de ces phases. Les analyses effectuées aux points (4,5,6) nous apprennent que ces hydrates sont des cristaux d'ettringite. Les cristaux que nous observons n'ont rien à voir avec les cristaux très élancés qui se forment dans la pâte de ciment en début d'hydratation. Ils correspondent probablement à l'ettringite de type II de Mehta [1982] (cf. paragraphe 6 du chapitre III).

Nous observons également une zone de CSH qui apparaît en teinte gris foncé en mode électrons rétrodiffusés (repère 7 à la figure V-112). Ces CSH ont un rapport C/S plus faible que les autres CSH qui apparaissent avec une teinte grise plus claire.

Les observations que nous faisons au cœur de l'échantillon correspondent à ce qui s'est passé en bordure d'échantillons durant les 14 premières semaines d'expérience, d'après le rapport interne de Vicat de 1998.

- Observation d'une zone intermédiaire entre le cœur et la bordure extérieure

En s'éloignant du cœur et en allant vers la bordure extérieure de la section de fragment, l'échantillon est parcouru de larges fissures (cf. figure V-113). Certaines sont vides (repère 1), d'autres remplies d'hydrates en bâtonnets qui sont de l'ettringite (repère 2). Ces fissures découpent la pâte en fragments. Au sein des fragments de pâte, les glomérules d'ettringite sont nombreuses (repère 3). Des cristaux d'ettringite de plus petite taille sont mélangés à des CSH (repère 4). La

carte de répartition du soufre nous montre l'omniprésence du soufre, même dans les zones de CSH qui semblent être dépourvues de cristaux d'ettringite.

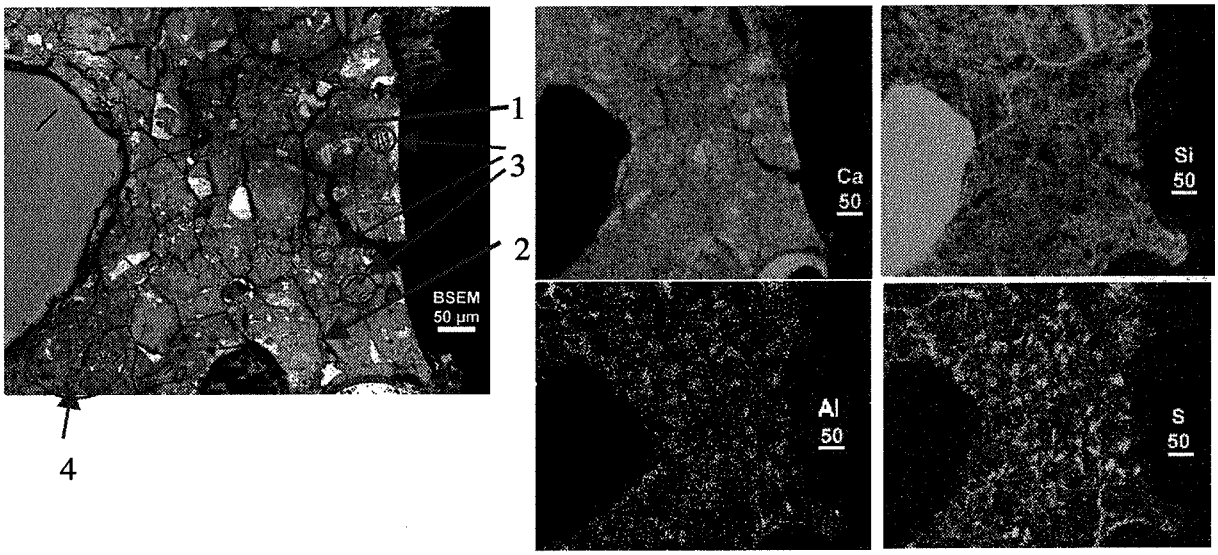


Fig. V-113 : Observation d'une zone intermédiaire entre le cœur et la surface extérieure dans un fragment du mortier à base de CPA-CEM I 52,5 après 52 mois d 'immersion dans une solution de Na_2SO_4 dissous

- Observation de la bordure extérieure

En bordure de section, les grains de sable sont totalement déconnectés de la pâte de ciment (cf. figure V-114). La masse d'hydrates, parcourue de larges fissures, se décompose en lambeaux.

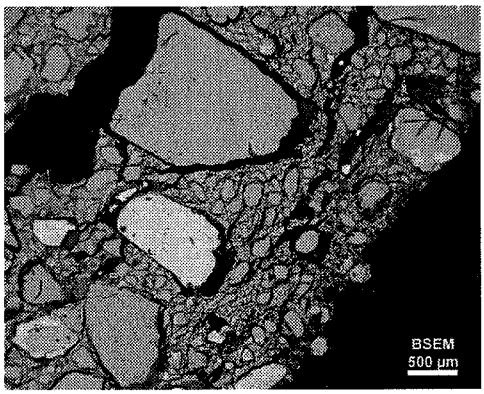


Fig. V-114 : Vue globale au MEB de la bordure de la section de l'échantillon de mortier altéré (mortier à base de CPA-CEM I 52,5)

Afin de connaître les phases présentes dans les lambeaux de pâte restant, nous avons effectué des observations détaillées au MEB en mode électrons rétrodiffusés et acquis des cartes de répartition de Ca, Si, S et Al (cf. figure V-115).

D'après les cartes de répartition du calcium et du silicium, les phases présentes en bordure d'échantillon sont la calcite et des CSH de rapport C/S faible. Le soufre est dispersé dans la pâte. Les zones de forte concentration en soufre correspondent à des cristaux d'ettringite.

Ni en bordure d'échantillon, ni dans la zone intermédiaire, ni dans le cœur, nous n'avons pas observé de gypse. Cette phase s'est probablement trouvée instable en fin d'expérience et se serait dissoute.

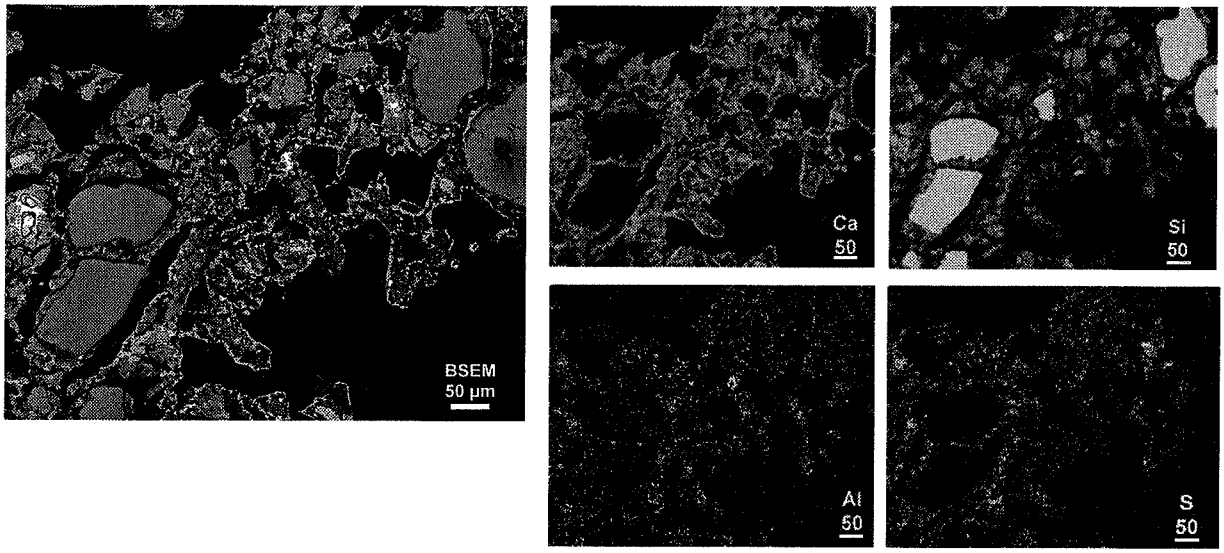


Fig. V-115 : Observation de la surface extérieure dans un fragment du mortier à base de CPA-CEM I 52,5 après 52 mois d'immersion dans une solution de Na_2SO_4 dissous

Analyses chimiques ponctuelles effectuées en microsonde électronique

- Analyses chimiques ponctuelles dans le cœur de la section

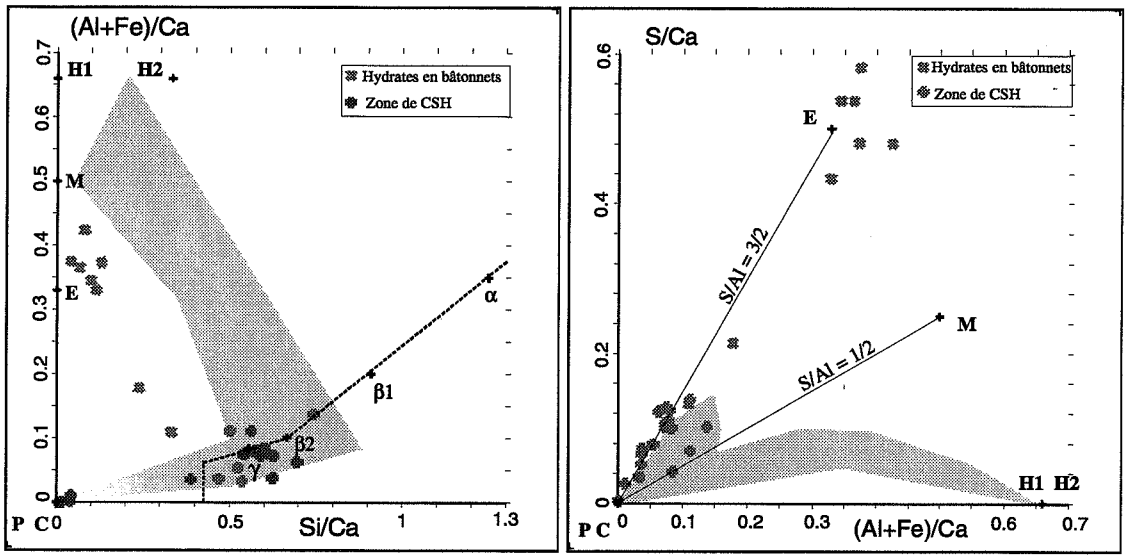


Fig. V-116 : Diagrammes de composition au cœur de la section d'échantillon altéré (mortier à base de CPA-CEM I 52,5)

Légende des diagrammes

Symbole	Type de phase	Notation cimentière	Symbole	Type de phase	Notation cimentière
E	Ettringite	$C_6As_3H_{32}$	α	CSH	$C_{0.8}SH_Y$
H1	Hydrogrenat	C_3AH_6	β1	CSH	$C_{1.1}SH_{Y'}$
H2	Hydrogrenat	C_3ASH_4	β2	CSH	$C_{1.5}SH_{Y''}$
M	Monosulfoaluminate	C_4AsH_{12}	γ	CSH	$C_{1.8}SH_{Y'''}$
C	Calcite	Cc	P	Portlandite	CH

Par microsonde électronique, nous avons effectué des analyses chimiques ponctuelles. Ici, nous n'avons pas programmé d'analyses en différé, mais choisi directement des cibles. Ces cibles ont été soit des zones de CSH, soit des cristaux en bâtonnets que l'on pouvait soupçonner être de

l'ettringite. Les résultats obtenus sont reportés dans des diagrammes de composition (cf. figure V-116). Les analyses effectuées dans les zones de CSH sont représentées par des signes "plus" et celles effectuées dans les fissures et glomérules remplies d'hydrates sont représentées par des croix. L'aire correspondant à l'emplacement occupé par les points d'analyse d'échantillons témoins de CPA-CEM I 52,5 est grise (l'emplacement de cette aire témoin s'effectue selon les diagrammes des figures IV-8 et IV-9).

D'après le positionnement des signes "plus" dans le premier diagramme de la figure V-116, la portlandite est présente et les CSH s'apparentent aux types γ et β comme dans les échantillons initiaux. Par contre, les croix se trouvent décalées vers des valeurs de rapport atomique (Al+Fe)/Ca plus faibles que dans les échantillons témoins. Les hydrogrenats semblent avoir disparu.

D'après le deuxième diagramme de la figure V-116, les CSH (représentés par des signes "plus") ont des rapports atomiques S/Ca du même ordre de grandeur que ceux des CSH des pâtes initiales. Pour ce qui est des hydrates en bâtonnets (représentés par des croix), ce sont bien des cristaux d'ettringite.

- Analyses chimiques ponctuelles effectuées dans la zone intermédiaire

Comme pour le cœur, nous avons effectué des analyses chimiques ponctuelles en microsonde électronique dans la zone dite "intermédiaire" (cf. figure V-117). Les analyses effectuées dans les zones de CSH sont représentées par des croix et celles effectuées dans les fissures et glomérules remplies d'hydrates en bâtonnets sont symbolisées par des signes "plus".

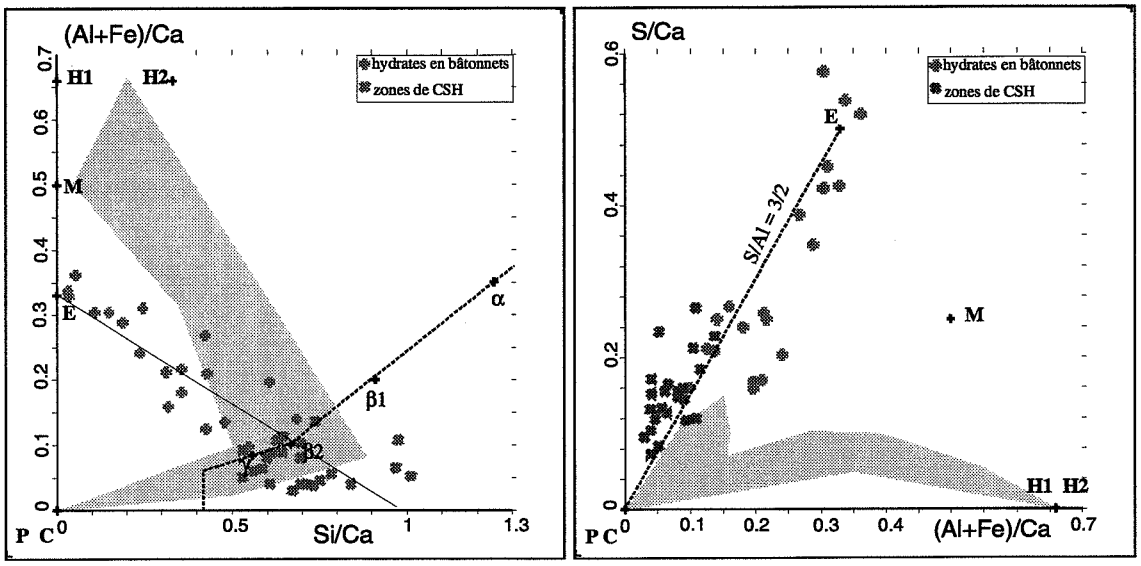


Fig. V-117 : Diagrammes de composition dans une zone intermédiaire (mortier à base de CPA-CEM I 52,5)

Légende des diagrammes

Symbole	Type de phase	Notation cimentière	Symbole	Type de phase	Notation cimentière
E	Ettringite	$C_6As_3H_{32}$	α	CSH	$C_{0.8}SH_Y$
H1	Hydrogrenat	C_3AH_6	β1	CSH	$C_{1.1}SH_{Y'}$
H2	Hydrogrenat	C_3ASH_4	β2	CSH	$C_{1.5}SH_{Y''}$
M	Monosulfoaluminate	C_4AsH_{12}	γ	CSH	$C_{1.8}SH_{Y'''}$
C	Calcite	Cc	P	Portlandite	CH

Dans cette zone intermédiaire, nous n'avons pas détecté de portlandite. D'après le premier diagramme de la figure V-117, les CSH analysés s'apparentent encore aux type γ et β, mais sont moins calciques que ceux du cœur. Dans ce diagramme, les points longent le segment (E, β2).

D'après le deuxième diagramme de la figure V-117, les CSH (représentés par des croix) ont des rapports atomiques S/Ca plus élevés que les CSH des échantillons initiaux. Les hydrates en bâtonnets sont bien des cristaux d'ettringite.

- Analyses chimiques ponctuelles effectuées en bordure de section

Nous n'avons effectué qu'un nombre restreint d'analyses chimiques ponctuelles en bordure de section (cf. figure V-118). La pâte est trop désagrégée et les lambeaux trop petits.

Le premier diagramme de la figure V-118 nous montre que les points analysés sont soit des CSH de type α mélangés avec de la silice amorphe, soit de la calcite. Dans le deuxième diagramme de la figure V-118, les points analysés présentent des rapports S/Ca relativement élevés.

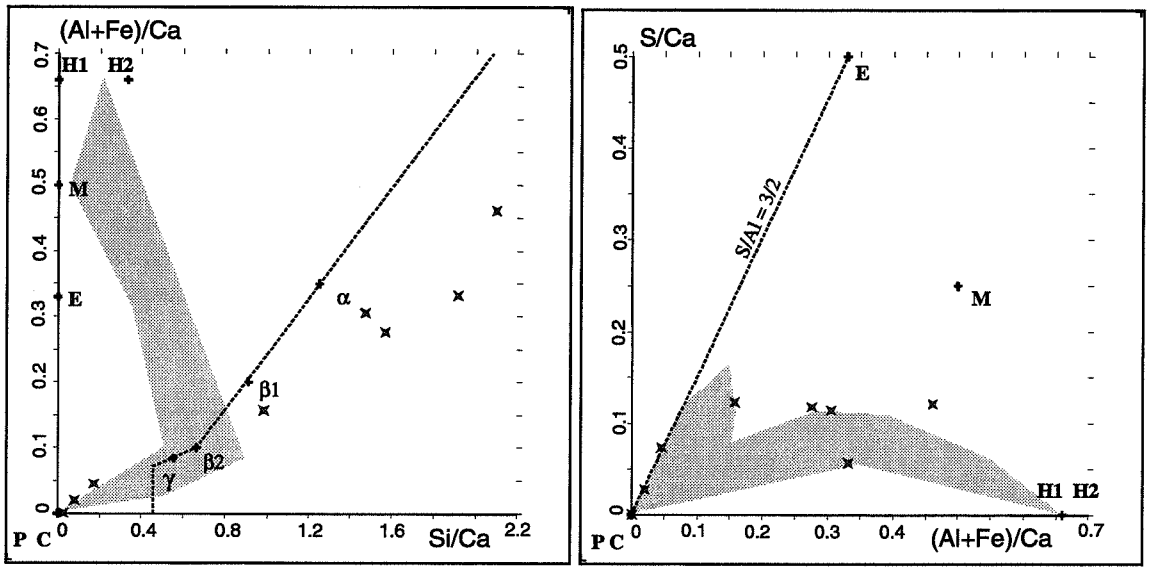


Fig. V-118 : Diagrammes de composition en bordure extérieure de la section d'échantillon altéré (mortier à base de CPA-CEM I 52,5)

Légende des diagrammes

Symbole	Type de phase	Notation cimentière
E	Ettringite	$C_6As_3H_{32}$
H1	Hydrogrenat	C_3AH_6
H2	Hydrogrenat	C_3ASH_4
M	Monosulfoaluminate	C_4AsH_{12}
C	Calcite	Cc

Symbole	Type de phase	Notation cimentière
α	CSH	$C_{0.8}SH_\gamma$
β1	CSH	$C_{1.1}SH_{\gamma'}$
β2	CSH	$C_{1.5}SH_{\gamma''}$
γ	CSH	$C_{1.8}SH_{\gamma'''}$
P	Portlandite	CH

5-2-5- Bilan des résultats expérimentaux sur l'altération d'un mortier de ciment Portland courant dans une solution de Na_2SO_4 dissous

Selon les critères de la pré-norme européenne, des échantillons de mortier ont été immergés dans une solution de Na_2SO_4 dissous pendant un an avec un renouvellement de la solution tous les 28 jours. Les échantillons de mortier à base de CPA-CEM I 52,5 ont subi d'importantes modifications de composition et de microstructure. Ils sont devenus impossibles à manipuler après 32 semaines d'expérience.

A la fin de l'expérience, nous avons sorti des fragments d'échantillons de mortier des bacs des solutions et les avons consolidés avec de la résine. Les échantillons ont été étudiés avec les mêmes outils analytiques utilisés pour les échantillons issus des autres expériences.

Le cœur des fragments est la partie la moins altérée. Les phases présentes sont la portlandite et des CSH de type β et γ, qui sont organisés en Ip-CSH et Op-CSH. La différence avec les échantillons

initiaux est la présence de cristaux d'ettringite massifs au sein de la masse d'hydrates, dans des fissures de 5 µm d'épaisseur et dans certaines auréoles de transition. Ces cristaux néoformés semblent correspondre à l'ettringite de type II décrite par Mehta [1982]. Le fait que certains précipitent au sein de la masse d'hydrates engendre certainement une expansion des échantillons, si l'on applique les conclusions de Deng et Tang [1994].

Entre le cœur des fragments d'échantillons et la bordure extérieure, la masse d'hydrates est entrecoupée de fissures de plus en plus nombreuses et larges, remplies de cristaux d'ettringite massifs. Les CSH sont moins calciques et contiennent plus de soufre que les CSH initiaux et ceux du cœur. Le soufre se trouve probablement sous forme d'ions sulfates adsorbés à la surface des CSH (Odler [1981]). Les auréoles de transition sont composées essentiellement de cristaux d'ettringite néoformés.

En bordure de fragments, les granulats sont complètement désolidarisés de la partie hydratée. Les cristaux d'ettringite qui remplissaient les auréoles de transition ont disparu, laissant ces auréoles vides. La partie hydratée est composée de CSH faiblement calciques mélangés à de la silice amorphe, et des cristaux de calcite. La masse hydratée est riche en soufre. Le soufre se trouve en partie dans quelques cristaux massifs d'ettringite néoformés qui sont encore présents au sein de la masse hydratée, et adsorbés à la surface des CSH mélangés à de la silice amorphe.

5-3- Etude des échantillons de mortiers à base de CPA-CEM I 52,5 immergés pendant un an dans une solution de Na_2SO_4 dissous

5-3-1- Gonflement des échantillons

Contrairement aux échantillons de mortier à base de CPA-CEM I 52,5, les prismes à base de 52,5 PM ES ne se sont pas désagrégés, et leurs longueurs ont pu être mesurées régulièrement durant les 52 semaines d'expérience (cf. graphique de la figure V-119).

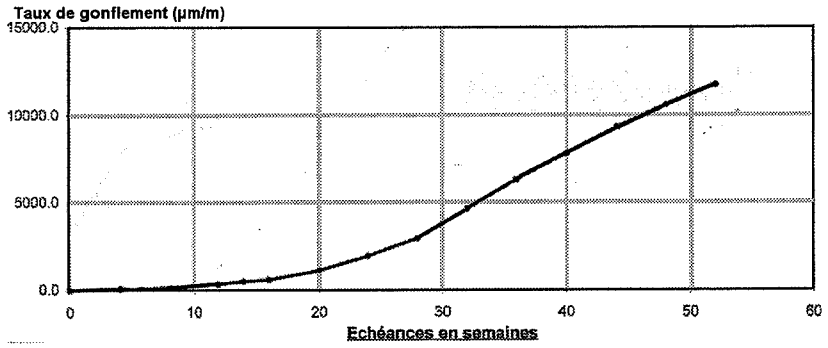


Fig. V-119 : Taux de gonflement des prismes de CPA-CEM I 52,5 PM ES (rapport interne de VICAT du 21 octobre 1998)

Le taux de gonflement des échantillons reste faible jusqu'à 16 semaines. Après 16 semaines, on observe une augmentation rapide du taux de gonflement. A partir de 32 semaines, on observe une augmentation linéaire du taux de gonflement en fonction du temps. La valeur maximale à 52 semaines est similaire à celle du taux de gonflement des prismes à base CPA-CEM I 52,5 à 24 semaines.

5-3-2- Profil de la concentration du soufre dans les échantillons

A 14, 28 et 52 semaines, les profils du rapport atomique S/Si global des échantillons en fonction de la profondeur ont été déterminés par fluorescence X (cf. figure V-120).

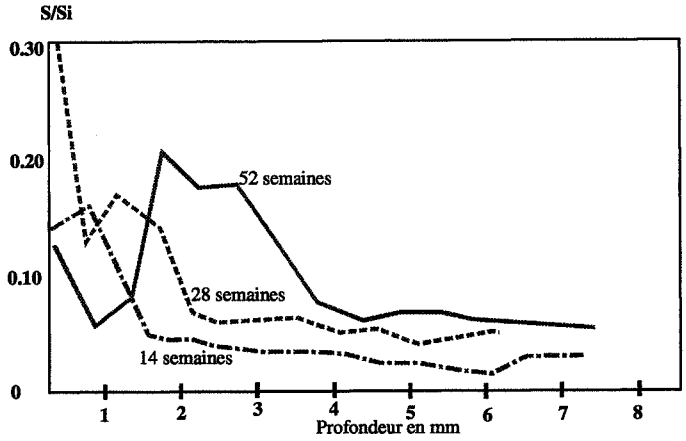


Fig. V-120 : Profils du rapport atomique S/Si dans les échantillons de mortier de CPA-CEM I 52,5 PM ES après 14, 28 et 52 semaines d'expérience (rapport interne de VICAT du 21 octobre 1998)

Comme à la figure V-111, on observe une zone de forte de concentration en soufre qui se déplace de la bordure de l'échantillon vers le cœur au cours du temps. Toutefois, avec un ciment Portland de classe PM ES, cette zone est moins large et pénètre moins vite que pour les échantillons à base de CPA-CEM I 52,5.

5-3-3- Synthèse des observations effectuées au microscope électroniques effectuées au Centre Technique Louis Vicat

(Ce paragraphe est rédigé d'après le rapport émis par E. Brouard en interne au Centre Technique Louis Vicat, le 21 octobre 1998).

Après 14 semaines d'immersion, des cristaux de gypse se forment dans les auréoles de transition sur 1,5 mm de la surface extérieure. Des fissures se forment dans la pâte se trouvant entre les granulats entourés de gypse. Des cristaux d'ettringite se présentent sous forme de glomérules réparties dans la pâte. Ces cristaux ne semblent pas entraîner de fissuration dans la pâte.

A 28 semaines, des veines de gypse se forment. Ces veines relient les auréoles de transition remplies de gypse les unes aux autres.

Après 28 semaines, ces veines progressent de la bordure de l'échantillon vers le cœur. Les fissures et les auréoles de transition se trouvant en bordure ne contiennent plus de gypse et se retrouvent vides.

5-3-4- Nos analyses effectuées sur les échantillons après 52 semaines d'immersion

Observations effectuées au microscope électronique à balayage sur une section polie

Le mode de préparation des échantillons des mortiers à base de CPA-CEM I 52,5 PM ES a été plus aisé que celui des échantillons précédents. Nous avons tronçonné une section dans un des prismes altérés. Cette section a été polie et observée au microscope électronique à balayage.

Dans la section, on distingue une veine de gypse qui parcourt l'échantillon à une distance qui varie entre 300 µm et 500 µm de la surface extérieure (cf. figure V-121a et b). Le positionnement de la veine de gypse est donné par la carte de répartition du soufre (cf. figure V-121d).

Dans cette section, nous distinguons trois zones, le cœur de l'échantillon, la veine de gypse et son voisinage proche, et la bordure de l'échantillon. Le cœur a les mêmes caractéristiques que les échantillons initiaux. Nous n'allons pas nous étendre davantage sur cette zone.

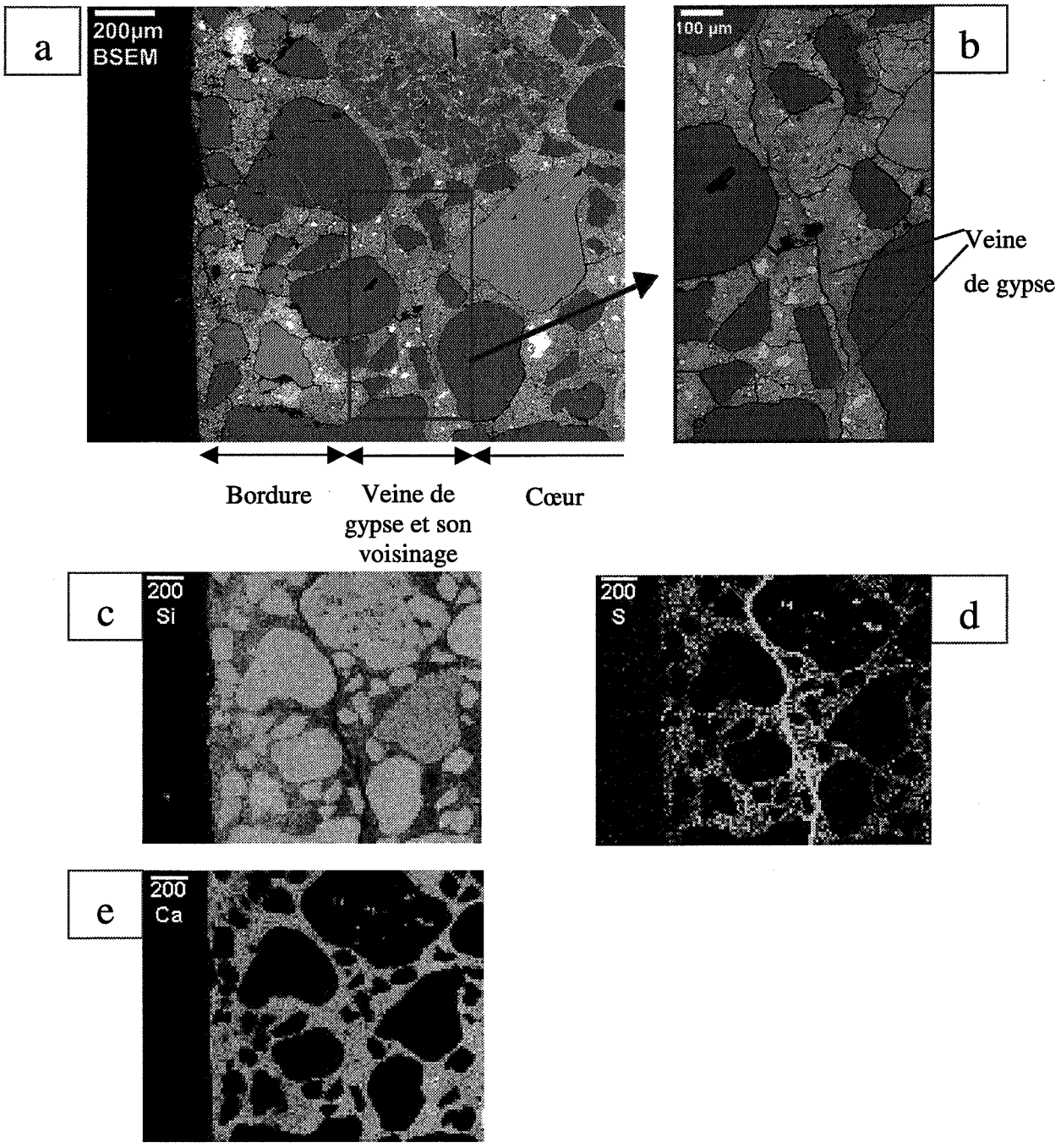


Fig. V-121 : Observation d'une section polie d'échantillon altéré (mortier à base de CPA-CEM 52,5 PM ES) après 52 semaines d'immersion dans une solution de Na_2SO_4 dissous

Au voisinage de la veine de gypse, on retrouve d'une part des caractéristiques de la pâte initiale, c'est-à-dire la présence de portlandite, de CSH de type Ip-CSH et de type Op-CSH. D'autre part, les auréoles de transition sont remplies de gypse qui remplace la portlandite. On observe également des cristaux d'ettringite massifs qui sont répartis dans la pâte. Ces cristaux ne semblent pas engendrer de fissuration de la pâte (cf. figure V-122). A la figure V-121, la masse d'hydrates en bordure d'échantillon ne contient pas de portlandite. Elle est constituée de CSH et de glomérules d'ettringite massive. La pâte est entrecoupée de fissures qui sont vides. Les auréoles de transition ne contiennent plus de gypse, mais des phases qui semblent être des CSH de rapport C/S faible (ces hydrates apparaissent avec une teinte foncée en mode électrons rétrodiffusés). Par contre, vers la bordure de l'échantillon, les auréoles de transition ne contiennent plus de gypse.

Elles contiennent des hydrates qui semblent être des CSH présentant une teinte gris foncé en mode électrons rétrodiffusés.

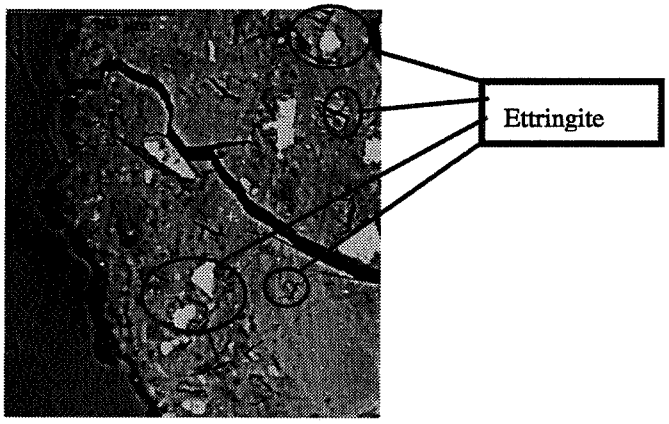


Fig. V-122 : Observation au MEB d'une section de mortier de CPA-CEM I 52,5 PM ES altéré

Analyses chimiques ponctuelles effectuées par microsonde électronique

➢ Analyses chimiques ponctuelles effectuées au voisinage de la veine de gypse

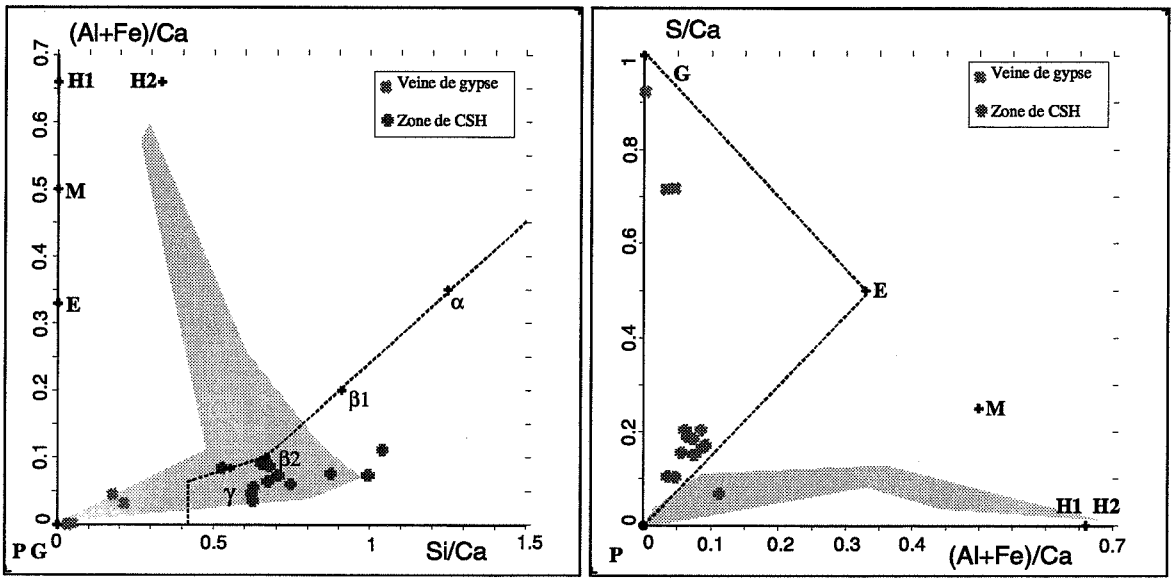


Fig. V-123 : Diagrammes de composition d'une section de mortier de CPA-CEM I 52,5 PM ES altéré (veine de gypse et hydrates voisins)

Légende des diagrammes

Symbole	Type de phase	Notation cimentière	Symbole	Type de phase	Notation cimentière
E	Ettringite	$C_6As_3H_{32}$	α	CSH	$C_{0.8}SH_Y$
H1	Hydrogrenat	C_3AH_6	β1	CSH	$C_{1.1}SH_{Y'}$
H2	Hydrogrenat	C_3ASH_4	β2	CSH	$C_{1.5}SH_{Y''}$
M	Monosulfoaluminate	C_4AsH_{12}	γ	CSH	$C_{1.8}SH_{Y'''}$
G	Gypse	CsH_2	P	Portlandite	CH

Nous avons effectué des analyses chimiques ponctuelles et reporté les résultats dans des diagrammes de composition (cf. figure V-123). Certains points se trouvent dans la veine de gypse (croix) et dans des zones de CSH voisines de la veine de gypse (signes "plus"). L'emplacement occupé par des séries de points d'analyse d'échantillons témoins de pâte de CPA-CEM I 52,5 hydraté est l'aire grisée.

D'après le premier diagramme de la figure V-123, les CSH voisins de la veine de gypse ont les mêmes valeurs de Si/Ca et (Al+Fe)/Ca que les CSH des échantillons initiaux. Par contre, d'après le deuxième diagramme, les valeurs des rapports atomiques S/Ca confirment la présence de cristaux de gypse.

- Analyses chimiques ponctuelles effectuées en bordure d'échantillon

Nous avons effectué des analyses chimiques ponctuelles dans la zone comprise entre la surface extérieure et la veine de gypse (cf. figure V-124). D'après nos observations au MEB, cette zone ne contient plus de gypse. Des points ont été analysés dans des zones de CSH (croix), des zones de cristaux en bâtonnets que nous avons identifiés comme de l'ettringite au microscope électronique (signes "plus"). Nous avons aussi effectué des analyses dans les auréoles de transition contenant des hydrates de teinte sombre en mode électrons rétrodiffusés (carrés).

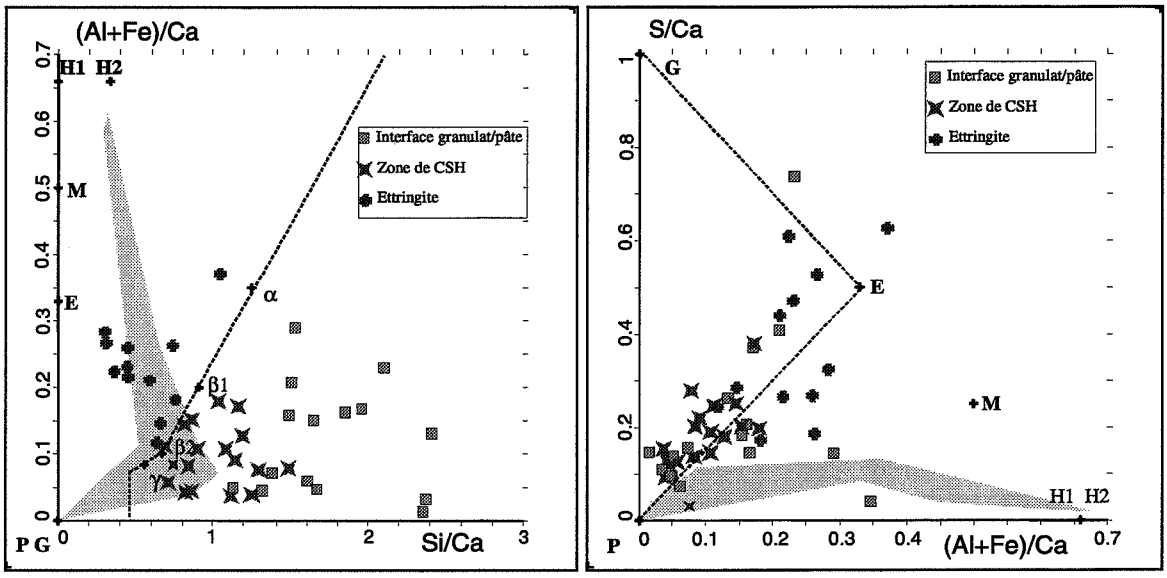


Fig. V-124 : Diagrammes de composition d'une section de mortier de CPA-CEM I 52,5 PM ES altéré (bordure de section)

Légende des diagrammes

Symbole	Type de phase	Notation cimentière	Symbole	Type de phase	Notation cimentière
E	Ettringite	$C_6As_3H_{32}$	α	CSH	$C_{0.8}SH_Y$
H1	Hydrogrenat	C_3AH_6	β1	CSH	$C_{1.1}SH_{Y'}$
H2	Hydrogrenat	C_3ASH_4	β2	CSH	$C_{1.5}SH_{Y''}$
M	Monosulfoaluminate	C_4AsH_{12}	γ	CSH	$C_{1.8}SH_{Y'''}$
G	Gypse	CsH_2	P	Portlandite	CH

D'après le positionnement des croix dans le premier diagramme de la figure V-124, les CSH analysés sont moins calciques que ceux proches de la veine de gypse (cf. figure V-125). D'après leur positionnement dans le deuxième diagramme de composition, ces CSH présentent des rapports atomiques S/Ca plus élevés que les CSH des échantillons témoins.

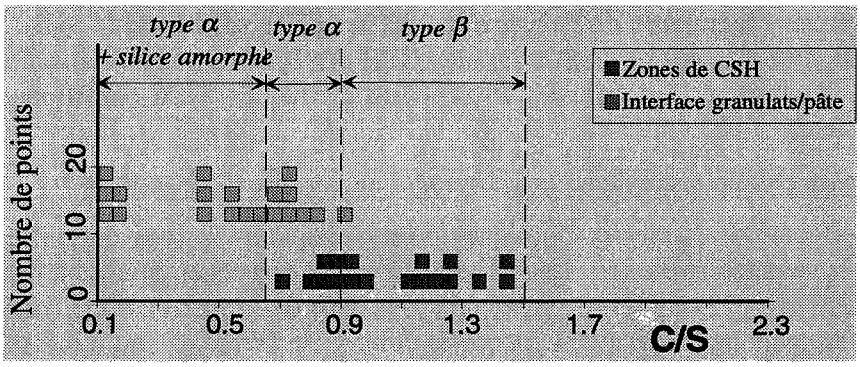


Fig. V-125 : Histogramme de distribution des rapports C/S des CSH en bordure de section

Les hydrates se trouvant dans les auréoles de transition sont des CSH très peu calciques, mélangés à de la silice amorphe (cf. figure V-125). De plus, d'après le deuxième diagramme de la figure V-124, les phases présentes dans les auréoles de transition présentent des teneurs en soufre relativement élevées.

5-3-5- Bilan et discussion des résultats obtenus lors de l'altération d'un mortier de ciment Portland de classe PM ES dans une solution de Na_2SO_4 dissous

Contrairement aux échantillons de mortier à base de ciment CPA-CEM I 52,5, les échantillons de mortier confectionnés avec du ciment CPA-CEM I 52,5 PM ES ne se sont pas désagrégés après leur séjour d'un an dans une solution de Na_2SO_4 dissous. Toutefois, les mesures régulières de la longueur des prismes montrent que les échantillons ont gonflé.

Nous avons analysé une section transversale d'échantillon altéré au microscope électronique à balayage et en microsonde électronique. La partie centrale des échantillons est restée intacte. Par contre, en bordure de section, la masse hydratée et les auréoles de transition ont subi des modifications. La limite entre la partie centrale saine et la partie dégradée est marquée par la présence d'une veine de gypse à environ 1 millimètre de la surface extérieure. Cette veine de gypse a une épaisseur de 10 à 20 µm, et parcourt la masse hydratée en passant d'une auréole de transition à l'autre à environ 1 millimètre de la surface extérieure. Au voisinage de cette veine de gypse, des cristaux de portlandite sont encore présents. Les CSH ont la même composition que des CSH de type β et γ, mais présentent des teneurs en soufre supérieures à celle des CSH initiaux. Le soufre est certainement sous forme d'ions sulfates adsorbés à la surface des CSH. Les auréoles de transition voisines de la veine de gypse sont composées essentiellement de gypse, et non plus de portlandite.

En bordure de l'échantillon, la masse hydratée a des caractéristiques différentes. La portlandite et le gypse ont disparu. La masse d'hydrates est constituée de CSH moins calciques que dans les échantillons initiaux. Quelques cristaux d'ettringite néoformés sont présents, ne semblant pas générer de fissuration. Les auréoles de transition ne contiennent plus de gypse, mais un mélange de CSH faiblement calciques et de silice amorphe de rapport atomique S/Ca élevé. Ainsi, malgré le départ du gypse des auréoles de transition, des ions sulfates restent adsorbés à la surface des hydrates.

6- Bilan des différentes expériences d'altération et discussion

Deux types d'expérience d'altération ont été effectués sur des échantillons de matrices cimentaires. Le premier a consisté à simuler une altération par des eaux de pluie, et le second une altération par une solution riche en ions sulfates.

6-1- Simulation d'altération par des eaux de pluie

Une série d'expériences a été menée en laboratoire afin de simuler l'altération de matrices cimentaires par des eaux de pluie. Le principe adopté a été d'immerger de petits disques dans un grand volume d'eau peu minéralisée, et de renouveler cette eau en continu pendant deux mois. Comme la solution interstitielle qui remplit les pores des échantillons de ciment hydraté est particulièrement concentrée en ions hydroxyles, alcalins et calcium, sa composition peut changer en raison de la migration de ces ions du milieu le plus concentré vers le milieu le moins concentré. Les assemblages de phases qui étaient initialement en équilibre avec cette solution peuvent être eux aussi modifiés.

Lors d'une première série d'expériences, des échantillons de pâte pure, de mortier, puis de béton à ultra haute performances, ont été immergés dans un réacteur rempli d'eau distillée. La solution a été renouvelée en continu pendant deux mois. Un balayage d'azote gazeux a été instauré afin d'éviter une altération par carbonatation. Ces conditions chimiques sont éloignées des conditions naturelles rencontrées par les ouvrages de béton, mais elles permettent d'établir quelles modifications s'opèrent dans les échantillons en contact avec une eau peu minéralisée sans faire intervenir le CO_2 de l'air. De plus, ce genre de conditions avait été instauré par Faucon [1997].

Lors d'une deuxième série d'expériences, des échantillons de pâte et mortier ont été immergés dans de l'eau déionisée mais sous atmosphère carbonatée à 0,035%, comme dans l'atmosphère.

Enfin, une troisième série d'expériences a été menée avec des échantillons de pâte et mortier immergés dans de l'eau déionisée et acidifiée à pH = 4 par de l'acide sulfurique.

Pour chaque expérience, le pH et la composition de la solution du réacteur ont été suivis régulièrement pendant deux mois. Les concentrations totales en calcium, silicium, sodium, potassium, aluminium, fer et magnésium ont été déterminées par analyse en ICP-AES de prélèvements réguliers de solution, et la concentration en ions sulfates par chromatographie ionique.

Les trois types d'expériences menées sur des échantillons de pâte pure nous ont apporté les résultats suivants.

En tout début d'expérience, le pH des solutions des trois réacteurs était aux environs de 10,7. Pour l'expérience réalisée avec de l'eau distillée et sous atmosphère inerte, le pH de la solution du réacteur est resté relativement basique pendant deux mois (la valeur minimum du pH a été de 9,2 en fin d'expérience). Par contre, lors des deux autres expériences, le pH de la solution a diminué plus fortement. Il était de 8 à la fin de l'expérience réalisée sous atmosphère inerte et de 6,2 à la fin de l'expérience réalisée avec un mélange d'eau et d'acide sulfurique à pH = 4.

D'après l'évolution de la composition des solutions, les alcalins et le calcium sont libérés en forte quantité en début d'expérience par diffusion. Initialement, dans les échantillons de pâte de ciment, les alcalins sont sous forme d'ions dans la solution interstitielle des pores, ou bien sont adsorbés à la surface d'hydrates. Le calcium, lui, est un constituant majeur des phases du ciment hydraté. Des réactions de dissolution et précipitation de phases se produisent, probablement, mais avec des cinétiques plus lentes que le transport du calcium par diffusion. Concernant le silicium, cet élément est libéré dans la solution du réacteur suite à des réactions de dissolution de CSH. Sous atmosphère inerte, le silicium est libéré en plus forte quantité que lors des deux autres expériences. Ceci est probablement dû au fait que la solution du réacteur reste assez basique. Pour

les ions sulfates, l'évolution de leur concentration est complexe, et ne permet pas de trancher sur un mécanisme de libération particulier. Les autres éléments analysés, le fer, le magnésium et l'aluminium, sont aussi libérés dans la solution du réacteur, mais en faible quantité.

Au terme de deux mois d'expérience, des zonations se sont formées dans les échantillons issus des trois expériences. Ces zonations ont été étudiées par diffraction aux rayons X, en microsonde électronique et au microscope électronique à balayage.

A l'issue des trois expériences, la partie centrale de chaque échantillon a une composition similaire à celle des échantillons initiaux. Des différences existent toutefois comme la présence de vatérite, un polymorphe de $CaCO_3$, dans les échantillons altérés par de l'eau sous atmosphère inerte. Ainsi, malgré le balayage gazeux d'azote, des carbonates sont présents et ont entraîné la formation de vatérite. Comme autre différence, dans le cœur des échantillons altérés par de l'eau sous atmosphère carbonatée, les CSH sont moins calciques que ceux des échantillons initiaux.

La limite entre la partie centrale des échantillons et la partie dégradée est marquée par la disparition de la portlandite. Les zones formées dans la partie dégradée sont numérotées en partant de celle adjacente au cœur des échantillons et en finissant par celle adjacente à la surface extérieure.

Les zones 1 des trois types d'échantillons se distinguent donc des parties centrales par l'absence de portlandite mais aussi celle du monosulfoaluminate de calcium. De plus, les CSH sont moins calciques que ceux du cœur. Ils restent organisés en Ip-CSH et Op-CSH. Les Op-CSH sont mélangés à des cristaux d'ettringite néoformés qui s'ajoutent aux cristaux initiaux. Cette néoformation avait été observée par Faucon [1997], Adenot [1992] et Moudilou [2000] lors de l'altération de leurs échantillons. Elle est liée à la dissolution du monosulfoaluminate de calcium. Cette néoformation est la plus importante dans les échantillons immergés dans le réacteur alimenté en eau acidifiée avec H_2SO_4. L'apport d'ions sulfates de l'extérieur accentue probablement ce phénomène. La néoformation d'ettringite est moins marquée dans les échantillons altérés avec de l'eau sous atmosphère carbonatée, et est accompagnée de l'apparition de monocarboaluminate de calcium.

Dans les zones 2 des trois types d'échantillons, l'ettringite est présente en faible quantité. Les CSH sont moins calciques que dans la zone 1 et ne sont plus organisés en Ip-CSH ni Op-CSH. Des zones de CSH de rapport C/S faibles sont parsemées de zones de CSH de rapport C/S encore plus faible et mélangés à de la silice amorphe. La calcite est présente dans les zones 2 des trois types d'échantillons.

Dans les zones 3 des échantillons issus des trois expériences, les CSH sont faiblement calciques et fortement substitués en aluminium. Leur composition et leur répartition sont homogènes dans les zones 3, contrairement aux CSH des autres zones. Les seules phases du ciment hydraté initial encore présentes dans la zone 3 sont l'hydrogrenat et l'hydrotalcite. Pour l'hydrotalcite, des cristaux néoformés s'ajoutent aux cristaux initiaux. La calcite est présente sous forme de cristaux massifs.

Les échantillons altérés par de l'eau distillée sous atmosphère inerte et par de l'eau acidifiée ont des parties dégradées comportant les trois zones décrites. La particularité des échantillons altérés sous atmosphère carbonatée est d'être composée d'une quatrième zone. Cette quatrième zone est une fine couche superficielle composée essentiellement d'hydrotalcite, d'hydrogrenat, de calcite et d'hydroxyde de fer. Des CSH mélangés à de la silice amorphe sont présents, mais en trop faible quantité pour que leur composition soit déterminée.

Ces trois expériences ont été menées avec des échantillons de mortier confectionnés avec des granulats de quartz et le même ciment que celui utilisé pour les échantillons de pâte pure. La différence entre les échantillons de pâte et de mortier est la présence de portlandite en forte quantité au voisinage des granulats.

Après expérience, les mêmes zonations que celles décrites précédemment se sont formées dans la partie hydratée des échantillons de mortier. Comme l'avait montré Bourdette [1994], les auréoles de transition ont le même comportement que la masse d'hydrates éloignée des granulats. Ceci a été constaté dans les zones 2, 3 (et 4 pour les échantillons altérés sous atmosphère carbonatée), c'est-à-dire dans les zones où les CSH ont changé de mode d'organisation par rapport aux échantillons initiaux. Par contre, dans la zone 1, les CSH ont gardé le même mode d'organisation en Ip-CSH et Op-CSH. Les cristaux d'ettringite néoformés sont, d'une part, mélangés aux Op-CSH dans la partie hydratée, et d'autre part précipitent de façon notable dans les auréoles de transition.

Des échantillons de Cimax®, un béton à ultra hautes performances formulé par la TCG d'Italcementi Group, ont aussi été altérés par de l'eau distillée sous atmosphère inerte. Nous avions vu, au chapitre IV, que ce béton avait une composition minéralogique et une microstructure différentes de celles des mortiers à base de ciment Portland seul. En effet, le Cimax® a été confectionné avec un ciment Portland et des fumées de silice, et une faible quantité d'eau. De nombreux grains résiduels d'alite (C_3S) et de bélite (C_2S) sont présents en plus des grains de brownmillérite (C_4AF). La masse d'hydrates qui a pu se former malgré la faible quantité d'eau, est constituée essentiellement de CSH de rapport C/S compris entre 0,9 et 1,5. De la portlandite, de l'ettringite et du monosulfoaluminate de calcium sont présents, mais en faible quantité. Les autres différences entre le Cimax® et les mortiers à base de ciment Portland sont que les CSH ne sont pas organisés en Ip-CSH ni Op-CSH, et que la masse d'hydrates voisine des granulats a la même composition que celle qui en est éloignée.

Lorsque les échantillons de Cimax® sont immergés dans un réacteur rempli d'eau déionisée, c'est à la fois la partie hydratée et la partie anhydre résiduelle qui subissent des modifications. Pendant les douze premiers jours d'expérience, la dissolution d'alite et de bélite est le mécanisme prépondérant de libération en forte quantité de calcium, silicium, mais aussi d'alcalins, de soufre, de magnésium et d'aluminium. Na, K, S, Mg, et Al sont présents comme impuretés dans les phases anhydres. Après douze jours d'expérience, c'est l'altération de la partie hydratée des échantillons qui devient le mécanisme prépondérant de libération des éléments en solution. Comme lors de l'altération des pâtes pures, le calcium est libéré selon un mécanisme diffusionnel et le silicium en raison de la dissolution de CSH. Par contre, les alcalins ne sont pas libérés par diffusion.

Après deux mois d'expérience, une zonation s'est formée en bordure d'échantillons. La partie centrale n'a pas subi de modifications. La limite entre la partie centrale restée saine et la partie dégradée est marquée par la dissolution de l'alite, la bélite et la portlandite. Du point de vue composition et microstructure, nous distinguons trois zones dans la partie altérée. Comme dans les échantillons de pâte altérée, les zones sont numérotées en partant de la zone adjacente au cœur vers la surface extérieure. Dans la première zone, la seule différence avec la partie centrale est la présence de CSH de rapport C/S compris entre 0,4 et 0,9 à l'emplacement des grains anhydres d'alite et de bélite dissous. De plus, quelques cristaux de gypse se sont formés. Dans la deuxième zone, deux populations de CSH coexistent, l'une de rapport C/S compris entre 0,6 et 0,9 et l'autre de rapport C/S compris entre 0,2 et 0,9. Pour cette deuxième population, les CSH sont mélangés à de la silice amorphe. Dans la troisième zone, la masse d'hydrates est constituée de CSH mélangés à de la silice amorphe, le rapport C/S moyen étant de 0,5. Certains emplacements occupés initialement par des grains d'alite et de bélite sont restés vides tandis que d'autres contiennent des CSH faiblement calciques mélangés à de l'hydrotalcite.

La composition chimique globale de chacune des zones observées dans les échantillons après altération a pu être déduite des séries d'analyses chimiques ponctuelles effectuées en microsonde électronique (cf. tableaux V-6, V-7, V-8, V-9). La composition minéralogique associée est schématisée à la figure V-126.

Tableau V-6 : Composition chimique globale des échantillons témoin de pâte de ciment CPA-CEM I 52,5 R hydraté et des différentes zones observées dans les échantillons de pâte altérés par de l'eau distillée sous atmosphère inerte.

% atomique	*Ech. témoin*	*Cœur*	*Zone 1*	*Zone 2*	*Zone 3*
Mg	0,81	0,86	1,07	1,06	2,93
Ca	25,11	26,37	21,52	14,12	13,84
S	1,45	1,47	2,03	0,71	0,18
Fe	0,64	0,77	0,74	0,76	1,63
Si	11,26	11,25	13,56	19,86	17,57
Al	2,79	2,31	2,58	2,49	3,93

Tableau V-7 : Composition chimique globale des échantillons témoin de pâte de ciment CPA-CEM I 52,5 R hydraté et des différentes zones observées dans les échantillons de pâte altérés par de l'eau déionisée sous atmosphère carbonatée.

% atomique	*Ech. témoin*	*Cœur*	*Zone 1*	*Zone 2*	*Zone 3*	*Zone 4*
Mg	0,81	0,86	0,84	0,94	3,14	7,42
Ca	25,11	23,38	16,15	11,77	14,04	13,55
S	1,45	1,13	1,37	0,75	0,15	0,24
Fe	0,64	0,59	0,61	0,61	1,50	4,05
Si	11,26	14,10	18,38	21,83	17,98	12,94
Al	2,79	1,83	2,18	2,16	3,23	4,12

Tableau V-8 : Composition chimique globale des échantillons témoin de pâte de ciment CPA-CEM I 52,5 R et des différentes zones observées dans les échantillons de pâte altérés par de l'eau acidifiée à pH = 4.

% atomique	*Ech. témoin*	*Cœur*	*Zone 1*	*Zone 2*	*Zone 3*
Mg	0,81	0,80	0,94	1,51	2,02
Ca	25,11	24,58	20,06	16,65	14,00
S	1,45	1,63	2,02	0,80	0,36
Fe	0,64	0,75	0,67	1,12	1,38
Si	11,26	12,17	14,59	16,62	18,06
Al	2,79	2,48	2,59	3,43	3,82

Tableau V-9 : Composition chimique globale des échantillons témoin de Cimax® et des différentes zones observées dans les échantillons de Cimax® altérés par de l'eau distillée sous atmosphère inerte.

% atomique	*Ech. témoin*	*Cœur*	*Zone 1*	*Zone 2*	*Zone 3*
Mg	0,92	0,93	0,95	2,65	1,24
Ca	20,83	21,00	18,18	11,99	10,81
S	1,07	1,11	1,24	0,11	0,15
Fe	0,71	0,64	0,81	1,96	0,97
Si	16,01	15,95	17,83	20,44	23,26
Al	1,15	1,10	1,08	1,97	1,41

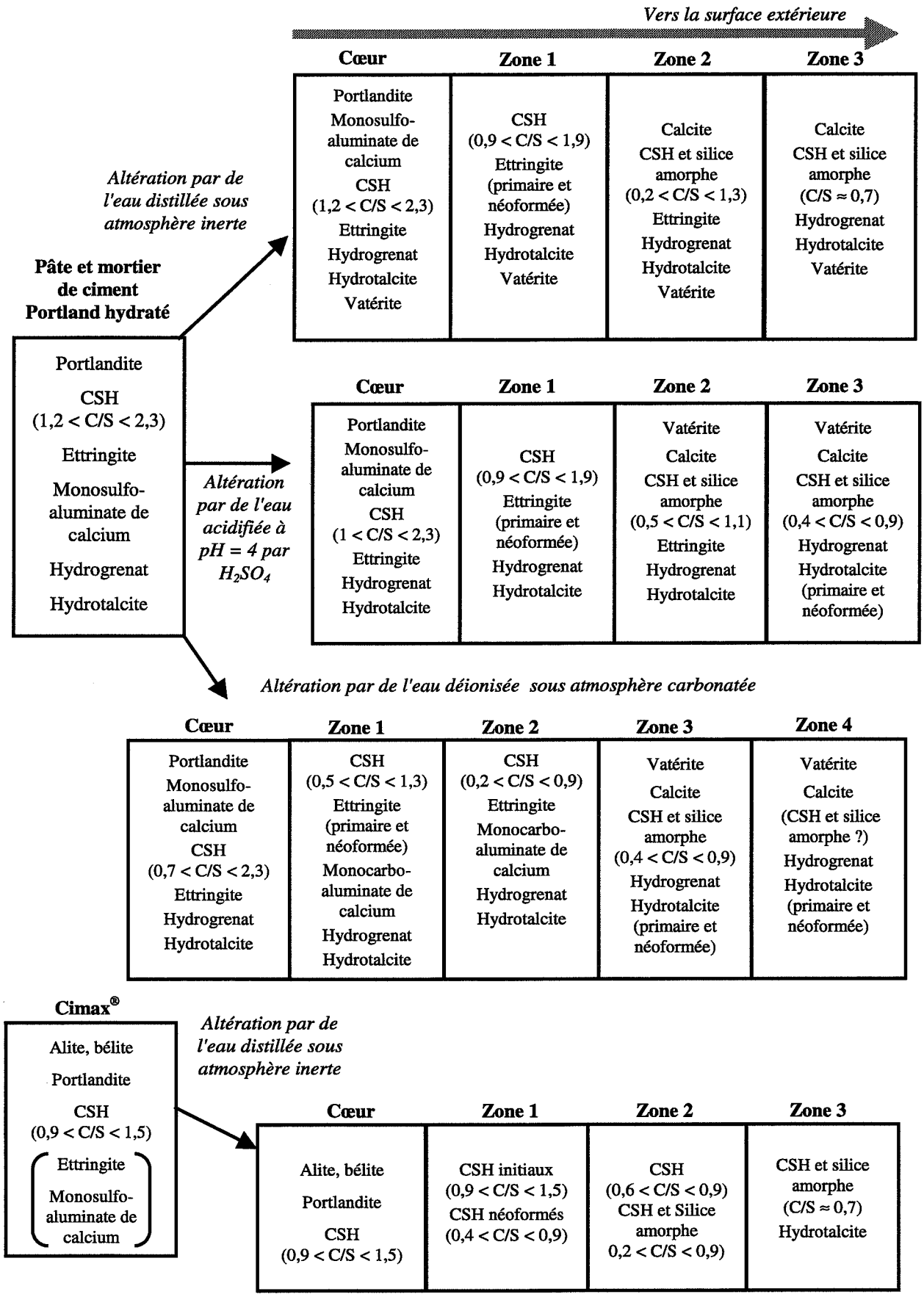


Fig. V-126 : Schématisation des zonations formées dans les échantillons après les expériences de simulation d'altération par des eaux de pluie.

6-2- Simulation d'altération par des eaux riches en Na_2SO_4 dissous

Selon les critères de la pré-norme européenne ENV 196-X, des expériences d'immersion de barrettes de mortier dans des bacs de solution de Na_2SO_4 dissous ont été réalisées au Centre Technique du groupe VICAT. Des échantillons à base de ciment CPA-CEM I 52,5 et de ciment CPA-CEM I 52,5 PM ES hydratés ont été altérés en parallèle. Le ciment de classe "ES" est formulé spécialement pour les ouvrages devant être en contact avec des solutions particulièrement concentrées en ions sulfates. Sa teneur en aluminate tricalcique est réduite par rapport à celle du ciment Portland courant selon la norme NF 1-319.

Les échantillons de mortier ont été confectionnés selon la norme EN 196-1, avec un rapport massique entre l'eau de gâchage et le ciment de 0,5 et un rapport massique entre le sable et le ciment de 3. Le sable utilisé correspond lui aussi aux directives de la norme EN 196-1. Il est composé de quartz à plus de 95% en masse et ne présente pas d'interactions chimiques avec le ciment hydraté.

Ces échantillons ont été immergés dans des bacs remplis d'une solution de Na_2SO_4 dissous. La concentration en ions sulfates de cette solution est de 16 g/l au départ. Des échanges d'éléments peuvent s'effectuer entre les échantillons et la solution. Cette solution est renouvelée tous les 28 jours pendant un an afin de maintenir une forte quantité d'ions sulfates à l'extérieur des échantillons.

L'altération des deux types de mortier a été suivie par le personnel du Centre Technique Louis Vicat. Avant chaque renouvellement de solution, la longueur des échantillons a été mesurée pour détecter un éventuel gonflement. De plus, le profil du rapport atomique S/Si dans les échantillons a été déterminé à trois échéances (14, 28 et 52 semaines). Ces rapports ont été mesurés par fluorescence aux rayons X après usure successive des morceaux d'échantillons. Enfin, des sections transversales ont été observées au microscope électronique à balayage.

Concernant l'altération des mortiers de ciment CPA-CEM I 52,5 hydraté, les échantillons ont commencé à gonfler fortement après 12 semaines d'expérience. Au bout de 32 semaines, les prismes se sont désagrégés et n'ont pu être manipulés pour de nouvelles mesures de gonflement. D'après les analyses par fluorescence aux rayons X, une zone de rapport S/Si important se propage dans les échantillons au cours du temps. Ceci est dû à la progression d'un front de précipitation d'ettringite suivi d'un front de précipitation de gypse. La progression de ces fronts a été observée au microscope électronique à balayage.

Les prismes de mortier de ciment CPA-CEM I 52,5 PM ES hydraté n'ont pas subi une altération aussi spectaculaire. Ils ne sont pas désagrégés et ont pu être manipulés pour être mesurés tous les 28 jours. Néanmoins, des modifications se sont produites au sein des échantillons. Un gonflement notable a débuté après 20 semaines d'expériences. Ce gonflement est corrélé avec l'apparition d'une zone de rapport S/Si élevé et la propagation d'un front de précipitation de gypse observé au microscope électronique à balayage.

A l'Ecole des mines, nous avons pu étudier les échantillons altérés en fin d'expérience, après 52 semaines d'immersion.

Pour les échantillons à base de ciment Portland ordinaire, parmi les morceaux de prismes désagrégés, nous avons pu consolider un fragment avec de la résine afin de l'observer au microscope électronique à balayage, et d'effectuer des analyses chimiques ponctuelles en microsonde électronique.

Le cœur du fragment consolidé est la partie qui a gardé une certaine cohésion. D'ailleurs, la masse d'hydrates qui le compose a des caractéristiques similaires à celles des échantillons initiaux. En effet, de la portlandite est présente sous forme de larges plages de quelques dizaines de microns au sein de la masse d'hydrates et au voisinage des granulats. Les CSH sont organisés et Ip-CSH et Op-CSH et sont fortement calciques.

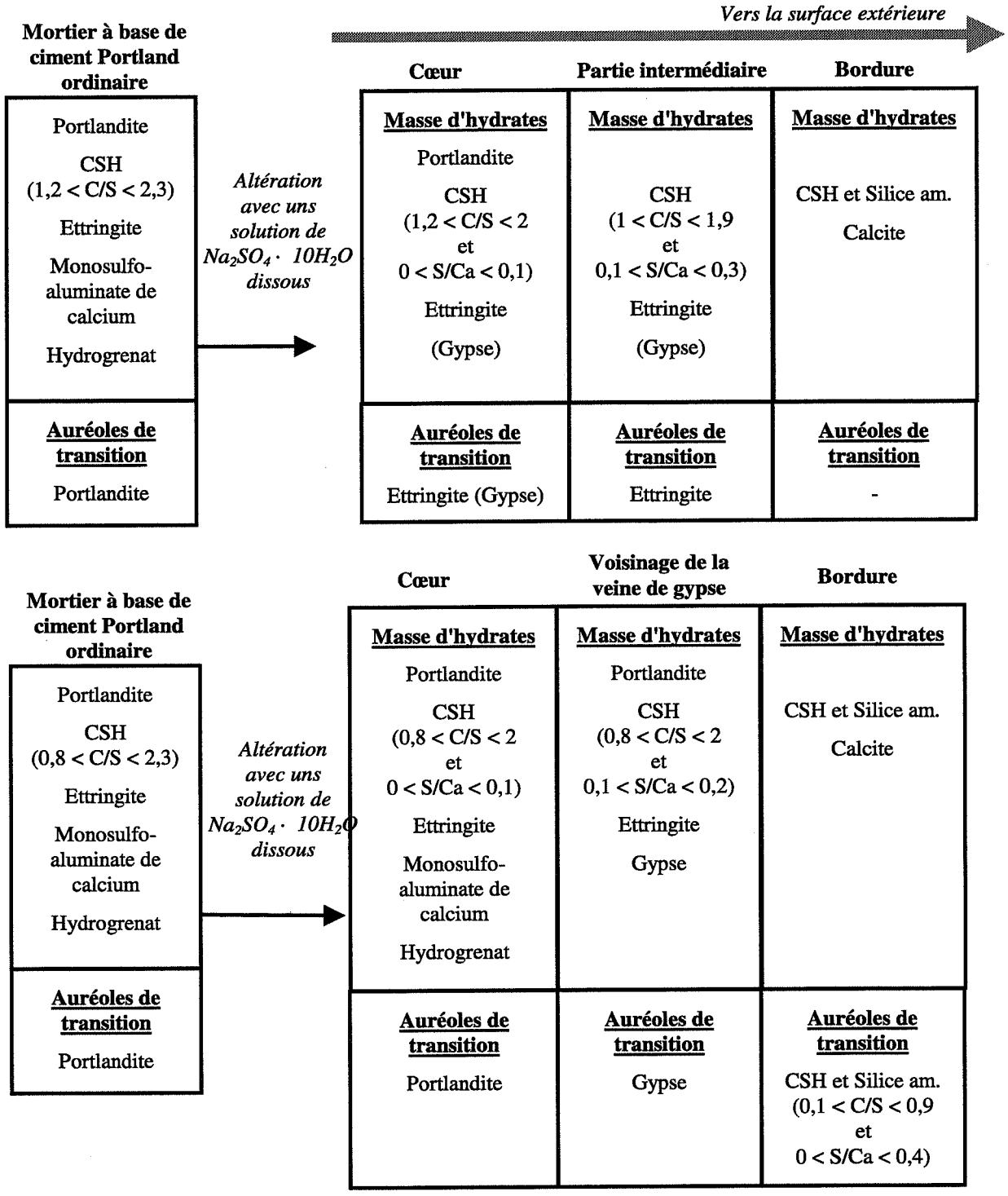


Fig. V-127 : Schématisation des zonations formées dans les échantillons altérés dans une solution de $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ dissous

Les CSH analysés par microsonde électronique ont un rapport molaire CaO/SiO_2 compris entre 1,3 et 2. Leur rapport atomique S/Ca est du même ordre de grandeur que celui mesuré dans les échantillons initiaux ($0 < S/Ca < 0,1$). Toutefois, des différences avec les échantillons initiaux existent. Des cristaux d'ettringite massifs et peu élancés remplacent une partie de la portlandite au voisinage des granulats de quartz. De tels cristaux d'ettringite sont également présents dans des fissures et au sein de la masse d'hydrates. Cette précipitation au sein de la masse d'hydrates peut entraîner une expansion selon Deng et Tang [1994].

Lorsque l'on s'éloigne du cœur du fragment vers la bordure extérieure, la masse d'hydrates est parcourue de fissures de plus en plus larges et nombreuses. Ces fissures sont remplies de cristaux d'ettringite massifs. Les CSH restent organisés en Ip-CSH et Op-CSH et sont encore fortement calciques. Le rapport molaire CaO/SiO_2 des CSH analysés en microsonde électronique est compris entre 1 et 1,9. Par contre, leur teneur en soufre augmente. Le rapport atomique S/Ca des CSH analysés est compris entre 0,1 et 0,3. Le soufre est certainement présent sous forme d'ions sulfates adsorbés à la surface des hydrates. Les auréoles de transition, quant à elles, sont constituées seulement d'ettringite néoformée.

En bordure de fragment, la masse d'hydrates n'a plus grand chose de commun avec celle des échantillons initiaux. Il n'en reste plus que des lambeaux constitués de cristaux de calcite et de CSH faiblement calciques mélangés à de la silice amorphe. Le soufre est présent sous forme d'ions adsorbés aux hydrates et dans des quelques cristaux d'ettringite encore présents. Les grains de sable se trouvent complètement désolidarisés de la masse d'hydrates. L'ettringite qui avait précipité au voisinage des granulats a disparu, laissant les auréoles de transition vides.

Dans les différentes zones du fragment étudiées, le monosulfoaluminate de calcium et l'hydrogrenat semblent être absents. Le gypse qui avait été détecté au Centre Technique Louis Vicat a disparu.

Les échantillons altérés à base de ciment CPA-CEM I 52,5 PM ES ont été plus faciles à étudier. Des sections transversales ont été sciées dans les prismes et polies sans avoir besoin d'être consolidées.

Une couronne de gypse est présente dans ces sections. Cette couronne fait 10 à 20 µm d'épaisseur, à 1 mm de distance la surface extérieure des échantillons environ. Elle marque la limite entre la partie centrale des prismes qui est restée intacte et la bordure qui a subi des modifications.

Au voisinage de la couronne de gypse, la masse d'hydrates contient encore un peu de portlandite. Les CSH présents sont fortement calciques. Les rapports molaires CaO/SiO_2 des CSH analysés en microsonde électronique sont compris entre 1 et 1,9. Par contre, leur teneur en soufre est élevée. Le rapport atomique S/Ca était inférieur à 0,1 dans les échantillons initiaux. Dans les CSH au voisinage de la veine de gypse, il est compris entre 0,1 et 0,2. Des cristaux d'ettringite sont présents dans la masse d'hydrates, mais en faible quantité, et sans engendrer de fissuration, apparemment. Au voisinage des granulats, une partie de la portlandite des auréoles de transition est remplacée par du gypse.

Entre la veine de gypse et la surface extérieure des échantillons, la masse d'hydrates ne contient plus de portlandite ni de gypse. Les CSH sont moins calciques que ceux du cœur, leur rapport molaire CaO/SiO_2 étant compris entre 0,7 et 1,5. Leur teneur en soufre est plus élevée, le rapport atomique S/Ca pouvant atteindre 0,3. Des cristaux d'ettringite secondaire sont présents dans la masse d'hydrates, mais en plus faible quantité que dans les échantillons de ciment CPA-CEM I 52,5 altérés. Au voisinage des grains de sable, le gypse a disparu. Les auréoles de transition sont composées de CSH faiblement calciques mélangés à de la silice amorphe avec une concentration en soufre élevée. Le rapport molaire CaO/SiO_2 molaire du mélange de CSH et de silice amorphe est compris entre 0,1 et 0,9 et le rapport atomique S/Ca peut atteindre 0,4.

Les modifications survenues dans les échantillons de mortier à base de ciment Portland ordinaire et de ciment Portland résistant aux eaux sulfatées sont schématisées à la figure V-127.

Chapitre VI : Construction de diagrammes de phases dans le système $CaO-SiO_2-Al_2O_3-SO_3-CO_2-H_2O$ et modélisation thermodynamique des modifications chimiques et minéralogiques survenues dans les échantillons altérés

Dans les chapitres précédents, nous avons fait état d'un certain nombre de résultats expérimentaux concernant les modifications chimiques et minéralogiques qui s'opèrent au sein d'échantillons de ciment et de mortier placés dans des cellules de lixiviation. Nous avons observé notamment des zonations dans les échantillons. Pour comprendre les processus qui ont abouti à la formation de ces zonations, nous allons faire appel ici à la thermodynamique. En géologie, la thermodynamique aide à comprendre de nombreux processus. Par exemple, concernant le magmatisme, elle permet d'établir la température de fusion de roches, la composition chimique d'un mélange issu de la fusion de roches, la séquence minéralogique lors de la cristallisation d'un magma, les minéraux néoformés lorsqu'une roche subit un métamorphisme,...

La thermodynamique est une partie de la physique qui étudie toutes les transformations de l'énergie et de la matière. Une application historique de la thermodynamique est la mise en relation des phénomènes calorifiques et mécaniques avec la machine à vapeur. Pour notre problématique, ce sont des grandeurs thermochimiques qui nous seront utiles (cf. paragraphes E et F en annexe). Après avoir pris connaissance de travaux de modélisation thermodynamique existants concernant le ciment hydraté, nous avons choisi de construire des diagrammes de phases afin de comprendre le processus d'altération de nos échantillons.

1- Etude bibliographique de travaux de modélisation thermodynamique de l'altération de matrices cimentaires

Depuis 1980, différents auteurs se sont penchés sur la modélisation thermodynamique des processus d'altération du ciment hydraté par de l'eau. Les paragraphes suivants évoquent les travaux de Reardon [1990], Adenot [1992], Adenot et Aspart [1998], Damidot et Glasser [1993], Damidot et al. [1994], Stronach et Glasser [1998].

1-1- Modèle d'équilibres chimiques proposé par Reardon [1990]

En 1990, Reardon a proposé un modèle de calculs d'équilibres chimiques qui permet d'établir la composition des assemblages stables de phases solides et la composition de solution interstitielle selon la composition de l'environnement du ciment hydraté. Selon l'auteur, les modèles de calculs d'équilibres chimiques courants en géochimie ne sont pas adaptés pour les ciments dont les solutions interstitielles ont une force ionique élevée en raison de la présence d'alcalins. Le modèle de Reardon [1990] met en œuvre les équations de Pitzer pour calculer les coefficients d'activité (cf. paragraphe F-5-3 en annexe).

La base de données thermodynamique utilisée par Reardon [1990] concernant les phases solides a été établie à partir des données de Robie et al. [1979], Babushkin et al. [1985], et Drever [1988]. Concernant les CSH, Reardon propose une formule de calcul de constante de solubilité des CSH en fonction de leur rapport C/S. Pour cela, il utilise les données expérimentales rapportées par Gartner et Jennings [1987] et établit les valeurs des constantes de solubilité en utilisant les équations de Pitzer pour passer des concentrations aux activités.

A partir de ce modèle, Reardon [1990] peut établir de nouveaux assemblages de phases stables lorsque la solution interstitielle d'échantillons de ciment hydraté change de composition. Reardon [1990] a notamment étudié l'influence de H_2SO_4 sur la composition de solution interstitielle et les assemblages de phases solides.

Pour cela, il a considéré un kilogramme d'eau contenant une mole de portlandite, une mole de CSH de rapport C/S = 2,12 et une mole du composé C_4AH_{13}. Le système initial ne contient pas de soufre. Dans cette solution, de l'acide sulfurique est rajouté progressivement. Avec son modèle, Reardon [1990] a établi les nouveaux assemblages de phases qui sont stables selon l'ajout d'acide. Ces différents assemblages sont regroupés à la figure VI-1 (le pH de la solution est lié à la quantité de d'acide ajoutée à la solution).

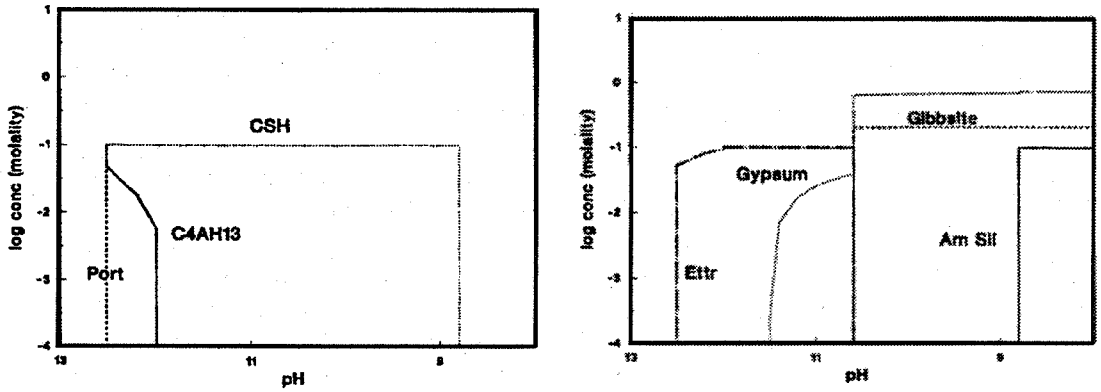


Fig. VI-1 : Simulation des modifications des assemblages de phases lors d'ajout d'acide sulfurique (Reardon [1990])

D'après la figure VI-1, à pH = 12,5, la portlandite se dissout et l'ettringite précipite. A pH compris entre 12,5 et 12, le composé C_4AH_{13} se dissout. Lorsque le pH varie de 11,6 à 10,6, le gypse apparaît. A pH = 10,6, la gibbsite et du gypse supplémentaire se forment alors que l'ettringite disparaît. A pH = 8,8, les CSH se dissolvent et de la silice amorphe précipite. Cette zonation correspond à des observations expérimentales.

Une des limites du modèle de Reardon [1990] est le manque de valeurs pour les nombreux paramètres nécessaires à la mise en œuvre des équations de Pitzer. Concernant le lien entre la modélisation de Reardon [1990] et des échantillons réels de ciment hydraté, les alcalins se trouvant en solution ne sont pas pris en compte et l'activité de l'eau de la solution est fixée à 1. Le monosulfoaluminate de calcium est pris en compte par l'auteur, mais n'apparaît pas.

1-2- Diffuzon, code de calcul proposé par Adenot [1992]

En 1992, Adenot a proposé un modèle qui permet d'établir la zonation d'un échantillon de ciment hydraté immergé dans de l'eau à pH = 7 sous atmosphère inerte. Adenot [1992] prend en compte les phénomènes de transport par diffusion et des équilibres entre phases solides et phase liquide.

Dans le modèle d'Adenot [1992], la partie dégradée d'un échantillon de ciment hydraté se divise en une série de zones de minéralogie constante. Les zones sont séparées les unes des autres par des fronts de dissolution ou de précipitation de phase. Adenot [1992] formule ainsi l'hypothèse d'équilibre local : la vitesse de diffusion des espèces en solution est plus lente que la vitesse de dissolution et de précipitation de phases. La solution interstitielle et les phases solides seraient à l'équilibre dans chaque zone.

A chaque limite de zone, Adenot [1992] écrit le bilan de matière associé à un transport diffusionnel des espèces indépendantes en solution. A ces équations s'ajoutent les équations d'équilibre chimique entre les phases solides et la phase liquide. On obtient ainsi un système d'équations différentielles qui nécessite une résolution numérique. La particularité du modèle d'Adenot [1992] est de résoudre simultanément les équations relatives aux équilibres chimiques et au transport des espèces par diffusion.

Le lien entre les activités des espèces en solution et les concentrations est fait avec le calcul de coefficients d'activité avec la formule de Debye-Hückel (cf. paragraphe F-5-1 en annexe). La base

de données thermodynamiques concernant les phases solides du ciment hydraté a été établie à partir de données d'Atkins [1991] et Damidot et Glasser [1993], sauf pour les CSH. Adenot [1992] a établi son propre modèle de solution solide pour calculer les constantes de solubilité des CSH en fonction de leur rapport C/S.

La figure VI-2 donne la zonation minéralogique établie par le modèle d'Adenot [1992] pour une pâte de CPA-CEM I hydraté avec un E/C de 0,4 immergée dans de l'eau déionisée dépourvue de carbonates.

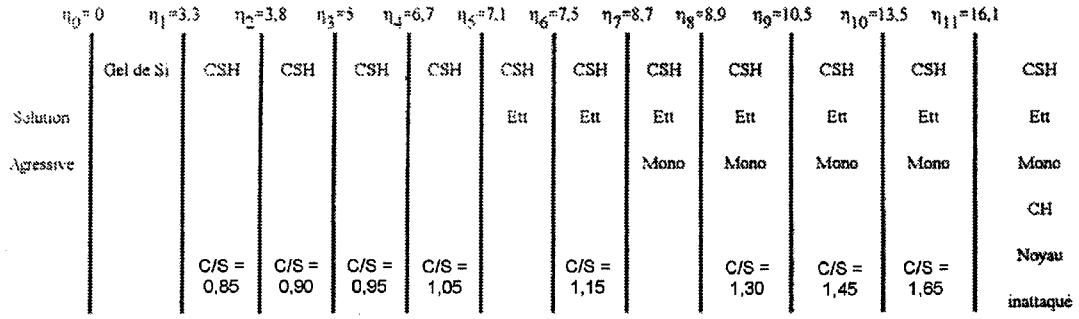


Fig. VI-2 : Zonation établie par le modèle d'Adenot [1992] dans une pâte altérée par de l'eau ($\eta = x/\sqrt{t}$).

La figure VI-3 donne les profils de concentrations en Ca, Si, S et Al établis par le modèle d'Adenot [1992] dans le solide et dans la solution interstitielle.

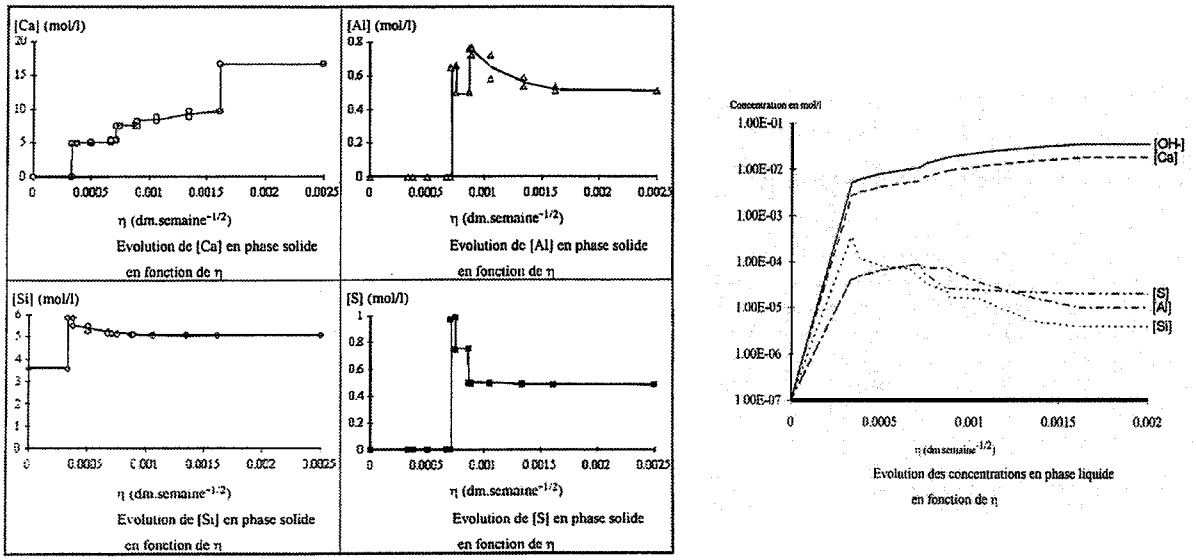


Fig. VI-3 : Profils de concentration de Ca, Si, Al et S établis par le modèle d'Adenot [1992] ($\eta = x/\sqrt{t}$).

Dans le solide, les profils de concentration en Ca, Si et S sont cohérents avec les résultats expérimentaux de Faucon [1997] (cf. paragraphe 1 du chapitre III) et nos propres résultats exposés au paragraphe 1 du chapitre V. Par contre, pour Al, expérimentalement, on trouve une augmentation de sa teneur en bordure d'échantillon altéré. Cette différence entre les résultats expérimentaux et les prédictions du modèle d'Adenot est certainement due au fait que seules des phases pures peuvent être considérées. Or, Faucon [1997] avait montré que de l'aluminium pouvait intégrer des CSH de rapport C/S faibles en bordure d'échantillon altéré.

L'intérêt du modèle d'Adenot [1992] est de prévoir les zonations minéralogiques et chimiques qui se forment dans les échantillons de pâte de ciment hydraté en fonction du temps. Sa modélisation justifie la néoformation d'ettringite observée par plusieurs auteurs et nous-mêmes. L'inconvénient est que le modèle tient compte seulement des phases présentes dans le ciment hydraté

initialement. Il ne fait pas intervenir la précipitation de phases n'existant pas dans le noyau inattaqué. De plus, la solution d'altération est censée rester déionisée et ne pas changer de composition.

Le modèle d'Adenot [1992] reste une référence. Revertégat et al. [1997] l'ont utilisé pour interpréter certains de leurs résultats. Le modèle d'Adenot est alors baptisé "DIFFUZON".

1-3- Diffu-Ca, modèle proposé par Adenot et Aspart [1998]

Adenot et Aspart [1998] proposent un autre modèle, baptisé Diffu-Ca, et qui ne prend en compte que la modification de la concentration en calcium de la solution interstitielle pour établir les nouveaux assemblages de phases solides. Les seules phases considérées sont la portlandite et les CSH. La composition des CSH est reliée à la concentration en calcium en solution interstitielle d'après le graphique de la figure I-6 du chapitre I. Le modèle Diffu-Ca présente l'avantage d'avoir des conditions aux limites variables dans le temps. Si un échantillon de pâte de ciment hydraté est immergé dans un réacteur rempli d'eau déionisée et que cette solution est renouvelée en continu avec un certain débit, les variations de la composition de la solution du réacteur au cours de l'expérience peuvent être établies avec Diffu-Ca.

1-4- Construction de diagrammes de phases selon Damidot et Glasser [1993], [1995], Damidot et al. [1994], Stronach et Glasser [1998]

Damidot et Glasser [1993] ont étudié le système chimique CaO-Al_2O_3-$CaSO_4$-H_2O à 25°C et 1 atmosphère. Pour cela, ils ont construit des diagrammes de phases dans un espace repéré par les axes donnant les concentrations totales de calcium, aluminium et sulfates en solution aqueuse. Les zones de stabilité sont représentées par des surfaces (cf. figure VI-4).

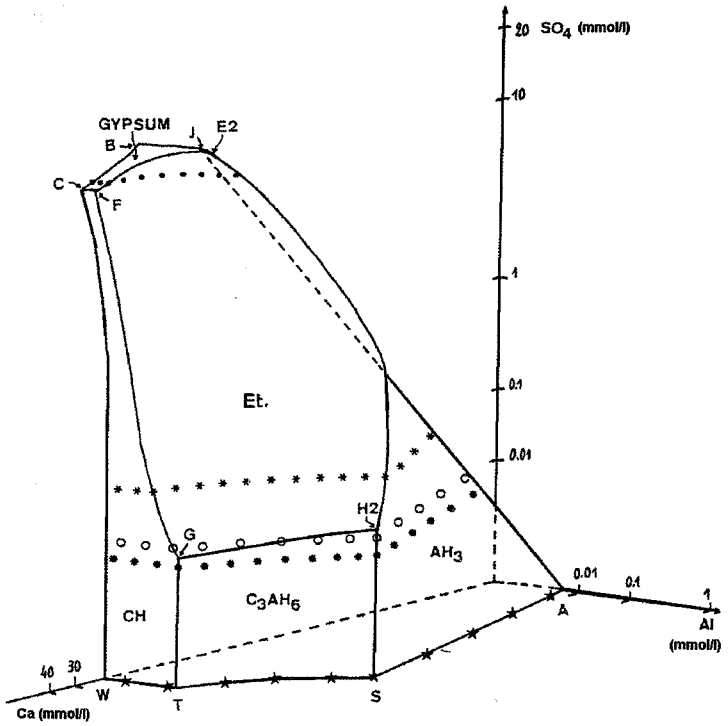


Fig. VI-4 : Représentation dans l'espace des domaines de stabilité des phases dans le système CaO-Al_2O_3-$CaSO_4$-H_2O (Damidot et Glasser [1993])

Ils ont travaillé sur des sections de diagrammes correspondant à différentes concentrations en ions sulfates (sections repérées par les étoiles à la figure VI-4). Les auteurs ont également étudié l'influence de la présence de sodium en solution sur l'allure du diagramme de la figure VI-4. L'exploration du système CaO-Al_2O_3-$CaSO_4$-H_2O permet de comprendre les assemblages qui se

forment lors de l'hydratation de l'aluminate tricalcique en présence de gypse et les modifications entraînées par l'apport de sulfates de l'extérieur.

Avec la même démarche, Damidot et al. [1994] ont exploré le système $CaO\text{-}Al_2O_3\text{-}CaCO_3\text{-}H_2O$ à 25°C. Damidot et Glasser [1995] ont étudié les domaines de stabilité des CSH et des hydrogrenats dans le système $CaO\text{-}SiO_2\text{-}Al_2O_3\text{-}H_2O$. Ce dernier travail s'applique surtout aux ciment alumineux.

Stronach et Glasser [1998], quant à eux, ont exploré le système $CaO\text{-}SiO_2\text{-}H_2O$ et l'influence de présence d'ions comme Na^+, K^+, SO_4^{2-} et Cl^-.

Cette approche est plus générale que celles d'Adenot [1992], [1997] et de Reardon [1990].

2- Notre approche thermodynamique : construction de diagrammes de phases avec le logiciel Zen+k

Notre objectif est de comprendre les processus d'altération qui ont affecté nos échantillons de pâte et mortier. Notre démarche est semi-quantitative, c'est-à-dire qu'elle ne prend pas en compte ni le temps ni la profondeur de la partie altérée dans les échantillons. Notre choix s'est porté sur la construction de diagrammes de phases. Un diagramme de phases est la représentation des régions de stabilité d'une ou plusieurs phases en fonction d'au moins deux variables thermodynamiques. Dans notre cas, la température et la pression sont constantes et nous prendrons comme axes les potentiels chimiques de constituants.

Nous utilisons le logiciel *Zen+k* développé par Guy et Pla [1997b]. Ce programme a été baptisé ainsi en hommage à Zen E.A. qui a discuté des méthodes de prédiction de structures de diagrammes pour des systèmes à *n* constituants et *n+2* ou *n+3* phases. Avec le logiciel *Zen+k*, la méthode est élargie à des systèmes à *n* constituants et *n+k* phases, *k* étant quelconque. Le principe du logiciel est basé sur l'affigraphie, concept thermodynamique original exposé par Guy et Pla [1997a]. Le mode d'utilisation du logiciel et la façon dont les assemblages stables sont calculés, font l'objet des paragraphes suivants.

2-1- Données à entrer dans le logiciel

La première étape d'utilisation du logiciel *Zen+k* est l'entrée des données relatives au système à étudier. Ces données sont les suivantes :

- la température de référence T_r,
- la pression de référence P_r,
- le nombre de constituants indépendants,
- le nombre de phases.

L'utilisateur doit ensuite écrire la matrice de composition du système (cf. tableau VI-1). La matrice du système rassemble les informations sur les constituants du système, les phases, la composition des phases en fonction des constituants, et la valeur de l'enthalpie libre de référence de chaque phase.

Tableau VI-1 : Exemple d'écriture de la matrice de composition dans Zen+k

Système à deux constituants (a et b) et deux phases (A et B) de composition $A = a_i b_j$ et $B = a_k b_l$.

Phases / *Constituants*	*A*	*B*
a	i	l
b	j	k
g_0	X	Y

L'enthalpie libre de référence (g_0) est la valeur à considérer à la température et la pression de référence. Dans notre cas d'étude, les enthalpies de référence de nos phases sont leurs enthalpies libres de formation dans les conditions standard définies, par convention, à 25°C et 1 bar (cf. paragraphe F-4-3 en annexe).

La validité de la base de données est primordiale pour pouvoir mener en toute sérénité une étude des associations de phases. Pour chaque composé à considérer, nous avons comparé plusieurs bases de données. Lorsque les bases de données ne donnent pas directement les valeurs d'enthalpie libre de formation, mais des constantes de solubilité, on en déduit les enthalpies libres de formation grâce à la dernière équation donnée au paragraphe F-6, en annexe. Les valeurs d'enthalpie libre de formation de certains produits de réactions nécessaires aux calculs se trouvent au paragraphe I-1, en annexe.

2-2- Constituants immobiles, mobiles et en excès

Après avoir rempli la matrice de composition de son système, l'utilisateur donne un statut à chaque constituant. Un constituant peut être "immobile", c'est-à-dire se comporter comme en système fermé. Sa teneur reste constante. Ou bien un constituant peut être "mobile", c'est-à-dire se comporter comme en système ouvert. Il ne s'exprime plus selon sa teneur, qui est variable, mais selon son potentiel chimique. Enfin, un constituant peut être en excès. Il est alors déclaré comme mobile et la valeur de son potentiel chimique est fixée.

2-3- Calcul des assemblages de phases stables

Selon que le système est ouvert ou fermé, la façon de calculer les assemblages de phases stables est différente. Dans les deux cas, nous allons utiliser les notations suivantes :

- M est la matrice de composition exprimant la composition des phases en fonction des constituants (M est la matrice décrite au tableau VI-1 à laquelle on a enlevé la ligne de g_0),
- C, le vecteur composition rassemble les teneurs de chaque constituant (terme général du vecteur C : $c_{constituant}$),
- X_{phases}, le vecteur exprime la teneur de chaque phase (terme général du vecteur X_{phases} : x_{phase})

2-3-1- En système fermé

Admettons que notre système soit fermé et que tous les constituants aient une teneur connue et constante. Le vecteur composition C est donc fixé.

L'enthalpie libre du système, G, s'exprime ici en fonction des teneurs de chaque phase et de leur enthalpie libre de référence. Le logiciel détermine, par des séries de calculs itératifs, à quel vecteur de X_{phases} la fonction G est minimale, tout en respectant la composition du système imposée par le vecteur C. En résumé, le logiciel *Zen+k* tient compte du système d'équations suivant :

$$\begin{cases} \text{Min } [G_{(phases)}] = \Sigma\, x_{phase} \cdot g_{0(phase)} \\ M \cdot X_{phases} = C \end{cases}$$

La première équation teste l'état d'équilibre du système et la deuxième traduit la conservation de la matière.

Le logiciel peut aussi déterminer des associations métastables, c'est-à-dire d'enthalpie libre supérieure à celle de l'état d'équilibre. Ces associations ont le même nombre de phases que les associations stables.

2-3-2- En système ouvert

L'état d'équilibre n'est pas déterminé avec la minimisation de l'enthalpie libre G du système, mais avec la minimisation d'une nouvelle fonction G' définie selon l'équation suivante :

$$G' = G_{(\text{constituants immobiles})} - \Sigma_{\text{mobiles}} c_{\text{constituant}} \cdot \mu_{\text{constituant}}$$

Pour deux constituants i et j déterminés comme mobiles, le logiciel construit des diagrammes de composition dont le système d'axe est (μ_i, μ_j). Pour cela, à chaque couplet (μ_i ; μ_j), l'assemblage de phases le plus stable est déterminé par minimisation de la fonction G'. Des assemblages métastables correspondant à des valeurs de G' supérieures, peuvent être envisagés.

2-4- Conclusion

En prenant comme système l'ensemble des phases solides constituant le ciment hydraté, nous allons mettre en œuvre les outils de la thermodynamique classique de l'équilibre. Le but sera de comprendre quels processus ont guidé les modifications survenues dans les échantillons de ciment hydraté lors des différentes expériences.

La première étape est de déterminer quels constituants chimiques et quelles phases sont à considérer. Ensuite, après avoir choisi un statut pour chaque constituant (mobile, immobile ou en excès), nous utiliserons le logiciel *Zen+k* pour construire des diagrammes de phases et retrouver les zonations observées expérimentalement.

3- Exploration du système chimique CaO-SiO_2-Al_2O_3-SO_3-CO_2-H_2O à T = 25°C et P = 1 atmosphère

En termes d'oxydes, pour étudier le ciment hydraté, le système chimique à explorer regroupe, a priori, les constituants CaO-SiO_2-Al_2O_3-Fe_2O_3-MgO-SO_3-Na_2O-K_2O-CO_2-H_2O. D'après le paragraphe 2-4 du chapitre I, les alcalins ne participent pas aux phases solides. Ils sont présents sous forme ionique dans la solution interstitielle ou bien sont adsorbés à la surface d'hydrates. Les alcalins sont donc mis de côté, mais interviendront indirectement à travers la valeur de l'activité de l'eau. Pour ce qui du fer et du magnésium, ces éléments sont mineurs dans le ciment hydraté et sont, eux aussi, mis de côté.

Nous limitons le domaine à explorer à CaO-SiO_2-Al_2O_3-SO_3-CO_2-H_2O. Il s'agit d'un système vaste qui fait intervenir un grand nombre de phases. Nous allons procéder par étapes, en explorant des sous-systèmes, pour aboutir ensuite au système total.

3-1- Exploration du système CaO-SiO_2-H_2O à 25°C et 1 atmosphère

Le calcium et le silicium sont les éléments les plus abondants dans le ciment. D'ailleurs, comme première étape de la compréhension des processus d'altération du ciment hydraté, Faucon [1997] a confectionné des pâtes de C_3S hydraté.

Dans le système CaO-SiO_2-H_2O, les phases envisageables sont la portlandite, les CSH et la silice amorphe. La composition et les valeurs d'enthalpie libre de formation de la portlandite et de la silice amorphe se trouvent facilement dans des bases de données géochimiques comme celles de Babushkin et al. [1985]. Par contre, les CSH nous posent un double problème. D'une part, leur composition est variable, et d'autre part les bases de données géochimiques ne donnent pas d'informations concernant les gels de CSH du ciment. Des données concernant des équivalents cristallisés comme la tobermorite et l'awfillite sont disponibles, mais elles ne conviennent pas à notre étude. Notre quête des données thermodynamiques concernant les CSH fait l'objet du paragraphe suivant.

3-1-1- Données thermodynamiques concernant les CSH

Depuis les années 50, des auteurs ont effectué des expériences de solubilisation de silicates de calcium hydratés. Jennings [1986] a rassemblé les données expérimentales de nombreux auteurs dans un graphique représentant la concentration en silicium en solution en fonction de la concentration en calcium en solution afin d'obtenir une courbe de solubilité des CSH. Les données rassemblées par Jennings [1986] sont très différentes les unes des autres : les réactifs utilisés pour synthétiser des CSH sont soit des particules de C_3S, soit des sels de calcium et de silicium, les temps d'attente d'un pseudo-équilibre différant d'un auteur à l'autre. Jennings n'obtient pas une, mais deux courbes de solubilité. Il en déduit l'existence de deux types de CSH, un type étant plus stable que l'autre. Damidot et Glasser [1995] contestent l'existence de ces deux courbes. Ces auteurs distinguent plusieurs types de CSH selon leur composition et non leur degré de stabilité. Damidot et Glasser [1995] considèrent deux types de CSH, l'un étant en équilibre avec la portlandite dans une solution aqueuse de concentration en calcium supérieure à 22 mmol/l et l'autre étant en équilibre dans une solution de teneur en calcium inférieure à 22 mmol/l. La démarche de Damidot et Glasser [1995] est cohérente avec les caractérisations structurales effectuées par Klur [1996] (cf. paragraphe 2-3-6, chapitre I).

Il est donc possible de déterminer la solubilité des CSH selon leur composition chimique. Nous allons passer en revue des valeurs de constante de solubilité et d'enthalpie libre de formation pour disposer d'une base de données pour notre logiciel *Zen+k*.

Données de Stronach et Glasser [1998]

Comme nous l'avons dit au paragraphe 1-4 de ce chapitre, Stronach et Glasser [1998] ont exploré le système $CaO\text{-}SiO_2\text{-}H_2O$ à 25°C et 1 bar. Mais leur article ne précise par les données thermodynamiques sur les CSH qu'ils utilisent. Par contre, il comporte les compositions de solutions en équilibre par rapport à une ou plusieurs phases. Ces données seront exploitées au tableau VI-7.

Données proposées par Glasser et al. [1987]

Glasser et al. [1987] ont rassemblé les données expérimentales de Taylor [1950], Greenberg et Chang [1965], Fuji et Kondo [1981], Suzuki et Nikishawa [1985].

Glasser et al. [1987] ont considéré une certaine écriture de réaction de solubilisation et, à partir de données expérimentales, ont déterminé des valeurs de constantes de solubilité et d'enthalpie libre de formation de CSH selon leur rapport C/S (cf. détails en annexes). Pour passer des concentrations en Ca, Si et hydroxyles aux activités pour calculer les constantes de solubilité, Glasser et al. [1987] ont utilisé la formule de Debye-Hückel. Concernant les valeurs d'enthalpie libre de formation, nous allons considérer les valeurs après modification de notre part (cf. annexes). En effet, les auteurs n'ont pas tenu compte d'une partie de l'eau et ont établi des valeurs d'enthalpie libre pour 2 moles de SiO_2 dans la formule des CSH. Après modification, les valeurs d'enthalpie libre de formation des CSH déterminées à partir des données de Suzuki et Nishikawa [1985], Greenberg et Chang [1965] et Fuji et Kondo [1981] sont rassemblées au tableau VI-2.

Tableau VI-2 : Valeurs d'enthalpies libres de formation de CSH pour une mole de SiO_2 (rapport C/S compris entre 1 et 1,4), modifiées de Glasser et al. [1987].

	Suzuki et Nishikawa [1985]		*Greenberg et Chang [1965]*		*Fuji et Kondo [1981]*
C/S = 1,2	$\Delta_fG°$ = -2149,74 kJ/mol	C/S = 0,93	$\Delta_fG°$ = -1909,74 kJ/mol	C/S = 0,97	$\Delta_fG°$ = -1944,74 kJ/mol
		C/S = 1,01	$\Delta_fG°$ = -1976,74 kJ/mol	C/S = 1,07	$\Delta_fG°$ = -2034,74 kJ/mol
		C/S = 1,17	$\Delta_fG°$ = - 2124,74 kJ/mol	C/S = 1,18	$\Delta_fG°$ = -2134,74 kJ/mol
		C/S = 1,33	$\Delta_fG°$ = -2269,74 kJ/mol	C/S = 1,32	$\Delta_fG°$ = -2264,74 kJ/mol
		C/S = 1,49	$\Delta_fG°$ = -2414,74 kJ/mol	C/S = 1,46	$\Delta_fG°$ = -2389,74 kJ/mol

Données proposées par Adenot [1992]

Adenot [1992] a déterminé des valeurs de constantes de solubilité des CSH en établissant un modèle de solution solide à partir de ses propres résultats d'expérience de solubilisation de CSH. Adenot [1992] a synthétisé des CSH en gâchant du C_3S avec de l'eau déionisée et dégazée sous atmosphère inerte. Après six mois de mûrissement dans de l'eau saturée en chaux, les échantillons de C_3S hydraté ont été broyés et placés dans des flacons remplis d'eau. Les teneurs en calcium et silicium des solutions ont été déterminées au bout de 6 jours. A partir de ses données expérimentales, l'auteur a établi un modèle de solution solide lui permettant de calculer les valeurs de constantes de solubilité en fonction du rapport C/S des CSH. Pour ce qui est de la teneur en eau des CSH, Adenot [1992] utilise la formule de Fuji et Kondo [1981]. Le calcul des coefficients d'activité a été fait avec l'équation de Debye-Hückel. Le tableau ci-après donne des valeurs d'enthalpie libre de formation que nous avons déduites des constantes de solubilité d'Adenot.

Tableau VI-3 : Valeurs d'enthalpies libres de formation de CSH à partir des constantes de solubilité d'Adenot [1992] pour une mole de SiO_2.

Valeur du rapport C/S	***Enthalpie libre de formation***
C/S = 0.90	$\Delta_f G°$ = -1883,58 kJ/mol
C/S = 1,05	$\Delta_f G°$ = -2019,40 kJ/mol
C/S = 1,30	$\Delta_f G°$ = -2244,81 kJ/mol
C/S = 1,65	$\Delta_f G°$ = -2559,24 kJ/mol

Données proposées par Atkinson et al. [1989]

Atkinson et al. [1989] proposent deux modèles de calcul d'enthalpie libre des CSH selon leur rapport C/S. Atkinson et al. [1989] considèrent les CSH comme une solution solide entre la silice amorphe et la portlandite. Ils font intervenir un composé intermédiaire dans cette solution solide (cf. figure VI-5). Nous nous sommes intéressés au modèle faisant intervenir le composé X qui est un CSH de rapport C/S de 0,5.

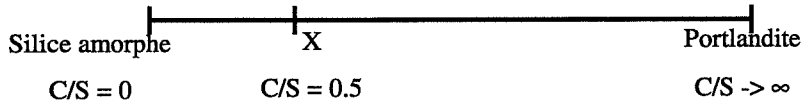


Fig. VI-5 : Solution solide des CSH selon Atkinson et al. [1989]

Le tableau suivant donne des exemples de valeurs d'enthalpie libre de formation de CSH déduites des formules de calcul d'après le modèle d'Atkinson et al. [1989]. Les formules sont détaillées en annexe (cf. paragraphe J en annexe).

Tableau VI-4 : Valeurs d'enthalpies libres de CSH d'après Atkinson et al. [1989]

Rapport C/S	***Enthalpie libre de formation***
C/S = 0,8	$\Delta_f G°$(CSH) = -1831,45 kJ/mol
C/S = 1,1	$\Delta_f G°$(CSH) = -2105,75 kJ/mol
C/S = 1,3	$\Delta_f G°$(CSH) = -2286,78 kJ/mol
C/S = 1,8	$\Delta_f G°$(CSH) = -2736,49 kJ/mol

L'approche d'Atkinson et al. [1989] est intéressante : elle permet de calculer des valeurs d'enthalpie libre de CSH de rapport C/S quelconque. Le graphique de la figure VI-6 rassemble les données des tableaux VI-2, VI-3 et VI-4. Il nous montre une cohérence entre les données, malgré les approches très différentes adoptées par chaque auteur.

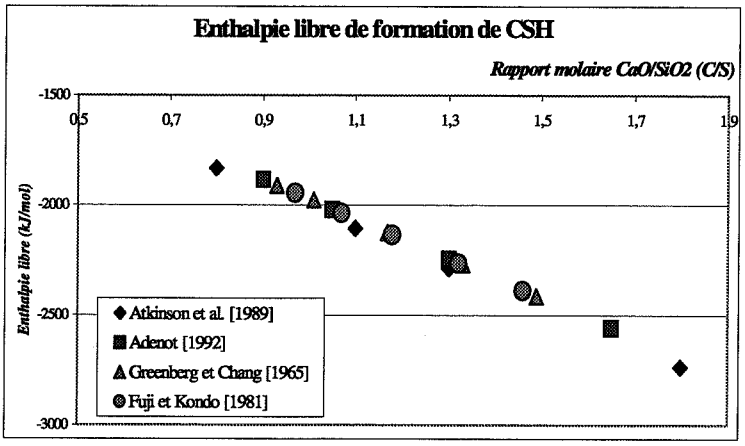


Fig. VI-6 : Représentation des enthalpies libres de formation de CSH en fonction du rapport C/S.

Nous choisissons le modèle proposé par Atkinson et al. [1989] pour déterminer les enthalpies libres de formation de CSH pour le logiciel *Zen+k*.

3-1-2- Etude du système CaO-SiO_2-H_2O

Produits d'hydratation de l'alite

Comme premier exemple d'utilisation de *Zen+k*, nous allons établir quel assemblage de phases stables se forme lors de l'hydratation de l'alite (C_3S en notation cimentière). Dans le système CaO-SiO_2-H_2O, les phases à considérer sont la portlandite, la silice amorphe et les CSH. Comme les CSH constituent une solution solide, et que seules des phases de composition précise peuvent être entrées dans la matrice de composition de notre logiciel, nous avons considéré un CSH de chaque type. Pour représenter le type α, nous avons considéré un CSH de rapport C/S de 0,8, pour le type β, un CSH de rapport C/S de 1,1 et pour le type γ, un CSH de rapport C/S de 1,8. Ces trois CSH ont une teneur en eau égale à (1 + C/S) pour une mole de SiO_2, selon le modèle d'Atkinson et al. [1989] choisi pour le calcul des enthalpies libres de formation des CSH.

Pour savoir quel assemblage de phases est le plus stable à l'issue de l'hydratation de C_3S, CaO et SiO_2 sont déclarés comme immobiles et l'eau en excès. Les proportions molaires de CaO et SiO_2 sont celles de l'alite et le potentiel chimique de l'eau est fixée à la valeur de son enthalpie libre de formation. Ceci implique que nous supposons que l'activité de l'eau est égale à 1.

Les données entrées dans le logiciel sont :

3 constituants : CaO, SiO_2, H_2O

5 phases : Portlandite ($Ca(OH)_2$),

CSH ($(CaO)_{0,8}SiO_2(H_2O)_{1,8}$; $(CaO)_{1,1}SiO_2(H_2O)_{2,1}$; $(CaO)_{1,8}SiO_2(H_2O)_{2,8}$)),

Silice amorphe ($SiO_{2\ am.}$).

Température et pression de référence : 298,15 K (25°C) et 1 bar.

Matrice de composition : cf. tableau VI-5

Tableau VI-5 : Matrice de composition et valeurs d'enthalpies libres de formation des phases considérées pour le système CaO-SiO_2-H_2O.

	P	1	2	3	S
c	1.00	0.80	1.10	1.80	0.00
s	0.00	1.00	1.00	1.00	1.00
h	1.00	1.80	2.10	2.80	0.00
g0	-897.00	-1831.45	-2105.75	-2736.49	-848.64

Légende : P = Portlandite ; 1 = $(CaO)_{0,8}SiO_2(H_2O)_{1,8}$; 2 = $(CaO)_{1,1}SiO_2(H_2O)_{2,1}$; 3 = $(CaO)_{1,8}SiO_2(H_2O)_{2,8}$) ; S = silice amorphe ; c = CaO ; s = SiO_2 ; o = CO_2 ; h = H_2O ; g_0 : enthalpie libre de référence (kJ/mol).

Statut des constituants : CaO et SiO_2 immobiles

$n(CaO) = 3$ moles ; $n(SiO_2) = 1$ mole

H_2O en excès

$\mu(H_2O) = \mu°(H_2O) \Rightarrow a(H_2O) = 1$

Après avoir entré toutes ces données, l'assemblage le plus stable est (Portlandite, $(CaO)_{1,8}SiO_2(H_2O)_{2,8}$). Ceci est conforme à ce qui est observé par Faucon [1997] pour ses échantillons de C_3S hydraté.

Comme Stronach et Glasser [1998], nous pouvons adopter une démarche plus générale et construire un diagramme permettant de visualiser les zones de stabilité des phases du système $CaO\text{-}SiO_2\text{-}H_2O$. Pour cela, nous allons tracer un diagramme ($\mu(CaO)$, $\mu(SiO_2)$) en fixant le potentiel chimique de l'eau à -237,14 kJ (cf. figure VI-7).

Le domaine de stabilité de chaque phase est représenté par un segment. Les coordonnées des points doubles sont reportées dans le tableau VI-6.

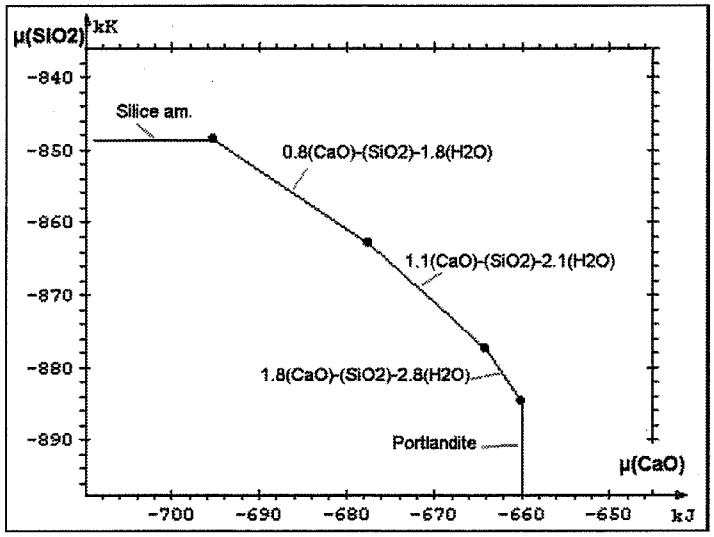


Fig. VI-7 : Diagramme ($\mu(CaO)$, $\mu(SiO_2)$) pour $\mu(H_2O) = \mu°(H_2O)$

Tableau VI-6 : Coordonnées des points doubles du diagramme de la figure VI-7.

Points doubles	*$\mu(CaO)$ (kJ)*	*$\mu(SiO_2)$ (kJ)*
Silice am., $(CaO)_{0,8}SiO_2(H_2O)_{1,8}$	-694,95	-848,64
$(CaO)_{0,8}SiO_2(H_2O)_{1,8}$, $(CaO)_{1,1}SiO_2(H_2O)_{2,1}$	-677,92	-862,84
$(CaO)_{1,1}SiO_2(H_2O)_{2,1}$, $(CaO)_{1,8}SiO_2(H_2O)_{2,8}$	-663,92	-877,45
$(CaO)_{1,8}SiO_2(H_2O)_{2,8}$, Portlandite	-659,86	-884,75

Pour chacun de ces points doubles, Stronach et Glasser [1998] donnent les concentrations totales en calcium et silicium et le pH de la solution en équilibre avec les phases considérées. De ces concentrations, nous pouvons déduire les valeurs des potentiels chimiques $\mu(CaO)$ et $\mu(SiO_2)$. Pour cela, considérons la réaction suivante :

$$H_2O + CaO = Ca^{2+} + 2OH^-$$

A l'équilibre, on a l'égalité de la somme des potentiels chimiques des produits avec la somme des potentiels chimiques des produits :

$$\mu(H_2O) + \mu(CaO) = \mu(Ca^{2+}) + 2\mu(OH^-)$$

La relation entre le potentiel d'un constituant et son activité est donnée au paragraphe F-4-5 en annexe. Si l'on suppose que l'activité de l'eau est égale à 1, on peut exprimer $\mu(CaO)$ ainsi :

$$\mu(CaO) = \mu°(Ca^{2+}) + 2\mu°(OH^-) - \mu°(H_2O) + RT\,[\ln(a(Ca^{2+})) + 2\ln(a(OH^-))]$$

On détermine le potentiel chimique $\mu(SiO_2)$ selon la même démarche :

$$2\,OH^- + SiO_2 = H_2SiO_4^{2-}$$

A l'équilibre,

$$\mu(OH^-) + \mu(SiO_2) = \mu(H_2SiO_4^{2-})$$

En supposant l'activité de l'eau égale à 1,

$$\mu(SiO_2) = \mu°(H_2SiO_4^{2-}) - \mu°(OH^-) + RT[\ln(a(H_2SiO_4^{2-})) - \ln(a(OH^-))]$$

Les valeurs de $\mu°(Ca^{2+})$, $\mu°(H_2SiO_4^{2-})$, $\mu°(OH^-)$ et $\mu°(H_2O)$ sont des grandeurs tabulées (cf. en annexe les valeurs que nous avons choisies parmi les bases de données existantes). Les activités de Ca^{2+} et OH^- peuvent être déterminées grâce à un calcul de spéciation des compositions globales de solution aqueuse proposées par Stronach et Glasser [1998]. Les calculs de spéciation sont effectués avec le logiciel CHESS[10]. La base de données du logiciel CHESS a été modifiée pour correspondre aux valeurs des enthalpies libres de formation précisées en annexe. Les résultats de calcul de spéciation obtenus pour chaque point double sont précisés en annexe. La composition globale des solutions de Stronach et Glasser [1998] et les valeurs des potentiels chimiques correspondantes sont données dans le tableau VI-7.

Tableau VI-7 : Données de Stronach et Glasser [1998] aux points doubles et valeurs des potentiels chimiques cooréspondantes.

Concentrations en mmol/l	$n(Ca)_{total}$	$n(SiO_2)_{total}$	*pH*	$\mu(CaO)$ *(kJ)*	$\mu(SiO_2)$ *(kJ)*
Silice am., $(CaO)_{0,8}SiO_2(H_2O)_{1,8}$	1,52	4,18	10,17	-694,95	-848,64
$(CaO)_{0,8}SiO_2(H_2O)_{1,8}$, $(CaO)_{1,1}SiO_2(H_2O)_{2,1}$	1,25	1,47	10,91	-682,75	-862,84
$(CaO)_{1,1}SiO_2(H_2O)_{2,1}$, $(CaO)_{1,8}SiO_2(H_2O)_{2,8}$	19,3	0,0245	12,43	-660,38	-880,27
$(CaO)_{1,8}SiO_2(H_2O)_{2,8}$, Portlandite	22	0,0190	12,53	-659,12	-888,04

Les valeurs des potentiels chimiques issues des données de Stronach et Glasser [1998] sont assez proches de celles calculées par *Zen+k*.

Influence de CO_2

En présence de CO_2, le nombre de constituants est porté à quatre. Il faut tenir compte de la calcite ($CaCO_3$) comme phase supplémentaire (cf. tableau VI-8). Nous allons ajouter la vatérite dans la liste des phases à considérer. La vatérite est un polymorphe de $CaCO_3$ qui a été observé dans nos échantillons de pâte altérée par de l'eau distillée sous atmosphère inerte (cf. tableau V-1 du chapitre V). Les valeurs d'enthalpies libres de la vatérite et de la calcite ont été déduites des constantes de solubilité proposées par Plummer et Busenberg [1982] (cf. calculs en annexe).

[10] CHESS : Chemical Equilibrium Speciation with Surfaces.

Nous avons utilisé la version 2.3 du logiciel disponible sur le site internet : http://chess.ensmp.fr.

Tableau VI-8 : Matrice de composition et valeurs d'enthalpies libres de formation des phases considérées pour le système CaO-SiO_2-CO_2-H_2O.

	P	1	2	3	S	C	V
c	1.00	0.80	1.10	1.80	0.00	1.00	1.00
s	0.00	1.00	1.00	1.00	1.00	0.00	0.00
h	1.00	1.80	2.10	2.80	0.00	0.00	0.00
o	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	1.00	1.00
g0	-897.00	-1831.45	-2105.75	-2736.49	-848.64	-1129.18	-1125.94

Légende : P = Portlandite ; 1 = $(CaO)_{0,8}SiO_2(H_2O)_{1,8}$; 2 = $(CaO)_{1,1}SiO_2(H_2O)_{2,1}$; 3 = $(CaO)_{1,8}SiO_2(H_2O)_{2,8}$) ; S = silice amorphe ; c = CaO ; s = SiO_2 ; o = CO_2 ; h = H_2O ; g_0 : enthalpie libre de référence (kJ/mol).

En présence de CO_2 atmosphérique ou de granulats calcaires, les pâtes de C_3S hydraté peuvent se carbonater. On peut juger de l'impact de cette carbonatation sur des échantillons de C_3S hydraté en construisant un diagramme de composition ($\mu(H_2O)$, $\mu(CO_2)$). Pour cela, les constituants CaO et SiO_2 sont déclarés comme immobiles (n(CaO) = 3 moles et n(SiO_2) = 1 mole), CO_2 et H_2O mobiles. La carbonatation d'échantillons de C_3S hydraté se fait en progressant sur la droite $\mu(H_2O) = \mu°(H_2O)$ pour des valeurs de $\mu(CO_2)$ croissantes (cf. figure VI-8).

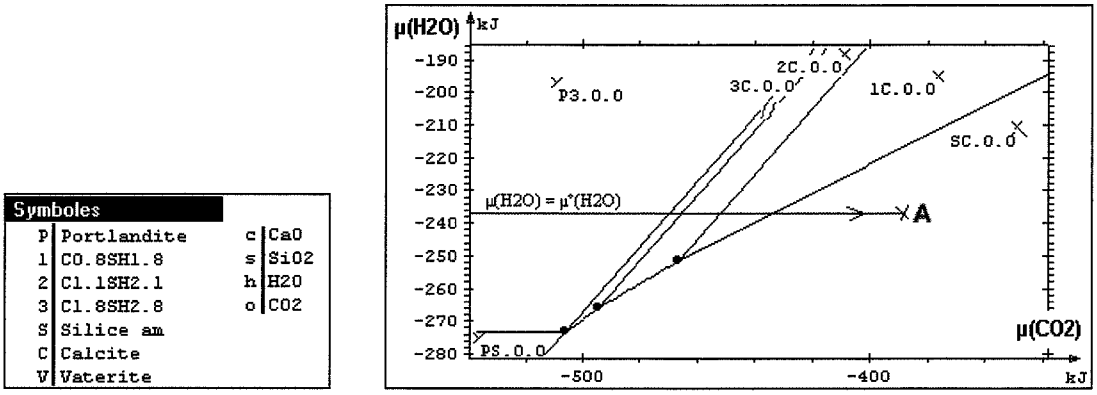


Fig. VI-8 : Diagramme de phases ($\mu(H_2O)$, $\mu(CO_2)$) pour le système CaO-SiO_2-CO_2-H_2O (n(CaO) = 3 moles et n(SiO_2) = 1 mole)

Dans le diagramme de la figure VI-8, les associations de phases présentes dans chaque zone sont indiquées par des symboles suivies de la précision "0.0". Le premier "0" signifie que l'association est réalisable, c'est-à-dire que la quantité de chaque phase est positive. Le deuxième "0" signifie que l'assemblage mentionné est le plus stable.

Dans la partie gauche du diagramme, pour des valeurs de $\mu(CO_2)$ faibles, l'assemblage de phases (Portlandite, $(CaO)_{1,8}SiO_2(H_2O)_{2,8}$)) issu de l'hydratation de C_3S reste stable. Puis, l'augmentation de $\mu(CO_2)$ entraîne la transformation de portlandite en calcite, puis la décalcification des CSH. Pour des valeurs de $\mu(CO_2)$ encore plus élevées, les CSH disparaissent et de la silice amorphe se forme. La seule action de CO_2 peut entraîner des modifications assez importantes d'échantillons de C_3S hydraté, même sans départ de calcium ou de silicium du système. Ceci est conforme aux résultats expérimentaux de Suzuki et al. [1985] sur la carbonatation des CSH.

La vatérite n'apparaît pas parmi les assemblages de phases les plus stables. Par contre, elle apparaît dans des assemblages métastables. Ceci était attendu puisque la valeur de l'enthalpie libre de la vatérite est plus faible que celle de la calcite pour une composition similaire.

A $\mu(H_2O)$ fixé à la valeur de -237,14 kJ, la transformation de portlandite en calcite s'effectue à $\mu(CO_2)$ = -469,32 kJ. On peut calculer la pression partielle de CO_2 qui correspond à cette valeur de $\mu(CO_2)$ de la façon suivante :

$$\mu(CO_2) = \mu°(CO_{2(gaz)}) + RT \ln(P(CO_2))$$

avec $\mu°(CO_{2(gaz)})$ = -394,38 kJ d'après Babushkin et al. [1985] et Harvie et al. [1980],

d'où : $P(CO_2) = 7,4 \cdot 10^{-14}$.

Pour $\mu(CO_2)$ compris entre -469,32 kJ et -434,23 kJ, les CSH restent stables en présence de calcite. Pour $\mu(CO_2)$ supérieur à -434,23 kJ, l'assemblage le plus stable devient (Silice amorphe, Calcite). Cette limite correspond à une pression partielle de CO_2 de $1 \cdot 10^{-7}$.

Ces valeurs sont en accord avec les données de Stronach et Glasser [1998] lors de leur étude de l'influence de CO_2 sur les domaines de stabilité des CSH. Comme précédemment, nous disposons de la composition globale de solutions en équilibre avec certains assemblages de phases. Aux points triples (Portlandite, $(CaO)_{1,8}SiO_2(H_2O)_{2,8}$, Calcite) et (Silice amorphe, $(CaO)_{0,8}SiO_2(H_2O)_{1,8}$, Calcite), les compositions des solutions en équilibre avec ses assemblages de phases et les potentiels chimiques de CO_2 qui en sont déduites sont présentées au tableau VI-9. Les calculs de spéciation effectués avec CHESS pour les deux solutions sont en annexe.

Tableau VI-9 : Données de Stronach et Glasser [1998] aux points triples et valeurs des potentiels chimiques correspondantes.

Concentrations en mmol/l	$n(Ca)_{total}$	$n(SiO_2)_{total}$	$n(CO_2)_{total}$	*pH*	$\mu(CO_2)$ *(kJ)*
$(CaO)_{1,8}SiO_2(H_2O)_{2,8}$, Portlandite	22,0	$1,90 \cdot 10^{-2}$	$6,93 \cdot 10^{-3}$	12,52	-470,1
Silice am., $(CaO)_{0,8}SiO_2(H_2O)_{1,8}$	1,52	4,18	$1,60 \cdot 10^{-2}$	10,17	-438,2

Dans les conditions ambiantes, nous avons vu au chapitre II que la pression partielle de CO_2 dans l'atmosphère était de $3,5 \cdot 10^{-4}$ bar. Pour $P(CO_2) = 3,5 \cdot 10^{-4}$, le potentiel chimique de CO_2 est :

$$\mu(CO_2) = \mu°(CO_{2(gaz)}) + RT \ln(P(CO_2)) = -414,11 \text{ kJ}.$$

Le point de coordonnées ($\mu(H_2O)$ = -237,14 kJ ; $\mu(CO_2)$ = -414,11 kJ) est appelé A au diagramme de la figure VI-8. C'est donc l'association de phases (Calcite, Silice amorphe) qui est la plus stable à l'air ambiant.

3-2- Exploration du système $CaO-Al_2O_3-SO_3-H_2O$ à 25°C et 1 atmosphère

L'exploration du sous-système $CaO-Al_2O_3-SO_3-H_2O$ permet d'établir quel assemblage de phases stable se forme lors de l'hydratation de l'aluminate tricalcique en présence de gypse. Ce système fait intervenir, entre autres, l'ettringite, le monosulfoaluminate de calcium et l'hydrogrenat (cf. paragraphe 2-2-2 du chapitre I). Ces phases ne sont pas courantes en géochimie. La "quête" des valeurs de leur enthalpie libre de formation fait l'objet du paragraphe suivant.

3-2-1- Quête des données thermodynamiques concernant l'ettringite, le monosulfoaluminate de calcium, et l'hydrogrenat

Babushkin et al. [1985] rapportent directement des données d'enthalpies libres de formation d'ettringite, de monosulfoaluminate de calcium et d'hydrogrenat d'après leur étude de l'hydratation de l'aluminate tricalcique (Babushkin et Kolomatskiy [1979]). Ces valeurs sont exprimées en kilocalories par mole. Nous les avons converties en kilojoules par mole en les multipliant par 4,184, la valeur de la calorie thermochimique d'après Perrot [1994].

Atkins et al. [1991], dans le cadre d'un contrat européen, ont effectué des expériences de synthèse de phases pures courantes dans le ciment. Ainsi, ils proposent des valeurs de constante de solubilité d'ettringite et d'hydrogrenat. Concernant le monosulfoaluminate de calcium, Atkins et al. [1991] ne sont pas parvenus à obtenir du monosulfoaluminate de calcium pur.

Damidot et Glasser [1993] proposent des valeurs de constantes de solubilité de l'ettringite, de l'hydrogrenat et du monosulfoaluminate de calcium. A partir de leur écriture des réactions de solubilisation de ces phases, nous avons pu en déduire des valeurs d'enthalpie libre de formation.

Reardon [1990] a inclus dans sa base de données des constantes de solubilité d'hydrogrenat, d'ettringite et de monosulfoaluminate de calcium déduites des valeurs d'enthalpie libre de formation de Babushkin et al. [1985]. Puis, Warren et Reardon [1994] ont établi expérimentalement une valeur de constante de solubilité de l'ettringite. Cette valeur est proposée avec un intervalle d'incertitude tenant compte de leur nombre d'expériences et des incertitudes de mesures. Adoptant la même démarche que Perkins et Palmer [1999], nous avons élargi l'intervalle de variation de la valeur de l'enthalpie libre de formation de l'ettringite en y ajoutant les incertitudes concernant les valeurs d'enthalpie libre des ions selon Shock et Helgeson [1988].

Perkins et Palmer [1999] se sont également penchés sur le calcul d'une constante de solubilité de l'ettringite. Pour cela, ils ont effectué des expériences de solubilisation. A partir de résultats expérimentaux, ils en déduisent une valeur d'enthalpie libre de formation avec un intervalle de variation établi en tenant compte des incertitudes expérimentales d'une part, puis en tenant compte des erreurs possibles concernant l'énergie libre des ions selon Shock et Helgeson [1988].

Tableau VI-10 : Différentes valeurs d'enthalpies libres de l'ettringite, du monosulfoaluminate de calcium et de l'hydrogrenat

Source	$\Delta_f G°$ (Ettringite) (kJ/mol)	$\Delta_f G°$ (Monosulfoaluminate de calcium) (kJ/mol)	$\Delta_f G°$ (Hydrogrenat) (kJ/mol)	Commentaires
Babushkin et al. [1985]	-15205,74	-7778,64	-5014,11	Valeurs proposées par les auteurs
Atkins et al. [1991]	-15221,69	-	-5016,83	Valeurs déduites de constantes de solubilité (problème de déficit de charges)
Damidot et Glasser [1993]	-15209,27	-7785,57	-5026,21	Valeurs déduites de constantes de solubilité
Warren et Reardon [1994]	-15211,31 +/- 21	-	-5029,71	Valeurs déduites de constantes de solubilité
Perkins et Palmer [1999]	-15211 +/- 18,5	-	-	Valeur proposée par les auteurs à partir de leur constante de solubilité

Les valeurs d'enthalpie libre de l'ettringite des différents auteurs évoqués entrent toutes dans l'intervalle de variation proposé par Perkins et Palmer [1999] autour de leur propre valeur (cf. tableau VI-10). En ce qui concerne le monosulfoaluminate de calcium, le nombre de valeurs disponible est peu élevé, tout comme pour l'hydrogrenat.

3-2-2- Etude du système $CaO-Al_2O_3-SO_3-H_2O$

Etudions par exemple quel assemblage stable se forme, selon *Zen+k*, lors de l'hydratation de l'aluminate tricalcique en présence de gypse dans les ciments qui nous ont été fournis par Calcia Italcementi Group et Vicat. Des fortes différences de composition sont observées entre le CPA-CEM I 52,5 R et le CPA-CEM I 52,5 PM ES (cf. tableaux IV-1 et IV-4 du chapitre IV). Ces deux compositions seront envisagées. Dans les deux cas, les données entrées dans le logiciel *Zen+k* sont :

4 constituants : CaO, Al_2O_3, SO_3, H_2O

6 phases : Portlandite ($Ca(OH)_2$),

Hydrogrenat ($(CaO)_3 \cdot Al_2O_3 \cdot (H_2O)_6$),

Ettringite ($(CaO)_6 \cdot Al_2O_3 \cdot (SO_3)_3 \cdot (H_2O)_{32}$),

Monosulfoaluminate de calcium ($(CaO)_4 \cdot Al_2O_3 \cdot SO_3 \cdot (H_2O)_{12}$),

Gypse ($Ca(SO_4) \cdot 2H_2O$),

Alumine amorphe ($Al(OH)_{3\ am.}$).

Température et pression de référence : 298,15 K (25°C) et 1 bar.

Matrice de composition : cf. tableau VI-11.

Par souci d'homogénéité, notre choix doit se porter sur des valeurs concernant l'hydrogrenat, l'ettringite et le monosulfoaluminate de calcium issues d'une même référence. Ainsi, notre choix se limite aux données de Babushkin et al. [1985] et Damidot et Glasser [1993]. Babushkin et al. [1985] proposent directement des valeurs d'enthalpie libre de formation de l'ettringite, sans que nous ayons à faire un calcul supplémentaire à partir de constantes de solubilité. Ceci limite les incertitudes. Par contre, la base de données de Babushkin et al. [1985] propose peu de données sur le système $CaO\text{-}Al_2O_3\text{-}CO_2\text{-}H_2O$ que nous étudierons plus loin. Damidot et Glasser [1993] et Damidot et al. [1994] proposent une base de données complète pour le système $CaO\text{-}Al_2O_3\text{-}SO_3\text{-}CO_2\text{-}H_2O$. Afin de disposer de données cohérentes entre elles pour le système $CaO\text{-}Al_2O_3\text{-}SO_3\text{-}CO_2\text{-}H_2O$, nous allons travailler avec les données de Damidot et Glasser [1993].

Tableau VI-11 : Matrice de composition et valeurs d'enthalpies libres de formation des phases considérées pour le système $CaO\text{-}Al_2O_3\text{-}SO_3\text{-}H_2O$.

	P	E	M	H	A	G
c	1.00	6.00	4.00	3.00	0.00	1.00
g	0.00	3.00	1.00	0.00	0.00	1.00
a	0.00	1.00	1.00	1.00	0.50	0.00
h	1.00	32.00	12.00	6.00	1.50	2.00
g0	-897.00	-15209.27	-7785.57	-5026.21	-1137.47	-1797.68

Légende : P = Portlandite ; E = Ettringite ; M = Monosulfoaluminate de calcium ; H = Hydrogrenat ; A = Alumine amorphe ; G = Gypse ; c = CaO ; g = SO_3 ; a = Al_2O_3 ; h = H_2O ; g0 = enthalpie libre de référence (kJ/mol).

Statut des constituants : => CaO, Al_2O_3, SO_3 sont choisis immobiles,

$n(CaO) = 3n(C_3A) + n(Gypse)$

$n(Al_2O_3) = n(C_3A)$

$n(SO_3) = n(Gypse)$.

Tableau VI-12 : Proportions molaires des constituants calculées à partir des teneurs en C_3A et gypse pour deux types de ciment.

CPA-CEM I 52,5 R	CPA-CEM I 52,5 PM ES
n (CaO) = 4,221 moles	n (CaO) = 2,74 moles
n (SO_3) = 1 mole	n (SO_3) = 1 mole
n (Al_2O_3) = 1,073 moles	n (Al_2O_3) = 0,58 mole

=> H_2O est déclarée en excès,

$\mu(H_2O) = \mu°(H_2O)$ => $a(H_2O) = 1$.

Comme précédemment, l'eau est jugée se trouver en excès. Le potentiel chimique de l'eau est fixé à la valeur de son enthalpie libre de formation. Ceci implique que nous supposons que l'activité est égale à 1.

Dans les figures présentées ci-après, l'ensemble des phases est reporté dans un diagramme triangulaire (CaO, Al_2O_3, SO_3), et une croix indique le positionnement du système d'après les proportions molaires entrées. Le diagramme triangulaire de la figure VI-9 correspond aux proportions molaires calculées d'après la composition du ciment CPA-CEM I 52,5 R fourni par le CTG Italcementi Group. Le tableau de cette même figure donne les différents assemblages calculés par *Zen+k*, le plus stable étant indiqué par le symbole (#). La colonne "Base" donne l'association de phases présentes, la colonne "Cobase", l'assemblage de phases absentes, et la colonne G, la valeur de l'enthalpie libre de Gibbs de l'association de phases présentes. Dans la colonne "Cobase", le nombre de phases après le signe "-" correspond au degré de métastabilité de

l'assemblage. Ce degré est reporté dans la colonne "St" signifiant "Stabilité". La colonne "Ré" signifiant "Réalisibilité" indique le nombre de phases de teneurs négatives dans l'association de phases considéré. A la figure VI-9, cette colonne du tableau est remplie de 0 car nous avons seulement considéré des assemblages de phases positives, c'est-à-dire ayant un sens physique.

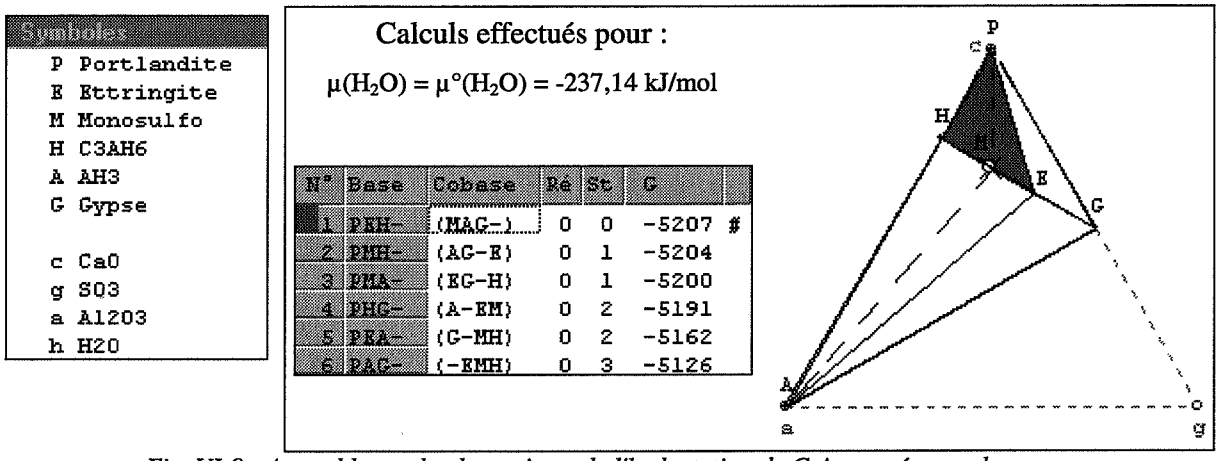


Fig. VI-9 : Assemblages de phases issus de l'hydratation de C_3A en présence de gypse pour le CPA-CEM I 52,5 R ($a(H_2O)$= 1)

D'après la figure VI-9, l'assemblage le plus stable est (Portlandite, Ettringite, Hydrogrenat). Le monosulfoaluminate de calcium apparaît si l'on fait intervenir un degré de métastabilite, dans l'assemblage n°2 du tableau. Le calcul a été effectué en supposant que l'activité de l'eau était égale à 1.

En traçant des diagrammes de composition ($\mu(H_2O)$, $\mu(CaO)$), nous nous sommes aperçus que la limite entre l'ettringite et le monosulfoaluminate de calcium se trouve à des valeurs de $\mu(H_2O)$ proches de $\mu°(H_2O)$. Cette limite est aussi visible dans le diagramme (μ(H2O), μ(CO2)) présenté plus loin, à la figure VI-14. La limite se situe précisément à $\mu(H_2O)$ = -238,123 kJ/mol, ce qui correspond à une activité de l'eau égale à 0,7 environ. Cette valeur peut être atteinte pour une force ionique élevée. Or, les solutions interstitielles du ciment sont riches en alcalins et en calcium, ce qui a pour effet d'abaisser l'activité de l'eau. En reprenant le calcul précédent, et en fixant le potentiel chimique de l'eau à -238,123 kJ/mol, l'assemblage stable devient (Portlandite, Hydrogrenat, Monosulfoaluminate de calcium) (cf. figure VI-10).

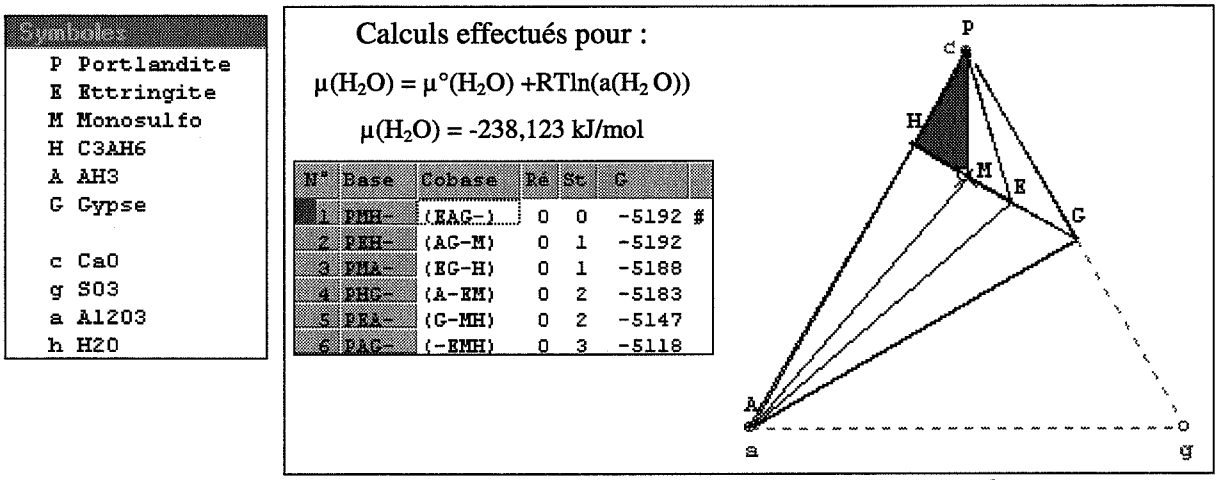


Fig. VI-10 : Assemblages de phases issus de l'hydratation de C_3A en présence de gypse pour le CPA-CEM I 52,5 R ($a(H_2O)$ = 0,7)

De même, pour un ciment PM ES, on peut calculer l'assemblage de phases stable issu de l'hydratation de l'aluminate tricalcique en présence de gypse (cf. figure VI-11). En prenant l'activité de l'eau égale à 1, l'assemblage de phases le plus stable est soit (Portlandite, Ettringite, Hydrogrenat), comme à la figure VI-9, soit (Alumine amorphe, Ettringite, Hydrogrenat). D'après les proportions molaires pour ce ciment de type PM ES, le système se trouve sur le segment (G,H) dans le diagramme triangulaire (CaO, Al_2O_3, SO_3).

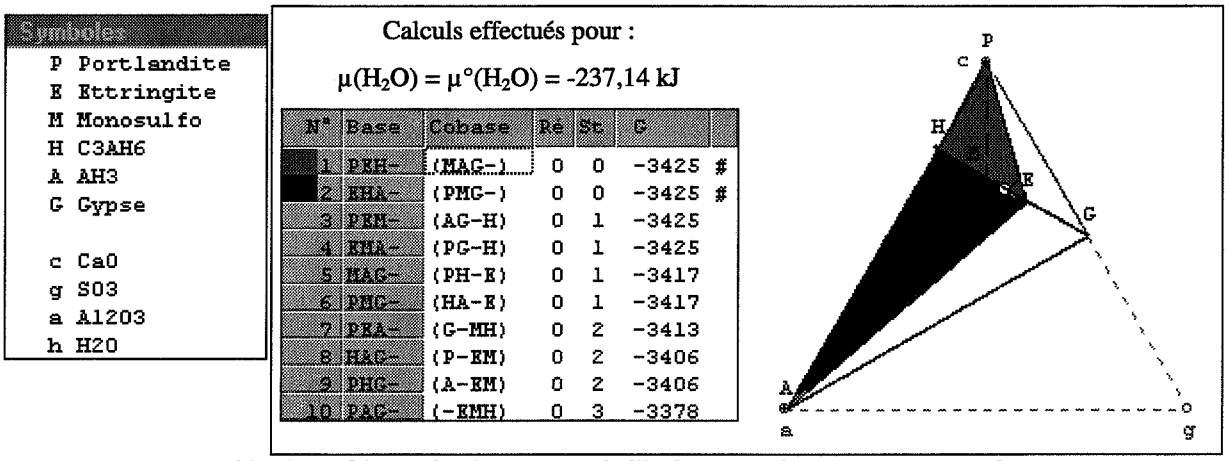


Fig. VI-11 : Assemblages de phases issus de l'hydratation de C_3A en présence de gypse pour le CPA-CEM I 52,5 PM ES ($a(H_2O) = 1$)

Comme précédemment, le monosulfoaluminate de calcium n'apparaît pas dans les assemblages les plus stables lorsque l'activité est supposée égale à 1. Par contre, pour une activité de l'eau inférieure à 1, cette phase apparaît dans les assemblages stables envisageables (cf. figure VI-12). De plus, l'ettringite et le monosulfoaluminate de calcium ne sont plus concurrents, mais coexistent dans les systèmes (Portlandite, Ettringite, Monosulfoaluminate de calcium) et (Alumine amorphe, Ettringite, Monosulfoaluminate de calcium).

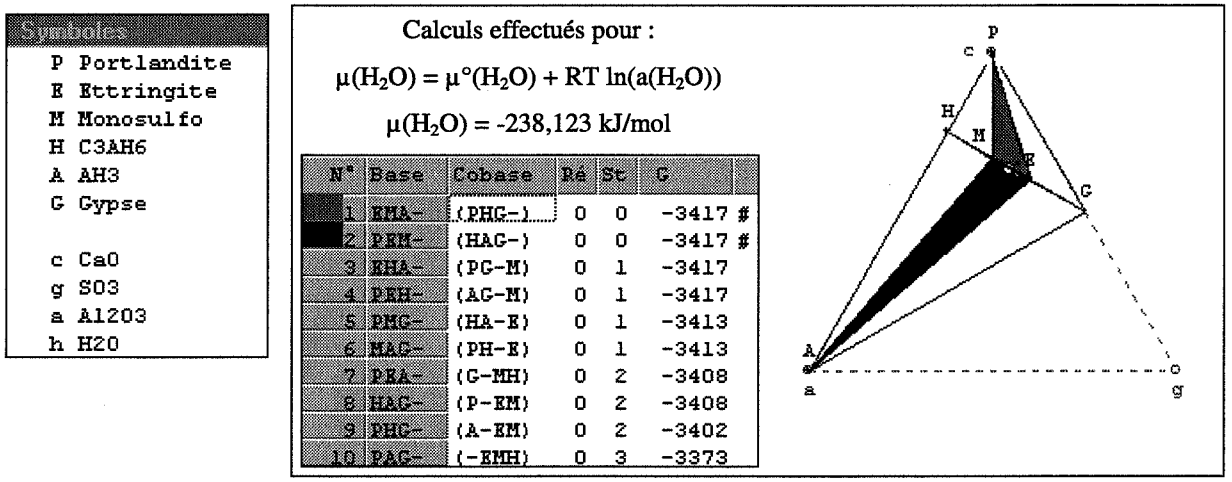


Fig. VI-12 : Assemblages de phases issus de l'hydratation de C_3A en présence de gypse pour le CPA-CEM I 52,5 PM ES ($a(H_2O) = 0,7$)

3-2-3- Question de la stabilité du monosulfoaluminate de calcium

D'après le raisonnement précédent, la valeur de l'activité de l'eau de la solution considérée a une influence sur la présence du monosulfoaluminate de calcium dans les assemblages de phases stables.

La question de la stabilité du monosulfoaluminate de calcium dans le ciment hydraté a été évoquée par plusieurs auteurs. Atkins et al. [1991], lors de leurs expériences de synthèse de

phases hydratées du ciment, ont eu des problèmes pour obtenir des cristaux de monosulfoaluminate de calcium purs. Ces derniers étaient toujours accompagnés d'ettringite. Les auteurs en ont déduit que le monosulfoaluminate de calcium était métastable vis-à-vis de l'ettringite. Dans leur modèle CEMCHEM qui établit les assemblages de phases stables issus de l'hydratation de ciments Portland et ciments composés, Atkins et al. [1992] ne tiennent pas compte du monosulfoaluminate de calcium dans leur base de données. Pour valider les résultats théoriques calculés par leur modèle CEMCHEM, Atkins et al. [1992] ont réalisé expérimentalement des assemblages de phases et analysé les compositions des solutions en équilibre avec ces assemblages. En voulant synthétiser de l'ettringite en présence de soude, ils ont obtenu également du monosulfoaluminate de calcium (mélange n°10 du tableau 2 d'Atkins et al. [1992]).

Reardon [1992] et Warren et Reardon [1994] proposent une explication de la présence du monosulfoaluminate de calcium dans le ciment hydraté malgré son absence prédite thermodynamiquement. Ils suggèrent qu'en milieu fortement basique, une partie des ions sulfates (SO_4^{2-}) des cristaux d'ettringite et des cristaux de monosulfoaluminate de calcium soient partiellement substitués par des ions hydroxyles (OH^-). Ils expliquent ainsi certaines valeurs de constante de solubilité de l'ettringite anormalement basses dans des solutions de pH supérieur 13. Le mécanisme réactionnel de conversion de l'ettringite en monosulfoaluminate de calcium en milieu basique est, selon Warren et Reardon [1994] (relation (8) de leur article) :

Ettringite + 4 OH^- -> 2SO_4^{2-} + *Hydroxy-ettringite* -> *Monosulfoaluminate de calcium* + 2 Ca^{2+}

Poellman et al. [1990] traitent des solutions solides de l'ettringite. Mais ils ne proposent pas de données thermodynamiques.

Damidot et Glasser [1993], lors de leur investigation du système $CaO-Al_2O_3-SO_3-H_2O$ ont tenu compte du monosulfoaluminate de calcium dans leur base de données. Mais cette phase n'apparaît jamais dans leurs diagrammes. Comme Reardon [1992], Damidot et Glasser [1993] pensent qu'en milieu basique, une partie des ions sulfates sont remplacés par des ions hydroxyles dans les cristaux d'ettringite. En ce qui concerne la conversion d'ettringite en monosulfoaluminate de calcium lors de l'hydratation du ciment, Damidot et Glasser [1993] pensent que le système (ciment + eau) n'est pas à l'état d'équilibre. En effet, si le système (ciment + eau) était à l'équilibre, dès lors que tout le gypse est consommé et que des grains de C_3A sont encore présents, des cristaux d'hydrogrenat se formeraient et non du monosulfoaluminate de calcium. La réaction (E) écrite au paragraphe 2-2-2 du chapitre I ne devrait pas se produire. Pour Damidot et Glasser [1993], cette réaction a lieu et mettrait en jeu le réactif C_4AH_{19} et non C_3AH_6 (nous avons vu, au paragraphe 2-2-2 du chapitre I, que le composé C_4AH_{19} était un composé intermédiaure à la formation de l'hydrogrenat). Le système pourrait rester un certain temps au point invariant (C_4AH_{19}, Portlandite, Monosulfoaluminate de calcium) et serait donc hors équilibre.

Aux hypothèses de Warren et Reardon [1994] et Damidot et Glasser [1993], nous ajoutons la nôtre. Si l'activité de l'eau est égale à 1, pour des proportions molaires de CaO et SO_3 correspondant à l'hydratation de C_3A en présence de gypse dans un ciment CPA-CEM I 52,5 R, le monosulfoaluminate de calcium n'apparaît pas dans l'assemblage de phases stable au profit de l'ettringite. De même, pour des proportions molaires correspondant à l'hydratation de C_3A en présence de gypse dans un ciment CPA-CEM I 52,5 PM ES, le monosulfoaluminate de calcium n'apparaît pas au bénéfice de l'hydrogrenat. Par contre, si l'activité de l'eau est suffisamment inférieure à 1, le monosulfoaluminate de calcium peut apparaître dans des associations de phases stables. L'activité de l'eau peut être inférieure à 1 dans les solutions interstitielles du ciment en raison de la force ionique élevée dans les solutions interstitielles.

Pour vérifier notre hypothèse, nous avons effectué des calculs d'activité de l'eau pour des solutions interstitielles de ciment Portland hydraté typiques. Nous avons pris comme exemple une solution interstitielle extraite d'un ciment Portland hydraté de 5 ans selon Atkins et al. [1992] (cf. tableau VI-13).

Tableau VI-13 : Composition de la solution interstitielle d'un ciment Portland hydraté (Atkins et al. [1992])

	Na	*K*	*Ca*	SO_4^{2-}	*pH*
Concentration en mmol/l	87	512	0,84	1,98	13,6

Les calculs de spéciation ont été effectués avec le logiciel PHRQPITZ et détaillés en annexe. L'activité de la solution évoquée au tableau précédent est 0,98. Cette valeur est supérieure à celle que nous attendions. Mais ceci ne dément pas totalement notre hypothèse.

Si nous avions considéré les données de Babushkin et al. [1985] pour les valeurs des enthalpies libres de formation de l'ettringite, du monosulfoaluminate de calcium et l'hydrogrenat, la valeur charnière du potentiel chimique de l'eau faisant apparaître le monosulfoaluminate de calcium serait $\mu(H_2O)$ = -237,254 kJ. Cette valeur de potentiel chimique de l'eau correspond à une activité de l'eau de 0,96, valeur proche de 0,98.

De plus, le calcul de spéciation concerne une composition globale. Dans une matrice à base de ciment hydraté, la solution interstitielle n'a certainement pas une composition homogène dans tous les pores. Certains pores pourraient contenir des solutions plus concentrées que d'autres en alcalins, ce qui permettrait la conversion d'ettringite et d'hydrogrenat en monosulfoaluminate de calcium. Par contre d'autres pores pourraient contenir des solutions moins concentrées, ne permettant pas cette conversion. Ceci expliquerait la présence à la fois d'ettringite, monosulfoaluminate de calcium et d'hydrogrenat dans nos pâtes de ciment hydraté (cf. figure IV-1 du chapitre IV).

3-3- Exploration du système $CaO-Al_2O_3-CO_2-H_2O$ à 25°C et 1 atmosphère

L'étude du système $CaO-Al_2O_3-CO_2-H_2O$ est une étape intermédiaire à l'étude de l'influence de CO_2 sur le système $CaO-Al_2O_3-SO_3-H_2O$. Damidot et al. [1994] ont exploré le système $CaO-Al_2O_3-CO_2-H_2O$. Selon ces auteurs, avec l'ajout de CO_2, en plus de la portlandite et l'hydrogrenat, les phases à considérer sont la calcite ($CaCO_3$), le monocarboaluminate de calcium ($3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot CaCO_3 \cdot 11H_2O$), l'hémicarboaluminate de calcium ($3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 0,5(CaCO_3) \cdot 0,5(Ca(OH)_2) \cdot 11,5H_2O$), et le tricarboaluminate de calcium ($3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 3CaCO_3 \cdot 30H_2O$).

Concernant la calcite, nous utilisons la valeur d'enthalpie libre de formation déduite de la constante de solubilité de Plummer et Busenberg [1982]. Pour les trois autres phases, peu de données sont disponibles dans la littérature, surtout pour l'hémicarboaluminate de calcium. Nous utilisons des valeurs d'enthalpie libre de formation calculées à partir des constantes de solubilité données par Damidot et al. [1994] en annexe de leur article (cf. calcul en annexe).

Afin de connaître les domaines de stabilité des phases envisageables dans le système $CaO-Al_2O_3-CO_2-H_2O$, nous allons construire un diagramme ($\mu(CaO)$, $\mu(CO_2)$). Les données entrées dans le logiciel *Zen+K* sont les suivantes :

4 constituants : CaO, Al_2O_3, CO_2, H_2O

6 phases : Portlandite ($Ca(OH)_2$),

Hydrogrenat ($(CaO)_3 \cdot Al_2O_3 \cdot (H_2O)_6$),

Tricarboaluminate de calcium ($(CaO)_6 \cdot Al_2O_3 \cdot (CO_2)_3 \cdot (H_2O)_{30}$),

Monocarboaluminate de calcium ($(CaO)_4 \cdot Al_2O_3 \cdot CO_2 \cdot (H_2O)_{11}$),

Calcite ($CaCO_3$),

Alumine amorphe ($Al(OH)_{3\ am.}$).

Température et pression de référence : 298,15 K (25°C) et 1 bar.

Matrice de composition : cf. tableau VI-14.

Tableau VI-14 : Matrice de composition et valeurs des enthalpies libres de formation des phases considérées pour le système CaO-Al_2O_3-CO_2-H_2O.

	P	H	A	D	C	F	T
c	1.00	3.00	0.00	4.00	1.00	4.00	6.00
a	0.00	1.00	0.50	1.00	0.00	1.00	1.00
h	1.00	6.00	1.50	11.00	0.00	11.50	30.00
o	0.00	0.00	0.00	1.00	1.00	0.50	3.00
g0	-897.00	-5026.21	-1137.47	-7346.42	-1129.18	-7229.68	-14101.50

Légende : P = Portlandite ; T = Tricarboaluminate de calcium ; D = Monocarboaluminate de calcium ; F = Hémicarboaluminate de calcium ; H = Hydrogrenat ; A = Alumine amorphe ; C = Calcite ; c = CaO ; a = Al_2O_3 ; o = CO_2 ; h = H_2O ; g0 = enthalpie libre de référence (kJ/mol).

Statut des constituants :

- ⇨ Al_2O_3 est déclaré immobile,
- ⇨ CaO et CO_2 sont déclarés mobiles,
- ⇨ H_2O est déclarée en excès ($\mu(HO_2) = \mu°(H_2O)$).

Les domaines de stabilité des phases envisageables pour le système sont donnés à la figure VI-12.

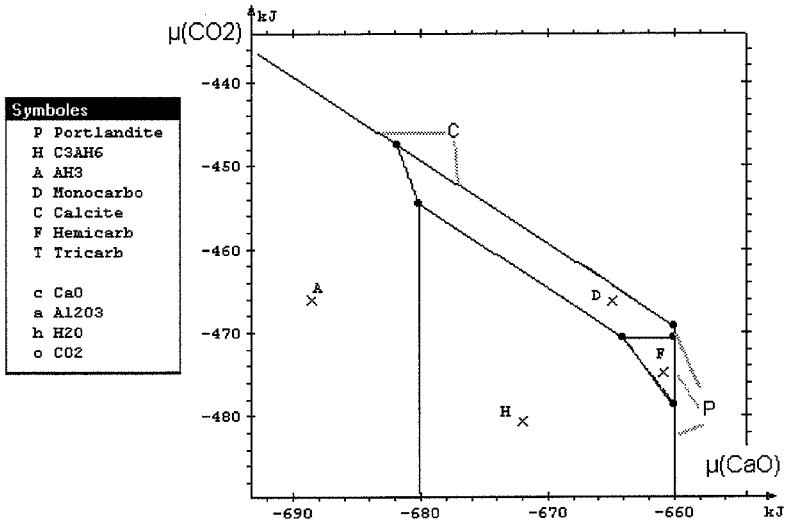


Fig. VI-13 : Diagrammes ($\mu(CaO)$, $\mu(CO_2)$) pour le système CaO-Al_2O_3-CO_2-H_2O ($a(H_2O) = 1$)

Le diagramme de composition de la figure VI-13 ne fait pas intervenir le tricarboaluminate de calcium. Damidot et al. [1994] considèrent, d'ailleurs, le tricarboaluminate de calcium comme instable à 25°C. Toutefois, Kuzel [1996] a observé sa présence lors de la carbonatation d'une pâte de ciment.

En présence du CO_2 atmosphérique, le potentiel chimique de CO_2 vaut -414,11 kJ (cf. paragraphe 3-1-2 de ce chapitre VI). Selon le diagramme de la figure VI-13, l'assemblage de phases le plus stable dans les conditions atmosphériques est (Alumine amorphe, Calcite).

Les coordonnées des points doubles sont précisées dans le tableau VI-15.

Tableau VI-15 : Coordonnées des points doubles du diagramme de la figure VI-13.

Points triples	*$\mu(CaO)$ (kJ)*	*$\mu(CO_2)$ (kJ)*
P, H, F	-659,86	-478,68
P, D, F	-659,86	-470,62
P, D, C	-659,86	-469,32

Points triples	*$\mu(CaO)$ (kJ)*	*$\mu(CO_2)$ (kJ)*
H, F, D	-663,89	-470,62
A, D, H	-679,95	-454,56
C, D, A	-681,73	-447,45

Légende : P = Portlandite ; D = Monocarboaluminate de calcium ; F = Hémicarboaluminate de calcium ; H = Hydrogrenat ; A = Alumine amorphe ; C = Calcite.

3-4- Exploration du système $Ca\text{-}Al_2O_3\text{-}SO_3\text{-}CO_2\text{-}H_2O$ à 25°C et 1 atmosphère

Après avoir exploré les sous-systèmes $CaO\text{-}Al_2O_3\text{-}SO_3\text{-}H_2O$ et $CaO\text{-}Al_2O_3\text{-}CO_2\text{-}H_2O$, nous allons pouvoir explorer le système $CaO\text{-}Al_2O_3\text{-}SO_3\text{-}CO_2\text{-}H_2O$.

Une application de l'exploration de ce système est la détermination de l'influence de CO_2 sur la stabilité des phases issues de l'hydratation de l'aluminate tricalcique. Pour cela, nous allons construire un diagramme de composition ($\mu(H_2O)$, $\mu(CO_2)$) avec les données suivantes :

5 constituants : CaO, Al_2O_3, SO_3, CO_2, H_2O

9 phases :

Portlandite ($Ca(OH)_2$),	Alumine amorphe ($Al(OH)_{3\ am.}$),
Hydrogrenat ($3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 6H_2O$),	Calcite ($CaCO_3$),
Ettringite ($6CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 3SO_3 \cdot 32H_2O$),	Monocarboaluminate de calcium ($3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot CaCO_3 \cdot 11H_2O$),
Monosulfoaluminate de calcium ($4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot SO_3 \cdot 12H_2O$),	Hémicarboaluminate de calcium ($3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 0{,}5(CaCO_3) \cdot 0{,}5(Ca(OH)_2) \cdot 11{,}5H_2O$),
Gypse ($Ca(SO_4) \cdot 2H_2O$),	

Température et pression de référence : 298,15 K (25°C) et 1 bar.

Matrice de composition : cf. tableau VI-16.

Tableau VI-16 : Matrice de composition et valeurs d'enthalpies libres de formation des phases considérées pour le système $CaO\text{-}Al_2O_3\text{-}SO_3\text{-}CO_2\text{-}H_2O$.

	P	E	M	H	A	G	D	C	F
c	1.00	6.00	4.00	3.00	0.00	1.00	4.00	1.00	4.00
g	0.00	3.00	1.00	0.00	0.00	1.00	0.00	0.00	0.00
a	0.00	1.00	1.00	1.00	0.50	0.00	1.00	0.00	1.00
h	1.00	32.00	12.00	6.00	1.50	2.00	11.00	0.00	11.50
o	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	1.00	1.00	0.50
g0	-897.00	-15209.27	-7785.57	-5026.21	-1137.47	-1797.68	-7346.42	-1129.18	-7229.63

Légende : P = Portlandite ; E = Ettringite ; M = Monosulfoaluminate de calcium ; H = Hydrogrenat ; A = Alumine amorphe ; G = Gypse ; D = Monocarboaluminate de calcium ; C = Calcite ; F = Hemicarboaluminate de calcium ; c = CaO ; g = SO_3 ; a = Al_2O_3 ; h = H_2O ; o = CO_2 ; g0 = enthalpie libre de référence (kJ/mol).

Statut des constituants :

CaO, Al_2O_3, SO_3 immobiles

avec : $n(CaO) = 4{,}221$ moles ; $n(Al_2O_3) = 1{,}073$ moles ; $n(SO_3) = 1$ mole.

CO_2 mobile et H_2O en excès.

Ces données entrées dans le logiciel, nous construisons le diagramme ($\mu(H_2O)$, $\mu(CO_2)$) qui nous donne les zones de stabilité des différentes phases (cf. figure VI-14).

Dans le diagramme de la figure VI-14, si l'on augmente le potentiel chimique $\mu(CO_2)$, plusieurs cheminements sont possibles selon la valeur du potentiel chimique de H_2O.

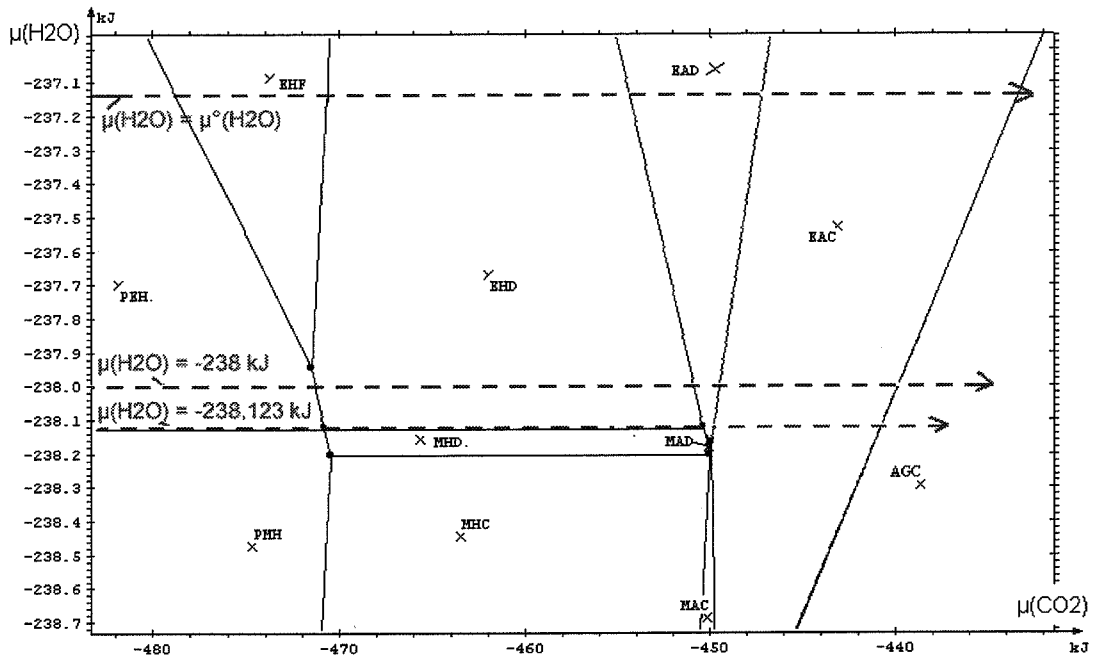


Fig. VI-14 : Diagramme ($\mu(CO_2)$, $\mu(H_2O)$) pour le système CaO-Al_2O_3-SO_3-CO_2-H_2O avec CaO, Al_2O_3 et SO_3 constituants immobiles ($n(CaO) = 4,221$ moles, $n(Al_2O_3) = 1,073$ moles, $n(SO_3) = 1$ mole)

➢ <u>Pour $\mu(H_2O) = \mu°(H_2O)$</u>, c'est-à-dire pour une activité de l'eau égale à 1, l'assemblage (Portlandite, Ettringite, Hydrogrenat) issu de l'hydratation de C_3A en présence de gypse reste stable pour $\mu(CO_2)$ inférieur à -478,68 kJ. Avec l'augmentation de $\mu(CO_2)$, la succession des différents assemblages de phases est la suivante :

Portlandite Ettringite Hydrogrenat	Ettringite Hydrogrenat Hémicarboaluminate	Ettringite Hydrogrenat Monocarboaluminate	Ettringite Alumine am. Monocarboaluminate	Ettringite Alumine am. Calcite	Alumine am. Gypse Calcite
→	→	→	→	→	

$\mu(CO_2)$ ↗

➢ <u>Pour $\mu(H_2O) < \mu°(H_2O)$, aux alentours de -238 kJ</u>, par exemple, l'activité de l'eau est inférieure à 1. La succession des assemblages de phases lors de l'augmentation de $\mu(CO_2)$ est un peu différente de la précédente :

Portlandite Ettringite Hydrogrenat	Ettringite Hydrogrenat. Monocarboaluminate	Ettringite Alumine am. Monocarboaluminate	Ettringite Alumine am. Calcite	Alumine am. Gypse Calcite
→	→	→	→	

$\mu(CO_2)$ ↗

➢ <u>Pour $\mu(H_2O) = -238,123$ kJ</u>, à la limite entre la zone de stabilité de l'ettringite et du monosulfoaluminate de calcium, l'assemblage stable initial est (Ettringite, Monosulfoaluminate de calcium, Portlandite, Hydrogrenat). La succession des assemblages de phases lors de l'augmentation de $\mu(CO_2)$ est la suivante :

Portlandite	Monosulfo aluminate		Ettringite	Alumine am.
Monosulfo aluminate	Hydrogrenat	Alumine am.	Alumine am.	Gypse
Ettringite	Ettringite	Ettringite		
Hydrogrenat	Monocarbo aluminate	Monocarbo aluminate	Calcite	Calcite

$\mu(CO_2)$ ↗

Les deux dernières successions d'assemblages de phases sont envisageables si les phases solides sont dans une solution aqueuse riche en ions alcalins, par exemple, ce qui augmenterait la force ionique de la solution et diminuerait l'activité de l'eau. Dans le diagramme de la figure VI-14, nous constatons que, lorsque l'activité de l'eau diminue, la portlandite reste présente pour des valeurs de $\mu(CO_2)$ croissantes.

En présence du CO_2 atmosphérique, le potentiel chimique de CO_2 vaut -414,11 kJ (cf. paragraphe 3-1-2). Selon le diagramme de la figure VI-14, l'assemblage de phases stable est (Alumine amorphe, Gypse, Calcite). Ceci est en accord avec les conclusions de Nishikawa et al. [1992] qui ont mené des expériences sur la carbonatation de l'ettringite.

4- Interprétation thermodynamique des modifications survenues dans les échantillons issus des différentes expériences effectuées (construction de diagrammes de phases)

4-1- Interprétation thermodynamique des modifications survenues dans les échantillons lors de l'altération par des eaux de pluie (construction de diagrammes de phases)

4-1-1- Hypothèse de l'équilibre chimique local

La démarche adoptée est de construire des diagrammes de phases afin de comprendre les processus d'altération des matrices cimentaires lorsque celles-ci sont immergées dans une eau peu minéralisée, acidifiée ou non. D'après les résultats expérimentaux exposés aux paragraphes 1, 2, et 3 du chapitre V, la partie altérée des échantillons comporte une zonation chimique, minéralogique et microstructurale. La première question que nous pouvons nous poser est de savoir si les outils thermodynamiques peuvent être utilisés pour interpréter la totalité des zones formées ou bien seulement une partie. Faucon [1997] a décomposé ses échantillons en considérant que la partie dégradée est constituée d'une couche superficielle et d'une couche dite interne (cf. figure VI-15).

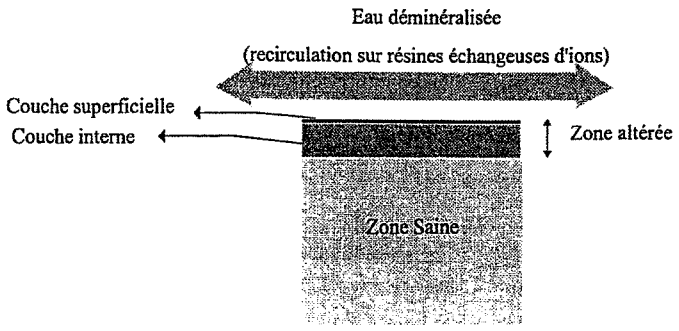


Fig. VI-15 : Découpage d'une éprouvette d'échantillon altéré selon Faucon [1997]

Pour Faucon [1997], l'hypothèse d'équilibre chimique local ne marche pas dans la couche superficielle. Avec un renouvellement en eau déionisée ou distillée, la solution du réacteur tend à être de l'eau presque pure, et les phases solides sont donc vouées à se dissoudre. De plus, la surface extérieure des échantillons peut avoir subi une érosion mécanique qui modifie la composition des couches superficielles.

Par contre, dans la couche interne des échantillons altérés, le transport d'espèces en solution aqueuse par diffusion serait plus lent que la cinétique des réactions de dissolution et précipitation de phases. L'hypothèse d'équilibre chimique local serait applicable.

4-1-2- Mobilité et immobilité des constituants

Ensuite se pose la question du statut des constituants CaO, SiO_2, Al_2O_3, SO_3, CO_2 et H_2O pour le logiciel *Zen+k*. A priori, les constituants H_2O et CO_2 sont mobiles. En effet, l'eau se trouve en excès et son activité peut être modifiée en raison de la présence d'alcalins. Concernant le CO_2, la précipitation de phases carbonatées a été observée dans la partie altérée des échantillons, même dans les échantillons altérés sous atmosphère inerte, alors que l'association de phases initiales ne contenait pas de phase carbonatée. Le statut des autres constituants est moins évident à déterminer. D'après les analyses de la solution des réacteurs lors des expériences, le fer et le magnésium ont été libérés en quantité très faible. Ces deux éléments sont d'ailleurs réputés pour être peu mobiles dans le ciment (Newbury et Taylor [1984]).

Le fer et le magnésium peuvent donc être considérés comme immobiles dans les échantillons, c'est-à-dire qu'ils se comportent comme en système fermé. Pour juger de la mobilité ou de l'immobilité des autres constituants, nous allons comparer leur comportement par rapport au fer et au magnésium. Dans les diagrammes triangulaires de la figure VI-16, les points représentent la composition chimique moyenne des différentes zones des échantillons après expérience. Pour chaque zone, la composition chimique moyenne est déduite des séries d'analyse chimiques ponctuelles effectuées en microsonde électronique.

D'après les diagrammes triangulaires de la figure VI-16, le rapport atomique Fe/Mg est constant dans les différentes zones. Ceci conforte le fait que ces deux éléments soient immobiles dans les échantillons lors de leur altération. Dans les zones 1 et 2 des échantillons de pâte altérés, Ca et S sont mobiles, et Si et Al semblent être assez peu mobiles. Par contre, dans les zones 3 et la zone 4 pour les échantillons altérés sous atmosphère carbonatée, Ca, Si, Al et S sont mobiles.

Nous allons nous limiter à retrouver la composition du cœur et des zones 1 et 2 pour chacune des trois expériences. Les constituants SO_3 et CaO sont déclarés mobiles et SiO_2 et Al_2O_3 immobiles. C'est un espace à quatre dimensions ($\mu(CaO)$, $\mu(SO_3)$, $\mu(CO_2)$, $\mu(H_2O)$) qu'il va nous falloir explorer.

4-1-3- Relation entre les potentiels chimiques des constituants et des grandeurs expérimentales

Les potentiels chimiques de CaO, SO_3, CO_2 et H_2O peuvent être reliés à des grandeurs mesurables dans la pratique. Au paragraphe 3-1-2, pour exploiter les données de Stronach et Glasser [1998], nous avions relié $\mu(CaO)$ aux activités des ions Ca^{2+} et OH^- présents dans la solution interstitielle.

L'expression du potentiel chimique de CaO est la suivante :

$$\mu(CaO) = \mu°(Ca^{2+}) + 2\mu°(OH^-) - \mu°(H_2O) + RT\ln[a(Ca^{2+}) \cdot (a(OH^-))^2] - RT\ln(a(H_2O))$$

La même démarche appliquée à SO_3 permet de relier le potentiel chimique aux activités de SO_4^{2-} et OH^- :

$$2OH^- + SO_3 = SO_4^{2-} + H_2O$$

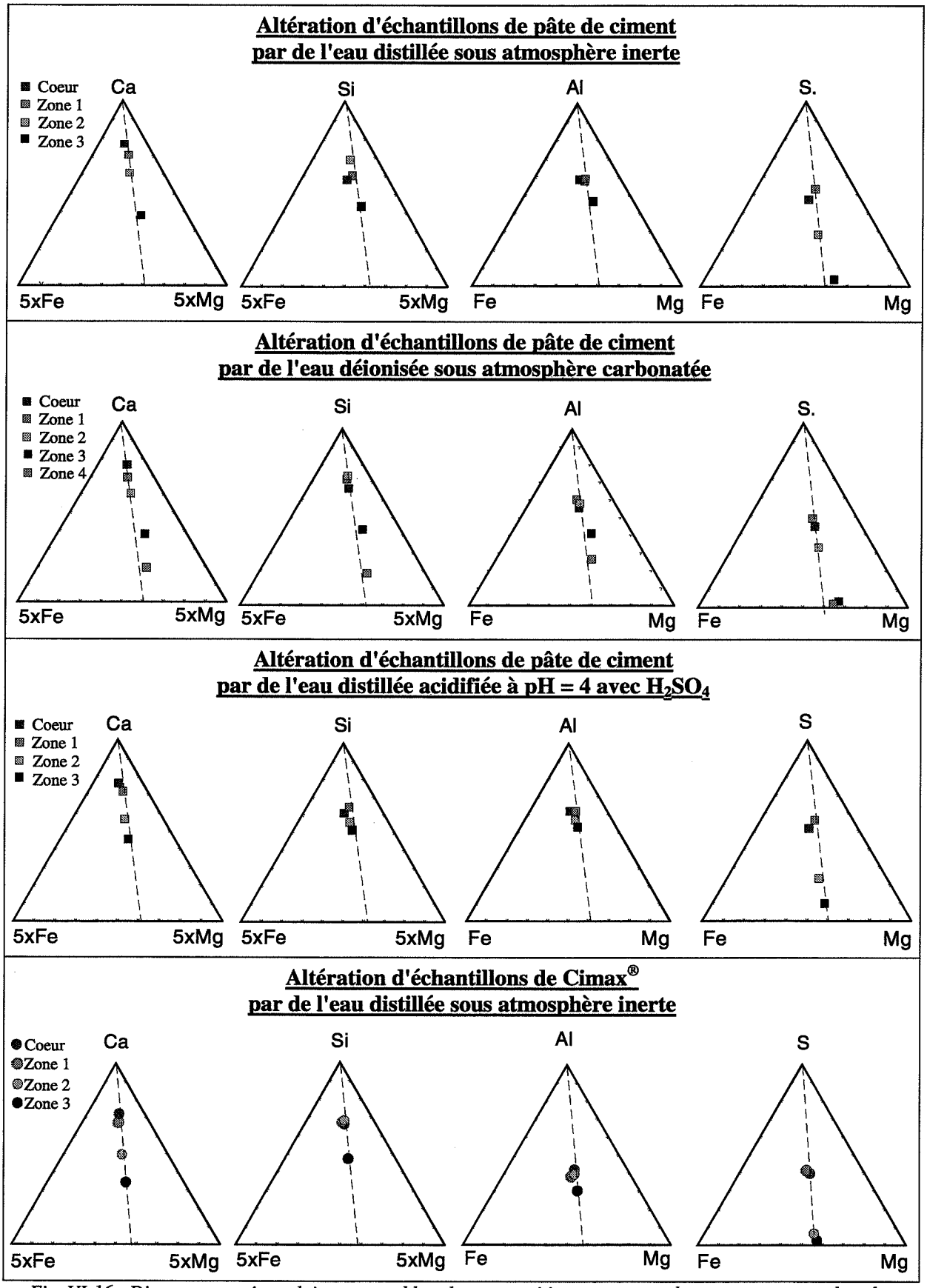


Fig. VI-16 : Diagrammes triangulaires rassemblant les compositions moyennes des zones apparues dans les échantillons de pâte pure et de Cimax® altérés (simulations d'altération par des eaux de pluie) (ces diagrammes ont été contruits avec les données des tableaux V-6, V-7, V-8, V-9)

A l'équilibre, l'égalité suivante est vérifiée :

$$2\mu(OH^-) + \mu(SO_3) = \mu(SO_4^{2-}) + \mu(H_2O)$$

L'expression du potentiel chimique de SO_3 devient :

$$\mu(SO_3) = \mu°(SO_4^{2+}) - 2\mu°(OH^-) + \mu°(H_2O) + RT\ln[\frac{a(SO_4^{2-})}{(a(OH^-))^2}] + RT\ln(a(H_2O))$$

Le potentiel chimique de CO_2 peut être relié à la fugacité de CO_2 dans la phase gazeuse qui serait en équilibre avec les solides et la phase liquide dans le système étudié :

$$\mu(CO_2) = \mu°(CO_{2(gaz)}) + RT\ln(f(CO_2))$$

Ces relations entre les potentiels chimiques et des données accessibles expérimentalement nous permettront de discuter par la suite d'éventuelles variations de potentiels chimiques.

4-1-4- Données entrées dans le logiciel pour la construction de diagrammes

Pour construire des diagrammes nous permettant de retrouver les zonations mises en évidence expérimentalement, les données entrées dans le logiciel *Zen+k* sont les suivantes :

6 constituants : CaO, SiO_2, Al_2O_3, SO_3, CO_2, H_2O

13 phases :

Portlandite ($Ca(OH)_2$),	Alumine amorphe ($Al(OH)_{3\ am.}$),
Hydrogrenat ($3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 6H_2O$),	Calcite ($CaCO_3$),
Ettringite ($6CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 3SO_3 \cdot 32H_2O$),	Monocarboaluminate de calcium ($3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot CaCO_3 \cdot 11H_2O$),
Monosulfoaluminate de calcium ($4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot SO_3 \cdot 12H_2O$),	Hémicarboaluminate de calcium ($3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 0{,}5(CaCO_3) \cdot 0{,}5(Ca(OH)_2) \cdot 11{,}5H_2O$),
Gypse ($Ca(SO_4) \cdot 2H_2O$),	CSH de type α ($(CaO)_{0,8}SiO_2(H_2O)_{1,8}$),
CSH de type γ ($(CaO)_{1,8}SiO_2(H_2O)_{2,8}$),	CSH de type β ($(CaO)_{1,1}SiO_2(H_2O)_{2,1}$),
Silice amorphe ($SiO_{2am.}$).	

Température et pression de référence : 298,15 K (25°C) et 1 bar.

Matrice de composition : cf. tableau VI-17.

Tableau VI-17 : Matrice de composition et valeurs d'enthalpies libres de formation des phases considérées pour le système CaO-SiO_2-Al_2O_3-SO_3-CO_2-H_2O.

	P	1	2	3	E	M	S	H	A	F	D	C	G
c	1.00	0.80	1.10	1.80	6.00	4.00	0.00	3.00	0.00	4.00	4.00	1.00	1.00
s	0.00	1.00	1.00	1.00	0.00	0.00	1.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
g	0.00	0.00	0.00	0.00	3.00	1.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	1.00
a	0.00	0.00	0.00	0.00	1.00	1.00	0.00	1.00	0.50	1.00	1.00	0.00	0.00
h	1.00	1.80	2.10	2.80	32.00	12.00	0.00	6.00	1.50	11.50	11.00	0.00	2.00
o	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.50	1.00	1.00	0.00
g0	-897.00	-1831.45	-2105.75	-2736.49	-15209.27	-7785.57	-848.64	-5026.21	-1137.47	-7229.63	-7346.33	-1129.09	-1797.68

Légende : P = Portlandite ; 1 = $(CaO)_{0,8}SiO_2(H_2O)_{1,8}$; 2 = $(CaO)_{1,1}SiO_2(H_2O)_{2,1}$; 3 = $(CaO)_{1,8}SiO_2(H_2O)_{2,8}$; S = silice amorphe ; E = Ettringite ; M = Monosulfoaluminate de calcium ; H = Hydrogrenat ; A = Alumine amorphe ; G = Gypse ; D = Monocarboaluminate de calcium ; C = Calcite ; F = Hemicarboaluminate de calcium ; c = CaO ; s = SiO_2 ; g = SO_3 ; a = Al_2O_3 ; h = H_2O ; o = CO_2 ; g0 = enthalpie libre de référence (kJ/mol).

Statut des constituants :

- SiO_2 et Al_2O_3 immobiles

$$n(SiO_2) = n(C_3S) + n(C_2S)$$
$$n(Al_2O_3) = n(C_3A)$$

Pour un échantillon à base du ciment CPA-CEM I 52,5 R, les proportions molaires sont :

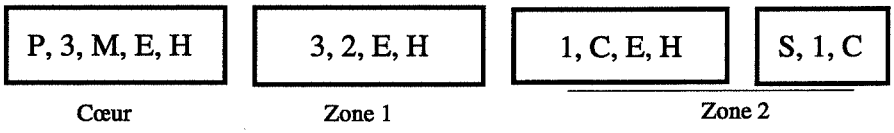
$n(SiO_2)$ = 0,328 moles
$n(Al_2O_3)$ = 0,036 moles

- <u>CaO, SO_3, CO_2 et H_2O mobiles</u>

4-1-5- Construction de diagrammes appliquée au processus d'altération de pâte et mortier de ciment Portland par de l'eau distillée sous atmosphère inerte

Dans un premier temps, nous reprenons la composition des différentes zones apparues dans les échantillons après deux mois d'altération par de l'eau distillée sous atmosphère inerte. Seuls le cœur, la zone 1 et la zone 2 sont pris en compte, pour les raisons évoquées au paragraphe 4-1-1.

La composition de chaque zone est simplifiée afin de ne faire intervenir que les constituants CaO, SiO_2, Al_2O_3, SO_3, et CO_2 et H_2O (cf. figure VI-17).



Légende : P = Portlandite ; E = Ettringite ; M = Monosulfoaluminate de calcium ; H = Hydrogrenat ; C = Calcite ; 1 = $(CaO)_{0,8}SiO_2(H_2O)_{1,8}$; 2 = $(CaO)_{1,1}SiO_2(H_2O)_{2,1}$; 3 = $(CaO)_{1,8}SiO_2(H_2O)_{2,8}$) ; S = silice amorphe.

Fig. VI-17 : Zonation simplifiée des échantillons de ciment Portland hydraté après deux mois d'altération par de l'eau distillée sous atmosphère inerte

Dans la zone 2, qui est fortement hétérogène, nous distinguons deux assemblages de phases différents. Le premier est constitué de CSH faiblement calciques, d'hydrogrenat, d'ettringite et de calcite tandis que le second comprend de la silice amorphe mélangée à des CSH faiblement calciques et de la calcite. Forts de toutes ces données, nous pouvons tracer des diagrammes de phases et positionner l'état de notre système. Seuls les domaines d'associations de phases réalisables et stables sont reportés dans les diagrammes des figures suivantes.

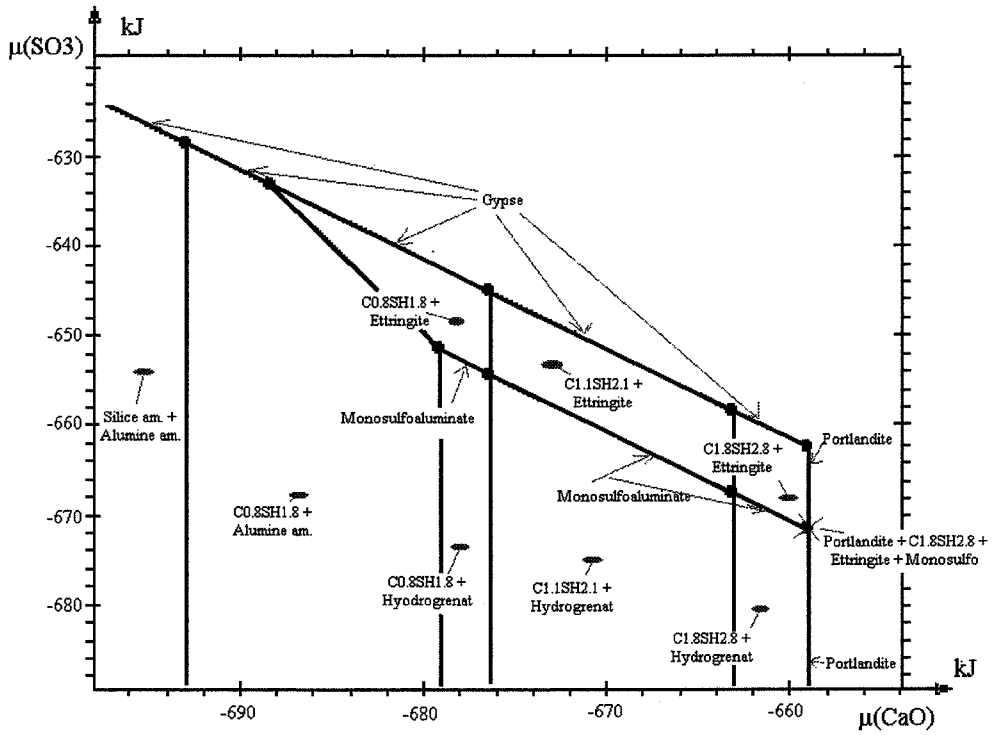


Fig. VI-18 : Diagramme ($\mu(CaO)$, $\mu(SO_3)$) pour $\mu(H_2O)$ = -238,123 kJ et $\mu(CO_2)$ = -480 kJ ($n(SiO_2)$ = 0,328 moles et $n(Al_2O_3)$ = 0,036 moles)

L'assemblage de phases initial est (Portlandite, $(CaO)_{1,8}SiO_2(H_2O)_{2,8}$, Ettringite, Monosulfoaluminate de calcium, Hydrogrenat). Avec les symboles utilisés par *Zen+k*, cet assemblage est désigné par (P, E, 3, M, H). La présence du monosulfoaluminate de calcium est possible si le potentiel chimique de l'eau est inférieur ou égal à -238,123 kJ (cf. paragraphe 3-2-2 de ce chapitre VI). L'assemblage de phases initial ne faisant pas intervenir de phase carbonatée, le potentiel chimique de CO_2 doit être strictement inférieur à -478,68 kJ (d'après les données du tableau VI-15). Le diagramme de la figure VI-18 représente $\mu(SO_3)$ en fonction de $\mu(CaO)$ pour $\mu(CO_2) = -480$ kJ et $\mu(H_2O) = -238,123$ kJ.

Le potentiel chimique de l'eau étant de -238,123 kJ, on est à la limite de l'apparition du monosulfoaluminate de calcium en tant que phase stable. Le domaine de stabilité du monosulfoaluminate de calcium est réduit à une ligne entre les domaines de stabilité de l'ettringite et de l'hydrogrenat.

L'état initial du système est représenté par l'association de phases (Portlandite, Ettringite, $(CaO)_{1,8}SiO_2(H_2O)_{2,8}$, Monosulfoaluminate de calcium, Hydrogrenat).

Dans le diagramme de la figure VI-18, ce point a les coordonnées suivantes :

$\mu(CaO) = -658,8$ kJ $\qquad$ $\mu(CO_2) = -480$ kJ

$\mu(SO_3) = -671,74$ kJ $\qquad$ $\mu(H_2O) = -238,123$ kJ

Transition du cœur à la zone 1

Dans les échantillons altérés par de l'eau distillée sous atmosphère inerte, on passe du cœur de l'échantillon à la zone 1 avec la dissolution de la portlandite et du monosulfoaluminate de calcium, et la néoformation d'ettringite. Le système passe de l'association (P, E, 3, M, H) à l'assemblage (E, 3, H), c'est-à-dire (Ettringite, Hydrogrenat, $(CaO)_{1,8}SiO_2(H_2O)_{2,8}$). La disparition du monosulfoaluminate de calcium au bénéfice de l'ettringite peut s'expliquer par l'augmentation du potentiel chimique de l'eau (cf. paragraphe 3-2-2 de ce chapitre VI).

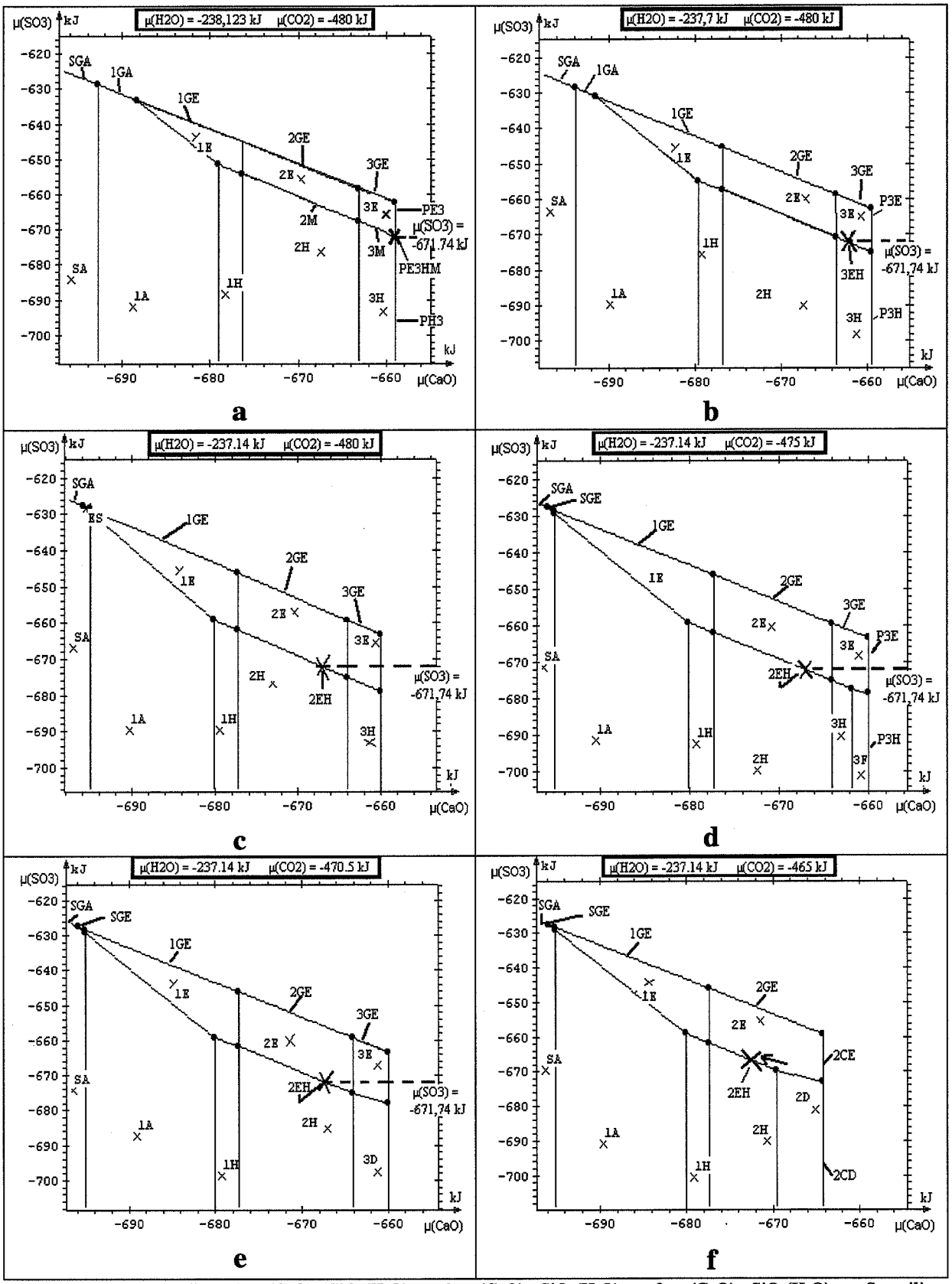
Le diagramme de la figure VI-19b représente $\mu(SO_3)$ en fonction de $\mu(CaO)$ pour $\mu(CO_2)$ = -480 kJ et $\mu(H_2O)$ à -237,7 kJ. Dans ce diagramme, le monosulfoaluminate de calcium n'apparaît plus. De plus, l'augmentation de $\mu(H_2O)$ décale les limites entre les domaines de stabilité entre l'hydrogrenat et l'ettringite vers des valeurs de $\mu(SO_3)$ et $\mu(CaO)$ plus basses. La transition de l'assemblage (P, E, 3, M, H) à l'assemblage (E, 3, H) peut s'expliquer par l'augmentation de $\mu(H_2O)$ et la diminution de $\mu(CaO)$, ceci à $\mu(SO_3)$ constant. Ces hypothèses trouvent leur justification parmi nos résultats expérimentaux. En début d'expérience d'altération par de l'eau distillée sous atmosphère inerte, les alcalins et le calcium ont été libérés des échantillons en grande quantité. Le départ des alcalins entraîne une augmentation de l'activité de l'eau, et donc de son potentiel chimique.

Le passage de l'association de phases (Ettringite, $(CaO)_{1,8}SiO_2(H_2O)_{2,8}$, Hydrogrenat) symbolisé par (E, 3, H) à l'assemblage (Ettringite, $(CaO)_{1,8}SiO_2(H_2O)_{2,8}$, Hydrogrenat) symbolisé par (E, 2, H) peut s'expliquer de la même façon. Le diagramme de la figure VI-19c a été tracé pour $\mu(H_2O)$ égal à -237,14 kJ, ce qui correspond à une activité de l'eau égale à 1. Pour $\mu(SO_3)$ restant aux alentours de -671,74 kJ, la présence à la fois d'ettringite et d'hydrogrenat impose au point représentant le système de se trouver sur le segment d'extrémités [(1, 2, E, H), (2, 3, E, H)]. Ceci implique la baisse du potentiel chimique de CaO.

L'assemblage qui a été ensuite détecté par diffraction aux rayons X et en microsonde électronique dans les échantillons altérés est (Ettringite, $(CaO)_{0,8}SiO_2(H_2O)_{1,8}$, Calcite, Hydrogrenat), noté (E, 1, C, H) avec les symboles utilisés pour le logiciel. La présence de la calcite indique que le potentiel chimique de CO_2 devient supérieur à -478,68 kJ. Nous allons construire une série de diagrammes pour observer quelles modifications subit le diagramme ($\mu(CaO)$, $\mu(SO_3)$) lors de l'augmentation progressive de $\mu(CO_2)$.

Le diagramme de la figure VI-19d est tracé pour $\mu(H_2O)$ = -237,14 kJ et $\mu(CO_2)$ à -475 kJ. Une partie du domaine de stabilité de ($(CaO)_{1,8}SiO_2(H_2O)_{2,8}$, Hydrogrenat) notée (3, H), est remplacé par (3, F), c'est-à-dire l'assemblage ($(CaO)_{1,8}SiO_2(H_2O)_{2,8}$, Hémicarboaluminate de calcium). Pour $\mu(CO_2)$ = -470,5 kJ (cf. figure VI-19e), tout le domaine de stabilité (3, H) de la figure VI-19c est remplacé par le domaine de stabilité de (3, D), c'est-à-dire ($(CaO)_{1,8}SiO_2(H_2O)_{2,8}$, Monocarboaluminate de calcium). D'après les diagrammes des figures VI-19d et VI-19e, l'augmentation de $\mu(CO_2)$ pour des valeurs restant inférieures à -470,5 kJ n'entraîne pas de modification du positionnement du point (2, E, H) représentant le système.

Par contre, lorsque le potentiel chimique de CO_2 est supérieur à -470,5 kJ, une partie du domaine de stabilité de l'assemblage ($(CaO)_{1,1}SiO_2(H_2O)_{2,1}$, Ettringite) symbolisé par (2, E) est remplacé par ($(CaO)_{1,1}SiO_2(H_2O)_{2,1}$, Monocarboaluminate de calcium) symbolisé par (2, D). Or, le monocarboaluminate de calcium est absent des zones des échantillons altérés sous atmosphère inerte. Le point (2, E, H) symbolisant le système se déplace le long du segment [(2, 1, 3, H), (2, E, H, D)] pour des valeurs de $\mu(SO_3)$ plus élevées et de $\mu(CaO)$ plus basses (cf. figure VI-19f).



Légende : P = Portlandite ; 1 = $(CaO)_{0,8}SiO_2(H_2O)_{1,8}$; 2 = $(CaO)_{1,1}SiO_2(H_2O)_{2,1}$; 3 = $(CaO)_{1,8}SiO_2(H_2O)_{2,8}$; S = silice amorphe ; E = Ettringite ; M = Monosulfoaluminate de calcium ; H = Hydrogrenat ; A = Alumine amorphe ; G = Gypse ; D = Monocarboaluminate de calcium ; C = Calcite ; F = Hemicarboaluminate de calcium.
La croix indique la position du système dans les différentes zones (voir texte).

Fig. VI-19 : Diagrammes ($\mu(SO_3)$, $\mu(CaO)$) pour différentes valeurs de $\mu(H_2O)$ et $\mu(CO_2)$ (altération d'échantillon par de l'eau sous atmosphère inerte)

Le diagramme de la figure VI-20a représente $\mu(SO_3)$ en fonction de $\mu(CaO)$. Il est tracé pour $\mu(H_2O)$ égal à -237,14 kJ et $\mu(CO_2)$ égal à -457,23 kJ. Par rapport au diagramme de la figure VI-19f, tout le domaine de stabilité de l'assemblage ($(CaO)_{1,1}SiO_2(H_2O)_{2,1}$, Ettringite) symbolisé par (2, E), est remplacé par ($(CaO)_{1,1}SiO_2(H_2O)_{2,1}$, Monocarboaluminate de calcium) symbolisé par (2, D). Le point représentant l'état du système se trouve alors le long du segment où le CSH de composition $(CaO)_{0,8}SiO_2(H_2O)_{1,8}$, l'ettringite et l'hydrogrenat sont stables. Ce point est symbolisé par (1, E, H) à la figure VI-20a. Ce déplacement dans le diagramme implique une augmentation de $\mu(SO_3)$ et une diminution de $\mu(CaO)$.

D'après le diagramme de la figure VI-20b, l'augmentation de $\mu(CO_2)$ entraîne le remplacement d'une partie du domaine de stabilité de ($(CaO)_{0,8}SiO_2(H_2O)_{1,8}$, Hydrogrenat), symbolisé par (1, H), par le domaine de stabilité de ($(CaO)_{0,8}SiO_2(H_2O)_{1,8}$, Monocarboaluminate de calcium), symbolisé par (1, D). Comme le monocarboaluminate n'a pas été détecté dans nos échantillons, le point représentant le système reste l'assemblage (1, E, H) et se rapproche du point (1, E, A, H). Ce déplacement implique de nouveau une augmentation de $\mu(SO_3)$ et une diminution de $\mu(CaO)$.

Pour $\mu(CO_2)$ = -451 kJ, l'hydrogrenat disparaît du diagramme (cf. figure VI-20c). Le point représentant le système se trouve sur le segment (1, E, A) représentant l'assemblage de phases ($(CaO)_{0,8}SiO_2(H_2O)_{1,8}$, Ettringite, Alumine amorphe). Ce déplacement implique encore une augmentation de $\mu(SO_3)$ et une diminution de $\mu(CaO)$.

Pour $\mu(CO_2)$ supérieur à -447,45 kJ, le monocarboaluminate de calcium disparaît du diagramme à son tour. A la figure VI-20d, le diagramme est tracé pour $\mu(H_2O)$ égal à -237,14 kJ et $\mu(CO_2)$ égal à -445 kJ. Le système est représenté par le point (1, E, A, C), c'est-à-dire ($(CaO)_{0,8}SiO_2(H_2O)_{1,8}$, Ettringite, Alumine amorphe, Calcite).

L'assemblage que nous cherchions à trouver dans les diagrammes était (Ettringite, $(CaO)_{0,8}SiO_2(H_2O)_{1,8}$, Calcite, Hydrogrenat). Or, il semblerait que cet assemblage ne soit pas réalisable sans faire intervenir le monocarboaluminate de calcium. L'assemblage que nous cherchions est peut-être composé de plusieurs associations distinctes :

$$(E, 1, C, H) \equiv (E, 1, H) - (E, 1, A) - (A, 1, E, C)$$

L'alumine amorphe intervient alors que nous ne l'avions pas détectée expérimentalement. Elle est peut-être présente, mélangée à d'autres phases. Nos outils analytiques comme la diffraction aux rayons X ne sont pas adaptés à sa détection.

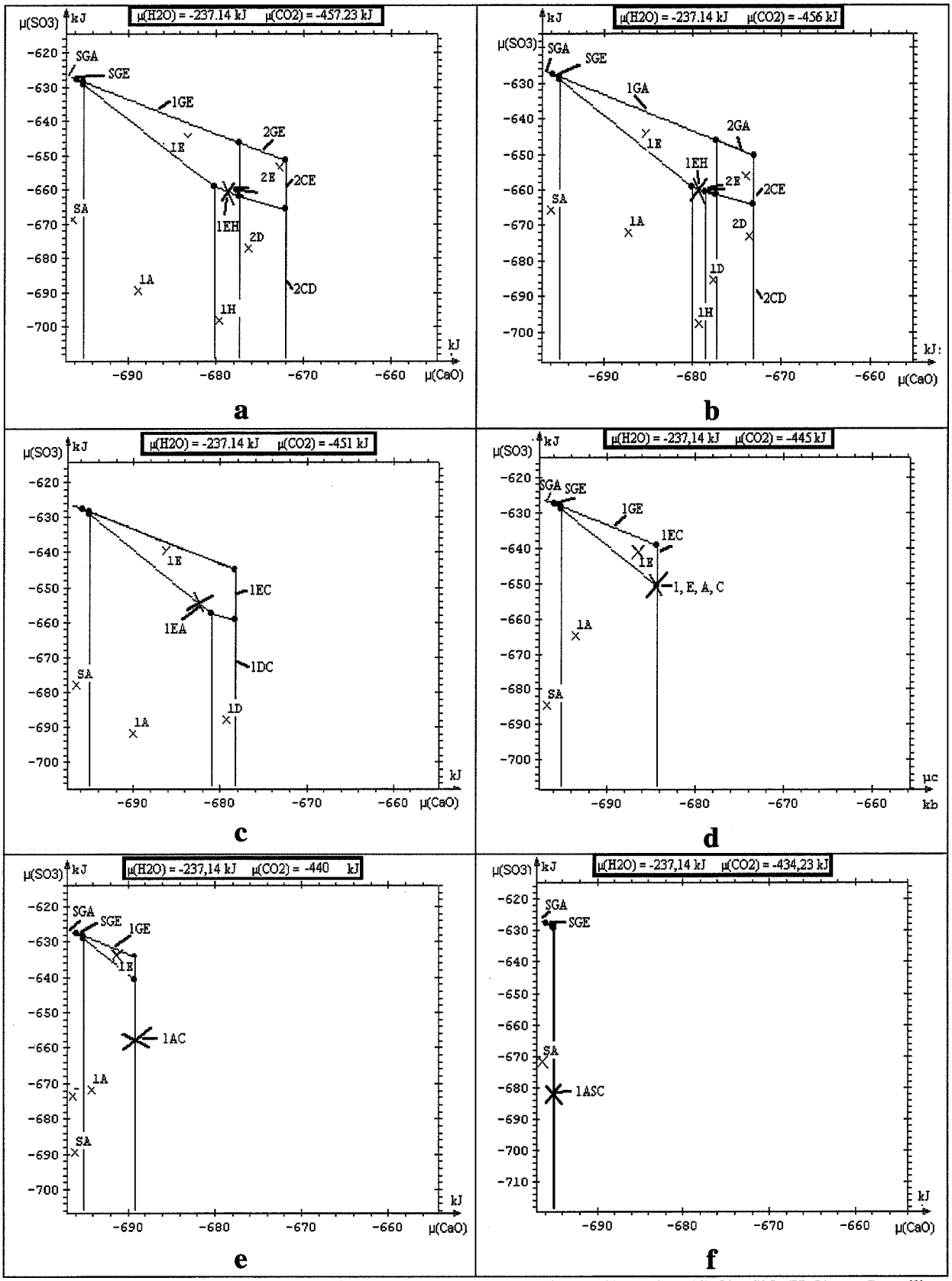
D'après les figures VI-19d, e, f et VI-20a, b, c, d, le passage de l'assemblage (2, E, H) à l'assemblage (1, E, A, C) s'effectuerait selon les étapes intermédiaires suivantes :

$$(2, E, H) \rightarrow (1, E, H) \rightarrow (1, E, A) \rightarrow (1, A, E, C)$$

D'après nos commentaires des figures, ces transitions sont possibles avec l'augmentation des potentiels de CO_2 et SO_3 et la diminution du potentiel de CaO. La question qui se pose est de savoir si ces variations sont envisageables dans le système ou non.

Transition de la zone 2 à la zone 1

Le dernier assemblage de phases attendu est (S, C, 1), d'après la figure VI-17. Le point représentant l'état du système peut passer de l'assemblage (1, E, C, A) à l'assemblage (1, A, C) avec l'augmentation de $\mu(CO_2)$ et la diminution de $\mu(SO_3)$ et $\mu(CaO)$ (cf. figure VI-20e). On passe de l'association (1, A, C) à (1, S, C, A) avec l'augmentation de $\mu(CO_2)$ à la valeur -434,23 kJ et la diminution de $\mu(CaO)$ (cf. figure VII-20f). La diminution de $\mu(SO_3)$ est envisageable puisque, dans la zone 2, des zones d'hydrates contenant de la silice amorphe était dépourvues de soufre. De plus, la teneur en calcium était très faible, ce qui peut justifier la diminution de $\mu(CaO)$.



Légende : P = Portlandite ; 1 = $(CaO)_{0,8}SiO_2(H_2O)_{1,8}$; 2 = $(CaO)_{1,1}SiO_2(H_2O)_{2,1}$; 3 = $(CaO)_{1,8}SiO_2(H_2O)_{2,8}$; S = silice amorphe ; E = Ettringite ; M = Monosulfoaluminate de calcium ; H = Hydrogrenat ; A = Alumine amorphe ; G = Gypse ; D = Monocarboaluminate de calcium ; C = Calcite ; F = Hemicarboaluminate de calcium.
La croix indique la position du système dans les différentes zones (voir texte).

Fig. VI-20 : Diagrammes ($\mu(SO_3)$, $\mu(CaO)$) pour différentes valeurs de $\mu(H_2O)$ et $\mu(CO_2)$ fixées et $\mu(H_2O)$ (altération d'échantillon par de l'eau sous atmosphère inerte) (suite)

Discussion sur les variations des potentiels chimiques des constituants

Les potentiels chimiques de CaO et SO_3 ont été reliés aux activités de Ca^{2+}, SO_4^{2-} et OH^- au paragraphe 4-1-3.

> Si l'activité $a(Ca^{2+})$ est constante, l'expression de $\mu(CaO)$ est une fonction croissante de l'activité de OH^-.
>
> Si l'activité $a(OH^-)$ est constante, l'expression de $\mu(CaO)$ est une fonction croissante de l'activité de Ca^{2+}, et l'expression de $\mu(SO_3)$ est une fonction croissante de l'activité de SO_4^{2-}.
>
> Si l'activité $a(SO_4^{2-})$ est constante, alors $\mu(SO_3)$ est une fonction décroissante de l'activité de OH^-.

Expérimentalement, on ne peut pas mesurer la composition de la solution interstitielle dans les différentes zones de la partie altérée des échantillons.

Concernant les ions OH^-, ils sont en excès dans la solution interstitielle de départ par rapport à la solution du réacteur. On peut penser que la concentration en OH^- est décroissante lorsque l'on progresse du cœur vers la surface extérieure de l'échantillon. C'est ce qu'Adenot [1992] a établi avec son code de calcul DIFFUZON (cf. figure VI-4 de ce chapitre VI).

Pour ce qui est du calcium, nos analyses chimiques en microsonde électronique ont montré la diminution par palier de sa teneur dans le solide. Adenot [1992] avait obtenu le même type de résultat pour ses échantillons. Les calculs effectués avec DIFFUZON ont établi une même évolution dans le solide et dans la solution interstitielle (cf. figure VI-4 du chapitre VI). Ainsi, la diminution du potentiel chimique de CaO lors du passage du cœur des échantillons aux différentes zones de la partie dégradée est envisageable.

A propos du soufre, nous avions mis en évidence une forte concentration en soufre dans la zone adjacente à la partie centrale. Adenot [1992] confirme la présence de cette zone de plus forte concentration dans la partie solide, toujours avec son code de calcul DIFFUZON. La solution interstitielle en équilibre avec les associations établies par le modèle serait également plus concentrée en ions sulfates (cf. figure VI-4 de ce chapitre VI). Ainsi, le passage de la partie centrale des échantillons à la zone 1 s'effectuerait avec la diminution de la concentration en ions hydroxyles et l'augmentation en ions sulfates. Ces deux évolutions concourent à faire augmenter le potentiel chimique $\mu(SO_3)$.

L'augmentation de $\mu(CO_2)$, elle, est certainement liée à la présence de CO_2 dans le réacteur malgré le balayage gazeux d'azote instauré.

Bilan des étapes permettant le passage du cœur à la zone 2

En résumé, la construction de diagrammes de phases ($\mu(CaO)$, $\mu(SO_3)$) à différentes valeurs de $\mu(H_2O)$ et $\mu(CO_2)$ nous permet de distinguer différentes étapes dans le processus d'altération de ciment Portland hydraté. En gardant la notation par symbole utilisée avec *Zen+k*, les différentes étapes sont résumées au tableau VI-18.

La succession de ces assemblages de phases correspond assez bien au passage de la partie centrale des échantillons aux zones 1 et 2. Les différences sont la présence de l'alumine amorphe et l'absence de l'hydrogrenat. Par diffraction aux rayons X, l'hydrogrenat s'est toujours révélée présent (cf. tableau V-1 du chapitre V), tout comme dans les échantillons de Faucon [1997] (cf. tableau III-2). Faucon [1997] considère d'ailleurs l'hydrogrenat comme chimiquement inerte.

Tableau VI-18 : Variations des potentiels chimiques pouvant expliquer les modifications survenues dans les échantillons altérés par de l'eau sous atmosphère inerte.

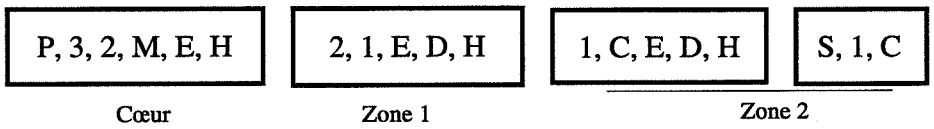
(P, 3, E, H, M) -> (3, E, H) -> (2, E, H)	Augmentation de $\mu(H_2O)$ Diminution de $\mu(CaO)$
(2, E, H) -> (1, E, H) -> (1, E, A)	Augmentation de $\mu(CO_2)$. Augmentation de $\mu(SO_3)$. Diminution de $\mu(CaO)$
(1, E, A) -> (1, E, A, C) -> (S, 1, A, C)	Augmentation de $\mu(CO_2)$. Diminution de $\mu(SO_3)$. Diminution de $\mu(CaO)$

Légende : P = Portlandite ; 1 = $(CaO)_{0,8}SiO_2(H_2O)_{1,8}$; 2 = $(CaO)_{1,1}SiO_2(H_2O)_{2,1}$; 3 = $(CaO)_{1,8}SiO_2(H_2O)_{2,8}$; S = silice amorphe ; E = Ettringite ; M = Monosulfoaluminate de calcium ; H = Hydrogrenat ; A = Alumine amorphe ; G = Gypse ; D = Monocarboaluminate de calcium ; C = Calcite ; F = Hemicarboaluminate de calcium.

Les zonations observées dans les échantillons altérés par de l'eau acidifiée avec de l'acide sulfurique peuvent être expliquées selon le même processus.

4-1-6- Construction de diagrammes appliquée au processus d'altération de pâte et mortier de ciment Portland par de l'eau déionisée sous atmosphère carbonatée

Nous reprenons la composition de la partie centrale et des zones 1 et 2 des échantillons altérés par de l'eau déionisée sous atmosphère carbonatée détaillée au paragraphe 2 du chapitre V. La zonation est simplifiée pour ne faire intervenir que les constituants CaO, SiO_2, Al_2O_3, SO_3 et CO_2 (cf. figure VI-21).



Légende : P = Portlandite ; E = Ettringite ; M = Monosulfoaluminate de calcium ; H = Hydrogrenat ; C = Calcite ; 1 = $(CaO)_{0,8}SiO_2(H_2O)_{1,8}$; 2 = $(CaO)_{1,1}SiO_2(H_2O)_{2,1}$; 3 = $(CaO)_{1,8}SiO_2(H_2O)_{2,8}$) ; S = silice amorphe ; D: Monocarboaluminate de calcium.

Fig. VI-21 : Zonation simplifiée des échantillons altérés sous atmosphère carbonatée

Comme précédemment, l'assemblage de phases initial peut être placé dans un diagramme ($\mu(CaO)$, $\mu(SO_3)$) tracé pour $\mu(H_2O)$ = -238,123 kJ et $\mu(CO_2)$ = -480 kJ (cf. figure VI-22a). L'assemblage initial est symbolisé par (P, E, 3, M, H).

L'augmentation de $\mu(H_2O)$ entraîne la disparition du monosulfoaluminate de calcium du diagramme. A $\mu(SO_3)$ constant, on passe de l'association (Portlandite, Ettringite, $(CaO)_{1,8}SiO_2(H_2O)_{2,8}$, Monosulfoaluminate de calcium, Hydrogrenat) à l'association ($(CaO)_{1,8}SiO_2(H_2O)_{2,8}$, Ettringite, Hydrogrenat) puis ($(CaO)_{1,1}SiO_2(H_2O)_{2,1}$, $(CaO)_{1,8}SiO_2(H_2O)_{2,8}$, Ettringite, Hydrogrenat) par la diminution de $\mu(CaO)$ et l'augmentation de $\mu(H_2O)$ de -238,123 kJ à -237,6 kJ (cf. figure VI-22b).

Dans la zone 1 des échantillons altérés sous atmosphère carbonatée, le monocarboaluminate de calcium est présent, ce qui implique une augmentation de $\mu(CO_2)$ dans le système. Nous allons tracer des diagrammes à $\mu(CO_2)$ croissants, $\mu(H_2O)$ restant fixé à -237,6 kJ (cf. figures VI-22c, d et e). Le but est d'observer quelles modifications entraîne l'augmentation de $\mu(CO_2)$ sur les zones de stabilité des assemblages de phases.

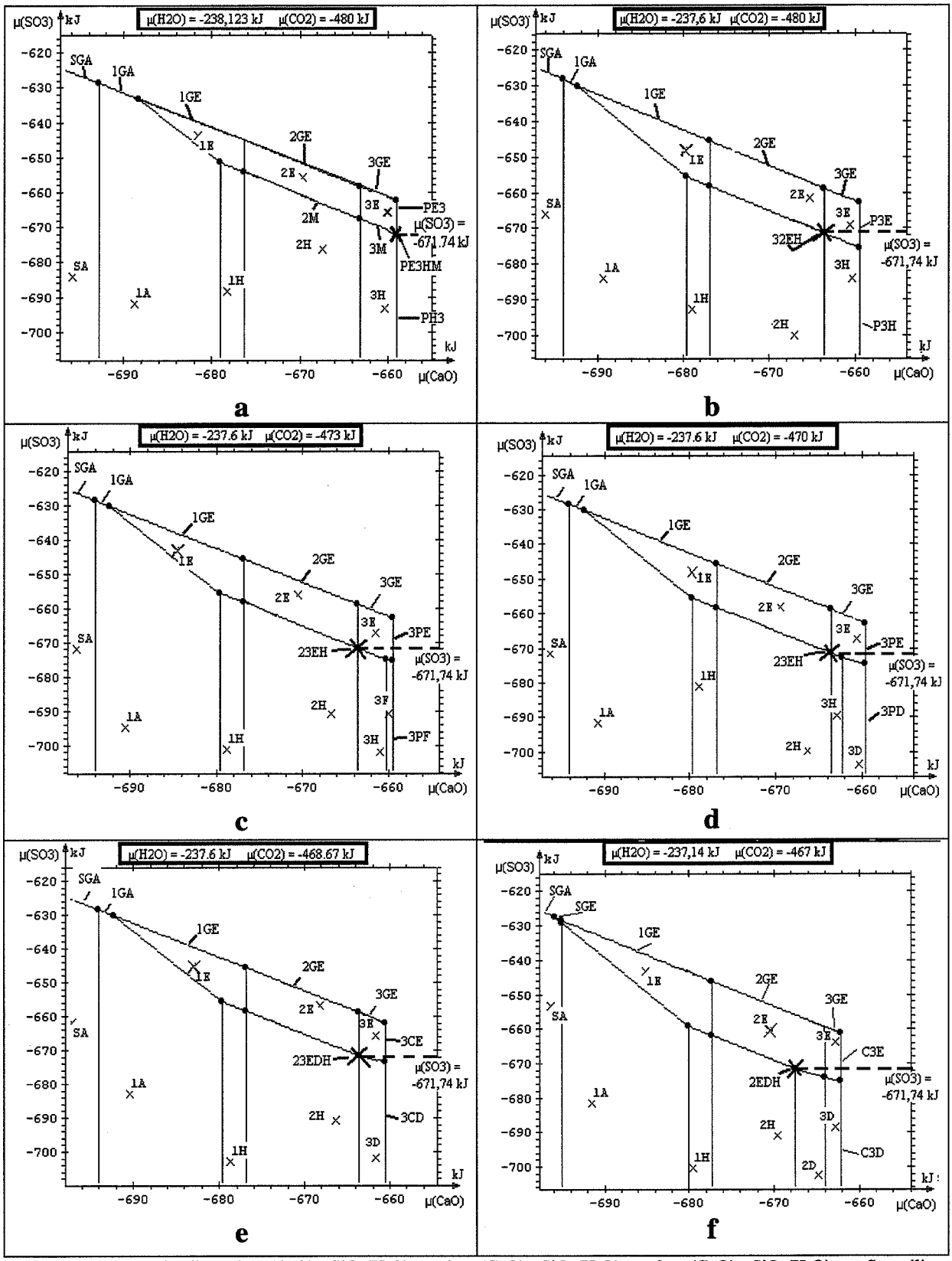
Pour $\mu(CO_2)$ = -473 kJ, l'hémicarboaluminate de calcium apparaît, en association avec le CSH de composition $(CaO)_{1,8}SiO_2(H_2O)_{2,8}$ (cf. figure VI-22c).

Si $\mu(CO_2)$ augmente encore, l'hémicarboaluminate de calcium disparaît au profit du monocarboaluminate de calcium. A la figure VI-22d, le diagramme a été tracé pour $\mu(CO_2)$ égal à -470 kJ. Une partie du domaine de stabilité attribué à l'association ($(CaO)_{1,8}SiO_2(H_2O)_{2,8}$, Hydrogrenat) symbolisé par (3, H), est remplacée par ($(CaO)_{1,8}SiO_2(H_2O)_{2,8}$, Monocarboaluminate de calcium) symbolisé par (3, D). Pour $\mu(CO_2)$ égal à -468,67 kJ, ce domaine est entièrement remplacé par ($(CaO)_{1,8}SiO_2(H_2O)_{2,8}$, Monocarboaluminate de calcium). L'association ($(CaO)_{1,8}SiO_2(H_2O)_{2,8}$, $(CaO)_{1,1}SiO_2(H_2O)_{2,1}$, Ettringite, Hydrogrenat) symbolisée par (2, 3, E, H), devient (2, 3, E, D, H) à la figure VI-22e.

Si l'on suppose à présent que cette augmentation de $\mu(CO_2)$ est accompagnée de l'augmentation de $\mu(H_2O)$, les segments marquant la limite entre l'ettringite et l'hydrogrenat, et l'ettringite et le monocarboaluminate de calcium sont décalés vers des valeurs de $\mu(SO_3)$ plus basses (cf. figure VI-22f). Le point représentant le système devient (2, E, D, H) et longe le segment [(1, 2, E, H), (2, 3, E, D)] en direction de l'extrémité (1, 2, E, H). Ce déplacement implique la diminution du potentiel chimique de CaO, à $\mu(SO_3)$ constant.

D'après les différents diagrammes de la figure VI-22, on passe de l'association initiale (Portlandite, Ettringite, $(CaO)_{1,8}SiO_2(H_2O)_{2,8}$, Monosulfoaluminate de calcium, Hydrogrenat) à l'association (Ettringite, $(CaO)_{1,1}SiO_2(H_2O)_{2,1}$, Monocarboaluminate de calcium, Hydrogrenat) avec l'augmentation de $\mu(H_2O)$ et de $\mu(CO_2)$, et la diminution de $\mu(CaO)$.

Expérimentalement, l'augmentation de $\mu(H_2O)$ est envisageable avec le départ des ions alcalins lorsque les échantillons sont immergés dans le réacteur rempli d'eau. L'augmentation de $\mu(CO_2)$ est possible en raison de la présence du balayage gazeux d'azote mélangée à du CO_2 au cours des deux mois d'expérience. La diminution de $\mu(CaO)$ est, elle aussi, envisageable pour les mêmes raisons que celles évoquées précédemment, pour les échantillons altérés par de l'eau sous atmosphère inerte. En effet, on peut supposer que les concentrations en ions hydroxyles et calcium de la solution interstitielle diminuent lorsque l'on passe du cœur aux différentes zones de l'échantillon altéré.



Légende : P = Portlandite ; 1 = $(CaO)_{0,8}SiO_2(H_2O)_{1,8}$; 2 = $(CaO)_{1,1}SiO_2(H_2O)_{2,1}$; 3 = $(CaO)_{1,8}SiO_2(H_2O)_{2,8}$; S = silice amorphe ; E = Ettringite ; M = Monosulfoaluminate de calcium ; H = Hydrogrenat ; A = Alumine amorphe ; G = Gypse ; D = Monocarboaluminate de calcium ; C = Calcite ; F = Hemicarboaluminate de calcium.
La croix indique la position du système dans les différentes zones (voir texte).

Fig. VI-22 : Diagrammes de phases ($\mu(CaO)$, $\mu(SO_3)$) à différentes valeurs de $\mu(CO_2)$ et $\mu(H_2O)$ (altération d'échantillon par de l'eau sous atmosphère carbonatée)

L'association de phases (2, E, D, H) représentant (Ettringite, $(CaO)_{1,1}SiO_2(H_2O)_{2,1}$, Monocarboaluminate de calcium, Hydrogrenat) ne correspond pas exactement à la composition de la zone 1 selon la figure VI-21. Des CSH moins calciques ont été détectés par microsonde électronique.

Si $\mu(CO_2)$ augmente de nouveau, le domaine de stabilité (2, H) représentant (Hydrogrenat, $(CaO)_{1,1}SiO_2(H_2O)_{2,1}$) est progressivement remplacé par le domaine de stabilité (2, D) représentant ($(CaO)_{1,1}SiO_2(H_2O)_{2,1}$, Monocarboaluminate de calcium). Le point (2, E, D, H) voit son ordonnée $\mu(SO_3)$ augmenter et son abscisse $\mu(CaO)$ diminuer. Pour $\mu(CO_2)$ égal à -457,23 kJ, l'association (Hydrogrenat, $(CaO)_{1,1}SiO_2(H_2O)_{2,1}$) a disparu au bénéfice de l'assemblage (Monocarboaluminate de calcium, $(CaO)_{1,1}SiO_2(H_2O)_{2,1}$) (cf. figure VI-23a). Le point représentant le système est devenu (1, 2, E, D, H), c'est-à-dire ($(CaO)_{0,8}SiO_2(H_2O)_{1,8}$, $(CaO)_{1,1}SiO_2(H_2O)_{2,1}$, Ettringite, Monocarboaluminate de calcium, Hydrogrenat). Le passage du point (2, E, D, H) au point (1, 2, E, D, H) est donc accompagné de l'augmentation de $\mu(SO_3)$ et de la diminution de $\mu(CaO)$.

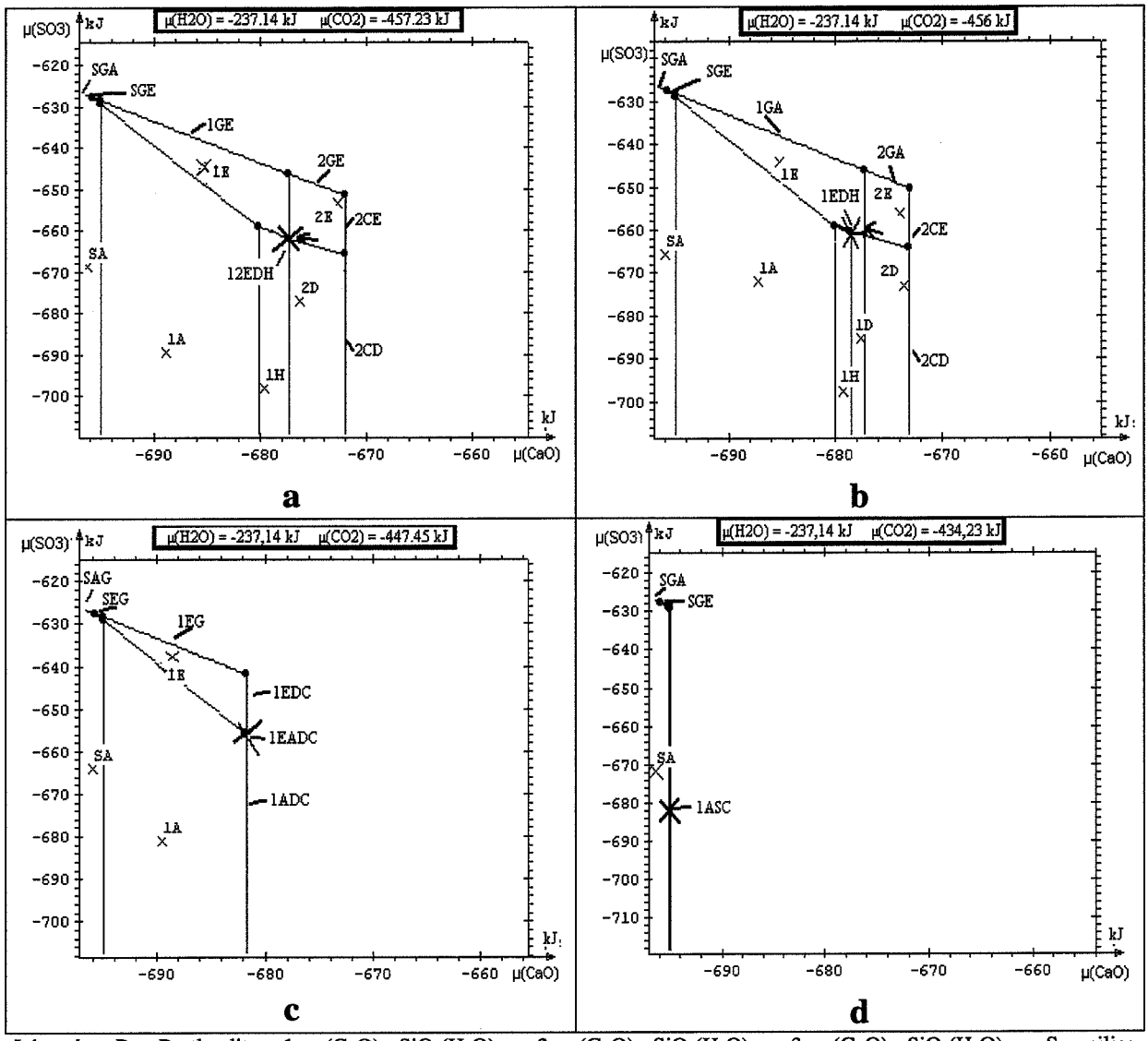
Dans la solution interstitielle, l'augmentation de la concentration en ions sulfates est envisageable ainsi que la diminution de la concentration en ions hydroxyles. Ces variations justifieraient l'augmentation de $\mu(SO_3)$.

D'après la figure VI-21, la zone 1 des échantillons altérés contient de la calcite et des CSH de moins en moins calcique. Ceci implique une nouvelle augmentation de $\mu(CO_2)$ et une diminution de $\mu(CaO)$ dans le système.

Pour $\mu(CO_2)$ supérieur à -457,23 kJ, une partie du domaine de stabilité de l'assemblage ($(CaO)_{0,8}SiO_2(H_2O)_{1,8}$, Hydrogrenat) symbolisé par (1, H) est remplacée par l'association (1, D) représentant ($(CaO)_{0,8}SiO_2(H_2O)_{1,8}$, Monocarboaluminate de calcium). Le point représentant le système devient (1, E, D, H) représentant ($(CaO)_{0,8}SiO_2(H_2O)_{1,8}$, Ettringite, Monocarboaluminate de calcium, Hydrogrenat) (cf. figure VI-23b). Lorsque $\mu(CO_2)$ augmente, l'ordonnée $\mu(SO_3)$ augmente aussi et l'abscisse $\mu(CaO)$ diminue.

Le diagramme de la figure VI-23c est tracé pour $\mu(CO_2)$ = -447,45 kJ. La ligne représentant la zone de stabilité de la calcite a rejoint le point représentant le système symbolisé par (1, E, A, D, C), c'est-à-dire ($(CaO)_{0,8}SiO_2(H_2O)_{1,8}$, Ettringite, Monocarboaluminate de calcium, Hydrogrenat, Calcite). Cette association correspond à un assemblage présent dans la zone 2 selon la figure VI-21.

Un autre assemblage de phases est présent dans la zone 2. Cet assemblage a été symbolisé par (S, 1, C) à la figure VI-21, c'est-à-dire Silice amorphe, $(CaO)_{0,8}SiO_2(H_2O)_{1,8}$ et Calcite. Si le potentiel chimique de $\mu(CO_2)$ augmente encore et que les potentiels chimiques de CaO et SO_3 diminuent, alors le monocarboaluminate de calcium disparaît et la silice amorphe coexiste avec le CSH de composition $(CaO)_{0,8}SiO_2(H_2O)_{1,8}$.



Légende : P = Portlandite ; 1 = $(CaO)_{0,8}SiO_2(H_2O)_{1,8}$; 2 = $(CaO)_{1,1}SiO_2(H_2O)_{2,1}$; 3 = $(CaO)_{1,8}SiO_2(H_2O)_{2,8}$; S = silice amorphe ; E = Ettringite ; M = Monosulfoaluminate de calcium ; H = Hydrogrenat ; A = Alumine amorphe ; G = Gypse ; D = Monocarboaluminate de calcium ; C = Calcite ; F = Hemicarboaluminate de calcium.
La croix indique la position du système dans les différentes zones (voir texte).

Fig. VI-23 : Diagrammes de phases ($\mu(CaO)$, $\mu(SO_3)$) à différentes valeurs de $\mu(CO_2)$ et $\mu(H_2O)$ (altération d'échantillons par de l'eau sous atmosphère carbonatée - suite)

En résumé, d'après les diagrammes de phases construits aux figures VI-22 et VI-23, le passage de l'association initiale (Portlandite, Ettringite, $(CaO)_{1,8}SiO_2(H_2O)_{2,8}$, Monosulfoaluminate de calcium, Hydrogrenat) à l'assemblage final (Silice amorphe, $(CaO)_{0,8}SiO_2(H_2O)_{1,8}$, Calcite, Alumine amorphe) peut s'expliquer selon les étapes suivantes résumées au tableau VI-19.

Tableau VI-19 : Variations des potentiels chimiques pouvant expliquer les modifications survenues dans les échantillons altérés par de l'eau sous atmosphère carbonatée.

(P, 3, E, H, M) -> (3, E, H) -> (2, 3, E, H)	Augmentation de $\mu(H_2O)$ Diminution de $\mu(CaO)$
(2, 3, E, H) -> (2, 3, D, E, H) -> (2, E, D, H)	Augmentation de $\mu(H_2O)$ Augmentation de $\mu(CO_2)$ Diminution de $\mu(CaO)$
(2, 1, E, D, H) -> (1, 2, E, D, H) -> (1, E, D, H, A, C)	Augmentation de $\mu(CO_2)$ Augmentation de $\mu(SO_3)$ Diminution de $\mu(CaO)$
(1, E, D, H) -> (1, E, D, A, C) -> (1, A, S, C)	Augmentation de $\mu(CO_2)$ Diminution de $\mu(SO_3)$ Diminution de $\mu(CaO)$

Légende : P = Portlandite ; 1 = $(CaO)_{0,8}SiO_2(H_2O)_{1,8}$; 2 = $(CaO)_{1,1}SiO_2(H_2O)_{2,1}$; 3 = $(CaO)_{1,8}SiO_2(H_2O)_{2,8}$; S = silice amorphe ; E = Ettringite ; M = Monosulfoaluminate de calcium ; H = Hydrogrenat ; A = Alumine amorphe ; G = Gypse ; D = Monocarboaluminate de calcium ; C = Calcite.

Ces différentes étapes résumées dans le tableau VI-19 ressemblent à celles du tableau VI-18. La différence est que l'augmentation du potentiel chimique de CO_2 intervient avant que le potentiel chimique de l'eau n'atteigne la valeur de référence, $\mu°(H_2O)$, c'est-à-dire avant que l'activité de l'eau ne soit égale à 1. Une autre différence est que l'augmentation du potentiel chimique de SO_3 conséquente au cheminement dans les diagrammes est moins élevée pour l'altération sous atmosphère carbonatée que sous atmosphère inerte. Ceci rejoint ce que nous avions observé en microsonde électronique. En effet, la différence entre les teneurs en soufre de la zone 1 et celles du cœur et de la zone 2 était moins marquée dans les échantillons altérés sous atmosphère carbonatée que dans les échantillons altérés sous atmosphère inerte.

4-2- Interprétation thermodynamique des modifications survenues dans les échantillons lors de l'altération par une solution de Na_2SO_4 dissous (construction de diagrammes de phases)

4-2-1- Mobilité des constituants

Comme précédemment, dans le système $CaO\text{-}SiO_2\text{-}Al_2O_3\text{-}SO_3\text{-}CO_2\text{-}H_2O$, il nous faut choisir un statut pour chaque constituant (mobile ou immobile).

L'expérience qui avait été menée au Centre Technique du groupe VICAT a consisté à garder immergés des prismes de mortier dans des petits bacs remplis d'une solution de Na_2SO_4 dissous et de renouveler cette solution tous les 28 jours pendant un an. Ce renouvellement a été effectué pour maintenir les ions sulfates en excès dans la solution. Le constituant SO_3 peut donc être choisi comme mobile.

Si des éléments ont été libérés des échantillons de mortier, ils ont été évacués des bacs à l'occasion de ces renouvellements. Du calcium, en excès dans la solution interstitielle des mortiers par rapport à la solution remplissant les bacs, a pu être ainsi libéré par diffusion des échantillons et évacué lors des renouvellements de solution. CaO est probablement mobile.

L'eau est en excès dans le système. H_2O est donc lui aussi mobile.

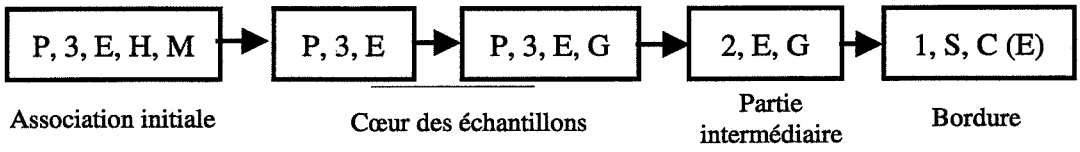
Pour ce qui du constituant CO_2, les expériences n'ont pas été réalisées sous atmosphère inerte. Ce constituant intervient donc et est choisi comme mobile.

Le constituant SiO_2 est choisi, lui, comme immobile, conformément aux analyses chimiques globales effectuées par Brouard au Centre Technique du groupe Vicat sur des morceaux de prismes prélevés régulièrement au cours de l'expérience. Al_2O_3 est choisi, lui aussi, comme immobile.

Le choix des statuts des constituants est finalement analogue à celui du paragraphe 4-1-2.

4-2-2- Tracé de diagrammes appliqué à l'altération de mortiers à base de ciment CPA-CEM I 52,5

En reprenant les résultats expérimentaux exposés au paragraphe 5-2 du chapitre V, nous simplifions la zonation survenue dans les échantillons de mortier de ciment CPA-CEM I 52,5 hydraté en faisant intervenir seulement les constituants CaO, SiO_2, Al_2O_3, SO_3, CO_2, H_2O. Cette zonation est schématisée à la figure VI-24.



Légende : P = Portlandite ; 1 = $(CaO)_{0,8}SiO_2(H_2O)_{1,8}$; 2 = $(CaO)_{1,1}SiO_2(H_2O)_{2,1}$; 3 = $(CaO)_{1,8}SiO_2(H_2O)_{2,8}$; S = silice amorphe ; E = Ettringite ; M = Monosulfoaluminate de calcium ; H = Hydrogrenat ; A = Alumine amorphe ; G = Gypse ; C = Calcite.

Fig. VI-24 : Zonation simplifiée des échantillons altérés (mortiers à base ciment CPA-CEM I 52,5)

L'association (Portlandite, Ettringite, $(CaO)_{1,8}SiO_2(H_2O)_{2,8}$, Hydrogrenat, Monosulfoaluminate de calcium) est celle qui était présente dans les échantillons avant altération. La présence d'ions sulfates en grande quantité a entraîné la dissolution de l'hydrogrenat et du monosulfoaluminate de calcium parallèlement à la formation de cristaux d'ettringite secondaire. Selon les observations au MEB de Brouard au Centre Technique du groupe Vicat, un front de précipitation d'ettringite secondaire progresse vers le cœur de l'échantillon. Ce front est suivi d'un front de précipitation de gypse. A mesure que les deux fronts progressent, l'ettringite et le gypse disparaissent des zones d'échantillons traversées. La portlandite disparaît et les CSH sont décalcifiés. En bordure d'échantillons, seuls quelques rares cristaux d'ettringite secondaire subsistent. C'est pourquoi nous avons mis entre parenthèses le symbole E à la figure VI-24.

L'association de phases présentes initialement dans les échantillons est positionnée dans le diagramme de la figure VI-25a par la croix bleue. Ce diagramme est identique aux diagrammes des figures VI-19a et VI-22a. Il représente $\mu(SO_3)$ en fonction de $\mu(CaO)$ pour $\mu(H_2O)$ = -238,123 kJ et $\mu(CO_2)$ = -480 kJ.

La disparition du monosulfoaluminate de calcium et de l'hydrogrenat au profit de l'ettringite peut s'expliquer par l'augmentation de $\mu(SO_3)$. Cette augmentation de potentiel chimique se justifie expérimentalement par l'apport d'ions sulfates en grande quantité dans la solution des bacs.

Une nouvelle augmentation de $\mu(SO_3)$ entraîne la formation de gypse en association avec la portlandite, l'ettringite et des CSH fortement calciques. Si le potentiel chimique de CaO diminue, et que SO_3 est en excès, la portlandite se dissout et le système est constitué de l'assemblage (3, E, G), c'est-à-dire ($(CaO)_{1,8}SiO_2(H_2O)_{2,8}$, Ettringite, Gypse). Cette diminution de $\mu(CaO)$ est envisageable en cas de départ de calcium à l'extérieur des échantillons. Ce départ de calcium est possible puisque le calcium est en excès dans la solution interstitielle par rapport à la solution des bacs, et que cette solution est renouvelée régulièrement.

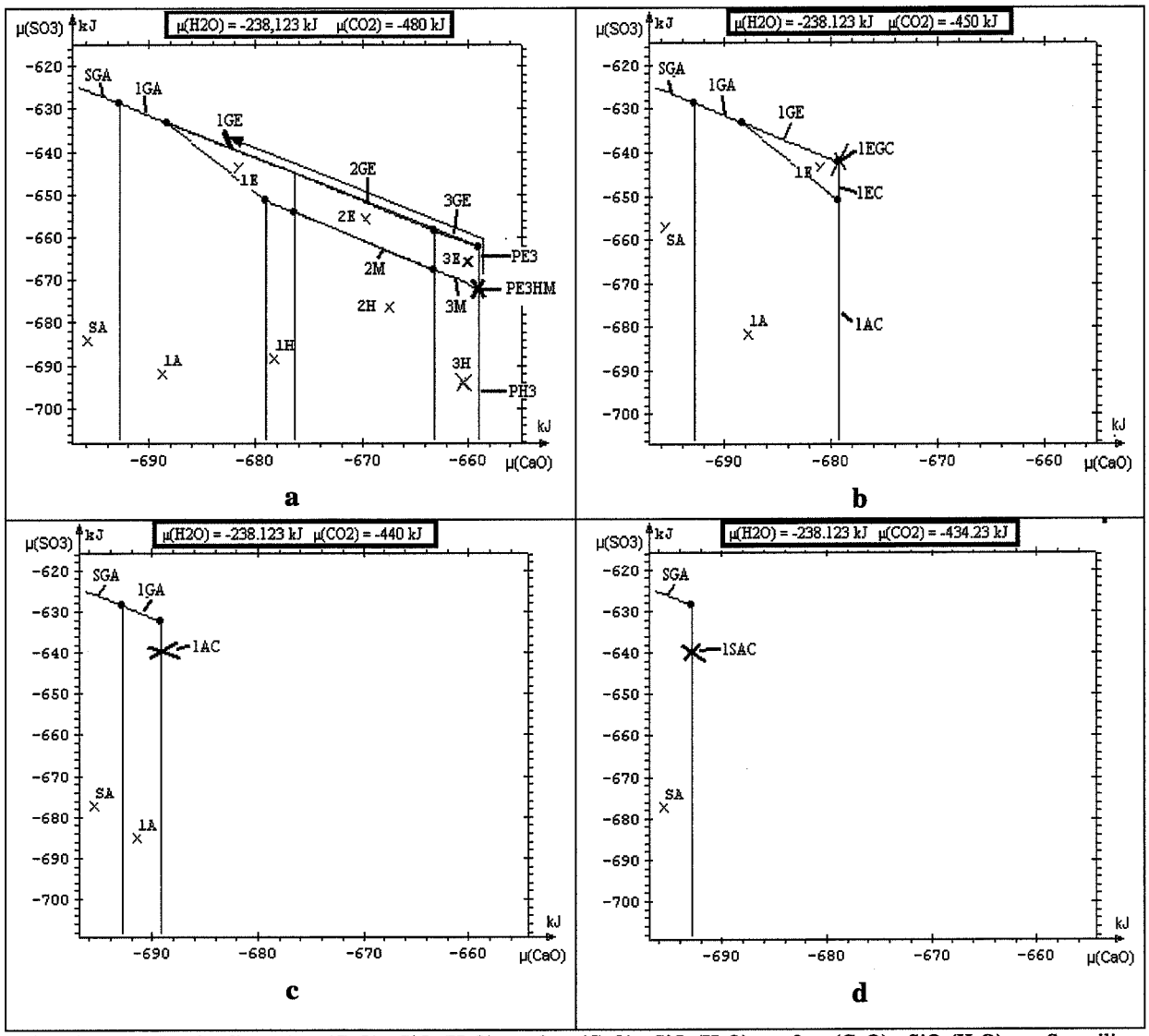
Si le potentiel chimique de SO_3 continue d'augmenter et celui de CaO à diminuer, on passe de l'association de phases ($(CaO)_{1,8}SiO_2(H_2O)_{2,8}$, Ettringite, Gypse) à ($(CaO)_{1,1}SiO_2(H_2O)_{2,1}$, Ettringite, Gypse) puis ($(CaO)_{0,8}SiO_2(H_2O)_{1,8}$, Ettringite, Gypse).

Le cheminement qui permet de passer de l'assemblage de phases initial aux différentes associations de phases évoquées précédemment est schématisé par la flèche bleue du diagramme de la figure VI-25a.

Concernant l'activité de l'eau, on ne peut pas se prononcer sur sa variation. En effet, l'apport de Na^+ et SO_4^{2-} de l'extérieur peut maintenir l'activité de l'eau inférieure à 1 dans la solution interstitielle des échantillons.

Nous avons observé, en bordure du fragment d'échantillon, la présence de calcite. Le potentiel chimique de CO_2 doit probablement augmenter. D'après les figures VI-19d, e, f et VI-22c, d, e, f, l'augmentation de $\mu(CO_2)$ affecte en premier lieu les domaines de stabilité de l'hydrogrenat, dans la partie basse du diagramme ($\mu(CaO)$, $\mu(SO_3)$). Ici, l'évolution de la partie basse des diagrammes n'a pas d'influence sur la position de la croix représentant l'état du système. C'est pourquoi nous nous sommes directement intéressés à des valeurs de $\mu(CO_2)$ plus élevées. Le diagramme de la figure VI-25b a été tracé pour $\mu(CO_2)$ = -450 kJ. La calcite coexiste alors avec l'ettringite, le CSH de composition $(CaO)_{0,8}SiO_2(H_2O)_{1,8}$ et le gypse.

En bordure de fragment, le peu de masse d'hydrates qui subsiste est composé essentiellement de calcite et de CSH faiblement calciques mélangés à de la silice amorphe. Le potentiel chimique de SO_3 ne doit pas être assez élevé pour maintenir le gypse présent (cf. figure VI-25c). La croix bleue représentant la composition du système se rapproche du domaine de stabilité de la silice amorphe avec l'augmentation de $\mu(CO_2)$ et la diminution de $\mu(CaO)$ (cf. figure VI-25d).



Légende : P = Portlandite ; 1 = $(CaO)_{0,8}SiO_2(H_2O)_{1,8}$; 2 = $(CaO)_{1,1}SiO_2(H_2O)_{2,1}$; 3 = $(CaO)_{1,8}SiO_2(H_2O)_{2,8}$; S = silice amorphe ; E = Ettringite ; M = Monosulfoaluminate de calcium ; H = Hydrogrenat ; A = Alumine amorphe ; G = Gypse ; D = Monocarboaluminate de calcium ; C = Calcite ; F = Hemicarboaluminate de calcium.
La croix indique la position du système dans les différentes zones (voir texte).

Fig. VI-25 : Diagrammes de phases ($\mu(CaO)$, $\mu(SO_3)$) à différentes valeurs de $\mu(CO_2)$ (altération de mortier à base de CPA-CEM I 52,5 dans une solution de Na_2SO_4 dissous)

4-2-3- Tracé de diagrammes appliqué à l'altération de mortiers à base de ciment CPA-CEM I 52,5 PM ES

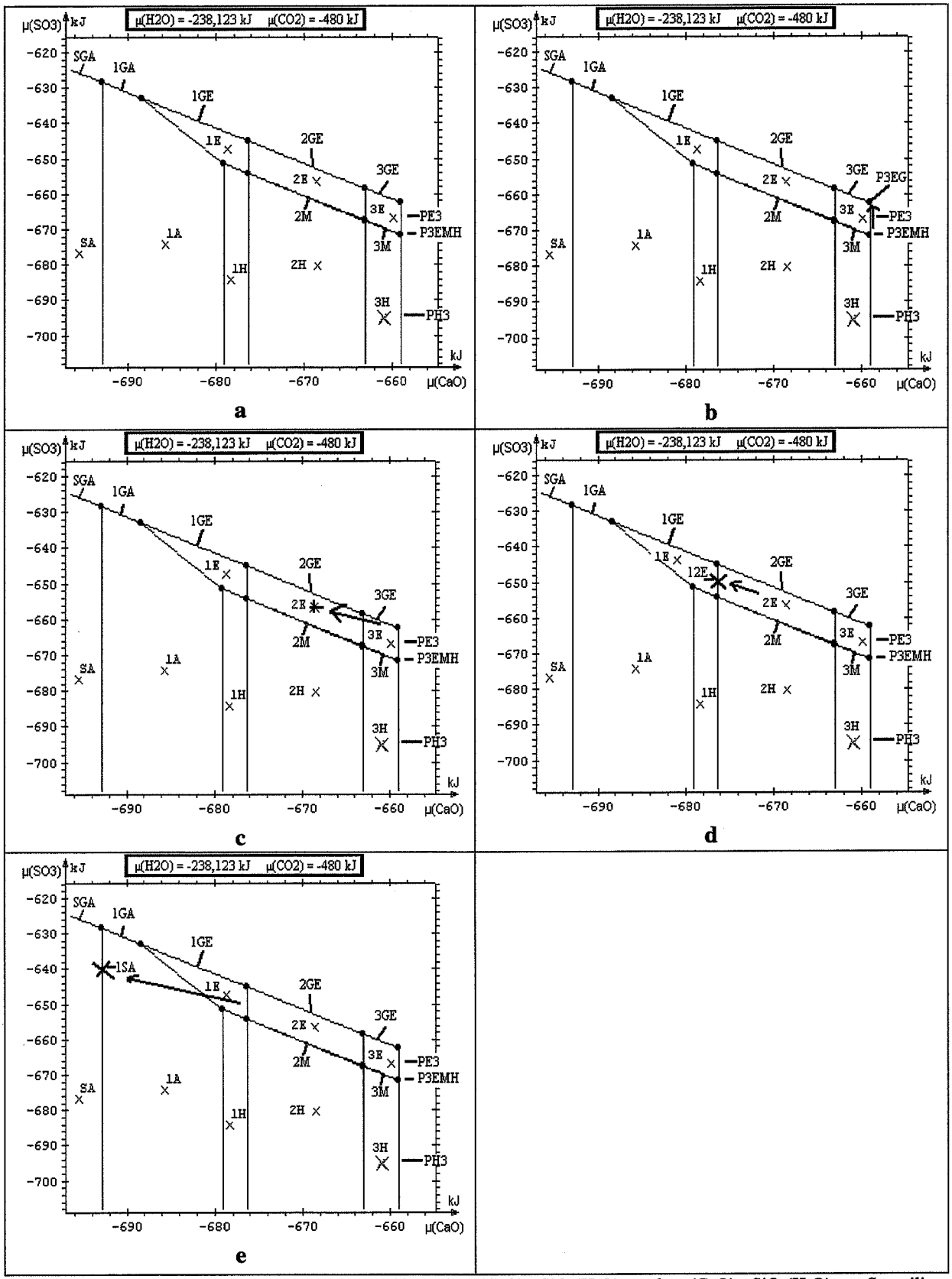
Initialement, avant l'immersion des prismes dans les bacs, les échantillons de mortier à base de ciment CPA-CEM I 52,5 PM hydraté ont une composition similaire à celle des échantillons à base de ciment CPA-CEM I 52,5 ordinaire. La différence principale est que l'ettringite, le monosulfoaluminate de calcium et l'hydrogrenat ont des teneurs plus faibles dans le ciment de classe PM ES.

Après un an d'immersion, des cristaux d'ettringite secondaire se sont formés dans la masse d'hydrates. Mais on n'observe pas de front de précipitation aussi spectaculaire que dans les échantillons de CPA-CEM I 52,5 altérés. Les cristaux néoformés sont répartis dans la masse en faible quantité, et ne semblent générer de fissuration. Par contre, un important front de précipitation de gypse progresse de la bordure vers le cœur des échantillons. Au MEB, ce front est matérialisé comme une couronne de gypse d'une dizaine de microns d'épaisseur. Au voisinage de cette veine, la portlandite disparaît progressivement et est remplacé par le gypse, notamment dans les auréoles de transition. Les CSH voisins de la veine restent fortement calciques. La formation d'ettringite secondaire et de gypse peuvent s'expliquer par la forte augmentation de $\mu(SO_3)$ (cf. figures VI-26a et b).

Entre la couronne de gypse et la surface extérieure des échantillons, des cristaux d'ettringite secondaire sont toujours présents en faible quantité. Le gypse a disparu et les CSH sont moins calciques (leur rapport C/S est compris entre 0,7 et 1,3). L'association ($(CaO)_{0,8}SiO_2(H_2O)_{1,8}$, $(CaO)_{1,1}SiO_2(H_2O)_{2,1}$, Ettringite), symbolisée par (1, 2, E), peut représenter la composition de la masse d'hydrates comprise entre la veine de gypse et la surface extérieure des échantillons. On passe de l'association ($(CaO)_{1,8}SiO_2(H_2O)_{2,8}$, Ettringite, Portlandite, Gypse) à l'assemblage de phases ($(CaO)_{0,8}SiO_2(H_2O)_{1,8}$, $(CaO)_{1,1}SiO_2(H_2O)_{2,1}$, Ettringite) avec la diminution de $\mu(CaO)$ et l'augmentation de $\mu(SO_3)$. Toutefois, $\mu(SO_3)$ n'augmente pas suffisamment pour maintenir la présence du gypse (cf. figures VI-26c et d).

Des carbonates sont peut-être présents. Mais, au MEB, nous n'avons pas distingué de cristaux de calcite. La calcite ou la vatérite sont peut-être présentes sous forme de petits cristaux mélangés aux hydrates. Il aurait fallu effectuer des séries d'analyse par diffraction aux rayons X pour les mettre en évidence. Mais l'usure successive d'échantillons de mortier est moins aisée que pour les pâtes : sur un plateau tournant, la masse d'hydrates s'usant plus vite que les granulats et ne se trouvant plus dans le même plan qu'eux, ce qui peut fausser les analyses par DRX. Nous ne disposons pas de données suffisantes sur les carbonates pour augmenter $\mu(CO_2)$ dans les diagrammes.

Dans les auréoles de transition, la dégradation est plus avancée. Les CSH sont faiblement calciques et mélangés à de la silice amorphe. L'association de phases (Silice amorphe, $(CaO)_{0,8}SiO_2(H_2O)_{1,8}$, Alumine amorphe), symbolisée par (S, 1, A) peut être atteinte si le potentiel chimique $\mu(CaO)$ diminue. Le potentiel chimique de SO_3 peut continuer à augmenter. Mais il n'est pas suffisamment élevé pour que le gypse soit présent (cf. figure V-26e).



Légende : P = Portlandite ; 1 = $(CaO)_{0,8}SiO_2(H_2O)_{1,8}$; 2 = $(CaO)_{1,1}SiO_2(H_2O)_{2,1}$; 3 = $(CaO)_{1,8}SiO_2(H_2O)_{2,8}$; S = silice amorphe ; E = Ettringite ; M = Monosulfoaluminate de calcium ; H = Hydrogrenat ; A = Alumine amorphe ; G = Gypse ; D = Monocarboaluminate de calcium ; C = Calcite ; F = Hemicarboaluminate de calcium.
La croix indique la position du système dans les différentes zones (voir texte).

Fig. VI-26 : Diagrammes de phases ($\mu(CaO)$, $\mu(SO_3)$) à différentes valeurs de $\mu(CO_2)$ (altération de mortier à base de CPA-CEM I 52,5 PM ES dans une solution de Na_2SO_4 dissous)

4-2-3- Bilan des tracés des diagrammes

Le tracé de diagrammes représentant $\mu(SO_3)$ en fonction de $\mu(CaO)$ a permis de mettre en évidence un processus d'altération commun aux deux types de mortiers à base de ciment Portland. Globalement, les modifications survenues dans les échantillons lors de leur immersion dans une solution de Na_2SO_4 dissous sont dues à la forte augmentation du potentiel chimique de SO_3, puis à la poursuite de cette augmentation en même temps que la diminution du potentiel chimique de CaO. Le potentiel chimique de SO_3 augmente dans les échantillons de ciment en raison de l'apport d'ions sulfates grande quantité par la solution des bacs. Cette solution étant renouvelée régulièrement, des éléments comme le calcium qui ont pu être libérés par les échantillons dans la solution des bacs, sont évacués.

Les différentes étapes sont résumées au tableau VI-20.

Tableau VI-20 : Variation des potentiels chimiques pouvant expliquer les modifications survenues dans les échantillons de mortier à base de ciment Portland lors de leur immersion dans une solution de Na_2SO_4 dissous.

(P, 3, E, H, M) -> (P, 3, E) -> (P, 3, E, G)	Augmentation de $\mu(SO_3)$
(P, 3, E, G) -> (3, E, G) -> (2, E, G)	Augmentation de $\mu(SO_3)$ Diminution de $\mu(CaO)$
(2, E, G) -> (1, E, (G)) -> (1, S, A, (C))	Augmentation de $\mu(SO_3)$ Diminution de $\mu(CaO)$ Eventuelle augmentation de $\mu(CO_2)$

Légende : P = Portlandite ; 1 = $(CaO)_{0,8}SiO_2(H_2O)_{1,8}$; 2 = $(CaO)_{1,1}SiO_2(H_2O)_{2,1}$; 3 = $(CaO)_{1,8}SiO_2(H_2O)_{2,8}$; S = silice amorphe ; E = Ettringite ; M = Monosulfoaluminate de calcium ; H = Hydrogrenat ; A = Alumine amorphe ; G = Gypse ; D = Monocarboaluminate de calcium ; C = Calcite.

5- Bilan de l'approche thermodynamique

Nous avons utilisé les outils de la thermodynamique classique à l'équilibre pour mettre en évidence les processus de formation des zones dans les échantillons en laboratoire. Le système considéré est la partie solide des échantillons de ciment hydraté. Ce système est en contact avec une solution interstitielle qui remplit les pores. Parmi les nombreuses approches thermodynamiques possibles, nous avons choisi de construire de diagrammes de phases afin de retrouver les zonations observés dans les échantillons altérés en laboratoire. Pour cela, nous avons utilisé le logiciel *Zen+k* développé par Guy et Pla à l'Ecole des mines de Saint-Etienne (Guy et Pla [1997a]). Ce logiciel calcule des associations de phases stables par minimisation de l'enthalpie libre de Gibbs du système. Des associations métastables peuvent être également considérées.

Les constituants chimiques majeurs qui interviennent sont, en termes d'oxydes, CaO, SiO_2, Al_2O_3, SO_3, CO_2 et H_2O. En ce qui concerne les phases solides, nous avons considéré les phases initiales du ciment hydraté et les phases néoformées au cours des expériences d'altération. La température et la pression de référence sont 25°C et 1 bar, et restent constantes.

Connaissant la composition des ciments utilisés, le logiciel établit l'association de phases la plus stable issue de leur hydratation. Une difficulté a surgi avec le monosulfoaluminate de calcium, ces phases apparaissant seulement dans des assemblages métastables. Atkins et al. [1991] [1992], Damidot et Glasser [1993] et Warren et Reardon [1994] ont été confrontés au même problème, et ont formulé des hypothèses sur la présence ou l'absence de cette phase dans certaines associations. De notre côté, l'exploration du sous-système CaO-Al_2O_3-SO_3-H_2O nous a permis d'échafauder une hypothèse supplémentaire. Si l'activité de l'eau n'est pas égale à 1, mais suffisamment inférieure, alors le monosulfoaluminate de calcium devient stable. La valeur charnière de l'activité de l'eau dépent des données thermodynamiques caractéristiques des phases du sous-système CaO-Al_2O_3-SO_3-H_2O. Le fait que l'activité de l'eau soit inférieure à 1 se justifie par le fait que la solution interstitielle a une force ionique élevée en raison, notamment, de la présence d'alcalins.

Avant de construire des diagrammes, il nous a fallu juger de la mobilité des constituants. Dans les couches les plus superficielles des échantillons ayant subi des expériences simulant l'altération par des eaux de pluie, tous les constituants sont mobiles, c'est-à-dire qu'ils se comportent en système ouvert. La construction de diagrammes de phases dans un système chimique où tous les constituants sont mobiles pose des problèmes de représentation. Nous avons donc mis de côté l'étude de la composition des couches superficielles par une approche thermodynamique pour nous focaliser sur les autres zones. Ceci rejoint l'approche d'Adenot [1992] et de Faucon [1997] pour des expériences similaires. Dans les zones considérées, les constituants CaO, SO_3, CO_2 et H_2O sont choisis comme mobiles et les constituants SiO_2 et Al_2O_3 comme immobiles. Les constituants ont un statut similaire lors de l'altération dans une solution de Na_2SO_4 dissous renouvelée périodiquement.

Nous avons construit des séries de diagrammes de composition ($\mu(SO_3)$, μ(CaO)) correspondant à plusieurs valeurs de $\mu(H_2O)$ et $\mu(CO_2)$. Dans ces diagrammes, nous avons effectivement retrouvé, les zonations observées dans les échantillons, et ce après avoir supposé certaines variations des potentiels chimiques des quatre constituants jugés mobiles. Il est difficile de juger ou non de la validité de ces hypothèses. En effet, les potentiels chimiques sont reliés à des concentrations de la solution interstitielle qui ne sont pas mesurables dans les différentes zones. Toutefois, nous avons pu estimer certaines variations de concentration de la solution interstitielle connaissant l'évolution de la composition de la solution des réacteurs et la composition des zones.

Bilan des approches expérimentale et thermodynamique adoptées pour l'étude de la durabilité des matrices cimentaires

Ce travail de thèse résulte de la collaboration entre des cimentiers de Calcia Italcementi Group et des géochimistes de l'Ecole des mines de Saint-Etienne. Le thème qui a réuni ces deux milieux est l'étude de la durabilité des ouvrages de béton. Le béton est utilisé essentiellement pour la construction et la rénovation de bâtiments pour l'habitat, l'industrie, le commerce, les collectivités locales, pour la voirie et le réseau routier, pour l'adduction d'eau potable et d'eaux usées. D'après cette énumération non exhaustive, les ouvrages se trouvent être en contact fréquent avec des eaux de pluie et de ruissellement. Or, les meilleures conditions de conservation du béton permettant de garder intactes ses caractéristiques de microstructure, de composition, et ses propriétés mécaniques, sont réunies lors de son immersion dans une solution saturée en chaux. Les conditions auxquelles sont soumis couramment les ouvrages de béton sont différentes de ces conditions de conservation optimale.

Notre objectif est de déterminer quelles modifications subissent les matrices cimentaires lorsqu'elles sont en contact avec des eaux de pluie et de rivière. Le terme "matrices cimentaires" est général et englobe les pâtes pures, les mortiers et les bétons. Les pâtes pures sont obtenues en mélangeant du ciment avec de l'eau. Les mortiers contiennent en plus du sable, et les bétons du sable et des granulats. Nous nous sommes intéressés aux matrices cimentaires à base de ciment Portland. Le ciment Portland est une fine mouture de clinker et de gypse broyés. Le clinker est obtenu après la cuisson de calcaire argileux à 1450°C. En présence d'eau, les composés du ciment réagissent et forment des phases hydratées. Les hydrates principaux sont la portlandite ($Ca(OH)_2$), et les CSH ($(CaO)_x \cdot SiO_2 \cdot (H_2O)_y$). Les CSH sont des silicates de calcium hydratés de composition variable. Dans un même échantillon, leur formule chimique varie d'un point à l'autre. Elle dépend aussi de la quantité d'eau utilisée pour le gâchage et de l'âge de l'échantillon. Dans des échantillons de ciment hydraté, on peut rarement déterminer la composition exacte des CSH. Pour cette étude, nous les caractérisons seulement par leur rapport C/S (C/S étant le rapport molaire CaO/SiO_2). Les hydrates formés après la dissolution de l'aluminate tricalcique en présence de gypse sont l'ettringite ($(CaO)_3 \cdot Al_2O_3 \cdot (CaSO_4)_3 \cdot (H_2O)_{32}$), le monosulfoaluminate de calcium ($(CaO)_3 \cdot Al_2O_3 \cdot CaSO_4 \cdot (H_2O)_{12}$) et l'hydrogrenat ($(CaO)_3 \cdot Al_2O_3 \cdot (H_2O)_6$). La dissolution de la brownmillérite en présence de gypse entraîne la formation de phases hydratées similaires à l'ettringite, le monosulfoaluminate de calcium et l'hydrogrenat où une partie de l'aluminium est remplacée par du fer. Une autre phase présente dans le ciment hydraté est l'hydrotalcite ($Mg_6Al_2(OH)_{18} \cdot 4{,}5H_2O$). Cette phase se forme à partir de l'aluminium et le magnésium qui était présent comme impureté dans les composés du clinker.

Notre travail a consisté à étudier les processus d'altération par certaines eaux de pluie et certaines eaux de ruissellement.

Simulation d'altération par des eaux de pluie

Les eaux de pluie sont des solutions peu concentrées. Leur composition est fortement influencée par leur environnement. En effet, des poussières continentales ou bien des aérosols marins servant de site de formation des gouttes de pluie, peuvent se dissoudre en partie et apporter du calcium, du magnésium, du sodium ou du soufre dans les gouttes d'eaux de pluie. La composition des eaux de pluie est également influencée par l'environnement gazeux. Le CO_2, omniprésent dans l'atmosphère, se dissout en partie dans les gouttes de pluie. Les gouttes de pluie peuvent également être acidifiées par la dissolution de gaz comme NO_2 et SO_3. Les teneurs en SO_3 et NO_2 sont fortement variables dans le temps et l'espace. Toutes les compositions d'eaux de pluie ne peuvent être envisagées. En laboratoire, nous avons monté trois dispositifs expérimentaux

correspondant à trois conditions d'altération différentes. Ces trois conditions sont censées simuler l'altération par des eaux de pluie.

Des échantillons de pâte et de mortier de ciment CPA-CEM I 52,5 R hydraté et des échantillons de Cimax®, un béton à ultra hautes performances, ont subi ces expériences.

Caractéristiques des matrices cimentaires étudiées

Concernant les échantillons à base de ciment CPA-CEM I 52,5 R hydraté, le rapport des masses d'eau de gâchage et de ciment (E/C) est de 0,5, et, pour les mortiers, le rapport des masses de sable et de ciment (S/C) est de 2. Les échantillons ont mûri deux mois dans leur moule avec un peu d'eau rajoutée au bout de 24 heures.

Les échantillons de pâte et de mortier sont des solides poreux. La solution qui remplit les pores est appelée "solution interstitielle". La solution interstitielle est particulièrement concentrée en ions alcalins et en ions hydroxyles. Les alcalins étaient initialement présents comme impuretés dans les phases du ciment anhydre. Lors de l'hydratation du ciment, les alcalins se sont retrouvés sous forme d'ions dans l'eau de gâchage. Ils ne participent pas à la formation de phases hydratées et restent sous forme ionique dans la solution, ou bien sont adsorbés à la surface des hydrates. Des ions hydroxyles sont produits afin de respecter l'électroneutralité. La solution interstitielle voit également sa composition influencée par les phases solides présentes. Elle est composée d'ions calcium, silicium, aluminium et sulfates en concentration telle que la solution est en équilibre avec les assemblages de phases solides.

Nous avons analysé les assemblages de phases solides des échantillons de pâte de ciment CPA-CEM I 52,5 R hydraté avec des outils courants en géochimie, à savoir la diffraction aux rayons X, la microscopie électronique à balayage et la microsonde électronique.

Tous les composés du ciment anhydre n'ont pas réagi au bout de deux mois. Des grains de brownmillérite résiduels sont encore présents en raison de leur lente cinétique d'hydratation. Concernant les phases hydratées formées, les CSH sont les principales et sont responsables du caractère liant du ciment hydraté. En effet, la cohésion du ciment hydraté a pour origine la forte densité de charge de la surface des CSH en milieu basique. La basicité du milieu entraîne l'ionisation des groupements silanols à la surface des CSH. Grâce à des séries d'analyse chimiques ponctuelles en microsonde électronique, nous avons pu déterminer que les CSH présents dans nos échantillons ont leur rapport C/S compris entre 1,2 et 2.

Au microscope électronique à balayage, nous avons observé l'organisation des phases les unes par rapport aux autres. Les CSH sont des phases mal cristallisées qui sont organisées en Ip-CSH et Op-CSH. Les Ip-CSH se sont formés à l'emplacement initial des grains d'alite et de bélite, tandis que les Op-CSH se sont formés en dehors de ces emplacements. Les Ip-CSH se distinguent des Op-CSH par une texture plus dense et plus fine, et la présence de magnésium initialement présent comme impureté dans les grains d'alite et de bélite et qui n'a pas migré en solution. La portlandite occupe de larges zones pouvant atteindre quelques dizaines de microns de large. Les autres phases hydratées sont présentes en faible quantité, et sont intimement mélangées aux CSH.

Dans les échantillons de mortier, les grains de sable sont liés les uns aux autres par le ciment hydraté. La masse d'hydrates dans les mortiers a une composition et une microstructure identiques à celles des échantillons de pâte pure, sauf au voisinage des grains de sable. En effet, la masse d'hydrates au voisinage des grains de sable est plus poreuse et constituée essentiellement de portlandite. Ces zones particulières au voisinage des grains de sable sont appelées des "auréoles de transition".

Un autre type d'échantillon a été étudié, le Cimax ®, un béton à ultra hautes performances formulé par le CTG Italcementi Group. Les échantillons de Cimax® ont des caractéristiques différentes de celles des échantillons de pâte et de mortier évoqués. Tout d'abord, la quantité d'eau utilisée pour le gâchage est faible. Le rapport entre la masse d'eau de gâchage et la masse de ciment est de 0,27.

Cette valeur est inférieure à 0,38, rapport minimal pour assurer une hydratation complète du ciment selon Powers [1962]. Par diffraction aux rayons X et au microscope électronique à balayage, nous avons détecté la présence de nombreux grains d'alite et de bélite résiduels, en plus des grains de brownmillérite attendus. Par contre, l'aluminate tricalcique et le gypse semblent avoir complètement réagi. Une autre particularité du Cimax® est d'être obtenu en mélangeant du ciment CPA-CEM I 52,5 PM ES avec des fumées de silice. Le rapport entre la masse de fumées de silice et la masse de ciment est de 0,15. Les fumées de silice sont des sous-produits de la production de silicium par réduction du quartz dans des fours électriques. Ce sont des particules sphériques de petite taille (0,1 µm de diamètre, en général) composées de silice à 94-98%. L'ajout de particules de fumées de silice a, selon Taylor [1997], des effets d'ordre physique et des effets d'ordre chimique. Concernant les effets physiques, lors du gâchage, les fines particules de fumées de silice remplissent les espaces entre les grains de clinker. De plus, leur présence accélère l'hydratation du ciment en constituant des sites de germination supplémentaires pour les hydrates. Pour ce qui est des effets chimiques, durant les jours qui suivent le gâchage, les fumées de silice réagissent avec la portlandite issue de l'hydratation de l'alite et la bélite pour former des CSH. Par diffraction aux rayons X et en microsonde électronique, nos séries d'analyse ont montré que la portlandite est présente mais en faible quantité, et que les CSH sont moins calciques que ceux des échantillons de pâte et de mortier à base de ciment Portland seul. En effet, le rapport C/S des CSH du Cimax® est compris entre 0,9 et 1,5. L'ettringite et le monosulfoaluminate de calcium sont présents, mais en plus faible quantité que dans les échantillons de pâte et de mortier à base de ciment Portland seul. Ceci est dû à la faible teneur en aluminate tricalcique du ciment utilisé qui est de type PM ES.

Au microscope électronique à balayage, nous avons observé une organisation de la masse d'hydrates différente dans le Cimax® par rapport à celle des échantillons de mortier à base de ciment Portland hydraté. Les CSH ne sont pas répartis en Ip-CSH ni Op-CSH, mais leur répartition est homogène. Ceci est certainement lié au fait que de nombreux grains d'alite et de bélite occupent toujours leur emplacement, et qu'une partie des CSH est issue de la réaction de la portlandite avec la silice des particules. Au voisinage des grains de sable, la masse d'hydrates présente les mêmes caractéristiques de composition et de microstructure que celle qui en est éloignée. En raison de la présence de particules de fumées de silice, la masse d'hydrates au voisinage des granulats est plus dense et moins riche en portlandite que les auréoles de transition de mortier de ciment Portland seul.

Les échantillons de pâte pure, de mortier et de béton à ultra hautes performances ont été placés tour à tour dans des cellules expérimentales simulant l'altération par des eaux de pluie.

Protocoles expérimentaux

La première expérience réalisée a consisté à immerger des échantillons de pâte de ciment Portland hydraté dans un réacteur rempli d'eau distillée. Entre la solution interstitielle qui remplit les pores des échantillons et la solution du réacteur, des gradients de concentration en alcalins, ions hydroxyles et calcium existent. Les ions se trouvant en solution dans des pores débouchant sur l'extérieur peuvent migrer du milieu le plus concentré vers le milieu le moins concentré par diffusion. La modification de la composition de la solution interstitielle peut entraîner une modification des associations de phases hydratées dans les échantillons. Cette expérience d'altération par de l'eau distillée a été réalisée avec un balayage gazeux d'azote afin d'éviter l'altération des échantillons par carbonatation. La solution du réacteur a été alimentée en continu afin de maintenir une différence de concentration entre la solution du réacteur et la solution interstitielle des échantillons. Le fait d'être en contact avec de l'eau distillée sous atmosphère inerte est peu courant pour un ouvrage de béton. Mais ce type d'expérience, réalisé par Faucon [1997] permet de constater les modifications qui s'opèrent dans le ciment hydraté sous le seul effet d'un gradient de concentration entre la solution interstitielle et le milieu extérieur. De plus, les

résultats obtenus nous permettront d'apprécier l'influence de CO_2 et de H_2SO_4 présents dans les expériences décrites ci-après.

Deux expériences similaires à celle qui vient d'être décrite ont été réalisées. L'une a consisté à alimenter le réacteur en eau déionisée mélangée à de l'acide sulfurique afin d'obtenir un pH de 4, et l'autre à alimenter le réacteur en eau déionisée en présence d'un balayage gazeux d'azote et de CO_2. La teneur en CO_2 du mélange est de 0,035 %, comme dans l'atmosphère.

Résultats expérimentaux

Pour les trois types d'expérience, le pH et la composition de solution ont été suivis régulièrement. En tout début d'expérience, le pH des trois solutions de réacteur était de 10,7 environ. Pour l'expérience réalisée avec de l'eau distillée et sous atmosphère inerte, le pH de la solution du réacteur est resté relativement basique pendant deux mois (la valeur minimum du pH a été de 9,2 en fin d'expérience). Par contre, lors des deux autres expériences, le pH de la solution a diminué plus fortement. Il était de 8 à la fin de l'expérience réalisée sous atmosphère inerte et de 6,2 à la fin de l'expérience réalisée avec un mélange d'eau et d'acide sulfurique à pH = 4.

D'après le suivi de la composition de la solution, les alcalins et le calcium sont libérés en forte quantité en début d'expérience par diffusion. Le calcium est un constituant majeur des phases du ciment hydraté. Des réactions de dissolution et précipitation de phases se produisent, probablement, mais avec des cinétiques plus lentes que le transport du calcium par diffusion. Concernant le silicium, cet élément est libéré dans la solution du réacteur à la suite de réactions de dissolution de CSH. Lors de l'altération par de l'eau distillée sous atmosphère inerte, la quantité de silicium est libérée en quantité plus importante que lors des deux autres expériences. Ceci est probablement dû au fait que la solution du réacteur reste fortement basique. Pour les ions sulfates, l'évolution de leur concentration est complexe, et ne permet pas de trancher sur un mécanisme particulier. Les autres éléments analysés, le fer, le magnésium et l'aluminium, sont aussi libérés dans la solution du réacteur, mais en faible quantité.

Les échantillons solides ont été analysés en fin d'expérience, après deux mois d'immersion. Des zonations se sont formées dans les échantillons de pâte pure, de mortier et de Cimax®.

Ces zones se distinguent à l'œil nu par des teintes différentes. Au microscope électronique à balayage, nous avons observé que les zones ont une composition et une organisation d'hydrates différentes les unes des autres. La composition des différentes zones détectées est résumée à la figure VII-1.

Pour les trois sortes d'expériences réalisées, la partie centrale des échantillons a conservé une composition et une microstructure similaires à celle des échantillons initiaux. Les phases présentes au cœur des échantillons sont la portlandite et des CSH fortement calciques qui sont organisés en Ip-CSH et Op-CSH. Le monosulfoaluminate de calcium et l'ettringite sont présents, ainsi que l'hydrogrenat et l'hydrotalcite. Quelques différences sont à noter toutefois. En effet, lors de l'altération par de l'eau distillée, malgré la mise en place d'une atmosphère inerte pour éviter la carbonatation, de la vatérite, un polymorphe de $CaCO_3$, a pu se former dans les échantillons.

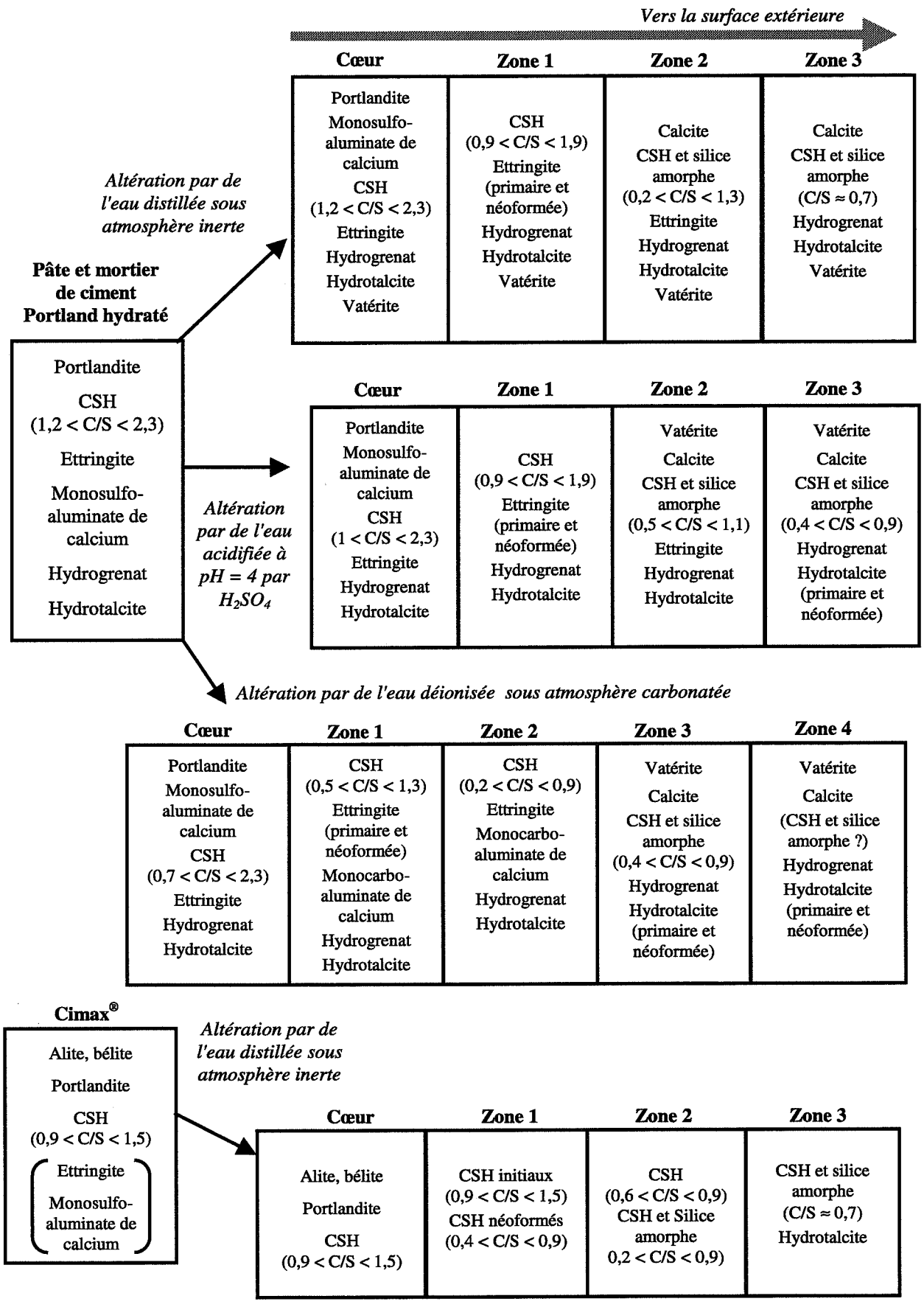


Fig. VII-1 : Schématisation des zonations observées dans les échantillons ayant subi des expériences d'altération par des eaux de pluie

De plus, lors de l'altération par de l'eau déionisée sous atmosphère carbonatée, une partie des CSH de la partie centrale est moins calcique que dans les échantillons initiaux. La limite entre la partie centrale des échantillons et la partie dégradée zonée est marquée par la dissolution de la portlandite. La première zone, adjacente au cœur des échantillons est composée de CSH qui restent organisés en Ip-CSH et Op-CSH. Les Op-CSH sont mélangés à des cristaux d'ettringite néoformés qui s'ajoutent aux cristaux initiaux. Cette néoformation d'ettringite s'est fait au détriment du monosulfoaluminate de calcium qui s'est dissout. Elle est observée dans les échantillons issus des trois expériences. Elle est plus marquée dans les échantillons immergés dans de l'eau déionisée et acidifiée à pH = 4. L'apport d'ions sulfates de l'extérieur accentue probablement ce phénomène. La néoformation d'ettringite est moins marquée dans les échantillons altérés avec de l'eau sous atmosphère carbonatée, et est accompagnée de l'apparition de monocarboaluminate de calcium.

Dans la zone adjacente à la zone décrite précédemment, l'ettringite est toujours présente, mais en faible quantité. Les CSH sont moins calciques et ne sont plus organisés en Ip-CSH ni en Op-CSH. Des zones de CSH de rapport C/S faibles sont parsemées de zones de CSH de rapport C/S encore plus faible et mélangés à de la silice amorphe. La calcite est présente dans cette zone pour les trois types d'expérience.

En bordure d'échantillon, la couche superficielle des échantillons est constituée de CSH faiblement calciques et fortement substitués en aluminium. Leur composition et leur répartition sont homogènes, contrairement aux CSH des autres zones. Les seules phases du ciment hydraté initial encore présentes en bordure d'échantillon sont l'hydrogrenat et l'hydrotalcite. Pour l'hydrotalcite, des cristaux néoformés s'ajoutent aux cristaux initiaux. La calcite est présente sous forme de cristaux massifs.

Les échantillons altérés par de l'eau distillée sous atmosphère inerte et par de l'eau acidifiée ont des parties dégradées comportant les trois zones décrites en plus de la partie centrale restée quasiment intacte. La particularité des échantillons altérés sous atmosphère carbonatée est d'être composée d'une quatrième zone. Cette quatrième zone est une fine couche superficielle composée essentiellement d'hydrotalcite, d'hydrogrenat, de calcite et d'hydroxyde de fer. Des CSH mélangés à de la silice amorphe sont présents, mais en trop faible quantité pour que leur composition soit déterminée.

Avec des échantillons de mortier à base de ciment Portland, les zonations observées sont identiques à celles décrites précédemment pour les échantillons de pâte pure. Concernant le comportement des auréoles de transition dans les mortiers, c'est seulement dans le cœur et la zone adjacente au cœur que nous constatons des différences entre ces auréoles et le reste de la masse d'hydrates. En effet, dans le cœur des échantillons de mortier altérés, les auréoles de transition sont composées essentiellement de portlandite, comme dans les échantillons de mortier initiaux. Dans la zone adjacente au cœur, la néoformation d'ettringite s'est effectuée dans toute la masse hydratée, et notamment dans les auréoles de transition. Par contre, dans les autres zones, la masse d'hydrates au voisinage des granulats est identique en composition et en microstructure à celle qui en est éloignée. Ainsi, les différences entre la masse d'hydrates au voisinage des granulats et le reste de la masse d'hydrates disparaît dans les zones où les CSH ont subi une réorganisation.

Les échantillons de Cimax® n'ont subi qu'une sorte d'expérience, celle de l'altération par de l'eau distillée sous atmosphère inerte durant deux mois. Pendant les douze premiers jours d'expérience, c'est la dissolution d'alite et de bélite en bordure d'échantillon qui est prépondérante. Cette dissolution entraîne non seulement la libération en forte quantité de calcium, silicium, mais aussi d'alcalins, de soufre, de magnésium et d'aluminium présents comme impuretés dans les phases anhydres. Après douze jours, les éléments sont libérés en raison de l'altération de la partie hydratée des échantillons. Comme lors de l'altération des pâtes pures, le calcium est libéré selon un mécanisme diffusionnel et le silicium en raison de la dissolution de CSH. Par contre, les alcalins ne sont pas libérés par diffusion.

Après deux mois d'expérience d'altération du Cimax®, une zonation s'est formée en bordure d'échantillons. La partie centrale n'a pas subi de modifications. La limite entre la partie centrale et la partie dégradée est marquée par la dissolution de l'alite et la portlandite. Du point de vue composition et microstructure, nous distinguons trois zones dans la partie altérée. La composition et l'organisation des hydrates ont été étudiées au microscope électronique à balayage. Dans la zone adjacente à la partie centrale restée intacte, des CSH de rapport C/S compris entre 0,4 et 0,9 se sont formés à l'emplacement des grains anhydres d'alite et de bélite dissous. De plus, quelques cristaux de gypse se sont formés. Le soufre qui a participé à leur formation vient probablement de la dissolution des grains anhydres dissous où il était présent comme impureté. Les teneurs en aluminium et en soufre de la masse d'hydrates de cette zone sont trop faibles pour nous permettre de détecter la présence d'ettringite et/ou de monosulfoaluminate de calcium. Dans une deuxième zone, adjacente à celle qui vient d'être évoquée, deux populations de CSH coexistent, l'une de rapport C/S compris entre 0,6 et 0,9 et l'autre de rapport C/S compris entre 0,2 et 0,9. Pour cette deuxième population, les CSH sont mélangés à de la silice amorphe. Comme précédemment, les teneurs en soufre et aluminium sont trop basses pour trancher sur la présence de sulfoaluminate de calcium ou non. Dans la troisième zone, en bordure d'échantillons, la masse d'hydrates est constituée de CSH mélangés à de la silice amorphe, le rapport C/S moyen étant de 0,5. Certains emplacements occupés initialement par des grains d'alite et de bélite sont restés vides tandis que d'autres contiennent des CSH faiblement calciques mélangés à de l'hydrotalcite. Le soufre est absent de cette couche superficielle.

Approche thermodynamique

Nous avons adopté une approche thermodynamique classique à l'équilibre afin de comprendre les modifications chimiques et minéralogiques survenues dans les échantillons altérés. Le système considéré est l'ensemble des phases solides du ciment hydraté. Cet ensemble de phases est en contact avec une solution dite interstitielle remplissant les pores. Ce système a des échanges avec l'extérieur dès lors qu'il est démoulé et immergé dans un réacteur rempli d'eau. D'après le suivi de la composition de la solution du réacteur, les alcalins Na et K sont libérés des échantillons. De séries d'analyse chimiques ponctuelles effectuées en microsonde électronique, nous avons déduit la composition chimique moyenne de chaque zone. Les éléments Fe et Mg restent immobiles, c'est-à-dire qu'ils se comportent comme en système fermé. Les éléments Ca, Si, Al et S sont mobiles dans la couche superficielle de chaque échantillon, c'est-à-dire qu'ils se comportent comme en système ouvert. Dans les zones intermédiaires entre la partie centrale et la couche superficielle, Si et Al sont jugés immobiles et Ca et S, mobiles.

Le système évolue à température et pression constantes. Les modifications qui surviennent sont dues à des réactions chimiques. Notre approche a consisté à construire des diagrammes de phases afin de retrouver les zonations mises en évidence expérimentalement. Le système chimique global à explorer pour construire ces diagrammes est, en termes d'oxydes, CaO-SiO_2-Al_2O_3-SO_3-MgO-Fe_2O_3-Na_2O-K_2O-CO_2-H_2O. Les alcalins sont mis de côté car ils ne participent à la formation d'aucune phase. Ils peuvent toutefois intervenir indirectement de part leur influence sur l'activité de l'eau. Fe et Mg sont également mis de côté. Ce sont des éléments présents en faible quantité.

Les outils de la thermodynamique classique ne peuvent s'appliquer qu'aux systèmes se trouvant à l'état d'équilibre. Dans le système que nous considérons, la couche superficielle des échantillons issus des trois expériences ne semble pas atteindre un état d'équilibre. En effet, cette partie de l'échantillon est en contact avec une solution qui change de composition en raison du renouvellement en continu du réacteur. Le renouvellement se fait avec de l'eau distillée. La solution du réacteur va donc tendre à devenir une eau quasiment pure vis-à-vis de toutes les phases solides sont en sous-saturation. De plus, cette couche superficielle peut avoir subi une érosion mécanique modifiant sa composition. En revanche, la présence de zones de composition minéralogique constante entre la partie centrale et la partie superficielle des échantillons signifie que des équilibres chimiques locaux se produisent. Ce raisonnement rejoint celui d'Adenot [1992]

et Faucon [1997] qui, pour leurs propres échantillons, ont appliqué l'hypothèse de l'équilibre chimique local à la couche qu'ils appellent « interne », et qui se trouve entre le cœur et la couche superficielle.

Les diagrammes de phases ont été construits avec le logiciel *Zen+k* développé par Guy et Pla [1997b]. Les données thermodynamiques concernant les phases initiales du ciment hydraté et les phases néoformées sont issues de bases de données du milieu cimentier et du milieu de la géochimie. Concernant les CSH, nous avons considéré les données proposées par Atkinson et al. [1989], pour l'ettringite, le monosulfoaluminate de calcium et l'hydrogrenat, les données de Damidot et Glasser [1993], et pour le monocarboaluminate de calcium et l'hémicarboaluminate de calcium les données de Damidot et al. [1994]. Pour la portlandite, les données thermodynamiques sont celles de Babushkin et al. [1985], pour la calcite et la vatérite, les données sont celles de Plummer et Busenberg [1982].

Connaissant la composition du ciment, on peut déterminer l'assemblage de phases le plus stable issu de l'hydratation. Lors de notre exploration du sous-système CaO-Al_2O_3-SO_3-H_2O, le monosulfoaluminate de calcium n'est pas apparu en tant que phase stable. Sa présence a été décelée seulement dans des associations métastables. Atkins et al. [1992] et Damidot et Glasser [1993] ont été confrontés au même problème. Or, expérimentalement, la présence de ce composé dans les échantillons de ciment Portland hydraté est indéniable. En construisant des diagrammes avec le logiciel *Zen+k*, il nous est apparu que le monosulfoaluminate de calcium pouvait devenir une phase stable si l'activité de l'eau était suffisamment inférieure à 1. Le seuil de valeur de l'activité de l'eau permettant au monosulfoaluminate de calcium d'être stable dépend des données thermodynamiques choisies. Toutefois, une activité de l'eau inférieure à 1 est envisageable si des ions alcalins sont présents en forte concentration, comme c'est le cas dans les solutions interstitielles des échantillons de ciment hydraté non altérés.

En supposant que l'activité de l'eau est suffisamment inférieure à 1, l'assemblage de phases solides issu de l'hydratation de ciment Portland est (Portlandite, Ettringite, Monosulfoaluminate de calcium, Hydrogrenat, $(CaO)_{1,8}SiO_2(H_2O)_{2,8}$).

Pour retrouver les compositions des zones intermédiaires entre la partie centrale des échantillons altérés et la couche superficielle, nous avons construit des séries de diagrammes de phases. Les constituants SiO_2 et Al_2O_3 ont été considérés comme immobiles dans ces zones, et CaO, SO_3, CO_2 et H_2O mobiles. C'est donc un espace à quatre dimensions qu'il nous a fallu explorer. Pour cela, nous avons tracé des diagrammes représentant le potentiel chimique de CaO en fonction du potentiel chimique de SO_3 pour différentes valeurs des potentiels chimiques de CO_2 et H_2O.

Les différents diagrammes de phases construits ont permis de mettre en évidence différentes étapes qui pourraient entraîner les zonations observées expérimentalement. Pour les échantillons de pâte de ciment hydraté issus des trois expériences d'altération, un même processus global pourrait expliquer le passage de la partie centrale aux différentes zones de la partie altérée.

Le passage du cœur des échantillons à la zone adjacente s'effectue avec l'augmentation des potentiels chimiques de l'eau et de CO_2, et la diminution du potentiel chimique de CaO. La zone suivante est fortement hétérogène. En raison de cette hétérogénéité, nous distinguons deux types d'associations de phases dans cette zone. Le passage à ces deux associations serait dû, en premier lieu, à l'augmentation des potentiels chimiques de SO_3 et de CO_2 et la diminution du potentiel chimique de CaO, puis à la diminution des potentiels chimiques de SO_3 et CaO, et l'augmentation du potentiel chimique de CO_2. Dans les échantillons altérés par de l'eau déionisée sous atmosphère carbonatée, les variations du potentiel chimique de SO_3 sont moins fortes que celles qui se produiraient dans les échantillons altérés par de l'eau distillée sous atmosphère inerte et dans les échantillons altérés par de l'eau acidifiée à un pH égal à 4 par de l'acide sulfurique.

Dans la pratique, l'augmentation du potentiel chimique de l'eau correspondrait à l'augmentation de l'activité de l'eau due au transport des alcalins de la solution interstitielle dans la solution du

réacteur qui est moins concentrée. L'augmentation du potentiel chimique de CO_2 peut être liée à la présence de CO_2 gazeux dans l'atmosphère du réacteur. Les potentiels chimiques de CaO et SO_3 sont reliés aux concentrations en ions OH^-, Ca^{2+} et SO_4^{2-} qui seraient présents dans la solution interstitielle. Dans la pratique, ces concentrations ne peuvent pas être mesurées dans les différentes zones des échantillons solides. Nous avons seulement pu analyser la partie solide. Nous avons utilisé des résultats de calculs effectués par Adenot [1992] avec son code de calcul DIFFUZON d'Adenot [1992]. Adenot [1992] a établi un modèle pour déterminer, entre autres, la composition chimique et minéralogique de chaque zone formée dans un échantillon de pâte de ciment Portland hydraté lors de son immersion dans de l'eau maintenue déionisée et dépourvue de CO_2. L'intérêt du modèle DIFFUZON est qu'il calcule aussi la composition de la solution interstitielle qui serait en équilibre avec chaque zone. Les conditions d'altération envisagées par DIFFUZON se rapprochent de celles de notre expérience d'altération par de l'eau distillée sous atmosphère inerte. De plus, la zonation établie par le modèle est similaire à celle observée dans nos propres échantillons. Les variations de concentration en ions OH^-, Ca^{2+} et SO_4^{2-} calculées par DIFFUZON pour la solution interstitielle en équilibre avec les différentes zones sont en accord avec les variations de potentiels chimiques de CaO et SO_3 que nous avons supposées.

Altération d'échantillons de mortier dans une solution de Na_2SO_4 dissous

Protocole expérimental

Les ouvrages de béton peuvent subir des dégradations importantes lorsqu'ils sont en contact prolongé avec des sols ou bien des solutions riches en ions sulfates. Dans le milieu cimentier, on parle d'"attaque sulfatique". Les bétons qui subissent une attaque sulfatique gonflent et se désagrègent par défoliation. La formation de phases expansives est responsable de cette destruction des bétons. Ces phases peuvent être de l'ettringite, du gypse ou bien des sels de sulfates de sodium. L'ettringite pouvant être responsable de l'expansion du ciment hydraté est dite "secondaire", pour la distinguer de l'ettringite primaire issue de l'hydratation du ciment. Des ciments Portland sont spécialement formulés pour être résistants aux environnements riches en ions sulfates. En France, la norme NF 1-319 préconise une teneur en aluminate tricalcique réduite par rapport aux ciments Portland courants. Ceci limite la quantité d'alumine susceptible de contribuer à la formation de cristaux d'ettringite secondaire.

Dans d'autres pays de la communauté européenne, les normes visant à classer un ciment Portland comme résistant aux eaux sulfatées ou non, sont différentes. Afin d'harmoniser les différentes approches, une pré-norme européenne est en cours d'expérimentation. Le principe est de tester les différents ciments par des tests de gonflement dans une solution de $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ dissous. Plus précisément, des prismes de mortier sont immergés dans des bacs remplis d'une solution $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ dissous, la concentration en ions sulfates étant de 16 g/l. La solution est renouvelée tous les 28 jours pendant un an, ce qui correspond à 12 renouvellements au total. A chaque renouvellement de solution, la longueur des prismes est mesurée pour déceler un éventuel gonflement.

En 1995, l'ATILH a lancé une campagne d'essais dans les centres techniques des différents groupes cimentiers en présents en France. Le Centre Technique du groupe Vicat a complété cette campagne par des essais complémentaires avec deux types de ciments, un ciment Portland ordinaire et un ciment Portland considéré comme résistant aux eaux sulfatées. Le personnel du centre technique a suivi le gonflement des échantillons et les modifications chimiques et minéralogiques survenues dans les échantillons. A la fin des séries d'expériences, nous avons pu analyser les échantillons à l'Ecole des mines de Saint-Etienne.

Résultats expérimentaux

Les échantillons de mortier à base de ciment Portland ordinaire ont subi une dégradation spectaculaire. Après trois renouvellements de solution, les prismes ont commencé à gonflement fortement, puis ils se sont désagrégés après huit renouvellements.

D'après les analyses faites par le personnel du Centre Technique du groupe Vicat, l'apport d'ions sulfates en grande quantité a entraîné la formation d'un front de précipitation d'ettringite secondaire. Les cristaux néoformés sont massifs et peu élancés, contrairement aux cristaux d'ettringite primaire. Le front de précipitation se forme en bordure d'échantillon et progresse vers le cœur. Les cristaux d'ettringite secondaire remplacent la portlandite dans les auréoles de transition, et précipitent également dans la masse d'hydrates. La question que l'on peut se poser est de savoir si la formation de ce front et sa progression génère une expansion ou non. Selon Deng et Tang [1994], l'expansion est liée à la distribution de l'ettringite secondaire. Lorsqu'ils se forment dans des zones peu confinées, comme dans des bulles d'air ou bien des auréoles de transition, la précipitation d'ettringite secondaire génère peu ou pas d'expansion. Par contre, si les cristaux néoformés se trouvent confinés au sein de la pâte, leur précipitation cause une expansion notable.

Ce front de précipitation d'ettringite est suivi d'un front de précipitation de gypse. Lors de la progression des fronts vers le cœur des échantillons, l'ettringite et le gypse disparaissent des zones traversées. Après le passage de ces fronts, des modifications sont observées dans la masse d'hydrates. D'une part, cette masse est entrecoupée de fissures qui étaient remplies d'ettringite secondaire et de gypse, et qui se retrouvent vides. Les auréoles de transition, qui contenaient elles aussi de l'ettringite secondaire puis du gypse, sont vides. Les granulats sont désolidarisés de la masse d'hydrates. D'autre part, la composition de la masse d'hydrates a changé de composition. Les CSH sont devenus peu calciques et sont mélangés à de la silice amorphe. Ils présentent une forte teneur en sulfates, probablement sous forme d'ions adsorbés à la surface des hydrates. De la calcite s'est formée en bordure d'échantillons. Sa présence n'est pas surprenante car les expériences n'ont pas été effectuées sous atmosphère inerte, mais à l'air ambiant.

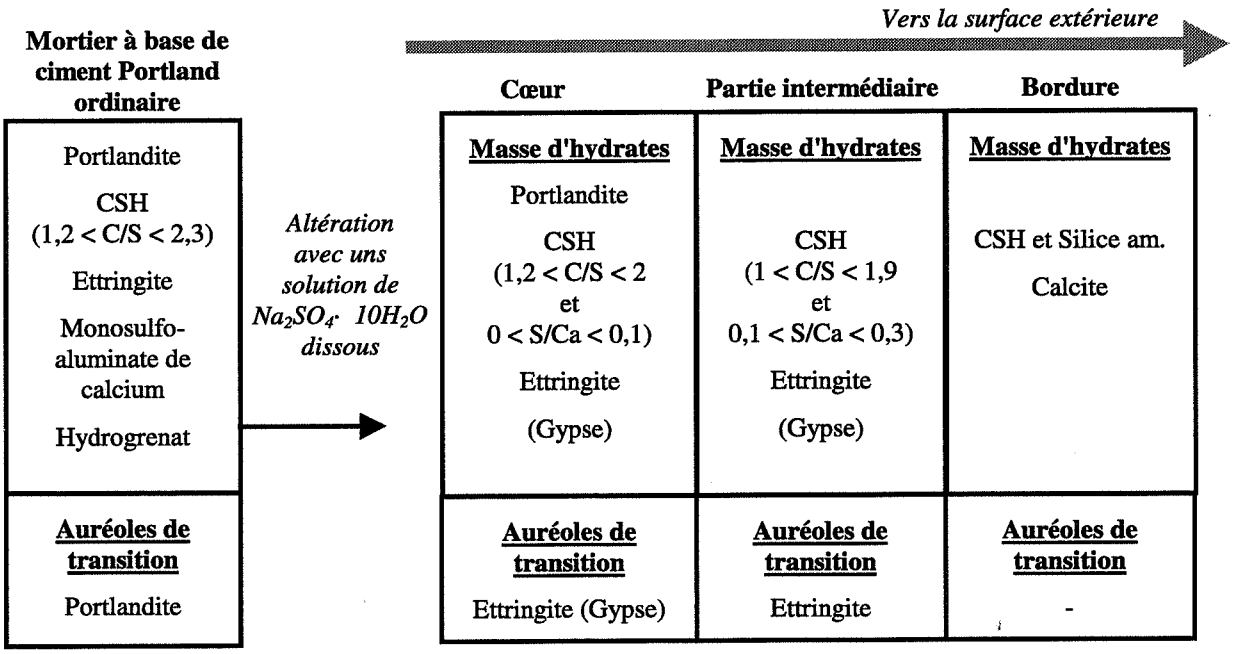
A l'Ecole des mines, nous avons retrouvé les étapes chronologiques de dégradation des échantillons en analysant les échantillons du cœur vers leur surface extérieure. Le front de précipitation d'ettringite secondaire a pénétré jusqu'au cœur des échantillons. Ce cœur présente encore des caractéristiques de composition et microstructure similaires à celles des échantillons initiaux, en plus de la présence d'ettringite secondaire. Son analyse nous permet de retranscrire la première étape d'altération des mortiers. La différence entre nos propres observations et celles du personnel du Centre Technique Louis Vicat et l'absence du gypse. Cette phase a dû se stabiliser avant la fin de l'expérience.

Les échantillons de mortier à base de ciment Portland classé comme résistant aux eaux sulfatées ont subi une dégradation moins spectaculaire. Un gonflement a été décelé au cours des différents prélèvements, mais les prismes ont gardé leur cohésion et ne se sont pas désagrégés.

Comme pour les échantillons à base de ciment Portland ordinaire, l'immersion des prismes dans la solution riche en ions sulfates entraîne la formation d'un front de précipitation d'ettringite secondaire et d'un front de précipitation de gypse. Mais dans ces échantillons, comme la teneur en alumine est faible, les cristaux d'ettringite secondaire sont formés en faible quantité. Ils sont dispersés dans la masse d'hydrates et ne semblent pas générer de fissuration.

La partie centrale des échantillons, entourée par cette couronne de gypse, est restée intacte.

Par contre, le front de précipitation est matérialisé par une couronne qui progresse de la surface extérieure vers le cœur. Au bout d'un an, cette couronne fait 10 à 20 µm d'épaisseur, et elle est distante de 300 à 500 µm de la surface extérieure.



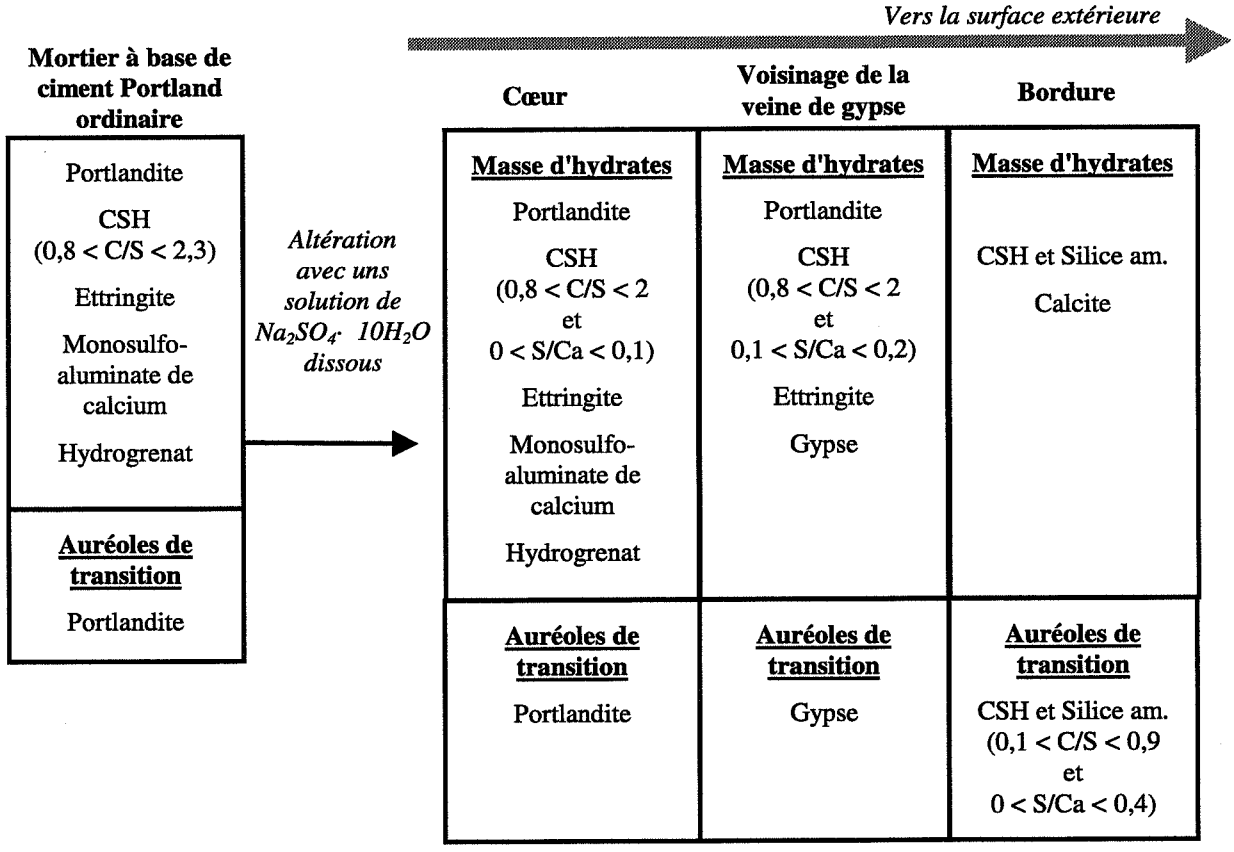


Fig. VII-2 : Schématisation des zonations observées dans les échantillons de mortiers immergés dans une solution de $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ dissous

Au niveau de la couronne de gypse, la portlandite des auréoles de transition est partiellement remplacée par du gypse. La masse d'hydrates est composée de CSH fortement calciques, comme dans les échantillons témoins, mais avec une teneur en soufre supérieure à celle des CSH initiaux.

Dans les zones qui ont été traversées par le front de précipitation de gypse, la masse d'hydrates est entrecoupée de fissures vides. Des cristaux d'ettringite secondaire sont répartis en faible quantité dans la masse d'hydrates. Les CSH sont moins calciques que les CSH des échantillons témoins, et présentent des teneurs en soufre élevées. Le soufre se trouve probablement sous forme d'ions sulfates adsorbés à la surface des hydrates. Dans les auréoles de transition, le gypse qui avait remplacé la portlandite a disparu. L'interface entre les grains de sable et la masse d'hydrates est constituée seulement de CSH faiblement calciques mélangés à de la silice amorphe, ce mélange présentant une teneur en soufre élevée.

Les zonations observées dans les échantillons après leur immersion dans une solution de $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ dissous sont résumées à la figure VII-2. Cette figure fait une distinction entre l'évolution de la masse d'hydrates et celle des auréoles de transition parce qu'elles sont différentes. Dans les échantillons de mortier altérés avec de l'eau déionisée, acidifiée ou non, il n'y avait pas eu de différence d'évolution majeure entre les auréoles de transition et le reste de la pâte, conformément aux résultats de Bourdette [1994].

Approche thermodynamique

L'apparition de l'ettringite puis du gypse dans les échantillons de mortier altéré peut s'expliquer par une forte augmentation du potentiel chimique du constituant SO_3. Cette augmentation du potentiel chimique de SO_3 peut se justifier par la présence d'ions sulfates en grande quantité dans la solution des bacs. La décalcification des CSH, elle, est liée à la diminution du potentiel chimique de CaO qui accompagne l'augmentation du potentiel chimique de SO_3. Cette baisse de potentiel chimique du constituant CaO peut se justifier, dans la pratique, par la migration par diffusion d'ions calcium de la solution interstitielle dans la solution des bacs. Comme la solution des bacs est renouvelée régulièrement, les ions calcium ainsi libérés sont évacués et la diffusion du calcium des échantillons vers la solution des bacs peut reprendre.

Conclusion et perspectives

Les différentes expériences menées en laboratoire ont permis de mettre en évidence des processus d'altération de matrices cimentaires qui seraient en contact avec certaines eaux de pluie et des eaux riches en ions sulfates. Les outils analytiques courants en géochimie comme la diffraction aux rayons X, la microscopie électronique et la microsonde, se sont avérés adaptés pour étudier les modifications chimiques et minéralogiques survenues dans différents types de matrices.

En construisant des diagrammes de phases, nous avons adopté une démarche semi-quantitative pour comprendre les phénomènes pouvant être à l'origine de ces modifications. Les conclusions tirées de cette approche thermodynamique sont en accord avec des modèles existants comme le modèle Diffuzon d'Adenot [1992].

En prolongement de ce travail, nous pourrions envisager l'analyse de bétons prélevés sur des ouvrages de différents âges, et qui auraient été en contact avec des eaux de pluie et de rivières. Le passage du laboratoire au terrain permettrait de valider ou non les conclusions tirées de notre approche thermodynamique.

Références bibliographiques :

Adenot F. : *Caractérisation et modélisation des processus physiques et chimiques de dégradation du ciment.* Thèse, université d'Orléans, 1992.

Adenot F., Aspart A. : "Modélisation de l'influence du débit de renouvellement de la solution agressive sur la cinétique de dégradation d'une pâte de ciment", «Material Science and Concrete Properties» 1rst meeting, 5-6 mars 1998, Toulouse, France, pp. 141-149.

Adenot F., Richet C., Faucon P. : "Long term prediction of concrete durability in radioactive waste management : Influence of the pH of the agressive solution", International Conference on Engineering Materials, Ottawa, Canada, 1997.

Atkins M., Glasser F.P., Kindness A., McPhee D.E. : "Solubility data for cement", 1991, DOE Report n° DoE/HMIP/RR/91/032.

Atkins M., Bennet D.G., Dawes A.C., Glasser F.P., Kindness A., Read D. : "A thermodynamic model for blended cements", *Cem. and Concr. Res.*, 1992, **22**, pp. 497-502.

Atkinson A., Hearne J.A., Knights C.F. : "Aqueous chemistry and thermodynamics modelling of $CaO-SiO_2-H_2O$ gel", *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1989, pp. 2371-2379.

Ayora C., Chinchón S., Aguado A., Guirado F. : "Weathering of iron sulfides and concrete alteration : thermodynamic model and observation in dam from Central Pyrennes", 1998, *Cem. and Concr. Res.*, **28**, pp. 591-603.

Babushkin V.I., Matveyev G.M., Mchedlov-Petrossyan O.P. : *Thermodynamics of silicates.* Ed. Springer-Verlag, Berlin, 1985.

Babushkin V.I., Kolomatskiy N.S. : *Calcium Aluminate Hydration.* Trudy Kubanskogo politekhnichcheskogo instituta, Krasnodar, 1979.

Batic O.R., Milanesi C.A., Maiza P.J., Marfil S.A. : "Secondary ettringite formation in concrete subjected to different curing conditions", 2000, *Cem. and Concr. Res.*, **30**, pp.1407-1412.

Bentz D.P., Garboczi E.J. : "A digitized simulation model for microstructural development", 1991, *Adv. Cem. Mater. Ceram. Trans.*, **16**, pp. 211-226.

Berner E.K., Berner S.A. : *The global water cycle : Geochemistry and Environment.* Prentice Hall, Englewood Cliff, New Jersey, 1987.

Bourdette B. : *Durabilité du mortier : prise en compte des auréoles de transition dans la caractérisation et la modélisation des processus physiques et chimiques de l'altération.* Thèse, INSA Toulouse, 1994.

Brimblecombe P. : *The Big Smoke.* Metheren, Londres, 1987.

Cheng-Yi H., Feldman R.F. : "Hydration reactions in Portland Cement-Silica fume blends", *Cem. and Concr. Res..*, 1985, **15**, pp.585-592.

Cobble J.W., *J. Am. Chem. Soc.*, 1964, **86**, p. 5394.

Côté P.L., Constable T.W. : "An evaluation of cement-based waste forms using the results of approximately two years of dynamic leaching", *Nuclear and Chemical Waste Management*, 1987, **7**, pp. 129-139.

Cox J.D., Wagman D.D., Mededev V.A. : *Codata Key values for thermodynamics.* Hemisphere, 1989.

Damidot D., Glasser F.P. : "Thermodynamic investigation of the $CaO-Al_2O_3-CaSO_4-H_2O$ system at 25°C and the influence of Na_2O", *Cem. and Concr. Res.*, 1993, **23**, pp. 221-238.

Damidot D., Stronach S., Kindness A., Atkins M., Glasser F.P. : "Thermodynamic investigation of the $CaO-Al_2O_3-CaO_3-H_2O$ closed system at 25°C and the influence of Na_2O", *Cem. and Concr. Res.*, 1994, **24**, pp. 563-572.

Damidot D., Glasser F.P. : "Thermodynamic investigation of the $CaO-Al_2O_3-CaSO_4-CaCO_3-H_2O$ system at 25°C and the influence of Na_2O", *Adv. in Cem. Res.*, 1995, **7**, pp. 129-134.

Damidot D., Glasser F.P. : "Investigation of the $CaO-Al_2O_3-SiO_2-H_2O$ system at 25°C by thermodynamic calculations", *Cem. and Concr. Res.*, 1995, **25**, pp. 22-28.

Davies C.W. : "The extend of dissociation of salts in water. VIII. An equation for the mean ionic activity coefficient in water, and a revision of the dissociation constant of some sulfates", *J. Chem. Soc.*, 1938, pp. 2093-2098.

Debye P, Hückel E. : On the theory of electrolytes", *Phys. Z.*, 1923, **24**, pp. 185-208.

Delagrave A., Pigeon M., Marchand J., Révertégat E. : "Influence of chloride ions and pH levels on the durability of high performance cement pastes (part II)", *Cem. and Concr. Res.*, 1996, **26**, pp.749-760.

Demirbaş A., Öztrürk T., Karataş F.O. : "Long-term wear on outside walls of buildings by sulfur dioxyde corrosion", *Cem. and Concr. Res.*, 2001, **31**, pp. 3-6.

Deng M., Tang M. : "Formation and expansion of ettringite crystals", *Cem. and Concr. Res.*, 1994, **24**, pp.119-126.

Drever J.I. : *The geochemistry of natural waters (2^{nd} edition).* Ed. Prentice Hall, New Jersey, 1988, 437 pages.

Faucon P. : *Durabilité du béton : physico-chimie de l'altération par de l'eau.* Thèse, Université de Cergy-Pontoise, 1997.

Fuji K., Kondo W. : "Heterogeneous equilibrium of calcium silicate hydrate in water at 30°C", *J. Ceram. Soc. Dalton Trans.*, 1981, **2**, pp. 645-651.

Gallowey J.N., Likens G.E., Keene W.C., Miller J.M. : "The composition of precipitation in remote area of the world", *J. Geoph. Res.*, 1982, **82 C11**, pp. 8771-8786.

Gartner E.M., Jennings H.M. : "Thermodynamics of calcium silicate hydrates and their solutions", *J. Amer. Ceram. Soc.*, 1987, **70**, pp. 743-749.

Gibbs R.J. : "Mechanisms controlling world water chemistry", *Science*, 1970, **170**, p.1088.

Glasser F.P., Lachowski E.E., McPhee D.E. : "Compositionnal model for calcium silicate hydrate (C-S-H) gels, their solubilities, and free energie of formation", *J. Am. Ceram. Soc.*, 1987, **70** [7], pp. 481-485.

Gollop R.S. , Taylor H.F. : "Microstructural and microanalytical studies of sulfate attack ; I. Ordinary Portland Cement Paste", *Cem. and Concr. Res.*, 1992, **22**, pp. 1027-1038.

Gollop R.S. , Taylor H.F. : "Microstructural and microanalytical studies of sulfate attack ; II. Sulfate-Resisting Portland Cement Paste : ferrite composition and hydration chemistry", *Cem. and Concr. Res.*, 1994, **24**, pp. 1347-1358.

Gollop R.S. , Taylor H.F. : "Microstructural and microanalytical studies of sulfate attack ; III. Sulfate-Resisting Portland Cement Paste : reactions with sodium and magnesium sulfate solutions", *Cem. and Concr. Res.*, 1995, **25**, pp. 1581-1590.

Greenberg S.A., Chang T.N., Anderson E. : "Investigation of the colloidal hydrated calcium silicates, II. Solubility relationships in the calcium oxide-silica-water system at 25°C", *J. Phys. Chem.*, 1965, **69** [1], pp.182-188.

Guy B., Pla J.M. (1997a) : "Structure des diagrammes de phases pour des systèmes chimiques à n constituants et n+k phases : le concept d'affigraphie", *C.R.Acad.Sci. Paris*, 1997, t.324, série IIa, pp. 737-743.

Guy B., Pla J.M. (1997b) : ""Zen+k", a computer code for phase diagram prediction based on a new multi-dimensional approach", Intern.Confer. Calphad XXVI, University of Florida, May 11-16 1997, T. Anderson editor, p. D5.

Hamid S.A. : "The crystal structure of the 11 Å natural tobermorite $Ca(SiO_7(OH)_{1.5})H_2O$", *Zeitschrift für Kristallographie*, 1981, **154**, pp.189-198.

Harvie C.E., Weare J.W. : "The prediction of mineral solubilities in natural waters : the Na-K-Mg-Ca-Cl-SO_4-H_2O systeme from zero to high concentration at 25°C", *Geochim. Cosmochim. Acta,* 1980, **44**, pp. 981-997.

Haubert M. : *Bilan hydrochimique d'un bassin-versant de moyenne montagne : la Dranse de Bellevaux, Haute-Savoie*. Thèse, Centre de Recherches géodynamiques de Thônon-les-Bains, 1982.

Hime W.G., Mather B. : "«Sulfate attack» or is it? ", *Cem. and Concr. Res.*, 1999, **29**, pp. 789-791.

Huang X., Qicong W., Zhongyues S. : AAPG Annual Meeting, 2000.

Jappy T.G., Glasser F.P., *Adv. Cem. Res.*, 1992, **4 (1)**, pp. 1-8.

Jennings H.M. : "Aqueous solubility relationships for two types of calcium silicate hydrate", *J. Am. Ceram. Soc.*, 1986, **69** [8], pp. 614-618.

Klur I. : *Etude par RMN de la structure des silicates de calcium hydratés*. Thèse, Université Paris VI, 1996.

Kuzel H.J. : "Initial hydration reactions and mechanisms of delayed ettringite formation in Portland Cements", *Cement and Concrete Composites*, 1996, **18**, pp. 195-203.

Lawrence C.D. : "Sulphate attack on concrete", 1990, *Mag. of Concr. Res.*, **42**, pp. 249-264.

Le Chatelier H. : "Recherches expérimentales sur la constitution des mortiers hydrauliques", Ed. Dunod, Paris 1904.

Longuet P. : "La protection des armatures dans le béton armé élaboré avec des ciments au laitier", *Silicates industriels*, **7-8**, pp. 321-328.

Maso J.C. : "La liaison entre les granulats et la pâte de ciment hydraté", 7ème congrès Int. de la chimie des ciments, **I**, Paris, France, 1980, pp. 378-380.

Matte V. : "Simulated microstructure and transport properties of ultra-high performance cement-based materials", *Cem. and Concr. Res.*, 2000, **30**, pp. 1947-1954.

McConnell J.C.C. : "The hydrated calcium silicates Rivsersideite, Tobermorite, Plombierite", *Mineralog. Mag.*, 1954, **30**, pp.293-305.

Magliani, Depetris : "Caracteristica quimicas de la aguas del Rio Salado inferior (Provincia de Sante Fe)", *Physis*, 1970, **XXX (80)**, pp. 19-32

Mehta P.K. : "Mechanism of sulphate attack on porltand cement : an another look", *Cem. and Concr. Res.*, 1983, **13**, pp 401-406.

Meybeck M. : "Atmospheric inputs and river transport of dissolved substances", Proc. IASH Symp. Hamburg August 1983, Int. Ass. Hydrol. Sci. Publ. 141, pp. 173-192.

Meybeck M. : "Global change weathering of surficial rocks estimated form river dissolved loads", *American Journal of Sciences*, 1987, **287**, pp. 400-428.

Meybeck M. : *Le fleuve et le cycle géochimique des éléments.* Thèse de doctorat d'Etat ès Sciences Naturelles, Université Pierre et Marie Curie, 1984.

Mohan K., Taylor H.F., ICDD Grant-in-Aid, 1980, Université de Aberdeen, Old Aberdeen, Scotland.

Moudilou E. : *Cinétiques et mécanismes de relargage des métaux lourds présents en traces dans les matrices cimentaires.* Thèse, Université d'Orléans, 2000.

Moulin I. : *Spéciation du plomb, du cuivre, du zinc, du chrome (III) et (VI) dans les hydrates du ciment.* Thèse, Université d'Aix-Marseille, 1999.

Newbury D.E., Taylor H.F. : "An electron microprobe study of mature cement paste", *Cem. and Concr. Res.*, 1984, pp. 565-573.

Nishikawa T., Suzuki K., Ito S. : "Decomposition of synthesized ettringite by carbonation", *Cem. and Concr. Res.*, 1992, **22**, pp. 6-14.

Nonat A. : "Les phases lamellaires, produits d'hydratation du ciment", *Bull. Liaison S.F.M.C.*, 2000, **12**, p. 125.

Nordstrom D.K., May H.M. : "Aqueous equilibrium data for mononuclear aluminum species". In *The environmental chemistry of aluminum,* Ed. G. Sposito, 1996, pp. 39-80. Lewis.

Odler I., *in 7th ICCC*, 1981, **4**, p. 493.

Patel R.G., Killoh D.C., Parrot L.J., Gutteridge W.A., *Mater. Constr.*, 1988, **21**, p. 192.

Perkins R.B., Palmer C.D. : "Solubility of ettringite ($Ca_6[Al(OH)_6]_2(SO_4)_3 \cdot 26H_2O$) at 5-75°C", *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1999, **63**, pp. 1969-1980.

Perrot P. : *Dictionnaire de thermodynamique. De l'Absolu au Zéro absolu.* Interéditions, Paris, 1994.

Pitzer K.S. : *J. Phys. Chem.*, 1973, **77**, pp. 268-277.

Plummer L.N., Busenberg E. : "The solubilities of calcite, aragonite and vaterite in CO_2-H_2O solutions between 0 and 90°C, and an evaluation of the aqueous model for the system $CaCO_3$-CO_2-H_2O", *Geochimica et Cosmochimica Acta,* 1982, **46**, pp. 1011-1040.

Poellmann H., Kuzel H.J. Wena R. : "Solid solution of ettringites, Part I : Incorporation of OH^- and CO_3^{2-} in $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 3CaSO_4 \cdot 32H_2O$", *Cem. and Concr. Res.*, 1990, **20**, pp. 941-947.

Pollit H.W.W. et Brown A.W. , *in 5th ISCC,* 1969, **1**, p. 322.

Powers T.C., *in 4th ISCC,* 1962, **2**, p. 577.

Reardon E.J. : "An ion interaction model for the determination of chemical equilibria in cement:water systems", *Cem. and Concr. Res.*, 1990, **20**, pp. 175-192.

Reardon E.J. : "Problems and approaches to the prediction of the chemical composition in cement/water systems", *Waste Management,* 1992, **12**, p. 221-239.

Reeder S.W., Hitchon B., Levinson A.A. : "Hydrogeochemistry of the surface waters of the Mackenzie river drainage basin, Canada", *Geoch. Cosmoch. Acta*, 1972, **36**, pp. 825-865

Richardson I.G. : "The nature of C-S-H in hardened cements", *Cem. and Concr. Res.*, 1999, pp. 1131-1147.

Richardson I.G., Groves G.W. : "Microstructure and microanalysis of hardened ordinary Portland cement pastes", *Journal of Materials Sciences*, 1993, **28**, pp. 265-277.

Robie R.A., Hemingway B.S., Fisher J.R. : *Thermodynamic properties of minerals and related substances at 298.15 K et 1 bar (10^5 Pascals) pressure and at higher temperatures.* U.S. Geol. Surv. Bull., 1979, **1452**, 456 pages.

Savenko V.S. : "On the role of the atmospheric transfer of the ocean salts in the formation of the continents water chemical composition", 22ème congrès int. de géographie, Moscou 1976, Section 2, pp. 193-196.

Schindler D.W., Newbury R.W., Beaty K.G., Campbell P. : "Natural water and chemical budgets for a Precambrian lake basin in Central Canada", *Can. Fish. Res. Bd. J.*, 1976, **33**, pp. 2526-2543.

Scrivener K.L., PhD Thesis, University of London, 1984.

Scrivener K.L., Gartner E. : "Microstructural gradients in cement paste around aggregate particles", 1988, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, Vol. 114.

Scrivener K.L., Pratt P.L. : *Characterization of interfacial microstructure, State of the art report.* RILEM TC 108, 1993.

Serclérat I. : *Les métaux en traces dans le clinker de ciment Portland : Rétention dans les mortiers et intégration dans les hydrates du ciment.* Thèse, INSA Lyon, 1996.

Shock E.L., Helgeson H.C. : "Calculation of the thermodynamic and transport properties of aqueous species at high pressures and temperatures : Correlation algorithms for ionic species and equations of state prediction to 5 kb and 1000°C", *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1988, **52**, pp. 2009-2036.

Shock E.L., Sassani D.C., Willis M., Sverjensky D.A. : "Inorganic species in geologic fluids : Correlations among standard molal thermodynamic properties of aqueous ions and hydroxide complexes", *Geochim. Cosm. Acta*, **61**, pp. 907-950.

Sigg L. Stumm W., Behra P. : *Chimie des milieux aquatiques.* Editions Masson, Paris, 1992.

St John D.A. : "An unusual case of ground water sulphate attack on concrete", 1982, *Cem. and Concr. Res.*, **12**, pp. 633-639.

Slegers P.A., Rouxhet P.G. : "Carbonation of the hydration products of tricalcium silicate", *Cem. Concr. Res.*, 1976, **6**, pp. 381-388.

Stallard R.F., Edmond J.M. : "Geochemistry of the Amazon : I. Precipitation chemistry and the marine contribution of the dissolved load at the time of peak discharge", 1981, *J. Geophy. Res.*, **86**, pp. 9844-9858.

Suzuki K., Nishikawa T., Ito S. : "Formation and carbonation of C-S-H in water", *Cem. and Conc. Res.*, 1985, **15**, pp. 213-224.

Taylor H.F. W. : "Hydrated Calcium Silicates", *J. Chem. Soc.*, 1953, **33**, pp. 163-171.

Taylor H.F. W. : *Cement Chemistry.* Ed. Telford, New-York, 1997.

Taylor H.F.W. : "Hydrated Calcium Silicates. Part. I, Compound Formation at Ordynary Temperatures", *J. Am. Ceram. Soc.*, 1950, pp. 3682-3690.

Vater H., *Z. Kristallogr.*, 1897, **27**, p. 486.

Vater H., *Z. Kristallogr.*, 1899, **30**, p. 373.

Warren C.J., Reardon E.J. : "The solubility of ettringite at 25°C", *Cem. and Concr. Res.*, 1994, **24**, pp. 1515-1524.

White W.M. : *Geochemistry.* [On line] New-York : Cornell University, 1997. Disponible sur Internet : <URL : http//www.geo.cornell.edu/geology/classes/>.

Winkler : *Stone : Properties, Durability in Man's Environment.* Springer Verlag, New-York, 1975.

Wolf G., E. Königsberger, Schmidt H.G., Königsberger L.C., Gamsjäger H. : "Thermodynamic aspects of the vaterite-calcite phase transition", *Journal of Therm. Anal. Cal.*, 2000, **60**, pp. 463-472.

Wolter A., *Zem. Kalk. Gips*, **38**, p.612.

Zhao H. et Darwin D. : "Quantitative backscattered electron analysis of cement paste", *Cem. and Concr. Res.*, 1992, **22**, pp. 695-706.

Zverev V.P., Rubeikin V.Z. : "The role of atmospheric precipitation in circulation of chemical elements between atmosphere, hydrosphere and litosphere", Proc. Symp., Tokyo 1970, Clark, Wash D.C., pp. 613-620.

Liste des figures

Fig. I-1 : Schématisation des phases qui apparaissent dans le four depuis la farine du cru jusqu'au clinker (modifié de Wolter [1985])
Fig. I-2 : Données sur l'Industrie Cimentière française en 1999 (Ciments, Bétons, Plâtres, Chaux, Novembre-Décembre 2000)
Fig. I-3 : Accrochage d'une chaîne de silicates sur un plan de calcium (Faucon [1997])
Fig. I-4 : Compensation des charges par des protons dans l'espace interfoliaire (d'après Faucon [1997])
Fig. I-5 : Compensation des charges par des ions calcium dans l'espace interfoliaire (d'après Faucon [1997])
Fig. I-6 : Rapport C/S des CSH en fonction de la concentration en calcium de la solution en équilibre vis-à-vis des CSH
Fig. I-7 : Quantité de portlandite présente dans des mortiers de ciment portland et de fumées de silice (Cheng-Yi et Feldman [1985])
Fig. I-8 : Degré d'hydratation du ciment en fonction de la distance au granulat (Scrivener et Pratt [1993])
Fig. I-9 : Profils de concentration de Ca, Si, Al et S dans un mortier (Bourdette [1994])
Fig. II-1 : Cycle des roches
Fig. II-2 : Composition de solution interstitielle de ciment Portland hydraté et composition moyenne d'eaux de rivières
Figure III-1 : Zonation au sein d'un échantillon altéré de C_3S hydraté (d'après Faucon [1997])
Figure III-2 : Zonation au sein d'un échantillon altéré de C_3S et de C_3A hydratés (d'après Faucon [1997])
Figure III-3 : Zonation au sein d'un échantillon altéré de C_3S et de nitrate de fer hydratés (d'après Faucon [1997])
Fig. III-4 : Zonation chimique des échantillons de Faucon [1997]
Fig. III-5 : Profil du pourcentage massique de Ca dans les échantillons altérés (Matte [2000])
Fig. III-6 : Evolution de la concentration de calcium dans le réacteur (rapport entre le volume et le débit d'alimentation du réacteur: V/Q = 5 heures) (modifié d'Adenot et Aspart [1998])
Fig. III-7 : Zonation des échantillons altérés d'Adenot [1992]
Fig. III-8 : Zonation des échantillons altérés (Révertégat [1997])
Fig. III-9 : Cellule de lixiviation Leachcrete® (Moudilou [2000])
Fig. III-10 : Profils de concentration en Ca, Si, Fe et S dans les échantillons de Moudilou [2000].
Fig. III-11 : Profils des teneurs en portlandite, calcite et ettringite dans les échantillons de Moudilou [2000]
Fig. III-12 : Profils des teneurs en Ca et Si mesurées par microsonde électronique des échantillons altérés de Delagrave et al. [1996]
Fig. III-13 : Section d'échantillon altéré (Révertégat et al. [1992])
Fig. III-14 : Profil de concentration en Ca obtenu par microsonde
Fig. III-15 : Zonation des éhantillons de Révertégat et al. [1997]
Fig. III-16 : Zonation des dalles de bétons d'une mine d'uranium (Rougeau [1994])
Fig. III-17 : Section d'un cube de pâte altéré (Gollop et Taylor [1992])
Fig. III-18 : Diagrammes représentant les rapports atomiques Al/Ca en fonction de Si/Ca dans les échantillons altérés (Gollop et Taylor [1992])
Fig. III-19 : Diagrammes représentant les rapports atomiques S/Ca en fonction de Al/Ca dans les échantillons altérés (Gollop et Taylor [1992])
Fig. IV-1 : Diffractogramme d'une pâte de ciment après deux mois d'hydratation
Fig. IV-2 : Observation d'une section polie de pâte de ciment CPA-CEM I 52,5 R hydraté
Fig. IV-3 : Diagramme (Al+Fe)/Ca = f(Si/Ca) (Pâte de CPA-CEM I 52,5 R hydraté)
Fig. IV-4 : Diagramme S/Ca = f((Al+Fe)/Ca) (Pâte de CPA-CEM I 52,5 R hydraté)
Fig. IV-5 : Histogramme des rapports C/S des CSH de la pâte de CPA-CEM I 52,5 R hydraté
Fig. IV-6 : Diagramme (Al+Fe)/Ca = f(Si/Ca) (Pâte de CPA-CEM I 52,5 hydraté)
Fig. IV-7 : Diagramme S/Ca = f((Al+Fe)/Ca) (Pâte de CPA-CEM I 52,5 hydraté)
Fig. IV-8 : Diagramme (Al+Fe)/Ca = f(Si/Ca) (Pâte de CPA-CEM I 52,5 PM ES hydraté)
Fig. IV-9 : Diagramme S/Ca = f((Al+Fe)/Ca) (Pâte de CPA-CEM I 52,5 PM ES hydraté)
Fig. IV-10 : Histogramme des rapports C/S des CSH de la pâte de CPA-CEM I 52,5 PM ES hydraté
Fig. IV-11 : Observation au MEB d'une section polie de mortier de ciment Portland hydraté
Fig. IV-12 : Observation au MEB d'une section polie de Cimax®
Fig. IV-13 : Observation d'une section polie de Cimax® au MEB, et cartes de répartition d'éléments associées
Fig. IV-14 : Diagramme (Al+Fe)/Ca = f(Si/Ca) (échantillon de Cimax®)
Fig. IV-15 : Diagramme S/Ca = f((Al+Fe)/Ca) (échantillon de Cimax®)
Fig. V-1 : Cellule d'altération par de l'eau distillée sous atmosphère inerte
Fig. V-2 : Evolution du pH de la solution du réacteur (altération par de l'eau distillée sous atmosphère inerte)
Fig. V-3 : Diagrammes de spéciation chimique de Si, Al, Fe en solution aqueuse en fonction du pH
Fig. V-4 : Evolution des concentrations en Ca, Si, Al, S, Mg et Fe dans la solution du réacteur (altération par de l'eau distillée sous atmosphère inerte)
Fig. V-5 : Méthode numérique d'intégration des concentrations instantanées
Fig. V-6 : Quantités de Ca, Si, Al, S, Fe et Mg libérées dans le temps (altération par de l'eau distillée sous atmosphère inerte)
Fig. V-7 : Section d'échantillon de pâte altéré par de l'eau distillée sous atmosphère inerte
Fig. V-8 : Vue globale d'une section de pâte altérée au MEB (altération par de l'eau distillée sous atmosphère inerte)
Fig. V-9 : Découpage de la partie altérée de la section en plusieurs zones (altération par de l'eau distillée sous atmosphère inerte)
Fig. V-10 : Cartes de répartition d'éléments associées à l'image de la figure V-7
Fig. V-11 : Profils des pourcentages atomiques de Ca, Si, Al, S, Fe, Mg dans les échantillons altérés par de l'eau distillée sous atmosphère inerte (analyses effectuées en microsonde)
Fig. V-12 : Profils approximatifs des teneurs en Ca, Si, S, Al, Fe et Mg dans les échantillons altérés par de l'eau distillée sous atmosphère inerte.
Fig. V-13 : Usure des échantillons de pâte pas à pas
Fig. V-14 : Analyses par DRX à 1200 µm, 1100 µm, 1000 µm de distance de la surface extérieure (échantillons altérés par de l'eau distillée sous atmosphère inerte)
Fig. V-15 : Analyses par DRX à 900 µm, 800 µm, 700 µm de distance de la surface extérieure (échantillons altérés par de l'eau distillée sous atmosphère inerte)

Fig. V-16 : Analyses par DRX à 600 µm, 400 µm, 300 µm de distance de la surface extérieure (échantillons altérés par de l'eau distillée sous atmosphère inerte)
Fig. V-17 : Analyses par DRX à 210 µm, 130 µm de distance de la surface extérieure, et en surface (échantillons altérés par de l'eau distillée sous atmosphère inerte)
Fig. V-18 : Variations des intensités des pics principaux d'identification des phases en DRX en fonction de la distance à la surface extérieure (altération par de l'eau distillée sous atmosphère inerte)
Fig. V-19 : Diagrammes de composition du cœur de l'échantillon (altération par de l'eau distillée sous atmosphère inerte)
Fig. V-20 : Histogramme de distribution des rapports C/S des CSH du cœur de l'échantillon altéré (altération par de l'eau distillée sous atmosphère inerte)
Fig. V-21 : Diagrammes de composition de la zone 1 (altération par de l'eau distillée sous atmosphère inerte)
Fig. V-22 : Histogramme de distribution des rapports C/S des CSH de la zone 1 (altération par de l'eau distillée sous atmosphère inerte)
Fig. V-23 : Observation au MEB de la zone 1 de l'échantillon altéré par de l'eau distillée sous atmosphère inerte
Fig. V-24 : Diagrammes de composition de la zone 2 (altération par de l'eau distillée sous atmosphère inerte)
Fig. V-25 : Histogramme de distribution des rapports C/S des CSH de la zone 2 (altération par de l'eau distillée sous atmosphère inerte).
Fig. V-26 : Observation au MEB de la zone 2 de l'échantillon altéré par de l'eau distillée sous atmosphère inerte
Fig. V-27 : Diagrammes de composition de la zone 3 (bordure de l'échantillon altéré par de l'eau distillée sous atmosphère inerte)
Fig. V-28 : Histogramme de distribution des rapports C/S des CSH de la zone 3 (altération par de l'eau distillée sous atmosphère inerte).
Fig. V-29 : Diagrammes triangulaires (Mg, Ca, Al) pour les différentes zones de l'échantillon altéré par de l'eau distillée sous atmosphère inerte.
Fig. V-30 : Observation au MEB de la zone 3 de l'échantillon altéré par de l'eau distillée sous atmosphère inerte
Fig. V-31 : Cellule d'altération par de l'eau en atmosphère carbonatée
Fig. V-32 : pH de la solution du réacteur en fonction du temps (altération par de l'eau sous atmosphère carbonatée)
Fig. V-33 : Spéciation de Si, Al et Fe en fonction du pH
Fig. V-34 : Concentrations en Ca, Si, Na, K, Fe, Mg, Al et SO_4^{2-} dans la solution du réacteur (altération par de l'eau sous atmosphère carbonatée)
Fig. V-35 : Quantités de Ca, Si, Na, K, Fe, Mg, Al et SO_4^{2-} libérées au cours du temps (altération par de l'eau sous atmosphère carbonatée)
Fig. V-36 : Vue globale d'une section d'échantillon altéré au MEB (altération par de l'eau sous atmosphère carbonatée)
Fig. V-37 : Cartes de répartition d'éléments associées à l'image de la figure V-36 (altération par de l'eau sous atmosphère carbonatée)
Fig. V-38 : Pourcentages atomiques de Ca, Si, Al, Fe, Mg, Al et S dans une section d'échantillon altéré (altération par de l'eau sous atmosphère carbonatée)
Fig. V-39 : Schématisation des profils de Ca, Si, Fe, Mg, Al et S dans une section d'échantillon altéré par de l'eau sous atmosphère carbonatée.
Fig. V-40 : Diffractogrammes à 1100 µm, 1020 µm et 940 µm de distance de la surface extérieure (altération par de l'eau sous atmosphère carbonatée)
Fig. V-41 : Diffractogrammes à 780 µm, 700 µm et 620 µm de distance de la surface extérieure (altération par de l'eau sous atmosphère carbonatée).
Fig. V-42 : Diffractogrammes à 540 µm, 380 µm et 300 µm de distance de la surface extérieure (altération par de l'eau sous atmosphère carbonatée)
Fig. V-43 : Diffractogrammes à 220 µm, 140 µm et 60 µm de distance de la surface extérieure (altération par de l'eau sous atmosphère carbonatée).
Fig. V-44 : Diffractogramme de la surface de l'échantillon altéré (altération par de l'eau sous atmosphère carbonatée).
Fig. V-45 : Profils d'intensités de pics principaux des phases détectées dans l'échantillon altéré par de l'eau sous atmosphère carbonatée.
Fig. V-46 : Diagrammes de composition du cœur de l'échantillon altéré par de l'eau sous atmosphère carbonatée.
Fig. V-47 : Histogramme de répartition des rapports C/S des CSH du cœur de l'échantillon altéré par de l'eau sous atmosphère carbonatée.
Fig. V-48 : Diagrammes de composition de la zone 1 de l'échantillon altéré par de l'eau sous atmosphère carbonatée.
Fig. V-49 : Histogramme de répartition des rapports C/S des CSH de la zone 1 de l'échantillon altéré par de l'eau sous atmosphère carbonatée.
Fig. V-50 : Observation au MEB de la zone 1 de l'échantillon altéré par de l'eau sous atmosphère carbonatée
Fig. V-51 : Diagrammes de composition de la zone 2 de l'échantillon altéré par de l'eau sous atmosphère carbonatée.
Fig. V-52 : Histogramme de distribution des rapports C/S des CSH de la zone 2 de l'échantillon altéré par de l'eau sous atmosphère carbonatée.
Fig. V-53 : Observation au MEB de la zone 2 de l'échantillon altéré par de l'eau sous atmosphère carbonatée
Fig. V-54 : Diagramme de composition des zones 3 et 4 de l'échantillon altéré par de l'eau sous atmosphère carbonatée.
Fig. V-55 : Histogramme de répartition des rapports C/S des CSH de la zone 3 de l'échantillon altéré par de l'eau sous atmosphère carbonatée.
Fig. V-56 : Diagrammes triangulaires (Ca, Al, Mg) pour les zones 3 et 4 et les zones 1,2 et le cœur de l'échantillon altéré sous atmosphère carbonatée.
Fig. V-57 : Observation des zones 3 et 4 de l'échantillon altéré par de l'eau sous atmosphère carbonatée
Fig. V-58 : Montage expérimental d'altération par de l'eau déionisée puis acidifiée avec H_2SO_4 à pH = 4
Fig. V-59 : Evolution du pH de la solution du réacteur (altération par de l'eau acidifiée à pH = 4 avec H_2SO_4)
Fig. V-60 : Spéciation de Si, Al et Fe en solution aqueuse
Fig. V-61 : Concentrations de Ca, Si, Na, K, Fe, Al et Mg dans la solution du réacteur (altération par de l'eau acidifiée à pH = 4 avec H_2SO_4)
Fig. V-62 : Quantités de Ca, Si, Na, K libérées au cours du temps (altération par de l'eau acidifiée à pH = 4 avec H_2SO_4)
Fig. V-63 : Vue globale d'une section d'échantillon altéré (altération par de l'eau acidifiée à pH = 4 avec H_2SO_4)
Fig. V-65 : Pourcentages atomiques de Ca, Si, S, Al, Fe, Mg dans une section d'échantillon altéré (altération par de l'eau acidifiée à pH = 4 avec H_2SO_4)

Fig. V-64 : Cartes de répartition d'éléments associées à l'image de la figure V-63 (altération par de l'eau acidifiée à pH = 4 avec H_2SO_4)
Fig. V-66 : Schématisation des profils des concentrations de Ca, Si, Al, Fe, Mg, et S dans l'échantillon altéré par de l'eau acidifiée à pH = 4 avec H_2SO_4.
Fig. V-67 : Diffractogrammes de surfaces à 1200 µm, 1100 µm, 1000 µm de distance de la surface extérieure (altération par de l'eau acidifiée à pH = 4 avec H_2SO_4)
Fig. V-68 : Diffractogrammes de surfaces à 900 µm, 800 µm, 700 µm de distance de la surface extérieure (altération par de l'eau acidifiée à pH = 4 avec H_2SO_4)
Fig. V-69 : Diffractogrammes de surfaces à 500 µm, 400 µm, 300 µm de distance de la surface extérieure (altération par de l'eau acidifiée à pH = 4 avec H_2SO_4)
Fig. V-70 : Diffractogrammes de surfaces à 200 µm, 100 µm de distance de la surface extérieure, et diffractogramme de la surface extérieure (altération par de l'eau acidifiée à pH = 4 avec H_2SO_4)
Fig. V-71 : Profils d'intensité des pics principaux de phases analysées par diffraction aux rayons X (altération par de l'eau acidifiée à pH = 4 avec H_2SO_4)
Fig. V-72 : Diagrammes de composition du cœur de l'échantillon altéré (altération par de l'eau acidifiée à pH = 4 avec H_2SO_4)
Fig. V-73 : Histogramme de répartition des rapports C/S des CSH analysés dans le cœur (altération par de l'eau acidifiée à pH = 4 avec H_2SO_4)
Fig. V-74 : Diagrammes de composition de la zone 1 (altération par de l'eau acidifiée à pH = 4 avec H_2SO_4)
Fig. V-75 : Histogramme de répartition des rapports C/S des CSH de la zone 1 (altération par de l'eau acidifiée à pH = 4 avec H_2SO_4)
Fig. V-76 : Observation au MEB de la zone 1 de l'échantillon de pâte altéré par de l'eau acidifiée à pH = 4 avec H_2SO_4
Fig. V-77 : Observation de la zone 1 en mode électrons rétrodiffusés et carte de répartition de S associée (altération par de l'eau acidifiée à pH = 4 avec H_2SO_4)
Fig. V-78 : Diagrammes de composition de la zone 2 (altération par de l'eau acidifiée à pH = 4 avec H_2SO_4)
Fig. V-79 : Histogramme de répartition des rapports C/S des CSH de la zone 2 (altération par de l'eau acidifiée à pH = 4 avec H_2SO_4)
Fig. V-80 : Observation au MEB de la zone 2 de l'échantillon de pâte altéré par de l'eau acidifiée à pH = 4 avec H_2SO_4
Fig. V-81 : Diagrammes de composition de la zone 3 (altération par de l'eau acidifiée à pH = 4 avec H_2SO_4)
Fig. V-82 : Histogramme de répartition des rapports C/S des CSH de la zone 3 (altération par de l'eau acidifiée à pH = 4 avec H_2SO_4)
Fig. V-83 : Diagrammes triangulaires (Mg, Ca, Al) pour la zone 3 et les zones 1, 2 et le cœur (échantillon altéré par de l'eau acidifiée à pH = 4 avec H_2SO_4)
Fig. V-84 : Observation au MEB de la zone 3 de l'échantillon de pâte altéré par de l'eau acidifiée à pH = 4 avec H_2SO_4
Fig. V-85 : Pourcentages atomiques de Ca, Si, Al, S, Fe et Mg en fonction de la distance, dans les échantillons de mortier altérés par de l'eau sous atmosphère inerte.
Figure V-86 : Schématisation des profils de concentration de Ca, Si, Al, Fe, Mg, S dans les échantillons de mortier altérés par de l'eau sous atmosphère inerte.
Fig. V-87 : Observation au MEB de la zone 3 d'un échantillon de mortier altéré par de l'eau sous atmosphère inerte.
Fig. V-88 : Observation au MEB de la zone 2 d'un échantillon de mortier altéré par de l'eau sous atmosphère inerte.
Fig. V-89 : Observation au MEB de la zone 1 d'un échantillon de mortier altéré par de l'eau sous atmosphère inerte, et carte de répartition de S associée.
Fig. V-90 : Observation au MEB de zones d'interface pâte/granulats dans la zone 1 (mortier altéré par de l'eau sous atmosphère inerte).
Fig. V-91 : Observation au MEB du cœur des échantillons de mortier altérés par de l'eau sous atmosphère inerte, et carte de répartition de Ca associée
Fig. V-92 : Evolution du pH de la solution du réacteur (échantillons de Cimax® altérés par de l'eau sous atmosphère inerte).
Fig. V-93 : Evolution des concentrations en Ca, Si, Al, Fe, Mg, et sulfates dans la solution du réacteur (échantillons de Cimax® altérés par de l'eau sous atmosphère inerte).
Fig. V-94 : Evolution du rapport molaire Ca/Si de la solution du réacteur (altération du Cimax® par de l'eau sous atmosphère inerte).
Fig. V-95 : Quantités de Ca, Si, Na, K, S, Al, Mg et Fe libérées par les échantillons de Cimax® (altération par de l'eau sous atmosphère inerte).
Fig. V-96 : Evolution des quantités de Ca libérées en fonction de $\sqrt{t}$ (altération du Cimax® par de l'eau sous atmosphère inerte)
Fig. V-97 : Diffractogrammes du Cimax® initial et de la surface du Cimax® altéré
Fig. V-98 : Observation au MEB d'une section de Cimax® altéré par de l'eau sous atmosphère inerte.
Fig. V-99 : Evolution des teneurs en Ca, Si, Al, S, Fe et Mg dans le Cimax® altéré par de l'eau sous atmosphère inerte.
Fig. V-100 : Observation au MEB de la zone 1 de l'échantillon de Cimax® altéré par de l'eau distillée sous atmosphère inerte
Fig. V-101 : Diagrammes de composition de la zone 1 (échantillon de Cimax® altéré par de l'eau sous atmosphère inerte)
Fig. V-102 : Histogramme de distribution des rapports C/S des CSH de la zone 1 (échantillon de Cimax® altéré par de l'eau sous atmosphère inerte).
Fig. V-103 : Observation au MEB de la zone 2 de l'échantillon de Cimax® altéré par de l'eau distillée sous atmosphère inerte
Fig. V-104 : Diagrammes de composition de la zone 2 (échantillon de Cimax® altéré par de l'eau sous atmosphère inerte)
Fig. V-105 : Histogramme de distribution des rapports C/S des CSH de la zone 2 (échantillon de Cimax® altéré par de l'eau sous atmosphère inerte)
Fig. V-106 : Observation de la zone 3 de l'échantillon de Cimax® altéré par de l'eau distillée sous atmosphère inerte
Fig. V-107 : Diagrammes de composition de la zone 3 (échantillon de Cimax® altéré par de l'eau sous atmosphère inerte)
Fig. V-108 : Histogramme de distribution des rapports C/S des CSH de la zone 3 (échantillon de Cimax® altéré par de l'eau sous atmosphère inerte)
Fig. V-109 : Diagrammes triangulaires (Mg, Ca, Al) pour la zone 3 et les zones 2 et 1 (échantillon de Cimax® altéré par de l'eau sous atmosphère inerte)
Fig. V-110 : Taux de gonflement des prismes à base de CPA-CEM I 52,5 (rapport interne de VICAT du 21 octobre 1998)
Fig. V-111 : Profils du rapport atomique S/Si dans les échantillons de mortier à base de CPA-CEM I 52,5 après 14, 28 et 52 semaines d'expérience (rapport interne de VICAT du 21 octobre 1998)
Fig. V-112 : Observation du cœur d'un fragment de mortier à base de CPA-CEM I 52,5 après 52 semaines d'immersion dans une solution de Na_2SO_4 dissous

Fig. V-113 : Observation d'une zone intermédiaire entre le cœur et la surface extérieure dans un fragment du mortier à base de CPA-CEM I 52,5 après 52 mois d 'immersion dans une solution de Na_2SO_4 dissous
Fig. V-114 : Vue globale au MEB de la bordure de la section de l'échantillon de mortier altéré (mortier à base de CPA-CEM I 52,5)
Fig. V-115 : Observation de la surface extérieure dans un fragment du mortier à base de CPA-CEM I 52,5 après 52 mois d'immersion dans une solution de Na_2SO_4 dissous
Fig. V-116 : Diagrammes de composition au cœur de la section d'échantillon altéré (mortier à base de CPA-CEM I 52,5)
Fig. V-117 : Diagrammes de composition dans une zone intermédiaire (mortier à base de CPA-CEM I 52,5)
Fig. V-118 : Diagrammes de composition en bordure extérieure de la section d'échantillon altéré (mortier à base de CPA-CEM I 52,5)
Fig. V-119 : Taux de gonflement des prismes de CPA-CEM I 52,5 PM ES (rapport interne de VICAT du 21 octobre 1998)
Fig. V-120 : Profils du rapport atomique S/Si dans les échantillons de mortier de CPA-CEM I 52,5 PM ES après 14, 28 et 52 semaines d'expérience (rapport interne de VICAT du 21 octobre 1998)
Fig. V-121 : Observation d'une section polie d'échantillon altéré (mortier à base de CPA-CEM 52,5 PM ES) après 52 semaines d'immersion dans une solution de Na_2SO_4 dissous
Fig. V-122 : Observation au MEB d'une section de mortier de CPA-CEM I 52,5 PM ES altéré
Fig. V-123 : Diagrammes de composition d'une section de mortier de CPA-CEM I 52,5 PM ES altéré (veine de gypse et hydrates voisins)
Fig. V-124 : Diagrammes de composition d'une section de mortier de CPA-CEM I 52,5 PM ES altéré (bordure de section)
Fig. V-125 : Histogramme de distribution des rapports C/S des CSH en bordure de section
Fig. V-126 : Schématisation des zonations formées dans les échantillons après les expériences de simulation d'altération par des eaux de pluie.
Fig. V-127 : Schématisation des zonations formées dans les échantillons altérés dans une solution de $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ dissous
Fig. VI-1 : Simulation des modifications des assemblages de phases lors d'ajout d'acide sulfurique (Reardon [1990])
Fig. VI-2 : Zonation établie par le modèle d'Adenot [1992] dans une pâte altérée par de l'eau ($\eta = x/\sqrt{t}$).
Fig. VI-3 : Profils de concentration de Ca, Si, Al et S établis par le modèle d'Adenot [1992] ($\eta = x/\sqrt{t}$).
Fig. VI-4 : Représentation dans l'espace des domaines de stabilité des phases dans le système $CaO-Al_2O_3-CaSO_4-H_2O$ (Damidot et Glasser [1993])
Fig. VI-5 : Solution solide des CSH selon Atkinson et al. [1989]
Fig. VI-6 : Représentation des enthalpies libres de formation de CSH en fonction du rapport C/S.
Fig. VI-7 : Diagramme ($\mu(CaO)$, $\mu(SiO_2)$) pour $\mu(H_2O) = \mu°(H_2O)$
Fig. VI-8 : Diagramme de phases ($\mu(H_2O)$, $\mu(CO_2)$) pour le système $CaO-SiO_2-CO_2-H_2O$ ($n(CaO) = 3$ moles et $n(SiO_2) = 1$ mole)
Fig. VI-9 : Assemblages de phases issus de l'hydratation de C_3A en présence de gypse pour le CPA-CEM I 52,5 R ($a(H_2O) = 1$)
Fig. VI-10 : Assemblages de phases issus de l'hydratation de C_3A en présence de gypse pour le CPA-CEM I 52,5 R ($a(H_2O) = 0,7$)
Fig. VI-11 : Assemblages de phases issus de l'hydratation de C_3A en présence de gypse pour le CPA-CEM I 52,5 PM ES ($a(H_2O) = 1$)
Fig. VI-12 : Assemblages de phases issus de l'hydratation de C_3A en présence de gypse pour le CPA-CEM I 52,5 PM ES ($a(H_2O) = 0,7$)
Fig. VI-13 : Diagrammes ($\mu(CaO)$, $\mu(CO_2)$) pour le système $CaO-Al_2O_3-CO_2-H_2O$ ($a(H_2O) = 1$)
Fig. VI-14 : Diagramme ($\mu(CO_2)$, $\mu(H_2O)$) pour le système $CaO-Al_2O_3-SO_3-CO_2-H_2O$ avec CaO, Al_2O_3 et SO_3 constituants immobiles ($n(CaO) = 4,221$ moles, $n(Al_2O_3) = 1,073$ moles, $n(SO_3) = 1$ mole)
Fig. VI-15 : Découpage d'une éprouvette d'échantillon altéré selon Faucon [1997]
Fig. VI-16 : Diagrammes triangulaires rassemblant les compositions moyennes des zones apparues dans les échantillons de pâte pure et de Cimax® altérés (simulations d'altération par des eaux de pluie) (ces diagrammes ont été contruits avec les données des tableaux V-6, V-8, V-9, V-10)
Fig. VI-17 : Zonation simplifiée des échantillons de ciment Portland hydraté après deux mois d'altération par de l'eau distillée sous atmosphère inerte
Fig. VI-18 : Diagramme ($\mu(CaO)$, $\mu(SO_3)$) pour $\mu(H_2O) = -238,123$ kJ et $\mu(CO_2) = -480$ kJ ($n(SiO_2) = 0,328$ moles et $n(Al_2O_3) = 0,036$ moles)
Fig. VI-19 : Diagrammes ($\mu(SO_3)$, $\mu(CaO)$) pour différentes valeurs de $\mu(H_2O)$ et $\mu(CO_2)$ (altération d'échantillon par de l'eau sous atmosphère inerte)
Fig. VI-20 : Diagrammes ($\mu(SO_3)$, $\mu(CaO)$) pour différentes valeurs de $\mu(H_2O)$ et $\mu(CO_2)$ fixées et $\mu(H_2O)$ (altération d'échantillon par de l'eau sous atmosphère inerte) (suite)
Fig. VI-21 : Zonation simplifiée des échantillons altérés sous atmosphère carbonatée
Fig. VI-22 : Diagrammes de phases ($\mu(CaO)$, $\mu(SO_3)$) à différentes valeurs de $\mu(CO_2)$ et $\mu(H_2O)$ (altération d'échantillon par de l'eau sous atmosphère carbonatée)
Fig. VI-23 : Diagrammes de phases ($\mu(CaO)$, $\mu(SO_3)$) à différentes valeurs de $\mu(CO_2)$ et $\mu(H_2O)$ (altération d'échantillons par de l'eau sous atmosphère carbonatée - suite)
Fig. VI-24 : Zonation simplifiée des échantillons altérés (mortiers à base ciment CPA-CEM I 52,5)
Fig. VI-25 : Diagrammes de phases ($\mu(CaO)$, $\mu(SO_3)$) à différentes valeurs de $\mu(CO_2)$ (altération de mortier à base de CPA-CEM I 52,5 dans une solution de Na_2SO_4 dissous)
Fig. VI-26 : Diagrammes de phases ($\mu(CaO)$, $\mu(SO_3)$) à différentes valeurs de $\mu(CO_2)$ (altération de mortier à base de CPA-CEM I 52,5 PM ES dans une solution de Na_2SO_4 dissous)
Fig. VII-1 : Schématisation des zonations observées dans les échantillons ayant subi des expériences d'altération par des eaux de pluie
Fig. VII-2 : Schématisation des zonations observées dans les échantillons de mortiers immergés dans une solution de $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ dissous

Annexes

Fig. B-1 : Grain polyminéral en début d'hydratation (d'après Scrivener [1984])
Fig. B-2 : Grain en cours d'hydratation à t = 10 heures (d'après Scrivener [1984])
Fig. B-3 : Grain en cours d'hydratation à t = 18 heures (d'après Scrivener [1984])
Fig. B-4 : Grain en cours d'hydratation à t = 1-3 jours et 14 jours (d'après Scrivener [1984])

Fig. C-1 : Cycle de l'eau et volumes des réservoirs (d'après Berner et Berner [1987]) Les nombres entre parenthèses sont les volumes des réservoirs inventoriés (en 10^6 km^3), les flux sont en italique (exprimés en 10^6 km^3/an)
Fig. C-2 : Interactions entre une goutte de pluie et son environnement (Sigg et al. [1992])
Fig. C-3 : Exemples de compositions d'eau de pluie (Sigg et al. [1992])
Fig. C-4 : Facteurs d'influence de la composition des eaux de rivières
Fig. C-5 : Diagramme de classification de Gibbs [1970]
Fig. E-1 : Différents états d'une bille

Liste des tableaux

Tableau I-1 : Minéraux du clinker et impuretés associées
Tableau II-1 : Compositions d'eaux particulièrement chargées en ions sulfates
Tableau III-1 : Protocole expérimental de Faucon [1997]
Tableau III-2 : Variation de l'intensité des raies principales de phases analysées par DRX dans l'échantillon (d'après Faucon [1997])
Tableau III-3 : Protocole expérimental d'Adenot [1992]
Tableau III-4 : Protocole expérimental de Révertégat et al. [1997]
Tableau III-5 : Protocole expérimental de Moudilou [2000]
Tableau III-6 : Protocole expérimental de Batic et al. [2000]
Tableau III-7 : Protocole expérimental de Gollop et Taylor [1992]
Tableau III-8 : Composition des ciments utilisés par Gollop et Taylor [1992] [1994][1995]
Tableau IV-1 : Composition du ciment anhydre CPA-CEM I 52,5 R
Tableau IV-2 : Raies d'identification des phases du ciment hydraté par diffraction aux rayons X
Tableau IV-3 : Numéro atomique moyen et coefficients de rétrodiffusion des phases du ciment
Tableau IV-4 : Composition des ciments CPA-CEM I 52,5 et CPA-CEM I 52,5 PM ES
Tableau IV-5 : Mode de confection des échantillons de mortier de ciment Portland
Tableau IV-6 : Formulation approximative du Cimax®
Tableau V-1 : Phases identifiées par DRX dans les zones 1, 2, 3 et le cœur des échantillons altérés par de l'eau distillée sous atmosphère inerte.
Tableau V-2 : Phases identifiées par DRX dans les zones 1, 2, 3, 4 et le cœur des échantillons altérés par de l'eau sous atmosphère carbonatée.
Tableau V-3 : Phases identifiées par DRX dans les zones 1, 2, 3 et le cœur des échantillons altérés par de l'eau acidifiée à pH = 4 avec H_2SO_4..
Tableau V-4 : Phases détectées par DRX de la surface d'un échantillon de Cimax® altéré
Tableau V-5 : Protocole expérimental d'altération par une solution de Na_2SO_4 dissous
Tableau V-6 : Composition chimique globale des échantillons témoin de pâte de ciment CPA-CEM I 52,5 R hydraté et des différentes zones observées dans les échantillons de pâte altérés par de l'eau distillée sous atmosphère inerte.
Tableau V-7 : Composition chimique globale des échantillons témoin de pâte de ciment CPA-CEM I 52,5 R hydraté et des différentes zones observées dans les échantillons de pâte altérés par de l'eau déionisée sous atmosphère carbonatée.
Tableau V-8 : Composition chimique globale des échantillons témoin de pâte de ciment CPA-CEM I 52,5 R et des différentes zones observées dans les échantillons de pâte altérés par de l'eau acidifiée à pH = 4.
Tableau V-9 : Composition chimique globale des échantillons témoin de Cimax® et des différentes zones observées dans les échantillons de Cimax® altérés par de l'eau distillée sous atmosphère inerte.
Tableau VI-1 : Exemple d'écriture de la matrice de composition dans Zen+k
Tableau VI-2 : Valeurs d'enthalpies libres de formation de CSH pour une mole de SiO_2 (rapport C/S compris entre 1 et 1,4), modifiées de Glasser et al. [1987].
Tableau VI-3 : Valeurs d'enthalpies libres de formation de CSH à partir des constantes de solubilité d'Adenot [1992] pour une mole de SiO_2 .
Tableau VI-4 : Valeurs d'enthalpies libres de CSH d'après Atkinson et al. [1989]
Tableau VI-5 : Matrice de composition et valeurs d'enthalpies libres de formation des phases considérées pour le système CaO-SiO_2-H_2O.
Tableau VI-6 : Coordonnées des points doubles du diagramme de la figure VI-7.
Tableau VI-7 : Données de Stronach et Glasser [1998] aux points doubles et valeurs des potentiels chimiques coorespondantes.
Tableau VI-8 : Matrice de composition et valeurs d'enthalpies libres de formation des phases considérées pour le système CaO-SiO_2-CO_2-H_2O.
Tableau VI-9 : Données de Stronach et Glasser [1998] aux points triples et valeurs des potentiels chimiques correspondantes.
Tableau VI-10 : Différentes valeurs d'enthalpies libres de l'ettringite, du monosulfoaluminate de calcium et de l'hydrogrenat
Tableau VI-11 : Matrice de composition et valeurs d'enthalpies libres de formation des phases considérées pour le système CaO-Al_2O_3-SO_3-H_2O.
Tableau VI-12 : Proportions molaires des constituants calculées à partir des teneurs en C_3A et gypse pour deux types de ciment.
Tableau VI-13 : Composition de la solution interstitielle d'un ciment Portland hydraté (Atkins et al. [1992])

Tableau VI-14 : Matrice de composition et valeurs des enthalpies libres de formation des phases considérées pour le système CaO-Al_2O_3-CO_2-H_2O.
Tableau VI-15 : Coordonnées des points doubles du diagramme de la figure VI-13.
Tableau VI-16 : Matrice de composition et valeurs d'enthalpies libres de formation des phases considérées pour le système CaO-Al_2O_3-SO_3-CO_2-H_2O.
Tableau VI-17 : Matrice de composition et valeurs d'enthalpies libres de formation des phases considérées pour le système CaO-SiO_2-Al_2O_3-SO_3-CO_2-H_2O.
Tableau VI-18 : Variations des potentiels chimiques pouvant expliquer les modifications survenues dans les échantillons altérés par de l'eau sous atmosphère inerte.
Tableau VI-19 : Variations des potentiels chimiques pouvant expliquer les modifications survenues dans les échantillons altérés par de l'eau sous atmosphère carbonatée.
Tableau VI-20 : Variation des potentiels chimiques pouvant expliquer les modifications survenues dans les échantillons de mortier à base de ciment Portland lors de leur immersion dans une solution de Na_2SO_4 dissous.

ANNEXES

A- Notation cimentière

B- Evolution de la microstructure lors de l'hydratation d'un ciment Portland
- B-1- La période dormante
- B-2- La prise de la pâte
- B-3- Le durcissement de la pâte
- B-4- Cinétique d'hydratation

C- Description géochimique des eaux de pluie et de rivières
- C-1- Volumes des différents réservoirs d'eau de la croûte terrestre
- C-2- Les eaux de pluie et de brouillard des continents
- C-3- Les eaux de rivières

D- Outils analytiques mis en œuvre
- D-1- Microscope électronique à balayage JEOL JSM 840
- D-2- Microsonde électronique Cameca SX 100
- D-3- Diffraction aux rayons X (DRX)

E- La thermodynamique : objet et méthode
- E-1- Définition d'un système
- E-2- Différents états d'un système
- E-3- Règle des phases

F- Grandeurs thermodynamiques
- F-1- L'énergie interne
- F-2- L'entropie
- F-3- L'enthalpie et l'enthalpie libre
- F-4- Grandeurs thermodynamiques de réactions chimiques
- F-5- Différents modes de calcul du coefficient d'activité d'un constituant en solution aqueuse
- F-6- Equilibre entre solution aqueuse et phases solides

G- Calcul de la pression de cristallisation de l'ettringite dans une matrice cimentaire (Deng et Tang [1994])

H- La vatérite : structure cristallographique et occurence

I- Images acquises sur des sections d'échantillons de mortier altérés

J- Calculs effectués pour l'approche thermodynamique du chapitre VI
- J-1- Calculs d'enthalpie libre de formation de phases
- J-2- Valeurs d'enthalpie libre de formation des espèces en solution et phases solides utilisées
- J-3- Calculs de spéciation de solutions aqueuses

A- Notation cimentière

Oxyde	*Notation cimentière*
CaO	C
SiO_2	S
SO_3	s
Al_2O_3	A
Fe_2O_3	F
MgO	M
CO_2	c
H_2O	H

E/C : rapport massique Eau/Ciment (proportions lors du gâchage du ciment).

S/C : rapport massique Sable/Ciment (proportions lors du gâchage du ciment).

C/S : rapport molaire CaO/SiO_2 (ce rapport permet de caractériser les CSH).

B- Evolution de la microstructure lors de l'hydratation d'un ciment Portland

B-1- La période dormante

Lorsque le ciment est gâché avec de l'eau, une partie des composés anhydres du ciment se dissout. La solution devient riche en calcium, silicium, aluminium, sulfates et alcalins. Un gel riche en aluminium et en silicium se dépose à la surface des grains. Au bout de dix minutes, des bâtonnets d'ettringite se forment sur les grains et en solution, à une certaine distance des grains. Ces cristaux d'ettringite se forment surtout à proximité des grains de C_3A.

La figure ci-après illustre cette formation d'ettringite à l'échelle d'un grain polyminéral constitué de C_3S et de C_3A et de C_4AF.

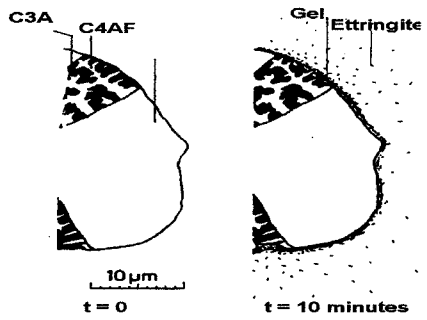


Fig. B-1 : Grain polyminéral en début d'hydratation (d'après Scrivener [1984])

B-2- La prise de la pâte

Des CSH précipitent autour des grains anhydres, à une certaine distance des grains anhydres et non à leur surface. Le réseau de bâtonnets d'ettringite formé pendant la période dormante sert probablement de site de germination des CSH. Des cristaux massifs de portlandite précipitent en solution. Le fait que les hydrates précipitent en solution confirme le principe énoncé par Le Chatelier [1904].

En trois heures, les CSH ont précipité en quantité importante et forment des couronnes autour des grains anhydres. Une distance de 1 µm environ reste ménagée entre les grains et ces couronnes qui croissent vers l'extérieur. Les espèces chimiques issues de la dissolution des grains diffusent à travers les couronnes d'hydrates et participent à la précipitation de nouveaux hydrates sur la partie extérieure des couronnes. La pâte de ciment devient plus consistante avec la croissance des couronnes d'hydrates. Ces couronnes se rejoignent et coalescent. Le squelette granulaire de la pâte se rigidifie et il y a prise.

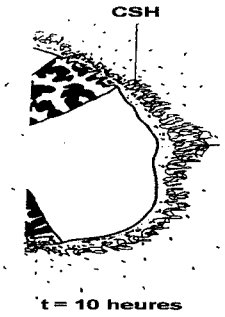


Fig. B-2 : Grain en cours d'hydratation à t = 10 heures (d'après Scrivener [1984])

Au bout de 18 heures d'hydratation, on note la reprise de formation d'ettringite. Les couronnes d'hydrates devenues épaisses et denses gênent la diffusion des espèces chimiques issues de la dissolution des grains anhydres. Ces couronnes ne croissent plus vers l'extérieur, mais vers l'intérieur.

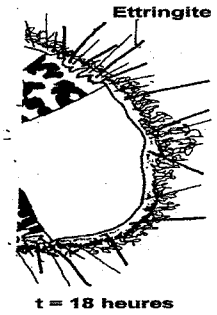


Fig. B-3 : Grain en cours d'hydratation à t = 18 heures (d'après Scrivener [1984])

B-3- Le durcissement de la pâte

A ce stade de l'hydratation, la quasi-totalité du gypse est passée en solution et les sulfates ont été consommés pour former des cristaux d'ettringite. Mais les grains de C_3A sont en excès par rapport au gypse. Les cristaux d'ettringite présents dans les couronnes d'hydrates se dissolvent et les espèces qui passent en solution réagissent avec C_3A pour former des cristaux de monosulfoaluminate de calcium.

Après 24 heures, les hydrates continuent à se former à l'intérieur des couronnes et l'espace qui existait entre les hydrates et les grains diminue jusqu'à disparaître. Les grains anhydres de petite taille (diamètre inférieur à 5 µm) peuvent être complètement dissous avant que les couronnes d'hydrates ne les atteignent. On peut ainsi trouver des trous occupés par d'anciens grains de C_3S et de C_3A. Les grains plus gros ne se trouvent pas complètement dissous lorsque les couronnes d'hydratation les rejoignent. Les réactions d'hydratation deviennent topochimiques : les hydrates se forment à la place des grains. Les CSH formés de façon topochimiques sont qualifiés de "produits intérieurs" (*inner products* en anglais). Les CSH formés en dehors des zones occupées par les grains, lors des étapes précédentes, sont appelés des "produits extérieurs" (*outer products* en anglais). Par la suite, nous désignerons par "Ip-CSH" les CSH formés de façon topochimique et par "Op-CSH" les CSH en dehors des limites initiales du grain.

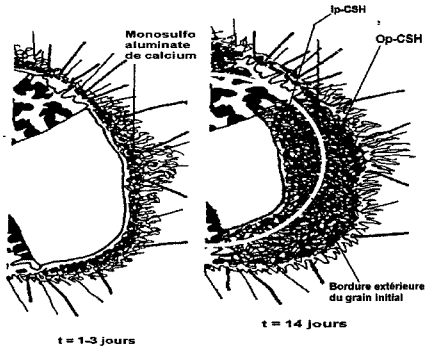


Fig. B-4 : Grain en cours d'hydratation à t = 1-3 jours et 14 jours (d'après Scrivener [1984])

B-4- Cinétique d'hydratation

La cinétique d'hydratation du ciment dépend de plusieurs paramètres comme les conditions d'humidité lors de son durcissement, la taille des particules et la température. Toutefois, nous pouvons citer des exemples d'avancée de l'hydratation d'une pâte. Pour une pâte de ciment confectionnée avec un ciment Portland ordinaire, avec un E/C = 0,59 et conservée 90 jours dans des conditions d'humidité relative de 100%, Patel et al. [1988] ont montré que 94% de C_3S, 85% de C_4AF, 100% de C_3A et 51% de C_4AF avaient réagi. Par contre, pour un même échantillon conservé 90 jours dans une humidité de 80%, 77% de C_3S, 19% de C_2S, 83% de C_3A et 32% de C_4AF ont réagi.

Ces valeurs nous montrent que la période de durcissement du ciment hydraté peut être longue et même durer plusieurs années si les conditions de conservation le permettent. Nous retenons aussi que les vitesses d'hydratation de C_2S et de C_4AF sont plus lentes que celles de C_3S et de C_3A.

C- Description géochimique des eaux de pluie et de rivières

Les paragraphes suivants sont une revue bibliographique des différentes compositions d'eaux de pluie et de rivières, et des facteurs d'influence sur ces compositions. C'est à partir de ces données que nous mettrons en place des dispositifs expérimentaux pour étudier l'altération du ciment hydraté par certaines eaux de surface.

C-1- Volumes des différents réservoirs d'eau de la croûte terrestre

Les différents réservoirs d'eau sont les océans, les lacs et les rivières, les glaciers, les nappes d'eau souterraines et l'atmosphère. Ces réservoirs sont connectés entre eux (cf. figure C-1).

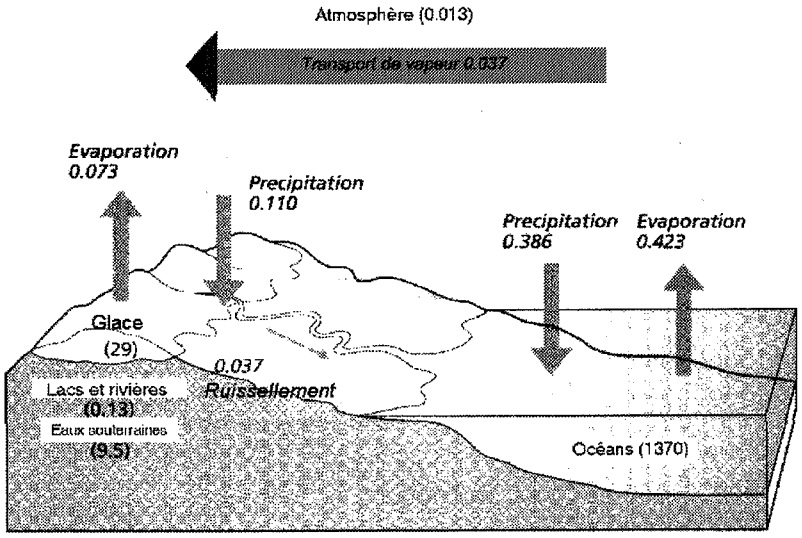


Fig. C-1 : Cycle de l'eau et volumes des réservoirs (d'après Berner et Berner [1987])
Les nombres entre parenthèses sont les volumes des réservoirs inventoriés (en 10^6 km^3),
les flux sont en italique (exprimés en 10^6 km^3/an)

Les eaux de lacs et de rivières ne constituent qu'un très faible volume des eaux totales (0,009%) en comparaison avec les océans. Les précipitations continentales ne constituent que 10% des précipitations totales. En nous intéressant seulement aux eaux de surface et précipitations continentales, nous nous limitons à un faible volume des eaux naturelles. Mais ce sont ces types d'eaux qui entrent en interaction avec les ouvrages de béton. A part quelques plates-formes pétrolières en haute mer et des ponts gigantesques en Normandie ou au Japon, le béton est mis en œuvre pour des ouvrages sur les continents.

C-2- Les eaux de pluie et de brouillard des continents

Les eaux de pluie sont souvent associées à des eaux pures. Or, ce sont les eaux d'évaporation qui sont les plus pures. Les eaux de pluie, même si elles sont peu chargées, ont une composition chimique liée à leur environnement (cf. figure C-2).

Les différents types d'interactions entre une goutte d'eau et son environnement sont :

- les interactions entre l'eau et le gaz
  dissolution de CO_2, SO_2, HCl, NH_3, NO, NO_2 dans les gouttes d'eau,
- les réactions d'oxydation
  les gouttes d'eau en contact avec l'oxygène de l'air sont des milieux fortement oxydants. SO_2 s'oxyde facilement en SO_3 qui donne l'acide fort H_2SO_4. NO est oxydé en NO_2,

- dissolution de poussières continentales et d'aérosols marins
  les particules en suspension dans l'air constituent des noyaux de condensation des gouttes d'eau. Les éléments présents peuvent passer en solution. On note ainsi la présence de Ca^{2+}, Mg^{2+}, Na^{+}, Cl^{-} dans les eaux de pluie.

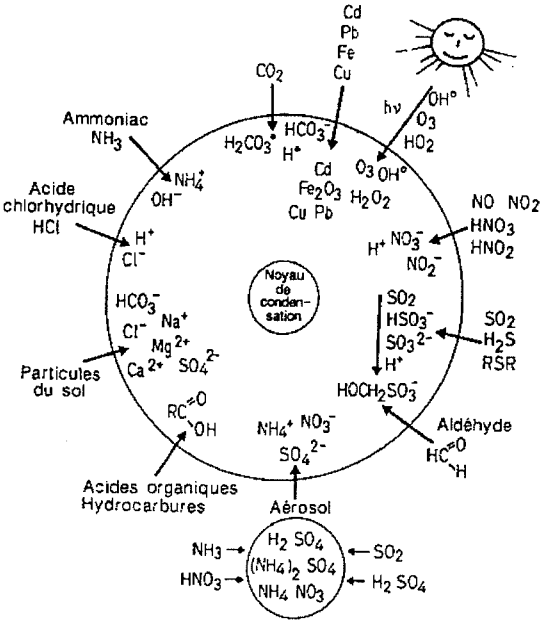


Fig. C-2 : Interactions entre une goutte de pluie et son environnement (Sigg et al. [1992])

C-2-1- Influence des poussières continentales et des aérosols marins sur la composition chimique des eaux de pluie et de brouillard

Les aérosols marins sont des particules hygroscopiques qui passent des océans à l'atmosphère avec les bris de vagues. Les poussières continentales sont des particules de roches érodées ou bien des cendres de feux de forêts. Brimblecombe [1987] a fait le bilan des différents types de particules en suspension dans l'air (cf. tableau C-1).

Tableau C-1 : Flux des particules en suspension dans l'atmosphère (Brimblecombe [1987])

Sources	Flux globaux (10^6 g/an)
Feux de forêts	35
Poussières continentales	750
Sels marins	1500
Poussières volcaniques	50
Poussières météoriques	1

Les poussières continentales et les aérosols marins constituent la majorité des particules en suspension dans l'air. L'influence de ces particules sur la composition des eaux de pluie est illustrée au tableau C-2. Ce tableau donne la composition d'eaux de pluie typiques des océans, des régions côtières, et au cœur des continents, loin des côtes.

Ainsi, d'après le tableau C-2, ce sont les eaux de pluie océaniques et côtières qui sont les plus chargées, principalement en Na, Cl et S. Les eaux de pluie continentales sont moins chargées (sauf dans les déserts). Leurs compositions sont influencées par les types de roches présentes, comme dans les Préalpes françaises : les quantités notables de Ca et Mg sont apportées par des poussières de carbonates. Les pluies d'Amazonie centrale sont très peu chargées car la densité de

la forêt limite le transport des poussières . Par contre, dans les déserts (dernière ligne du tableau), le transport des poussières est important.

Tableau C-2 : Composition d'eaux de pluie océanique et continentale (en mg/l).

Concentration en mg/l	Ca^{2+}	Mg^{2+}	Na^{+}	K^{+}	SO_4^{2-}	Cl^{-}
Influence océanique						
Précipitation océanique (1)	0,36	0,33	2,24	0,09	1,63	4,01
Précipitation côtière (2)	0,89	1,39	10,63	0,51	4,54	18,64
Influence continentale						
Amazonie centrale (3)	0,04	0,03	0,28	0,04	0,49	0,49
Ontario ouest (4)	0,44	0,11	0,19	0,13	1,44	0,36
Pré-Alpes (France) (5)	2,52	0,19	0,45	0,60	4,00	0,60
Alaska (6)	0,002	0,002	0,02	0,02	0,34	0,09
Désert (ex Union Soviétique) (7)	24,20	3,168	20,24		35,90	39,05

(1) : Savenko [1976] moyenne mondiale
(2) : Meybeck [1983] -moyenne sur 16 stations côtière de chaque continent
(3) : Stallard et Edmond [1981]
(4) : Schindler et al. [1976]
(5) : Haubert [1975]
(6) : Galloway et al. [1982]
(7) : Zverev et Rubeikin [1973]

C-2-2- Influence des gaz de l'atmosphère sur la composition chimique des eaux de pluie et de brouillard

La composition de l'atmosphère est donnée dans le tableau C-3.

Tableau C-3 : Composition gazeuse de l'atmosphère (d'après Brimblecombe [1987]).

Gaz	Concentration (%)
N_2	78
O_2	21
CO_2	0,036
H_2O	de 0,5 à 4
+ Gaz rares + méthane	

L'azote de l'atmosphère ainsi que les gaz rares sont inertes vis-à-vis des gouttes d'eau de pluie ou de brouillard. L'oxygène fait que les gouttes d'eau constituent un milieu fortement oxydant. Le CO_2 qui se dissout dans les eaux de pluie agit comme un acide faible.

D'autres gaz comme SO_2, NH_3, NO_2 sont également présents, mais ont des temps de séjour trop courts dans l'atmosphère pour avoir des teneurs stables. Ces gaz qui sont en teneurs variables ont une influence sur la composition des précipitations.

Influence de CO_2 sur la composition des eaux de pluie

Considérons une eau pure qui serait en équilibre avec le CO_2 de l'atmosphère. Une partie du CO_2 se dissout dans les gouttes d'eau de pluie et de brouillard. Ce passage en solution suit la loi de Henry :

$$CO_{2(gaz)} + H_2O = H_2CO_{3(aq)}$$

$$K_H = \frac{[H_2CO_3]}{P_{CO2}} = 0.04 \text{ mol l}^{-1} \text{ atm.}^{-1}$$

La part de CO_2 qui passe en solution n'affecte pas la teneur en CO_2 de l'atmosphère. Dans l'expression de la constante de Henry, on peut donc considérer P_{CO2} constante. En tenant compte

du fait que H_2CO_3 est un acide faible, une eau en équilibre avec le CO_2 atmosphérique a la composition chimique suivante :

$[H^+] = 2,3$ µmol/l $\qquad [HCO_3^-] = 2,3$ µmol/l

$[H_2CO_3] = 11,9$ µmol/l $\qquad [OH^-] = 0,004$ µmol/l

$pH = 5,6$

Selon la norme NF P18-011 qui détermine les degrés d'agressivité de l'environnement des ouvrages de béton, une eau de pluie en équilibre avec le CO_2 atmosphérique est de classe A2, c'est-à-dire "environnement moyennement agressif".

Influence de SO_2, NH_3, NO, HCl sur la composition d'eaux de pluie

SO_2, NH_3, NO et HCl sont des gaz dont les temps de résidence dans l'atmosphère sont courts. Par exemple, le temps de séjour de SO_2 varie de 3 à 7 jours (à titre de comparaison, celui de CO_2 est de quatre ans). Ces gaz sont facilement lessivés par les eaux de pluie et leur renouvellement dans l'atmosphère n'est pas assez rapide pour considérer leur pression partielle constante dans l'atmosphère. Mais ils ont une influence notable sur la composition des eaux de pluie.

Cas du soufre :

Le soufre présent dans l'atmosphère peut être d'origine naturelle (aérosols marins, poussières volcaniques) ou anthropique (soufre issu de la décomposition de la pyrite contenue dans des combustibles fossiles). Dans l'atmosphère, qui est un milieu oxydant, le soufre est sous la forme SO_2. Ce gaz passe en solution dans les gouttes de pluie selon la réaction suivante :

$$SO_{2(gaz)} + H_2O = H^+ + HSO_3^-$$

Dans les gouttes d'eau, le soufre est de nouveau oxydé :

$$2\ HSO_3^- + O_{2(aqueux)} = 2\ H^+ + 2\ SO_4^{2-}$$

On se retrouve alors en présence d'un acide fort dans les gouttes d'eau de pluie ou de brouillard.

Cas de l'ammoniaque :

NH_3 présent dans l'atmosphère est d'origine organique (décomposition de l'urée) ou industrielle. En solution, NH_3 est sous la forme NH_4^+ et a un comportement de base.

Cas de l'oxyde d'azote :

NO et NO_2 viennent des combustibles automobiles. En solution, ils sont sous la forme NO_3^-, qui se comporte en acide fort (HNO_3).

Cas du chlore :

Le chlore est apporté dans l'atmosphère par les aérosols marins, essentiellement. Il peut aussi être d'origine anthropique et être apporté par l'incinération de déchets en PVC. Il se trouve alors sous forme de HCl qui est un acide fort.

L'influence de ces gaz sur la composition des eaux de pluie et de brouillard est illustrée par le schéma suivant. Il s'agit d'exemples de compositions d'eaux de pluie et de brouillard prélevées aux environs de Zürich en Suisse (données de Sigg et al. [1992]) (cf. figure B-3).

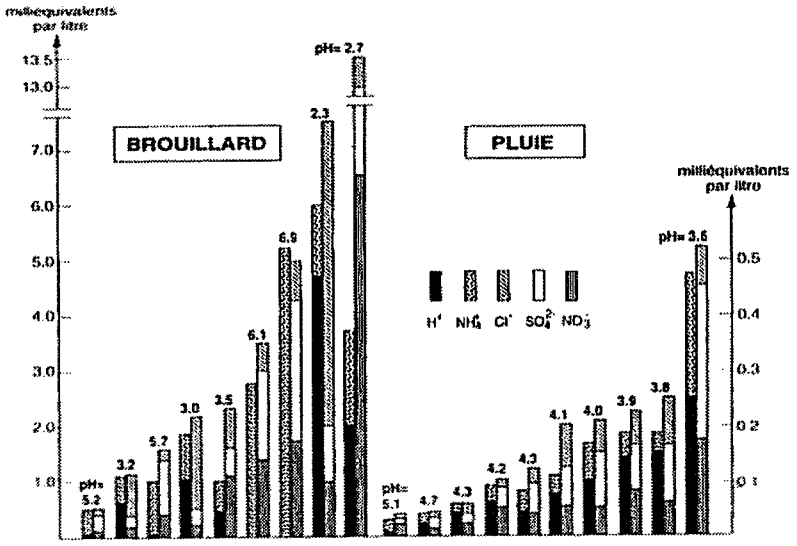


Fig. C-3 : Exemples de compositions d'eau de pluie (Sigg et al. [1992])

Les données du graphique de la figure C-3 sont exprimées en équivalent/l, c'est-à-dire en mol/l multiplié par la charge de l'ion considéré. Deux échelles sont utilisées, une pour les concentrations des eaux de pluie et une autre pour les eaux de brouillard qui sont plus chargées.

Ces données nous montrent que le pH peut être fortement acide et descendre jusqu'à 2,3.

Les eaux de pluie de pH compris entre 4 et 4,5 sont jugées "fortement agressives" selon la norme NF P 18-011. Pour les eaux de pluie de pH inférieur à 4, l'environnement est jugé "très fortement agressif". La norme NF P18-011 impose alors "la nécessité d'une protection externe (enduits, peintures) ou internes (imprégnation)".

C-3- Les eaux de rivières

C-3-1- La composition moyenne des eaux de rivières

Après nous être penchés sur les eaux de pluie, intéressons-nous aux eaux de fleuves et rivières. Les eaux de rivières drainent la croûte continentale. D'un point de vue global, on pourrait s'attendre à ce que la composition moyenne des rivières du monde reflète celle de la croûte terrestre. Or, elles sont différentes (cf. tableau C-4).

Tableau C-4 : Composition moyenne de la croûte terrestre et des eaux de rivières (White [1997])

Eléments chimiques	Composition moyenne de la croûte (mg/kg)	Composition moyenne de rivières (mg/l)
Na	28,9	3,9
Mg	13,3	3,4
Al	80,4	0,04
SiO_2	660	7,9
K	28	1,45
Ca	30	14,5
Fe	35	0,05
Cl^-	-	4,7
SO_4^{2-}	-	8,5
HCO_3^-	-	53,8
		pH = 6-8

Les éléments les plus solubles sont Ca, Na, Mg et K. Les formes ioniques de ces éléments ont des charges peu élevées (+1, +2) et ont une faible interaction avec les dipôles de l'eau. Al et Fe sont très peu solubles. Leurs ions ont des charges assez élevées (+3) et leur interaction avec les dipôles de l'eau fait que le fer et l'aluminium se présentent sous forme d'hydroxydes.

Après ces considérations générales sur la composition moyenne des eaux de rivières, nous pouvons nous intéresser aux différents types de composition des eaux de rivière et les facteurs d'influence.

C-3-2- Influence des précipitations, de l'altération des roches et de l'évaporation sur la composition des eaux de rivières

La composition des eaux de rivières, des lacs et des eaux souterraines dépend des paramètres suivants :

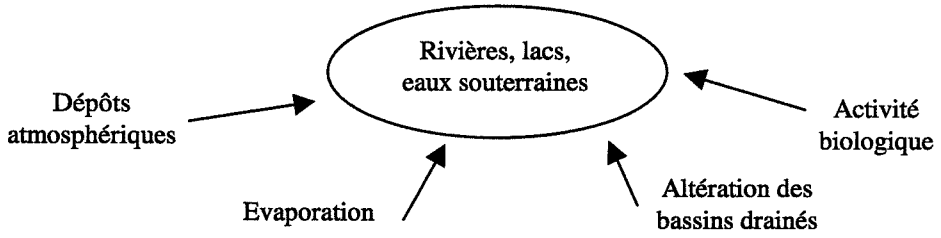


Fig. C-4 : Facteurs d'influence de la composition des eaux de rivières

Nous laissons de coté le facteur d'influence biologique pour nous intéresser à l'influence des précipitations, des types de roches des bassins drainés et des régimes d'évaporation. Selon, le climat des régions traversées et l'altérabilité des roches drainées, c'est un de ces trois facteurs qui est prépondérant sur la composition des rivières. Gibbs, en 1970, a proposé un diagramme qui met en évidence quel facteur d'influence est prépondérant sur la composition des rivières. Ce diagramme consiste à représenter la somme des concentration des ions présents dans la rivière considérée en fonction du rapport massique $Na^+/(Na^+ + Ca^{2+})$. La somme des concentrations des ions présents est désignée par le sigle anglais TDS (Total Dissolved Solids). L'interprétation du positionnement des points dans le diagramme de Gibbs s'appuie sur les hypothèses suivantes :

> le sodium est considéré comme la signature des eaux de pluie et de brouillard ; les précipitations ont donc un rapport $Na^+/(Na^+ + Ca^{2+})$ proche de 1 ; de plus, elles sont peu chargées et présentent un TDS faible ;
>
> les réactions d'altération des roches entraînent une augmentation du TDS et une diminution du rapport $Na^+/(Na^+ + Ca^{2+})$;
>
> une rivière soumise au phénomène d'évaporation voit sont TDS augmenter ; le rapport $Na^+/(Na^+ + Ca^{2+})$ augmente aussi en raison de la précipitation possible de calcite avant de celle gypse et d'halite.

Des exemples de composition de certains fleuves dans le monde sont donnés dans le tableau C-5 et placés dans le diagramme de Gibbs (cf. figure C-5).

Tableau C-5 : Composition de fleuves (White [1997])

	Negro	Amazone	Niger	Changjiang	Mississippi	Nil	Colorado	Rio Grande
Na^+ (mg/l)	0,4	1,5	3,5	7,6	11	17	95	117,3
Mg^{2+} (mg/l)	0,1	1	2,6	7,4	8,9	7	24	23,76
SiO_2 (mg/l)	4,1	7,2	15	6,9	7,6	21	9,3	30
K^+ (mg/l)	0,3	0,8	2,4	1,5	2,8	4	5	6,63
Ca^{2+} (mg/l)	0,2	5,2	4,1	30,2	34	25	83	108,8
Cl^- (mg/l)	0,3	1,1	1,3	9,1	10,3	8	82	171,11
SO_4^{2-} (mg/l)	0,2	1,7	1	11,5	25,5	9	270	238,08
HCO_3^- (mg/l)	0,7	20	36	120	116	134	135	183
$Na^+/(Na^+ + Ca^{2+})$	0,67	0,22	0,46	0,20	0,24	0,40	0,53	0,52
TDS	6,3	38,5	65,9	194,2	216,1	225	703,3	878,68

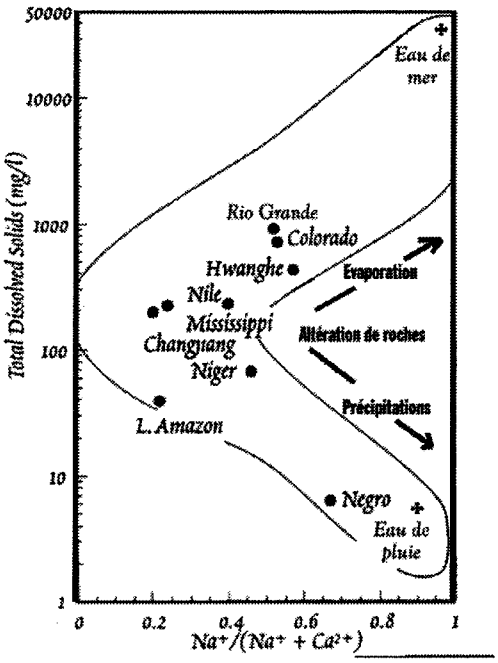


Fig. C-5 : Diagramme de classification de Gibbs [1970]

Le Rio Negro est un affluent du fleuve Amazone. Dans le diagramme de la classification de Gibbs, il se trouve en bas, à gauche. Ceci s'explique par les types de roches et de sols drainés. Ce sont des roches métamorphiques de l'ère primaire associées à des sols très altérés. Le Rio Negro voit alors sa composition influencée par les précipitations principalement.

Le Rio Grande et le Colorado, quant à eux, se trouvent en haut à droite dans le diagramme. Ces fleuves traversent des zones arides où l'évaporation est importante et est peu compensée par les précipitations. Leur TDS augmente donc. De plus, la calcite a tendance à précipiter, ce qui se traduit par une augmentation du rapport $Na^+/(Na^+ + Ca^{2+})$.

A part ces cas extrêmes, la majorité des points occupe la partie médiane du diagramme. Les roches des bassins drainés par les rivières citées dans le tableau sont différentes. L'intérêt de la classification de Gibbs est de passer outre ces différences et de retenir le phénomène d'altération des roches comme facteur déterminant de la composition des rivières de la partie médiane du diagramme.

La classification de Gibbs a ses limites : elle ne s'applique pas aux rivières qui drainent des bassins contenant de fortes quantités d'albite. Ce feldspath sodique, lors de son altération, libère du sodium qui est considéré comme la signature des précipitations selon Gibbs. Elle ne s'applique pas non plus aux rivières qui drainent des bassins d'évaporites. Ces rivières seraient classées comme subissant un régime d'évaporation, alors que seule la dissolution de l'halite (NaCl) suffit à doter la composition des rivières d'un fort TDS et d'un rapport $Na^+/(Na^+ + Ca^{2+})$ élevé.

Toutefois, la classification de Gibbs reste un outil intéressant pour connaître le facteur d'influence prépondérant sur la composition des rivières. La majorité des rivières voient leur composition conditionnée par les types des roches constituant les bassins qu'elles drainent. Meybeck [1984] [1987] a déterminé des compositions typiques de rivières selon le type de roche drainée. Pour cela, il a échantillonné les eaux de 200 bassins monolithiques. Dans la composition globale des rivières échantillonnées, Meybeck a fait la part des éléments apportés par les précipitations et ceux apportés par l'altération des roches. Pour distinguer ces deux contributions, la démarche de Meybeck a été la suivante : le chlore ne provient que des eaux de pluies et de brouillards (ceci n'est pas vérifié lors de l'altération de schistes argileux, de gypse et d'halite). Pour un autre élément X_i, le rapport X_i/Cl des eaux de pluie est connu selon la distance du site échantillonné par rapport aux côtes littorales. Connaissant la teneur en chlore des eaux échantillonnées et, pour les

autres éléments, le rapport X_i/Cl selon la distance du site par rapport aux côtes, la contribution des précipitations peut être soustraite de la composition globale.

Meybeck en déduit des compositions d'eaux de rivières typiques selon le type de roche drainé (cf. tableau C-6).

Tableau C-6 : Composition de cours d'eau drainant des bassins monolithiques (Meybeck [1984], [1987])

Composition en mg/l	SiO_2	Ca^{2+}	Mg^{2+}	Na^+	K^+	Cl^-	SO_4^{2-}	HCO_3^-
Granite	9	0,78	0,38	2,024	0,312		1,488	7,808
Gneiss et Micaschistes	7,8	1,2	0,69	1,84	0,39		2,688	8,235
Sables	9	1,76	0,76	1,173	0,819		4,56	7,625
Roches volcaniques (1)	12	3,08	1,96	2,415	0,546		0,48	25,925
Gabbro	10,8	1	6,08	0,161	0,156		5,76	27,45
Shales (2)	9	8,08	2,9	2,415	0,78	0,71	6,864	35,38
Roches métam. div.(3)	5,7	27,5	4,4	0,529	0,351		5,76	105,53
Roches carbonatées (4)	6	51,2	7,78	0,782	0,507		4,08	195
Gypse	7,2	130	30,38	23	1,365	42,6	326,4	122
Halite	7,2	60	36,45	322	3,9	532,5	144	122

(1) : basaltes, andésite, rhyolite
(2) : schistes argileux ou argiles schisteuses
(3) : quartzite, marbres, amphibolites et serpentinites.
(4) : calcaires, dolomite, molasse.

Dans le tableau C-6, les compositions en grisé représentent des eaux jugées agressives selon la norme NF P18-011. Ces eaux ont des teneurs importantes en ions sulfates, chlorures et magnésium qui sont jugés nocifs pour le béton. En effet, les ions sulfates participent à la formation de composés expansifs dans les bétons, le magnésium se substitue au calcium dans les CSH qui perdent alors leurs propriétés liantes, et les ions chlorures entraîne la corrosion des armatures des bétons.

D- Outils analytiques mis en œuvre

D-1- Microscope électronique à balayage JEOL JSM 840

Principe de fonctionnement et distinction entre électrons secondaires et rétrodiffusés

Les échantillons pouvant être observés au MEB (microscope électronique à balayage) sont soit conducteurs de courant, soit métallisés à l'or ou au carbone pour que leur surface le devienne. Introduits dans l'enceinte du MEB, leur surface est balayée d'un faisceau d'électrons émis par un filament.

Les électrons du faisceau primaire ont une énergie comprise entre 1 et 30 keV. Lors de leur pénétration dans l'échantillon, ils subissent une succession de chocs élastiques et inélastiques. qui les ralentissent. L'ensemble des trajectoires suivies par les électrons dans l'échantillon s'inscrit dans une poire dont la largeur et la profondeur dépendent de l'énergie des électrons incidents et du numéro atomique moyen des atomes constitutifs de la cible. En générale, le volume excité est de l'ordre de 1 μm^3. Sous l'effet de cette excitation, la cible renvoie différents types d'électrons que l'on distingue par leur énergie cinétique, ainsi que des rayons X. L'analyse spectrale des rayons X permet de connaître la composition chimique de la cible. Les électrons secondaires et rétrodiffusés servent à construire des images.

- **Les électrons rétrodiffusés :**
  ces électrons appartiennent initialement au faisceau primaire et ont subi dans l'échantillon des chocs élastiques essentiellement et peu de chocs inélastiques. Ils ressortent de la cible avec une énergie cinétique proche de l'énergie des électrons du faisceau incident.
  Leur signal est lié à la composition de la cible. En effet, la probabilité d'observer des électrons rétrodiffusés augmente avec $\bar{Z}$, le numéro atomique moyen des éléments rencontrés par les électrons sur leur trajectoire.

- **Les électrons secondaires :**
  ces électrons appartiennent initialement au solide. Ils sont mis en mouvement à la fin des différents processus en cascades impliqués dans le ralentissement du faisceau primaire. Leur énergie cinétique est faible par rapport à celle du faisceau incident (de 0.001 à 0.1 keV).
  Ces électrons viennent donc d'une faible épaisseur sous la surface (les électrons de ce type qui sont plus en profondeur dans l'échantillon n'ont pas assez d'énergie pour sortir de l'échantillon. Leur signal est lié à la topographie de l'échantillon.

D-2- Microsonde électronique Cameca SX 100

Le principe de fonctionnement de la microsonde électronique ressemble à celui du MEB : un faisceau d'électrons excite une cible d'environ 1 μm^3. Les rayons X émis par la cible sous l'effet de cette excitation sont récupérés et passent dans un cristal analyseur. Ce sont les longueurs d'onde du faisceau qui permettent de déterminer quels éléments chimiques sont présents dans l'échantillon excité. L'intensité des signaux est liée à la quantité des éléments chimiques excités. La précision des résultats obtenus dépend des éléments analysés et de leur teneur dans l'échantillon. Pour les éléments majeurs comme le calcium et le silicium, la précision des résultats est de l'ordre du pourcent.

Les éléments chimiques analysés sont Ca, Si, Al, Fe, Mg, S, Na et K. Mais les valeurs concernant Na et K ne sont pas exploitées. En effet, ces éléments ne sont associés à aucun hydrate du ciment. Ils se trouvent principalement en phase liquide, dans la solution interstitielle qui remplit les pores, ou bien adsorbés à la surface d'hydrates. Lors des étapes de polissage au cours de la préparation

des échantillons, les teneurs des alcalins sont donc probablement modifiées. Par conséquent, nous travaillons avec les résultats concernant Ca, Si, Al, S, Fe et Mg.

Les étalons utilisés avant chaque série d'analyses sont l'orthose ($KAlSiO_8$) pour le potassium, l'albite ($NaAlSiO_8$) pour le sodium, un sulfure de zinc (ZnS) pour le soufre, la wollastonite ($CaSiO_3$) pour le calcium, et des oxydes pour l'aluminium (Al_2O_3), le fer (FeO) et le magnésium (MgO).

D-3- Diffraction aux rayons X (DRX)

Principe

Lorsqu'une substance est soumise aux rayons X, les électrons excités émettent une énergie à la fréquence de la radiation d'excitation. Si l'on soumet un cristal à un rayonnement X dont la longueur d'onde est de l'ordre des distances interatomiques, on observe des phénomènes de diffraction. En 1913, Bragg a développé un modèle qui suppose que les rayons X sont réfléchis par des plans parallèles d'atomes. La relation, dite de Bragg, qui relie l'angle du rayon incident, la longueur d'onde du rayon et l'espacement entre les plans parallèles d'atomes d'un cristal est :

$$n\,\lambda = 2\,d\,\sin(\theta)$$

avec n, un entier,
d, distance entre plans équivalents
λ, longueur d'onde du faisceau incident
θ, angle incident du faisceau

En utilisant un source monochromatique (λ constant dans la relation précédente) pour exciter un cristal, on fait varier l'angle incident θ pour trouver les conditions maximales de diffraction du cristal. On peut ainsi déterminer d, la distance des plans équivalents caractéristiques du cristal.

Appareils utilisés

Au Centre SPIN[11] de l'Ecole des Mines de Saint-Etienne, nous sommes équipés de l'appareil D5000 Kristalloflex de Siemens.

Cet appareil est particulière met bien adapté à l'analyse de poudres et de matériaux broyés. Or, dans notre cas de figure, nous avons eu besoin d'analyser la surface plane d'échantillons solides. Nous avons utilisé, en complément, l'appareil développé par René Fillit, le Dosophatex, appareil localisé au Centre SMS[12] de l'Ecole des Mines.

Cet appareil permet l'analyse de surface d'échantillons solides avec une bonne répétabilité concernant les hauteurs des raies, notamment. L'inconvénient est qu'il a une résolution plus faible que celle du Kristalloflex. Nos échantillons de pâte altéré ont été analysés par les deux appareils.

---

[11] SPIN : Sciences des Procédés Industriels et Naturels.

[12] SMS : Sciences des Matériaux et des Structures.

E- La thermodynamique : objet et méthode

La thermodynamique est une partie de la physique qui étudie toutes les transformations de l'énergie et de la matière. Une application historique de la thermodynamique est la mise en relation des phénomènes calorifiques et mécaniques avec la machine à vapeur.

E-1- Définition d'un système

La démarche initiale du thermodynamicien est de définir un *système*. Un système est la partie de l'univers que l'on se décide àétudier. Ce qui se trouve en dehors du système est l'environnement. La thermodynamique dite "classique" ou "macroscopique" étudie le système et ses relations avec son environnement à l'échelle macroscopique. Dans ce cas de figure, la matière est considérée comme un milieu continu et aucune hypothèse sur sa structure intime n'est formulée. Par opposition, la thermodynamique "microscopique" ou "statistique" voit la matière comme un ensemble de particules (atomes ou molécules) dont elle étudie le comportement. La thermodynamique "microscopique" fait appel à la mécanique quantique et la mécanique statistique. Dans notre cas, nous nous limitons à la thermodynamique "macroscopique".

Les systèmes considérés sont constitués de *phases* qui sont des substances homogènes séparées les unes des autres par des frontières. On caractérise une phase par son état physique (gazeux, liquide ou solide) et sa composition. La composition d'une phase est exprimée en fonction des constituants du système.

E-2- Différents états d'un système

Après avoir déterminé le système à étudier, on s'intéresse à *l'état* dans lequel il se trouve. L'état d'un système est défini par l'ensemble des grandeurs physiques comme la température, la pression, la composition, la structure ... qui lui sont caractéristiques (l'environnement et l'histoire du système n'entrent pas en considération). Il existe différentes sortes d'états : les états dépendant du temps, dits de transition, et les états indépendants du temps. Parmi les états indépendants du temps, il en est un particulièrement important en thermodynamique, *l'état d'équilibre stable*. L'état d'équilibre stable est l'état vers lequel tend un système. L'indépendance vis-à-vis du temps est nécessaire mais insuffisante pour garantir un état d'équilibre stable. En effet, il existe des systèmes qui sont en état *métastable*. Ces systèmes ont besoin de franchir une barrière énergétique pour y parvenir. S'ils ne reçoivent pas assez d'énergie pour franchir cette barrière, ils peuvent rester en état métastable indéfiniment. C'est le cas par exemple des cristaux de diamant qui sont extraits des mines et conservés à température et pression ambiantes. Ces cristaux ne sont pas en équilibre dans ces conditions, mais peuvent rester inchangés à l'échelle géologique. Par contre, si on leur fournit suffisamment d'énergie, ils peuvent se transformer en graphite qui se trouve à l'équilibre dans les conditions de surface. Les différents états (état d'équilibre stable ou métastable, état en évolution) sont illustrés sur le schéma ci-après (cf. figure E-1).

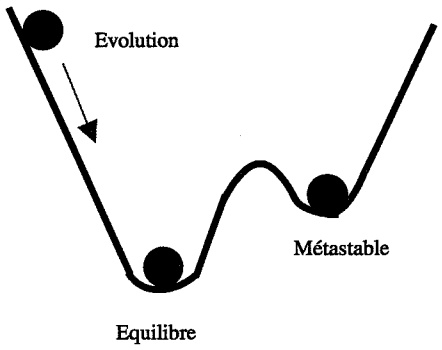


Fig. E-1 : Différents états d'une bille

Le système considéré est une bille. L'état d'équilibre stable correspond au point le plus bas du creux dans laquelle la bille est placée. Si la bille se déplace sur une pente, elle est en état de transition. Si elle est coincée dans une dépression se trouvant sur une pente, elle est en état métastable. Si la bille reçoit assez d'énergie pour sortir de la dépression et atteindre la position la plus basse, alors elle se trouvera à l'équilibre.

La définition de l'état d'un système est importante car la thermodynamique que nous utiliserons ici ne s'appliquera qu'à des systèmes en équilibre[13]. On se trouve alors en présence d'un paradoxe : les processus naturels qui se déroulent à une vitesse déterminée sont irréversibles, c'est-à-dire qu'ils font passer le système d'un état à l'autre sans retour possible. Lors de ce passage d'un état à un autre, le système se trouve hors équilibre, et la thermodynamique de l'équilibre ne peut plus lui être appliquée. Dans ces conditions, la thermodynamique de l'équilibre ne pourrait expliquer aucun processus naturel.

On peut s'affranchir de ce problème en faisant des hypothèses sur la réversibilité des processus ou bien en supposant un équilibre local. Un processus est réversible s'il s'opère par étapes infinitésimales pour que le système soit à l'équilibre à tout instant. A chaque étape, un retour à l'étape précédente est supposé être possible. La notion d'équilibre local consiste à considérer qu'une partie d'un système est en équilibre bien que le système dans la globalité ne le soit pas. La thermodynamique s'applique alors au sous-système en équilibre. Les notions de réversibilité et d'équilibre local permettent de formuler des hypothèses simplificatrices. Dans notre cas, nous utiliserons l'hypothèse d'équilibre local.

E-3- Règle des phases

Si l'on considère un système à l'équilibre, la variance du système est le nombre de variables (température, pression, composition) qui peuvent être modifiées individuellement sans modifier le nombre de phases à l'équilibre. Si le système est constitué de φ phases et de c constituants indépendants, la variance v se calcule de la façon suivante :

$$v = c - \varphi + 2$$

[13] Il existe une branche de la thermodynamique qui traite des processus hors équilibre et de leur évolution en fonction du temps.

F- Grandeurs thermodynamiques

Pour un système, les premières grandeurs fondamentales utilisées en thermodynamique sont la température, la pression, le volume, l'énergie interne et l'entropie. La définition de l'énergie interne d'un système et de son entropie font l'objet des paragraphes suivants. Avec ces variables fondamentales, nous pourrons définir la fonction d'enthalpie libre que nous utilisons pour notre problématique.

F-1- L'énergie interne

L'énergie interne d'un système est la somme des énergies dues à tous les types de mouvement et d'interaction des particules qui sont dans le système. Si l'on entre dans le détail des phénomènes qui contribuent à l'énergie interne, on peut citer les déplacements et rotations des molécules, les mouvements d'oscillation des atomes, les interactions moléculaires, l'énergie des déplacements d'électrons d'une couche à une autre, les interactions entre les particules du noyau... Le calcul d'une valeur absolue de l'énergie interne d'un système est impossible et sans intérêt pour la thermodynamique. Par contre, sa variation est intéressante et fait l'objet du premier principe de thermodynamique :

- la variation d'énergie interne d'un système lors d'une transformation est égale à la somme des quantités de travail et de chaleur échangés avec le milieu extérieur,
- l'énergie totale est conservée lors de toute transformation,
- la variation d'énergie interne d'un système est indépendante du chemin suivi.

Le dernier point précise que la variation de l'énergie interne lors du passage d'un état à un autre ne dépend que des états initiaux et finaux et non des étapes intermédiaires. C'est la définition d'une fonction d'état.

Mathématiquement, si l'on note U l'énergie interne d'un système, Q et W la chaleur et le travail échangés avec l'extérieur, on a :

$$\Delta U = Q + W$$

Lors d'une variation infinitésimale, on écrit :

$$dU = \delta Q + \delta W$$

Dans cette dernière égalité, le "d" indiqué devant U indique U est une différentielle totale exacte. C'est la traduction mathématique du fait que U est une fonction d'état. Par contre, le "δ" placé devant Q et W indique que ces fonctions dépendent du chemin suivi.

F-2- L'entropie

Le premier principe ne donne aucune indication sur la direction que prendrait spontanément un processus naturel. Pourtant, au quotidien, on constate que certains processus se réalisent et d'autres pas. Par exemple, l'eau circule toujours des zones de haute pression vers les zones de basse pression, les sels dissous diffusent des solutions les plus concentrées vers les moins concentrées, en l'absence d'autres gradients... Une loi basée sur des considérations expérimentales a été énoncée et appelée second principe de la thermodynamique. Cette loi a plusieurs énoncés, dont celui de Clausius et Planck. Tous reviennent à affirmer l'existence d'états d'équilibre stable :

> *"Parmi tous les états accessibles à un système isolé, il existe un état et un seul qui soit stable. Cet état peut être atteint à partir de n'importe quel état accessible au système, compte tenu des contraintes qui lui sont imposées"* (citation tirée de Perrot [1994]).

On peut citer une autre formulation très explicite du second principe :

"On ne peut pas mettre du fumier au derrière d'un cheval et s'attendre à obtenir du foin de sa bouche".

Cette dernière formulation d'origine inconnue, mais mentionnée dans plusieurs ouvrages de thermodynamique, énonce clairement le caractère unidirectionnel des processus naturels dans des conditions données.

Clausius a établi une fonction d'état à partir du second principe. Cette fonction s'appelle l'entropie (l'origine du mot est grecque et signifie transformation). L'entropie mesure la tendance d'un flux de chaleur spontané. Combinée avec le premier principe, elle peut donner des expressions quantitatives qui décrivent l'évolution spontanée d'un système d'un état vers un autre.

Pour un système fermé, l'expression mathématique de la variation de l'entropie lors d'une transformation infinitésimale et réversible est :

$$dS = \frac{\delta Q_{rév.}}{T}$$

L'inégalité suivante est plus large d'application. Elle s'applique à un système qui subit une transformation infinitésimale réversible ou non. Lors de tout processus, l'énergie thermique T·dS est toujours supérieure ou égale au flux de chaleur δQ :

$$TdS - \delta Q \geq 0$$

$$dS \geq \frac{\delta Q}{T}$$

La variation d'entropie peut donc se décomposer ainsi :

$$dS = \frac{\delta Q}{T} + d\sigma$$

où dσ représente l'entropie créée par l'irréversibilité de la transformation subie par le système.

Pour une transformation infinitésimale réversible, on peut relier la variation de l'énergie interne (dU) et celle de l'entropie (dS). Considérons un gaz pur qui ne peut subir que des travaux reliés à la pression. D'après le premier principe, on a :

$$dU = \delta Q + \delta W = TdS - PdV \quad (1)$$

F-3- L'enthalpie et l'enthalpie libre

L'enthalpie est une fonction d'état définie en fonction de U, P et V selon la relation :

$$H = U + PV$$

Lors d'une transformation infinitésimale réversible, la variation de l'enthalpie du système est :

$$dH = dU + VdP + PdV = TdS - PdV + VdP + PdV$$

$$dH = TdS + VdP \quad (2)$$

Les thermodynamiciens utilisent la fonction d'énergie interne U pour traiter des problèmes isochores, c'est-à-dire à volume constant (dV = 0 dans (1)). Ils utilisent la fonction enthalpie H pour traiter des problèmes isobares, c'est-à-dire à pression constante (dP = 0 dans (2)).

L'enthalpie libre de Gibbs est une autre fonction d'état définie en fonction de H, T et S selon la relation suivante :

$$G = H - TS$$

Pour un gaz pur, lors d'une transformation infinitésimale réversible, la variation de l'enthalpie libre du système est :

$$dG = dH - TdS - SdT = TdS + VdP - TdS - SdT$$

$$dG = VdP - SdT \qquad (3)$$

Si l'on considère que le système subit un autre type de travail que celui des forces de pression, et que l'on note W' ce travail, alors on a :

$$dG = VdP - SdT + \delta W' (4)$$

A température et pression constantes, l'expression (4) se réduit à :

$$dG = \delta W' \qquad (5)$$

La relation (5) nous montre que le travail différent de celui des forces de pression peut s'exprimer par la variation de G lors d'une transformation à P et T maintenues constantes. L'enthalpie libre est une fonction d'état qui nous intéresse particulièrement car nous travaillons à pression et température constantes. Dans le cas d'un système qui évolue à pression et température constantes et qui est le siège de réactions chimiques, la variation de l'enthalpie libre indique la capacité du système à fournir un travail chimique.

F-4- Grandeurs thermodynamiques de réactions chimiques

On ne peut déterminer les valeurs absolues des fonctions d'état définies dans les paragraphes précédents. Mais on peut caractériser des transformations (des réactions chimiques par exemple) par leurs variations.

F-4-1- Enthalpie, entropie et enthalpie libre de réaction

Si l'on considère un système subissant une transformation qui est une réaction chimique, on peut calculer les variations des fonctions d'état du système. Supposons que l'on ait un système subissant une réaction chimique à pression constante. Supposons, de plus, que la transformation est réversible. La relation (2) nous donne :

$$dH = TdS + VdP = TdS = \delta Q_{rév.}$$

De même, on peut calculer la variation d'entropie d'un système lors d'une transformation chimique supposée réversible à pression constante :

$$dH = TdS + VdP = TdS = \delta Q_{rév.}$$

$$\text{d'où : } dS = dH / T$$

Connaissant dH, on intègre la relation précédente entre l'état initial et l'état final et on obtient $\Delta_r S$, la variation de l'entropie du système lors d'une réaction chimique.

On peut aussi calculer la variation de l'enthalpie libre du système lors de la réaction :

$$dG = dH + d(TS)$$

A pression et température constantes, on a :

$$\Delta_r G = \Delta_r H + T\Delta_r S$$

Les réactions chimiques peuvent être caractérisées par les variations d'enthalpie, d'entropie et d'enthalpie libre qu'elles entraînent. La connaissance de ΔG_r est particulièrement intéressante pour déterminer l'état d'équilibre d'un système ou bien son évolution spontanée lors d'une transformation.

F-4-2- L'affinité d'une réaction chimique

De Donder a introduit en 1923 le concept de l'affinité. La définition présentée ci-après est tirée du dictionnaire de Perrot [1984].

Pour un système pouvant être le siège d'une réaction chimique, l'avancement de la réaction varie de $d\xi$ pendant l'intervalle de temps dt, et l'entropie du système varie de :

$$dS = \frac{\delta Q}{T} + d\sigma \text{ (cf. paragraphe E-2)}$$

Selon le second principe, $d\sigma$ est positif, d'où l'inégalité suivante :

$$T\frac{d\sigma}{dt} = T\frac{d\sigma}{d\xi}\frac{d\xi}{dt} \geq 0$$

$$\text{avec } \frac{d\xi}{dt}, \text{ la vitesse de réaction}$$

$$\text{et } T\frac{d\sigma}{d\xi} = A, \text{ l'affinité.}$$

Cette définition de l'affinité implique que la seule cause d'irréversibilité provient des effets chimiques. En effet, pour De Donder, il est toujours possible de modifier T et P de façon réversible.

L'affinité permet de déterminer l'évolution spontanée d'un système. L'application de second principe nous impose l'inégalité suivante :

$$A\, d\xi \geq 0$$

Le signe de A implique donc celui de $d\xi$:

> Si $A > 0$, alors $d\xi > 0$, la réaction se produit spontanément.
>
> Si $A = 0$, le système est à l'état d'équilibre.
>
> Si $A < 0$, alors $d\xi < 0$, la réaction spontanée se produit dans le sens contraire de son écriture.

Dans un système travaillant à P et T constantes, l'affinité d'une réaction chimique se confond avec l'opposée de l'enthalpie libre de la réaction.

L'enthalpie libre de réaction nous donne un critère d'évolution d'un système :

> *Une réaction chimique se produit dans la direction correspondant à une minimisation de l'enthalpie libre (c'est-à-dire $\Delta_r G < 0$).*
>
> *Un système fermé est à l'équilibre lorsque la variation de l'enthalpie libre est nulle (c'est-à-dire $\Delta_r G = 0$).*

F-4-3- Caractérisation de composés par leur enthalpie, leur entropie et leur enthalpie libre de formation

L'enthalpie de formation d'un composé correspond à la chaleur dégagée lors de la réaction de formation du composé à partir d'éléments chimiques à pression constante. Très souvent, ces réactions se déroulent à T = 25°C et P = 1 atmosphère, choisies comme conditions standard. On pose, comme convention, que les enthalpies des éléments chimiques sont nulles (d'autres choix sont possibles). Les enthalpies de formation de composés dans les conditions standard sont des grandeurs tabulées notées $\Delta_f H°$ où l'exposant (°) indique qu'il s'agit de valeurs considérées dans les conditions choisies comme standard. A partir de ces grandeurs tabulées, on peut calculer l'enthalpie de n'importe quelle réaction chimique. Considérons une réaction quelconque où A et B sont les réactifs et C et D les produits. On détermine l'enthalpie de la réaction à partir des enthalpies de formation des produits et réactifs pondérés par les coefficients stœchiométriques:

$$aA + bB = cC + dD$$

$$\Delta_r H = \sum_i \nu_i \Delta_f H_i^\circ = -a\Delta_f H_A^\circ - b\Delta_f H_B^\circ + c\Delta_f H_C^\circ + d\Delta_f H_D^\circ$$

La variation de l'enthalpie libre se calcule, elle aussi, à partir des enthalpies libres de formation des produits et réactifs pondérés par les coefficients stœchiométriques :

$$\Delta_r G = \sum_i \nu_i \Delta_f G_i^\circ$$

Avec cette relation, on peut calculer les enthalpies libres de réaction et appliquer ainsi les critères énoncés au paragraphe E-4-2.

F-4-4- Définition du potentiel chimique

Pour un système constitué de plusieurs phases de composition différentes, les grandeurs thermodynamiques définies jusqu'à présent dépendent de T, P et de la composition chimique du système. Pour un constituant "i" du système, on définit le potentiel chimique comme la dérivée partielle molaire de l'enthalpie libre par rapport au nombre de mole de "i" :

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{P,T,n_{j(j\neq i)}}$$

L'expression de la variation de l'enthalpie libre d'un système lors dune variation infinitésimale des variables devient :

$$dG = VdP - SdT + \Sigma_i \mu_i dn_i$$

A pression et température constantes, on a :

$$dG = \Sigma_i \mu_i dn_i$$

Si un système est à l'état d'équilibre, dG = 0. La conséquence est l'égalité des potentiels chimiques du constituant "i" dans chaque phase dans laquelle il est présent.

F-4-5- Relation entre potentiel chimique et activité d'un constituant

L'activité est un nombre sans dimension introduit par Lewis en 1913. L'activité d'un constituant "i" est égale au rapport entre la fugacité de "i" dans la solution considérée et la fugacité de "i" à l'état standard :

$$a_i = \frac{f_i}{f_i^\circ}$$

avec f_i, fugacité de "i" dans la solution
f_i°, fugacité de "i" dans l'état standard défini par convention

La fugacité a été définie par Lewis en 1901. C'est une grandeur de même dimension que la pression. Elle exprime la tendance du constituant "i" à fuir le milieu dans lequel il se trouve. Cette grandeur est adaptée aux gaz. Pour "i" en phase condensée, sa fugacité est définie par la fugacité de sa vapeur à l'équilibre.

L'activité d'un constituant est reliée au potentiel chimique selon la relation suivante :

$$\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln(a_i)$$

avec μ_i°, potentiel chimique de "i" à l'état standard.

F-5- Différents modes de calcul du coefficient d'activité d'un constituant en solution aqueuse

Différents auteurs ont proposé des formules de calcul des coefficients d'activité. Nous citons les formules proposées par Debye-Hückel, Davies et Pitzer dans les paragraphes suivants. Chacune des trois formules a un domaine d'application qui dépend de la force ionique de la solution. La force ionique d'une solution électrolyte se calcule de la façon suivante :

$$I = \frac{1}{2}(\sum z_k^2 m_k)$$

avec z_k, charge ionique de l'espèce "k",
m_k, molalité de "k"

F-5-1- Equations de Debye-Hückel [1923]

Debye et Hückel ont considéré les interactions électrostatiques entre deux ions dans un solvant et, après un développement mathématique et certaines approximations, ils obtiennent la formule suivante :

$$\log_{10}\gamma_k = \frac{-Az_k^2\sqrt{I}}{1+Ba\sqrt{I}}$$

avec A et B, constantes dépendant de la température,
z_k, charge ionique de l'ion k,
å, rayon hydraté de l'ion k,
I, force ionique de la solution.

F-5-2- Equations de Davies [1938]

Davies a établi une modification de l'équation de Debye-Hückel à partir de données expérimentales :

$$\log_{10}\gamma_k = -Az_k^2\left[\frac{\sqrt{I}}{1+\sqrt{I}} - bI\right]$$

avec A, paramètre de Debye-Hückel,
z_k, charge ionique de l'ion k,
b, paramètre expérimental (b=0,2 ou 0,3)
I, force ionique de la solution.

Cette équation est intéressante en raison de sa simplicité et son origine expérimentale.

F-5-3- Equations de Pitzer [1979]

Pitzer a développé ce modèle pour étudier des eaux naturelles particulièrement chargées. Le modèle de Pitzer tient compte d'un nombre d'interactions plus important entre les ions que le modèle de Debye et Hückel. Si l'on désigne par *i* un ion, *j* un cation et *n* une espèce neutre, Pitzer introduit des paramètres qui tiennent compte des interactions suivantes :

Interactions entre cation et anion : β_{ij}°, β_{ij}^{1}, β_{ij}^{2}, Cij,

Interactions entre cation et cation : θ_{ii}

Interactions entre anion et anion : θ_{jj}

Interactions entre cation et espèce neutre et anion et espèce neutre : λ_{in}, λ_{jn}

Interactions entre cation, cation et anion et interactions entre cation, anion et anion : ψ_{iij}, ψ_{ijj}.

Les expressions des coefficients d'activité mettent en œuvre ces différents paramètres. En raison de leur nature assez complexe, nous ne donnons pas leur expression dans ce paragraphe. On peut se reporter à l'article de Harvie et Weare [1980].

Les domaines d'application de ces formules de calcul des coefficients d'activité selon la valeur de la force ionique diffèrent selon les auteurs. Il est couramment admis que la formule de Debye-Hückel est applicable pour $I \leq 0,1$, la formule de Davies pour $0,1 \leq I \leq 0,5$ et les équations de Pitzer pour $I \geq 0,5$.

F-6- Equilibre entre solution aqueuse et phases solides

Dans nos échantillons de ciment hydraté, les phases solides présentes sont en équilibre vis-à-vis de la solution interstitielle qui remplit les pores du ciment. Cet état d'équilibre se calcule en connaissant les activités des constituants en solution aqueuse et les valeurs des constantes de solubilité des phases solides. Considérons par exemple un solide de composition A_aB_b. Sa réaction de solubilisation peut s'écrire ainsi :

$$(A_aB_b)_{solide} = aA_{aqueux} + bB_{aqueux}$$

A l'état d'équilibre, en supposant que l'activité de la phase solide présente est égale à 1, la constante d'équilibre de cette réaction est :

$$K_{éq.} = [a(A_{aqueux})]^a . [a(B_{aqueux})]^b$$

Dans ce cas précis, la constante d'équilibre correspond à la constante de solubilité du solide A_aB_b.

La phase solide A_aB_b peut être présente dès que le produit $[a(A_{aqueux})]^a . [a(B_{aqueux})]^b$ est supérieur ou égal à la valeur de $K_{éq.}$. Soulignons qu'il s'agit d'une possibilité thermodynamique de la présence d'une phase. Des phénomènes cinétiques peuvent intervenir et faire en sorte qu'une phase qui devrait être présente théoriquement reste absente du système.

Les valeurs des constantes d'équilibre de phases solides sont tabulées dans des bases de données géochimiques. L'inconvénient est que leur valeur dépend de l'écriture de la réaction. On peut préférer aux constantes de solubilité de composés leurs enthalpies libres de formation. Ces grandeurs, définies au paragraphe E-4-3, sont propres aux composés. Les valeurs des enthalpies libres de formation de composés peuvent se calculer à partir des constantes de solubilité. Au paragraphe F-4-3, nous avons exprimé l'enthalpie libre de réaction en fonction des enthalpies libres de formation pondérés des coefficients stoechiométriques. En appliquant cette formule à la réaction de solubilisation de A_aB_b, on relie la valeur de l'enthalpie libre de formation de A_aB_b à l'enthalpie libre de formation des produits et à la constante de solubilité de la réaction :

La constante d'équilibre est reliée à l'enthalpie libre de réaction définie au paragraphe 3-1 de la façon suivante :

$$\Delta_rG = a\Delta_fG\,(A_{aqueux}) + b\Delta_fG\,(B_{aqueux}) - \Delta_fG\,(A_aB_b)$$

$$\text{d'où : } \Delta_fG\,(A_aB_b) = a\Delta_fG\,(A_{aqueux}) + b\Delta_fG\,(B_{aqueux}) - \Delta_rG$$

Or, l'enthalpie libre de réaction est reliée à la constante de solubilité selon l'équation :

$$\Delta_rG = - RT . \ln(K_{éq.})$$

Ainsi, l'enthalpie libre de formation du composé A_aB_b est :

$$\Delta_fG\,(A_aB_b) = a\Delta_fG\,(A_{aqueux}) + b\Delta_fG\,(B_{aqueux}) - RT . \ln(K_{éq.})$$

Selon les codes de calcul utilisés, les équilibres entre phases liquide et solide se font par l'intermédiaire des constantes de solubilité ou bien par les enthalpies libres de formation.

G- Calcul de la pression de cristallisation de l'ettringite dans une matrice cimentaire (Deng et Tang [1994])

La réaction de formation de l'ettringite considérée par Deng et Tang [1994] est donnée par (1) et la constante associée à la réaction est donnée par (2) :

$$6Ca^{2+} + 2Al(OH)_4^- + 3SO_4^{2-} + 4OH^- + 26\,H_2O \rightarrow \{Ca_6\,[Al(OH)_6]_2 \cdot 24H_2O\} \cdot (SO_4)_3 \cdot 2H_2O \quad (1)$$

$$K = [Ca^{2+}]^6\,[Al(OH)_4^-]^2\,[SO_4^{2-}]^3\,[OH^-]^4 \quad (2)$$

A l'équilibre, K est notée K_{sp}. Pour une solution interstitielle, le rapport K/K_{sp} donne l'amplitude de la sursaturation ou sous-saturation de la solution par rapport à l'ettringite.

Si une solution interstitielle est sursaturée vis-à-vis de l'ettringite et que des cristaux se forment, la composition et les propriétés thermodynamiques du système (solution interstitielle + ettringite) changent. La variation de l'enthalpie libre du système est exprimée ci-après :

$$dG = -SdT + VdP + \Sigma_i\,\mu_i\,dn_i + \sigma dA,$$

avec S et V, entropie et volume du système respectivement,
T et P, pression et température,
n_i et μ_i, nombre de mole d'un constituent "i" et potentiel chimique de "i",
σ, énergie d'interface de l'ettringite
dA, variation de la surface

Pour un échantillon maintenu à température constante (dT = 0) et avec des pores débouchant à l'air ambiant ($V_{pores}dP = 0$), la formation d'une mole d'ettringite dans le système entraîne une variation d'enthalpie libre qui est :

$$\Delta G = -RT\,\ln(K/K_{sp}) + V_{ettr.}\,\Delta P + \sigma\Delta A \quad (3)$$

avec $V_{ettr.}$, volume molaire de l'ettringite,
ΔP, la variation de pression due à la cristallisation de l'ettringite en milieu confiné
$\sigma\Delta A$, variation d'énergie interfaciale.

Le signe de ΔG nous donne la possibilité thermodynamique de former de l'ettringite :

Si $\Delta G>0$, l'ettringite ne peut pas se former,
si $\Delta G=0$, alors on est à l'équilibre,
si $\Delta G<0$, des cristaux d'ettringite se forment.

C'est pour $\Delta G=0$ que la pression due à la cristallisation de l'ettringite est maximum.

$$\Delta G = 0 \Rightarrow \Delta P_{max} = \frac{RT}{V_{etr.}}\ln\left(\frac{K}{K_{sp}}\right) - \sigma\Delta A$$

Des valeurs de ΔP_{max} peuvent être calculées selon la sursaturation de la solution considérée (K/Ksp) et la taille des cristaux observés (les grandeurs σ et $V_{ettr.}$, quant à elles, sont des constantes connues pour une température de 25°C). Mais ces valeurs sont à considérer avec précaution : ce sont des valeurs possibles du point de vue thermodynamique. En pratique, des blocages cinétiques peuvent se produire.

H- La vatérite : structure cristallographique et occurence

- Polymorphe de $CaCO_3$ (les deux autres polymorphes de $CaCO_3$ sont la calcite et l'aragonite).
- Structure hexagonale de paramètres a = 0,4120 nm et c = 0,8556 nm.

La vatérite se présente sous forme de plaquettes hexagonales, ou bien sous forme de sphères avec une structure radiale fibreuse.

La vatérite a été décrite pour la première fois par Vater [1897], [1899], sous le nom de μ-$CaCO_3$. Wolf et al. [2000] ont étudié expérimentalement la transition de phase entre la vatérite et la calcite, et proposent des valeurs d'enthalpie et d'enthalpie libre de transition. Plummer et Busenberg [1982] ont étudié la solubilité des trois polymorphes de $CaCO_3$. A partir des valeurs des constantes de solubilité qu'ils proposent, on peut en déduire les valeurs des enthalpies libres de formation de ces trois polymorphes :

$$CaCO_{3\,(solide)} = Ca^{2+} + CO_3^{2-}$$

A 25°C et 1 atmosphère, d'après Plummer et Busenberg [1982],

$Log(K_{calcite}) = -8,48$ $\quad$ $Log(K_{Aragonite}) = -8,336$ $\quad$ $Log(K_{vatérite}) = -7,913$

Avec les valeurs des enthalpies libres de formation du tableau A-2, on en déduit les valeurs d'enthalpie libre de formation de la calcite, l'aragonite et la vatérite :

$$\Delta_f G°_{Polymorphe} = \Delta_f G°(Ca^{2+}) + \Delta_f G°(CO_3^{2-}) + RT \ln(10)\, Log(K_{polymorphe})$$

d'où :

$\Delta_f G°_{Calcite} = -1129,2$ kJ/mol $\quad$ $\Delta_f G°_{Aragonite} = -1128,4$ kJ/mol $\quad$ $\Delta_f G°_{Vatérite} = -1125,9$ kJ/mol

Les systèmes les plus stables étant ceux d'enthalpie libre la plus faible, la vatérite est le polymorphe de $CaCO_3$ le moins stable à 25°C et à 1 bar. On le trouve rarement dans les roches naturelles. Citons toutefois Huang et al. [2000] qui ont détecté sa présence avec de la portlandite dans les carottes de forage d'un réservoir de gaz en surpression, à 3500 mètres de profondeur, à Kuga, dans l'ouest de la Chine. Ce genre d'association dans les roches sédimentaires est rare.

Par contre, la vatérite est fréquemment rencontrée dans les matrices cimentaires. Moudilou [2000] l'avait détectée dans ses échantillons de pâte après leur séjour dans la cellule du Leachcrete. La vatérite et l'aragonite ont été observées par Slegers et Rouxhet [1976] dans des échantillons de pâte de C_3S hydraté stockées 2,5 ans à l'air ambiant.

Comment expliquer la formation de la vatérite dans nos échantillons de pâtes altérés, alors que la calcite est la phase thermodynamiquement la plus stable ?

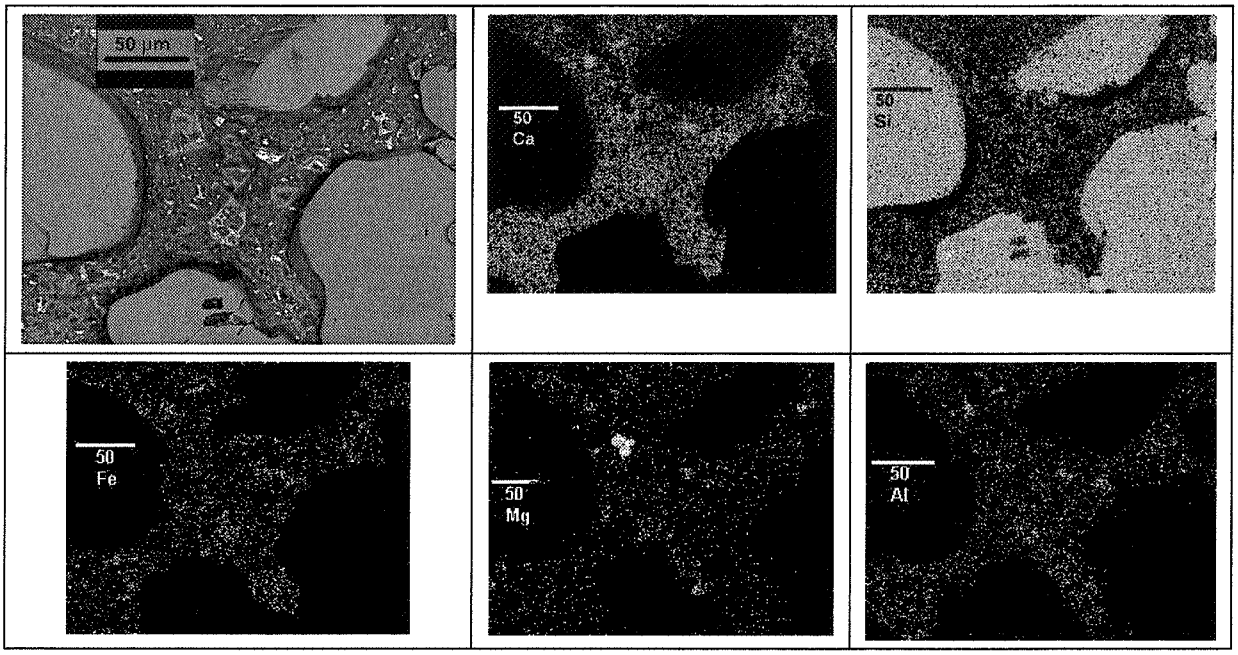
D'après la relation (3) de la page précédente, la variation d'enthalpie libre d'un système lors de la précipitation d'une phase dépend à la fois de la sursaturation de la solution par rapport à la phase et de la variation de l'énergie interfaciale. Pour deux polymorphes en concurrence, le polymorphe le moins stable a une sursaturation moins élevée, puisque sa solubilité est plus élevée que celle de la phase la plus stable. De ce seul point de vue, sa précipitation est peu probable. Par contre, si sa précipitation entraîne une diminution de l'énergie interfaciale plus faible que la formation du polymorphe plus stable, alors il peut se former.

I- Images acquises sur des sections d'échantillons de mortier altérés

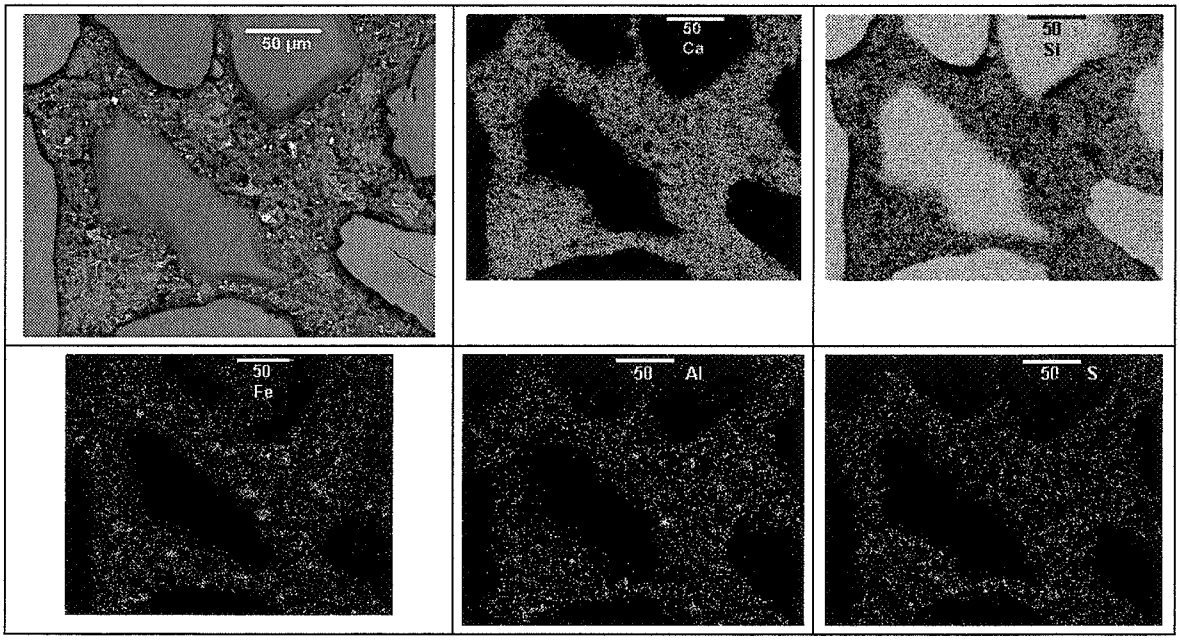
Images acquises en mode électrons rétrodiffusés en spectrométrie à diffusion d'énergie au microscope électronique à balayage.

Echantillons de mortier altérés par de l'eau distillée sous atmosphère inerte.

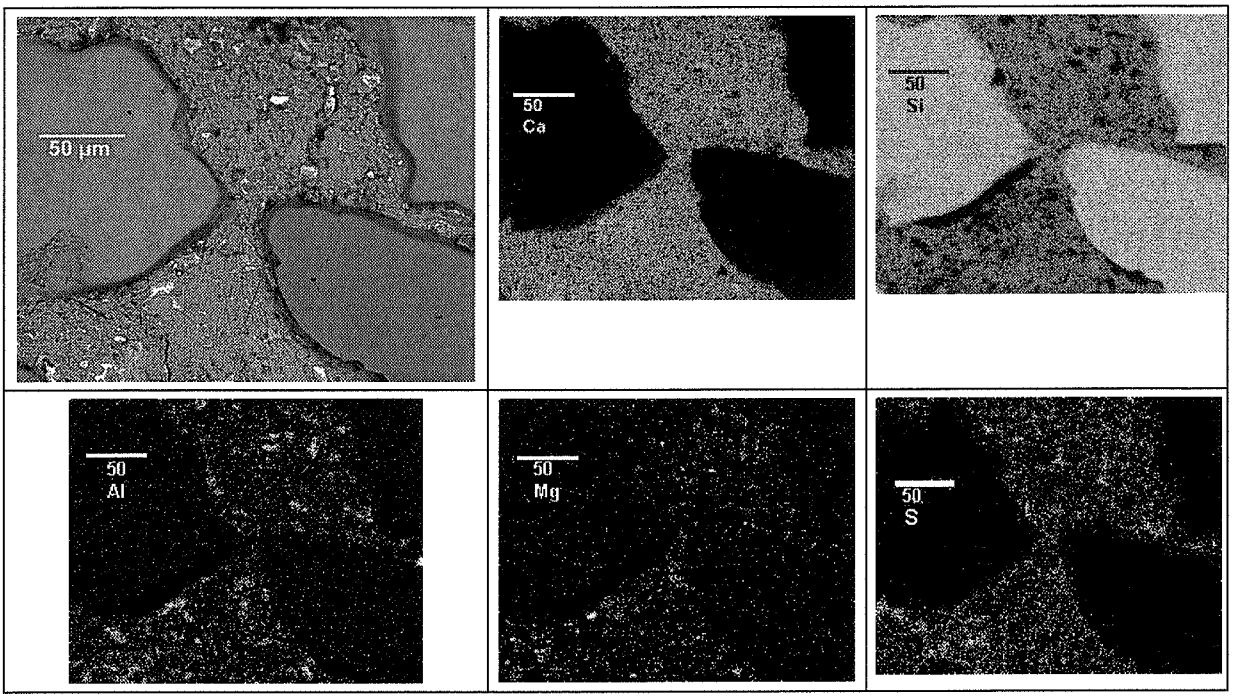
Zone 3



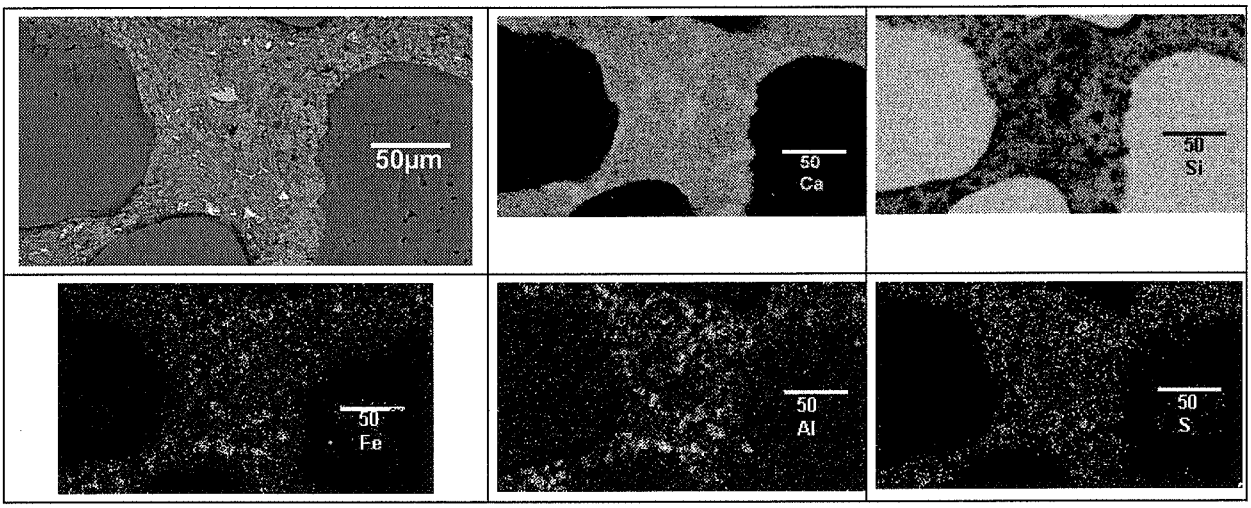
Zone 2



Zone 1



Cœur



J- Calculs effectués pour l'approche thermodynamique du chapitre VI

J-1- Calculs d'enthalpie libre de formation de phases

Calculs d'enthalpies libres de formation de CSH à partir des données de Glasser et al. [1987]

Glasser et al. [1987] proposent une formule chimique structurale pour les CSH dont le rapport C/S est compris entre 1 et 1,4 :

$$Ca_x \cdot H_{6-2x} \cdot Si_2O_7 \cdot zCa(OH)_2 \cdot nH_2O$$

L'équivalent de cette formule en oxydes est :

$$(x + z)CaO \cdot 2SiO_2 \cdot (3 + z - x + n)H_2O \text{ avec } x + z = 2(C/S).$$

La teneur en eau de (3 + z - x) est sous forme hydroxylée, tandis que la teneur reste n représente des molécules d'eau faiblement associées aux CSH et n'apparaît pas dans l'expression de la constante de solubilité.

La réaction de solubilisation des CSH écrite par Glasser et al. [1987] est :

$$(x+z)CaO \cdot SiO_2 \cdot (3+z-x)H_2O + (2x-3)\,H_2O = (x+z-y)\,Ca^{2+} + y\,CaOH^{+} + 2\,H_2SiO_4^{2-} + (2x + 2z - 4 - y)\,OH^{-}$$

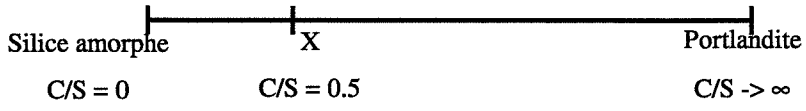
$$\text{avec } x+z = 2\ C/S$$

L'enthalpie libre de formation de CSH pour 2 moles de SiO_2 est calculée par les auteurs de la façon suivante:

$$\Delta_fG° = (x+z-y)\,\Delta_fG°(Ca^{2+}) + y\,\Delta_fG°(CaOH^{+}) + 2\Delta_fG°(H_2SiO_4^{2-}) + (2x+2z-4-y)\Delta_fG°(OH^{-}) + RT\ln(K_{éq})$$

Les valeurs des enthalpies libres de formation des ions considérés sont issues de la base de données de Babushkin et al. [1985]. Par rapport à la réaction (1), l'écriture de l'enthalpie libre de formation de CSH ne tient pas compte du terme $-(2x-3)\ \Delta_fG°(H_2O)$. Nous avons repris l'expression de l'enthalpie libre de formation des CSH et lui avons soustrait le terme $(2x-3)\ \Delta_fG°(H_2O)$. La valeur de x a été calculée en considérant la formule générale des CSH proposée par Fuji et Kondo [1981] qui est : $(C/S)CaO \cdot SiO_2 \cdot (C/S+0{,}8)H_2O$.

Modélisation de la solution solide des CSH selon Atkinson et al. [1989], calcul des enthalpies libres de formation



➢ *Pour les CSH de rapport C/S inférieur à 0,5, on se trouve entre la silice amorphe et le composé X.*

Par mole de SiO_2, un CSH peut être décomposé de la façon suivante :

$$(C/S)CaO{\cdot}SiO_2{\cdot}yH_2O = x_S{\cdot}SiO_{2\ \text{amorphe}} + x_X{\cdot}X$$

avec x_s, la fraction molaire de la silice amorphe,
x_X , fraction molaire du composé X.

L'enthalpie libre de formation des CSH de rapport C/S inférieur à 0,5 se calcule avec la formule suivante (par mole de SiO_2) :

$$\Delta G_f°(CSH)_{/\text{mole de SiO2}} = x_S\Delta G_f°(\text{Silice amorphe}) + x_X\Delta G_f°(X) + RT[x_S\ln(x_S) + x_X\ln(x_X)] + L_{SX}x_S + A_{SX}x_Sx_X$$

➢ *Pour les CSH de rapport C/S supérieur à 1,5, on se trouve entre le composé et la portlandite.*

Par mole de CaO, un CSH peut être décomposé de la façon suivante :

$$CaO\cdot(1/(C/S))SiO_2\cdot y/(C/S)H_2O = x_X\cdot X_{/0.5} + x_P\cdot Ca(OH)_2$$

Avec x_X , fraction molaire du composé $X_{/0,5}$ ($CaO\cdot 2SiO_2\cdot 3H_2O$)
x_P, fraction molaire de la portlandite

D'après cette décomposition de CSH de rapport C/S supérieur ou égal à 0,5, la teneur en eau par mole de SiO_2 est :

$$y = 1 + C/S$$

L'enthalpie libre molaire de formation des CSH de rapport C/S supérieur à 0,5 se calcule avec la formule suivante (par mole de CaO) :

$$\Delta G_f^\circ(CSH)_{/mole\ de\ CaO} = x_P\Delta G_f^\circ(Portlandite) + 2x_X\Delta G_f^\circ(X) + RT[x_P\ln(x_P) + x_X\ln(x_X)] + L_{PX}x_P + A_{PX}x_Px_X.$$

On obtient les valeurs d'enthalpie libre de formation par mole de SiO_2 en multipliant par C/S les résultats obtenus par la formule précédente.

Le tableau suivant donne les valeurs de paramètres L et A proposés par Atkinson et al. [1989].

L_{SX} (par mole de Si)	*A_{SX} (par mole de Si)*	*L_{PX} (par mole de Ca)*	*A_{PX} (par mole de Ca)*
0	-1000	7000	-79 000

Calcul des enthalpies libres de formation du monocarboaluminate de calcium, de l'hémicarboaluminate de calcium et du tricarboaluminate de calcium

L'écriture de constantes est issue de Révertégat et al.[1997] et les valeurs des constantes sont celles de Damidot et al. [1993], en annexe de leur article.

Monocarboaluminate de calcium :

$$K_M = \frac{[Ca^{2+}]^4[Al^{3+}]^2[CO_3^{2-}]}{[H^+]^{12}} = 10^{+69,99}$$

$\Delta G^\circ_{f(M)} = 4\Delta G^\circ_f(Ca^{2+}) + 2\Delta G^\circ_f(Al^{3+}) + \Delta G^\circ_f(CO_3^{2-}) - 12\Delta G^\circ_f(H^+) + 17\Delta G^\circ_f(H_2O) + RT\ln(K_M)$

$\Delta G^\circ_{f(M)} = -7346,42$ kJ/mol

Hémicarboaluminate de calcium :

$$K_{hm} = \frac{[Ca^{2+}]^4[Al^{3+}]^2[CO_3^{2-}]^{0,5}}{[H^+]^{13}} = 10^{+86,33}$$

$\Delta G^\circ_{f(hm)} = 4\Delta G^\circ_f(Ca^{2+}) + 2\Delta G^\circ f(Al^{3+}) + 0,5\Delta G^\circ_f(CO_3^{2-}) - 13\Delta G^\circ_f(H^+) + 18,5\Delta G^\circ_f(H_2O) + RT\ln(K_{hm})$

$\Delta G^\circ_{f(hm)} = -7229,68$ kJ/mol

Tricarboaluminate de calcium :

$$K_T = \frac{[Ca^{2+}]^6[Al^{3+}]^2[CO_3^{2-}]^3}{[H^+]^{12}} = 10^{+51,6}$$

$\Delta G^\circ_{f(T)} = 6\Delta G^\circ_f(Ca^{2+}) + 2\Delta G^\circ f(Al^{3+}) + 3\Delta G^\circ_f(CO_3^{2-}) - 12\Delta G^\circ_f(H^+) + 36\Delta G^\circ_f(H_2O) + RT\ln(K_T)$

$\Delta G^\circ_{f(T)} = -14101,50$ kJ/mol

J-2- Valeurs d'enthalpie libre de formation des espèces en solution et phases solides utilisées

Ion	$\Delta_f G$ (kJ)	Référence
$Al(OH)_2^+$	-904,30	Nordstrom et May [1996]
$Al(OH)^{2+}$	-696,50	Nordstrom et May [1996]
$Al(OH)_3$	-1 104,00	Nordstrom et May [1996]
$Al(OH)^{4-}$	-1 305,00	Nordstrom et May [1996]
Al^{3+}	-487,70	Nordstrom et May [1996]
Ca^{2+}	-552,79	Shock et al. [1997]
$CaCO_3$	-1 099,15	Plummer et Busenberg [1982]
$CaOH^+$	-716,70	Shock et al. [1997]
$CO_{2(aq)}$	-386,06	Plummer et Busenberg [1982]
CO_3^{2-}	-527,98	Shock et al. [1997]
$H_2SiO_4^{2-}$	-1 183,90	Greenberg et al. [1965]
$H_3SiO_4^-$	-1 253,00	Greenberg et al. [1965]
H_4SiO_4	-1 307,80	Greenberg et al. [1965]
$HSiO_4^{3-}$	-1 100,60	Greenberg et al. [1965]
HCO_3^-	-586,94	Shock et al. [1997]
OH^-	-157,30	Shock et al. [1997]

Autres données :

$\Delta_f G(H_2O_{liquide})$ = -237,14 kJ (Shock et al. [1997])

$\Delta_f G(CO_{2\ gaz})$ = -394,38 kJ (Harvie et al. [1980])

J-3- Calculs de spéciation de solutions aqueuses

Solution interstitielle selon Atkins et al. [1992]

Calcul de spéciation effectué avec le logiciel PHRQPITZ.

La version PHRQPITZ utilisée est disponible sur le site internet : http://water.usgs.gov/software/phrqpitz.html

ELEMENT	MOLALITY	LOG MOLALITY
ca	8.591086D-04	-3.0660
na	8.897910D-02	-1.0507
k	5.236471D-01	-0.2810
s	2.025042D-03	-2.6936

----DESCRIPTION OF SOLUTION----

PH = 13.6000	DENSITY OF H2O = 0.9971 G/CC
ACTIVITY H2O = 0.9805	ELECTRICAL BALANCE = 7.5623D-02
OSMOTIC COEFFICIENT = 0.9522	TOTAL ALKALINITY = 5.3467D-01
IONIC STRENGTH = 0.5794	ITERATIONS = 1
TEMPERATURE = 25.0000	PRESSURE = 1.0000 ATM

DISTRIBUTION OF SPECIES

SPECIES	MOLALITY	LOG MOLAL	ACTIVITY	LOG ACT	GAMMA	LOG GAM
H+	4.56E-14	-13.341	2.51E-14	-13.6	5.50E-01	-0.259
H2O	9.81E-01	-0.009	9.81E-01	-0.009	1.00E+00	0
CA+2	8.59E-04	-3.066	4.72E-05	-4.326	5.50E-02	-1.26
NA+	8.90E-02	-1.051	5.84E-02	-1.234	6.56E-01	-0.183
K+	5.24E-01	-0.281	3.74E-01	-0.427	7.14E-01	-0.146
SO4-2	2.03E-03	-2.694	2.21E-04	-3.656	1.09E-01	-0.962
OH-	5.35E-01	-0.272	3.92E-01	-0.407	7.33E-01	-0.135
HSO4-	8.73E-16	-15.059	5.29E-16	-15.277	6.05E-01	-0.218

Point double (Portlandite, $(CaO)_{1,8}SiO_2(H_2O)_{2,8}$) :

Résultats des calculs effectués par CHESS.

CHESS signifie Chemical Equilibrium Speciation with Surfaces.
Nous avons utilisé la version 2.3 du logiciel disponible sur le site internet : http://chess.ensmp.fr.

State variables and solution characteristics

pH : 12.53
ionic strength : 0.0579082
temperature : 25 Celsius
electrical balance : -0.0024968 mol/l
total dissolved solids : 1.673 g/l
water volume : 1 liter

Concentrations and activities of relevant species

name:	------concentration----- (mol/l)	(g/l)	activity (mol/l)	act.coef.
OH[-]	0.041783	0.71062	0.033984	0.81333
Ca[2+]	0.017322	0.69422	0.0075799	0.4376
CaOH[+]	0.0046784	0.26707	0.0038051	0.81333
H2SiO4[2-]	1.55E-05	0.00089918	6.78E-06	0.4376
H3SiO4[-]	3.14E-06	0.00018528	2.55E-06	0.81333
HSiO4[3-]	3.76E-07	2.14E-05	5.85E-08	0.15575
H4SiO4	2.96E-09	1.78E-07	3.00E-09	1.0134
H[+]	3.63E-13	3.66E-13	2.95E-13	0.81333

Point double ($(CaO)_{1,8}SiO_2(H_2O)_{2,8}$, $(CaO)_{1,1}SiO_2(H_2O)_{2,1}$) :
Résultats des calculs effectués par CHESS.

State variables and solution characteristics

---

pH : 12.43
ionic strength : 0.0498126
temperature : 25 Celsius
electrical balance : 0.0022171 mol/l
total dissolved solids : 1.393 g/l
water volume : 1 liter

Concentrations and activities of relevant species

---

name:	------concentration----- (mol/l)	(g/l)	activity (mol/l)	act.coef.
OH[-]	0.032839	0.55851	0.026994	0.82201
Ca[2+]	0.0158	0.63325	0.0072142	0.45658
CaOH[+]	0.0034995	0.19977	0.0028766	0.82201
H2SiO4[2-]	1.91E-05	0.0011099	8.73E-06	0.45658
H3SiO4[-]	5.03E-06	0.00029723	4.14E-06	0.82201
HSiO4[3-]	3.49E-07	1.99E-05	5.99E-08	0.17136
H4SiO4	6.05E-09	3.64E-07	6.12E-09	1.0115
H[+]	4.52E-13	4.56E-13	3.72E-13	0.82201

Point double ($(CaO)_{1,1}SiO_2(H_2O)_{2,1}$, $(CaO)_{0,8}SiO_2(H_2O)_{1,8}$) :
Résultats des calculs effectués par CHESS.

State variables and solution characteristics

---

pH : 10.91
ionic strength : 0.00377501
temperature : 25 Celsius
electrical balance : 0.00010478 mol/l
total dissolved solids : 0.15192 g/l
water volume : 1 liter

Concentrations and activities of relevant species

---

name:	------concentration----- (mol/l)	(g/l)	activity (mol/l)	act.coef.
H3SiO4[-]	0.0013083	0.077287	0.0012242	0.93576
Ca[2+]	0.0012378	0.049608	0.00094907	0.76675
OH[-]	0.00087118	0.014816	0.00081521	0.93576
H2SiO4[2-]	0.00010174	0.005908	7.80E-05	0.76675
H4SiO4	6.00E-05	0.0036036	6.00E-05	1.0009
CaOH[+]	1.22E-05	0.0006972	1.14E-05	0.93576
HSiO4[3-]	2.94E-08	1.68E-06	1.62E-08	0.55013
H[+]	1.31E-11	1.33E-11	1.23E-11	0.93576

Point double ($(CaO)_{1,1}SiO_2(H_2O)_{2,1}$, $(CaO)_{0,8}SiO_2(H_2O)_{1,8}$) :
Résultats des calculs effectués par CHESS.

State variables and solution characteristics

---

pH : 10.17
ionic strength : 0.0048649
temperature : 25 Celsius
electrical balance : -0.00052451 mol/l

total dissolved solids : 0.31141 g/l
water volume : 1 liter

Concentrations and activities of relevant species

name:	------concentration----- (mol/l)	(g/l)	activity (mol/l)	act.coef.
H3SiO4[-]	0.0033061	0.19531	0.0030685	0.92814
Ca[2+]	0.0015173	0.060812	0.001126	0.74207
H4SiO4	0.00082593	0.049625	0.00082686	1.0011
OH[-]	0.00015983	0.0027183	0.00014834	0.92814
H2SiO4[2-]	4.80E-05	0.0027844	3.56E-05	0.74207
CaOH[+]	2.66E-06	0.00015175	2.47E-06	0.92814
HSiO4[3-]	2.63E-09	1.50E-07	1.34E-09	0.5111
H[+]	7.28E-11	7.34E-11	6.76E-11	0.92814

Point triple (Portlandite, $(CaO)_{1,8}SiO_2(H_2O)_{2,8}$, Calcite) :
Résultats des calculs effectués par CHESS.

State variables and solution characteristics

pH : 10.17
ionic strength : 0.00486218
temperature : 25 Celsius
electrical balance : -0.00055158 mol/l
total dissolved solids : 0.31237 g/l
water volume : 1 liter

Concentrations and activities of relevant species

name:	------concentration----- (mol/l)	(g/l)	activity (mol/l)	act.coef.
H3SiO4[-]	0.0033061	0.19531	0.0030686	0.92815
Ca[2+]	0.0015105	0.060538	0.001121	0.74213
H4SiO4	0.00082594	0.049626	0.00082687	1.0011
OH[-]	0.00015983	0.0027182	0.00014834	0.92815
H2SiO4[2-]	4.79E-05	0.0027842	3.56E-05	0.74213
CaCO3(aq)	6.84E-06	0.00068478	6.85E-06	1.0011
HCO3[-]	4.90E-06	0.00029915	4.55E-06	0.92815
CO3[2-]	4.25E-06	0.00025533	3.16E-06	0.74213
CaOH[+]	2.65E-06	0.00015108	2.46E-06	0.92815
HSiO4[3-]	2.63E-09	1.50E-07	1.34E-09	0.51118
CO2(aq)	7.17E-10	3.16E-08	7.18E-10	1.0011
H[+]	7.28E-11	7.34E-11	6.76E-11	0.92815

Point triple (Silice, $(CaO)_{0,8}SiO_2(H_2O)_{1,8}$, Calcite) :
Résultats des calculs effectués par CHESS.

State variables and solution characteristics

pH : 12.52
ionic strength : 0.0575338
temperature : 25 Celsius
electrical balance : -0.0014601 mol/l
total dissolved solids : 1.6556 g/l
water volume : 1 liter

Concentrations and activities of relevant species

name:	------concentration----- (mol/l)	(g/l)	activity (mol/l)	act.coef.
OH[-]	0.040813	0.69413	0.03321	0.81371
Ca[2+]	0.017396	0.6972	0.0076266	0.43841
CaOH[+]	0.0045979	0.26247	0.0037414	0.81371
H2SiO4[2-]	1.54E-05	0.00089597	6.76E-06	0.43841
CaCO3(aq)	5.99E-06	0.0005994	6.07E-06	1.0133
H3SiO4[-]	3.20E-06	0.00018918	2.61E-06	0.81371
CO3[2-]	9.38E-07	5.63E-05	4.11E-07	0.43841
HSiO4[3-]	3.65E-07	2.08E-05	5.71E-08	0.1564
H4SiO4	3.10E-09	1.86E-07	3.14E-09	1.0133
HCO3[-]	3.25E-09	1.98E-07	2.65E-09	0.81371
H[+]	3.71E-13	3.74E-13	3.02E-13	0.81371
CO2(aq)	1.84E-15	8.10E-14	1.87E-15	1.0133

Résumé

Ce travail est une contribution à la compréhension des processus d'altération de matériaux cimentaires par des eaux de pluie et des eaux sulfatées. Il est le fruit d'une collaboration entre géochimistes et cimentiers, les bétons pouvant être considérés comme des roches.

Pour les eaux de pluie, les conditions envisagées en laboratoire ont été l'altération par de l'eau sous atmosphère inerte, sous atmosphère carbonatée et de l'eau acidifiée à pH égal à 4. Les échantillons testés ont été des pâtes, des mortiers et un béton à ultra hautes performances. Concernant les eaux sulfatées, des échantillons de mortier à base de ciment Portland ordinaire et de ciment Portland résistant aux sulfates ont été immergés dans une solution de Na_2SO_4 dissous. Les zonations chimiques et minéralogiques survenues dans les échantillons altérés ont été étudiées par microscopie électronique à balayage, diffraction aux rayons X et microsonde électronique. Pour comprendre l'origine des modifications survenues dans les échantillons après expérience, nous avons adopté une approche thermodynamique à l'équilibre. Le système chimique exploré a été le système CaO-SiO_2-Al_2O_3-SO_3-CO_2-H_2O à 25°C sous une atmosphère. D'après nos résultats expérimentaux, les constituants CaO, SO_3 et CO_2 se sont comportés comme en système ouvert, et SiO_2 et Al_2O_3 comme en système fermé. Des diagrammes de phases en potentiels chimiques ont été construits avec le logiciel "Zen+k" basé sur la minimisation de l'enthalpie libre de Gibbs. Pour chaque condition d'altération expérimentée, nous proposons un cheminement dans les diagrammes permettant de retrouver les zonations. Ces cheminements sont compatibles avec des modèles existants. De plus, ils montrent l'influence de l'activité de l'eau sur la présence du monosulfoaluminate de calcium. Enfin, ce travail a validé une démarche analytique et thermodynamique applicables à des conditions d'altération plus complexes.

Mots-clés :Durabilité ; lixiviation ; carbonatation ; attaque sulfatique ; béton à ultra hautes performances ; microscopie électronique à balayage ; microsonde électronique ; diagrammes de phases ; activité de l'eau ; monosulfoaluminate de calcium.

Summary

This work contributes to the understanding of the weathering process of cement-based materials by rainwater and sulphated waters. It results from a collaboration between geochemists and cement researchers and considers concrete as a rock.

1) Rainwater : samples were weathered in laboratory by pure water under inert atmosphere, by pure water under carbonated atmosphere and by acidified water at pH equal to 4. Leached samples were cement paste and mortar made with Portland cement and one very high strength concrete.
2) Sulphated waters : samples of mortar made with an ordinary Portland cement and a sulphate resisting Portland cement have been immersed in an aqueous solution with dissolved Na_2SO_4.

The chemical and mineralogical zonings that have been created in the weathered samples were analysed with scanning electron microscopy, X-ray diffraction and electron microprobe. In order to understand the origin of the changes occurring in samples after weathering, we have adopted a thermodynamic approach. The chemical system investigated is the system CaO-SiO_2-Al_2O_3-SO_3-CO_2-H_2O at 25°C under 1 atmosphere. According to our experimental results, the constituents CaO, SO3 and CO_2 had an open-system behaviour and the constituents SiO_2 and Al_2O_3 were not exchanged with the environment as in a closed system. The stability of the phases was portrayed in chemical potential diagrams, constructed with "Zen+k" software (Gibbs Energy minimization). For each type of experiment, we propose a path in the diagrams allowing to find back the mineralogical zonings. These paths are compatible with models from the literature. Furthermore they show the influence of the activity of water on the presence of the Ca-monosulfoaluminate mineral within stable associations. As a conclusion, this work has validated an original thermodynamic and analytical method allowing to study more complex chemical conditions of weathering.

Key-words :Durability ; leaching ; carbonation ; sulphate attack ; very high strength concrete ; scanning electron microprobe ; electron microprobe ; phase diagram ; activity of water ; Ca-monosulfoaluminate.