

# Etude Structurale des Phases Siliceuses: diagnostique de la défaillance des bétons

Amine Hamoudi

05 décembre 2008

# Sommaire

## Introduction

Historique

Les étapes de dégradation du granulat siliceux

Notion d'échelle dans la matière

## Le Matériau de départ

## Le protocole de vieillissement accéléré

L'étude de  $\text{SiO}_2$  naturel soumis à un processus de dégradation qui conduit à la défaillance du matériau composite: Le Béton.

## Conclusions

## Historique:

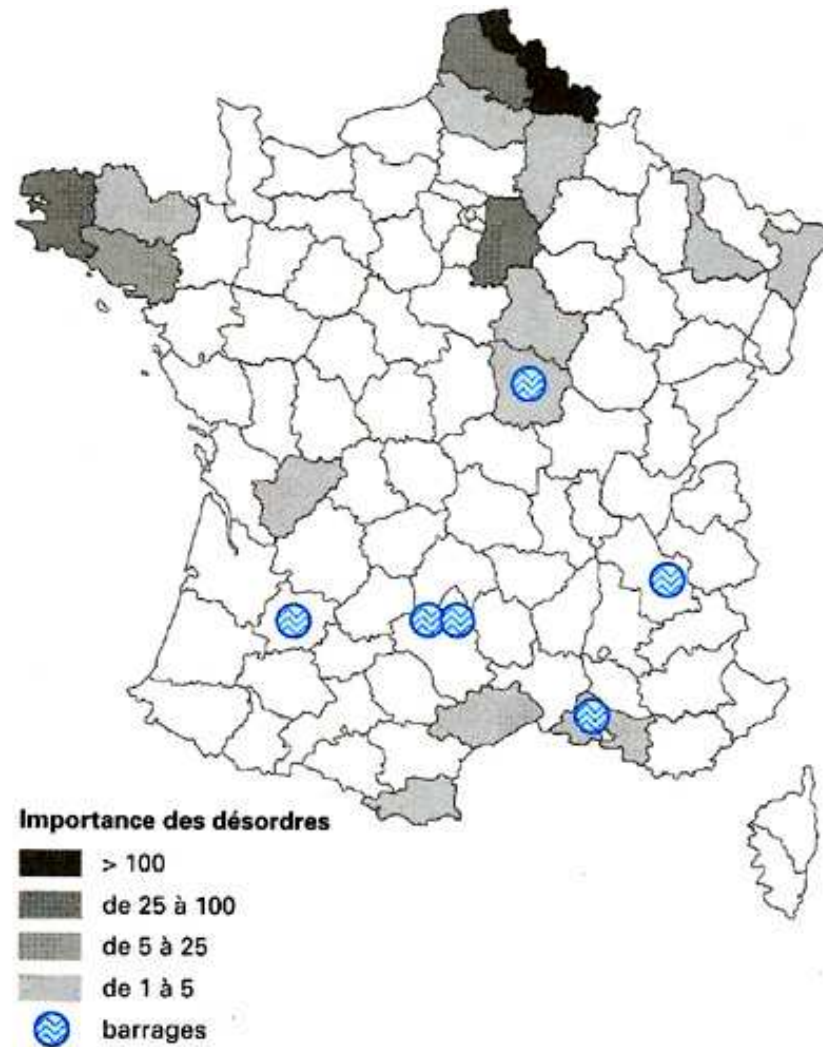
1935 : R.j Holden est le premier à observer l'existence des réactions chimiques dans le béton.

1940: L'américain Stanton a précisé la nature des réactions causant la dégradation et le désordre dans les structures en béton: Cette réaction met en jeu les alcalins du ciment et certains types de granulats.

Au début, seules les roches contenant de la silice mal cristallisée telle que l'opale ont été considérées réactives, mais après 60 ans, de plus en plus de roches se sont avérées réactives.

Des cas ont été identifiés dans presque tous les pays.

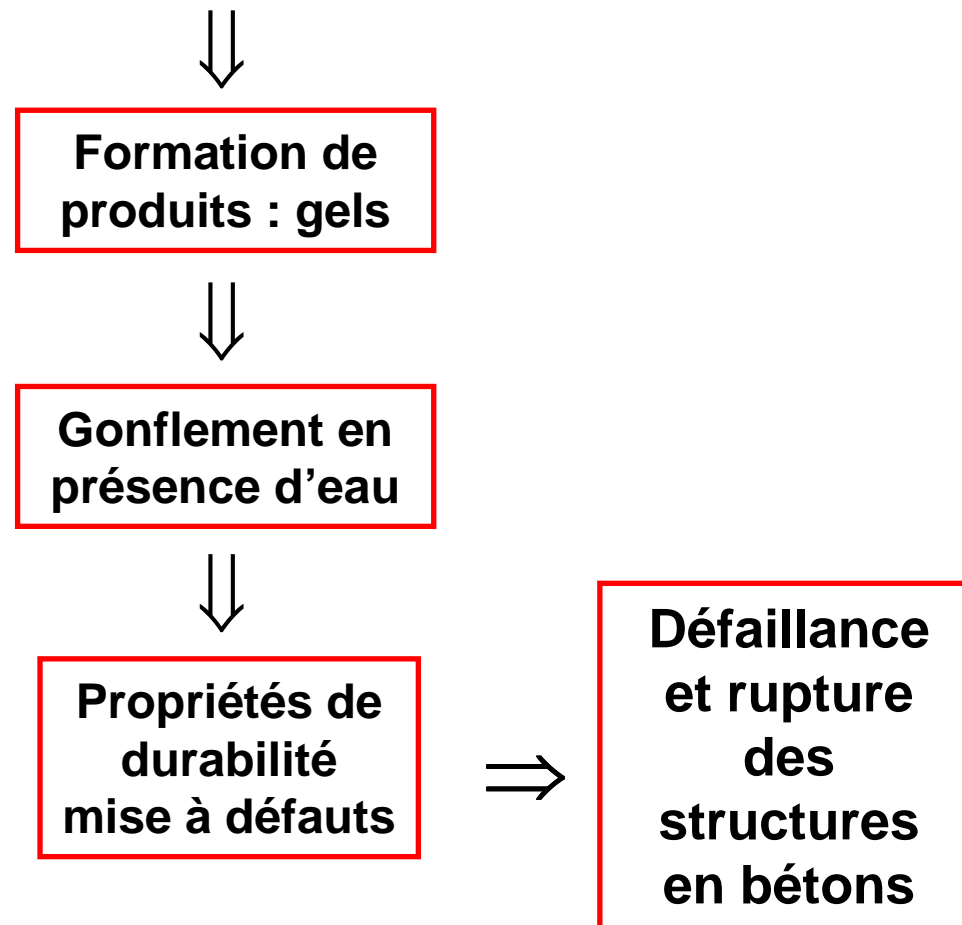
En France:



Localisation des ouvrages atteints par la pathologie du béton en France. [Godart B-1995]

En pratique, le béton est un matériau composite formé principalement par du **ciment, eau** et **des granulats** qui sont couramment des silices et des silicates.

**Interaction entre les granulats** (siliceux) , H<sub>2</sub>O et le ciment ( Ca<sup>++</sup> et K<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>) induit une réaction nommée la réaction alcali silice (RAS)



## Exemples de dégâts causés sur des structures en béton



Ref: Takeshi Daidai\*, Kazuyuki Torii



Ref: Azedine Karouit

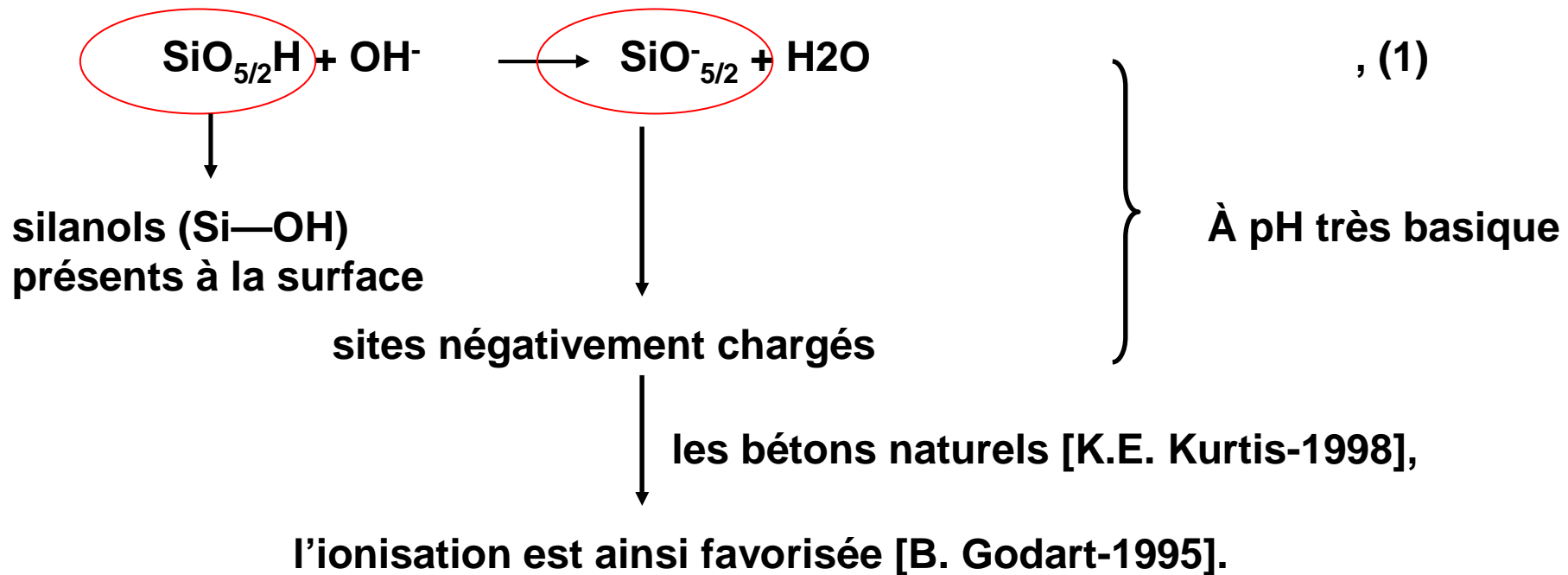


Barrage de Chambon - France

## Etudes antécédentes

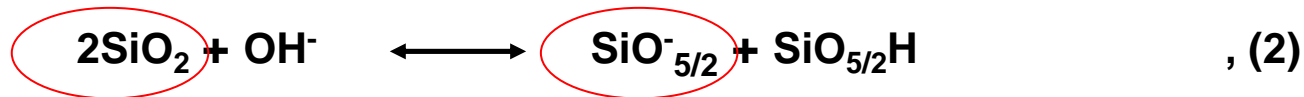
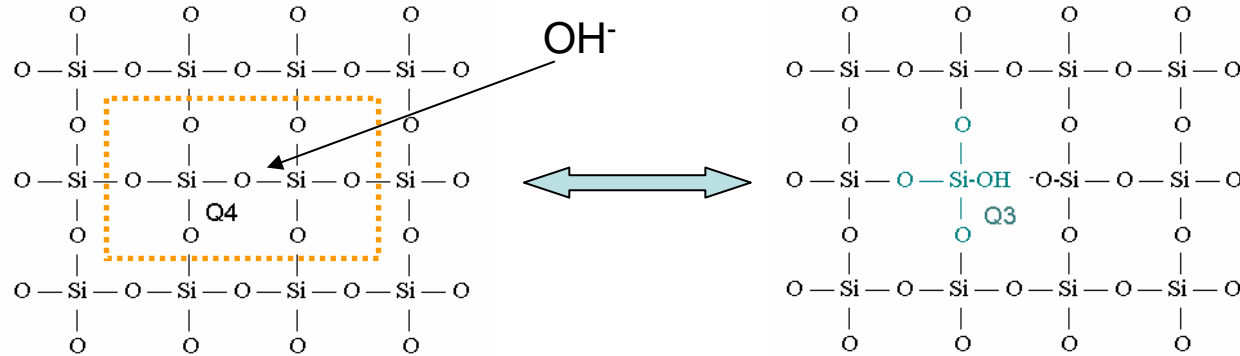
L'étape d'initiation de la réaction décrite par Poole [POO-1992] et admise par la plupart des spécialistes

La réaction acido-basique



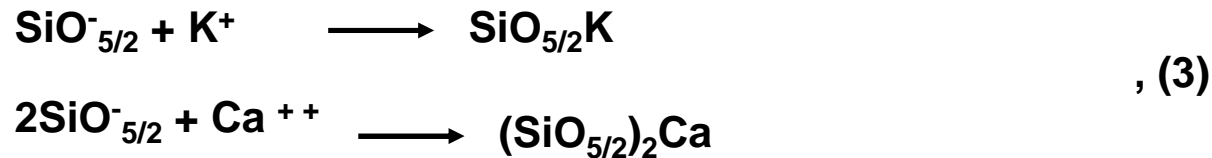
Ce phénomène d'ionisation est à l'origine d'un mouvement des ions à travers la solution interstitielle.

## La seconde étape



- création de sites négativement chargés à la surface
- silicates passent en solution [M. Prezzi-1997].

À la surface de la silice, la présence de sites de charge négative attirent les cations alcalins et calcium, d'où formation des complexes (3).



Chatterji, il s'agit du développement d'une couche de Silicates de Calcium Hydratés (C-S-H) au travers de laquelle diffusent les cations hydratés et les ions hydroxydes, afin de poursuivre l'attaque

A ce jour, le mécanisme de dégradation reste non élucidé.

- **Des travaux récents ont montré que le mécanisme de cette réactivité est un effet multi-échelle**

**Cette réaction est une fonction de la structure cristalline et les défauts présents dans le granulat**

- **Une approche multi-technique et multi-échelle a été développée dans notre équipe**

## Notion d'ordre structural et d'échelle

### • Ordre à courte échelle (SRO)

unité structurale et sphère de première coordinations

SRO:  $d \leq 2\text{\AA}$

### • Ordre à moyenne échelle (MRO)

- types de connections entre les polyèdres de coordination; Proche MRO :  $d \leq 5\text{\AA}$

- polyèdre de coordination de même orientation: unité super structurale « clusters »; Intermédiaires MRO:  $5\text{\AA} \leq d \leq 8\text{\AA}$

- dimensionnalité locale des liaisons covalentes;

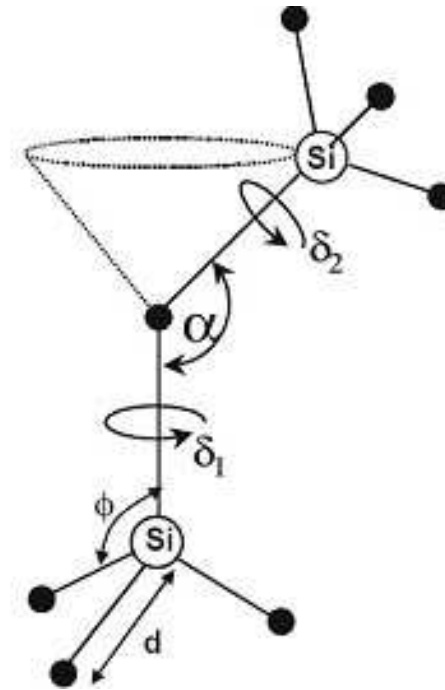
Large MRO:  $8\text{\AA} \leq d \leq 20\text{\AA}$

### • Ordre à longue échelle (LRO)

périodicité et symétrie des arrangements;

LRO :  $d \geq 20\text{\AA}$

D'après S. R. Elliott. Nature (1991)



Paramètres caractérisant le SRO.

$d$ : distance entre deux atomes voisins

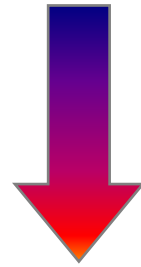
$\phi$ : angle intra-tétraédrique

$\alpha$ : angle inter-tétraédrique

$\delta_1, \delta_2$ : angles de torsions

$N$ : nombre de coordinences

# Analyse et caractérisation structurale des matériaux hétérogènes



Caractère hétérogène  $\Rightarrow$

- prise en compte de la notion d'échelle
- les informations obtenues avec une seule technique d'analyse sont partielles

# Microscopie électronique à Balayage

**Une technique d'observation et de caractérisation microstructurale**

**accès information topographique/ chimique**

## **Microscope Electronique à Balayage Environnemental :**

ELECTROSCAN 2020, équipé d'un système de microanalyse X de marque OXFORD.  
V= 20 kV, L=19 mm, P varie entre 2 et 4 Torr, sous vapeur d'eau.

## **CP-SEM (Microscope électronique à balayage à pression contrôlée) & analyse EDS.**

FEG (CP-SEM) "Hitachi S4300 SE/N" équipé d'une  $\mu$ -sonde EDS

# Microscopie électronique à transmission

**Une technique de caractérisation structurale**

**accès réseau réciproque / réseau réel / information chimique locale**

**Visualisation d'informations microstructurales à l'échelle nanométrique**

FEI Tecnai G2-20 équipé d'une micro analyse EDS et d'un filtre en énergie Gatan (EELS), de systèmes de précession et de tomographie électronique.

# Analyse par Absorption des RX

**Accès aux informations  
structurales de l'ordre à  
moyenne et courte distance**

**Symétries, géométries, Nombre de voisins et distances interatomiques**

Sur la Ligne  $\mu$ faisceau « Lucia » Swiss light source (SLS)

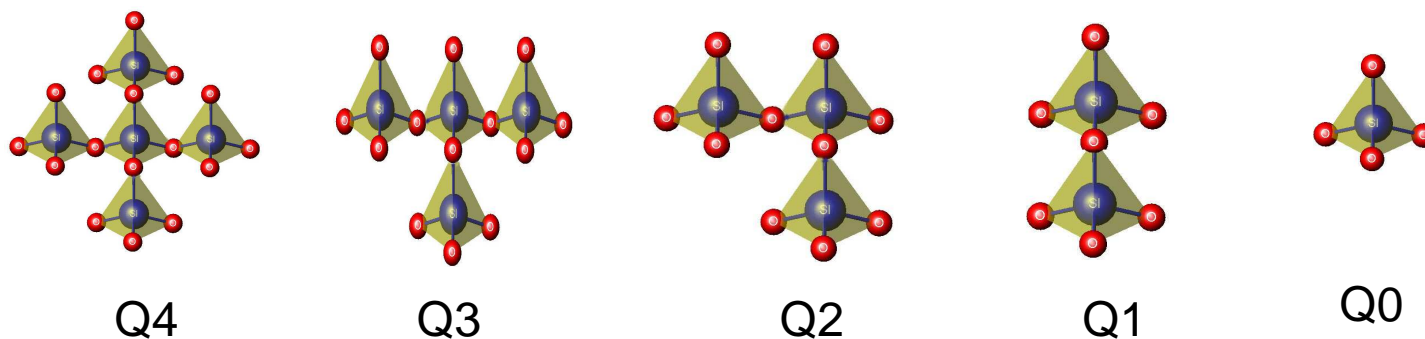
- Le monochromateur est constitué de deux monocristaux de InSb (111).
- Les spectres Micro Xanes sont réalisés en mode de détection des électrons et fluorescence X, sous vide ( $10^{-5}$ Torr), avec un faisceau de taille =  $6 \times 12 \mu\text{m}$ .

XANES au seuil K du Si

Fenêtre [1820-1910eV], avec un pas de 0.2 eV et un temps de comptage de 2sec/pt

# Analyse par résonance magnétique nucléaire (RMN)

Accéder à l'environnement chimique, type de connectivité



Spectres RMN obtenus sur un spectromètre :

DIGITAL NMR BRUKER AVENCE 100 MHz, 2,34T

Fréquences de résonance du silicium = 19,86 MHz

Rotor de Zirconium de  $\varnothing = 7\text{mm}$ , et la sonde utilisé est une sonde CP MAS 7 BL.

Logiciel utilisé pour le dépouillement est : dmFit : dm2006/rel#20060724 de D. Massiot

# Matériau

## SiO<sub>2</sub> naturel

**Silex du nord de la France : 99% SiO<sub>2</sub> ⇒ élaboration de béton ⇒ potentiellement réactif**



Photos en microscopie optique de différents granulats naturels

Présence d'oxydes ⇒ différentes colorations

Analyse élémentaire par  
Fluorescence X:

{  
99,1% SiO<sub>2</sub>  
0,4% Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>  
0,3% CaO  
0,2% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

## Vieillissement accéléré

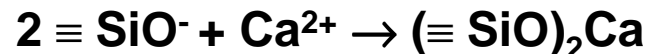
- mélange de chaux (CaO), de potasse (KOH) et de granulats siliceux
- > Environnement très basique PH = 13.9

### •Préparation :

Les mélanges sont placés en étuve à 80°C pendant le temps d'attaque désiré.

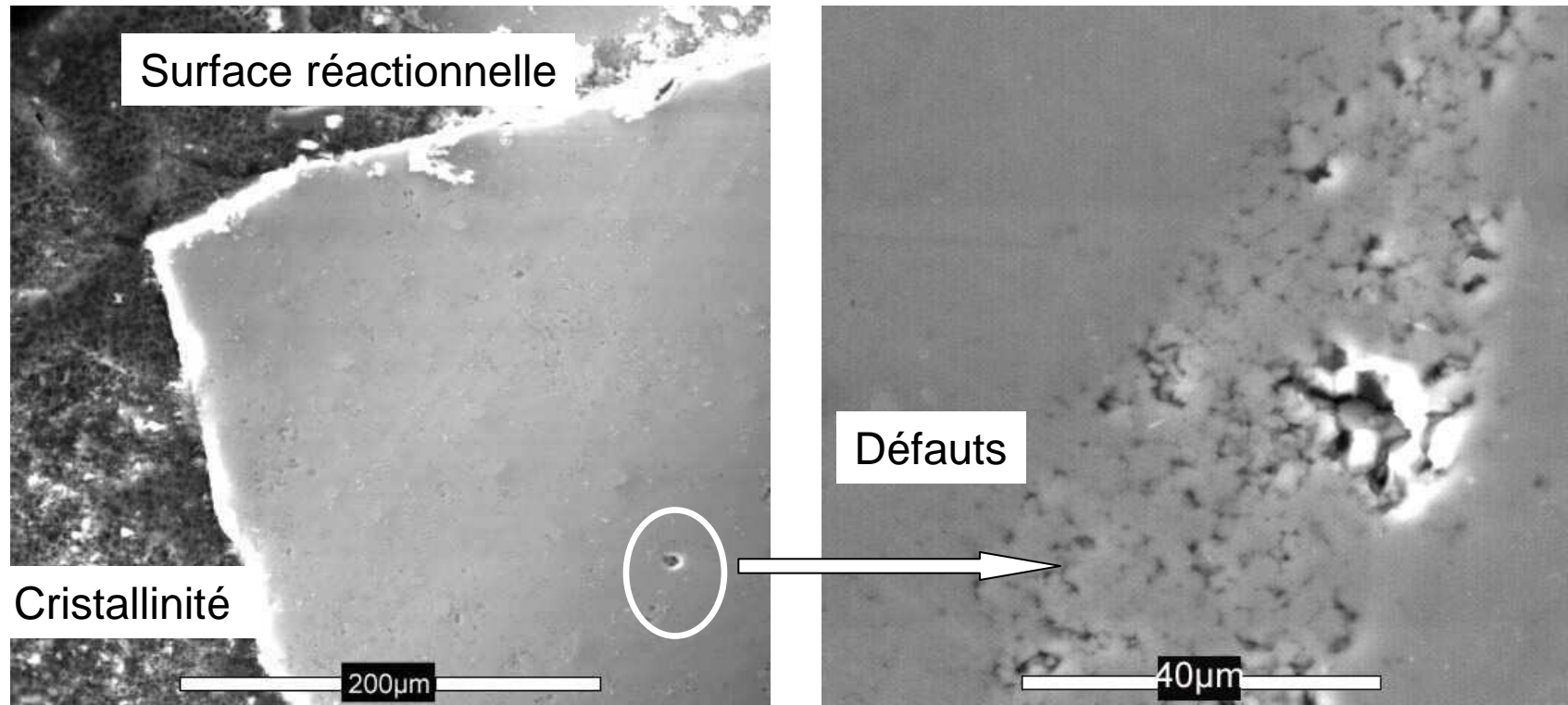
### •Récupération des produits de réaction:

**SiO<sub>2</sub> attaqué avec cations** : Liaison des cations (alcalins et Ca<sup>2+</sup>) aux sites négativement chargés ≡SiO<sup>-</sup> :



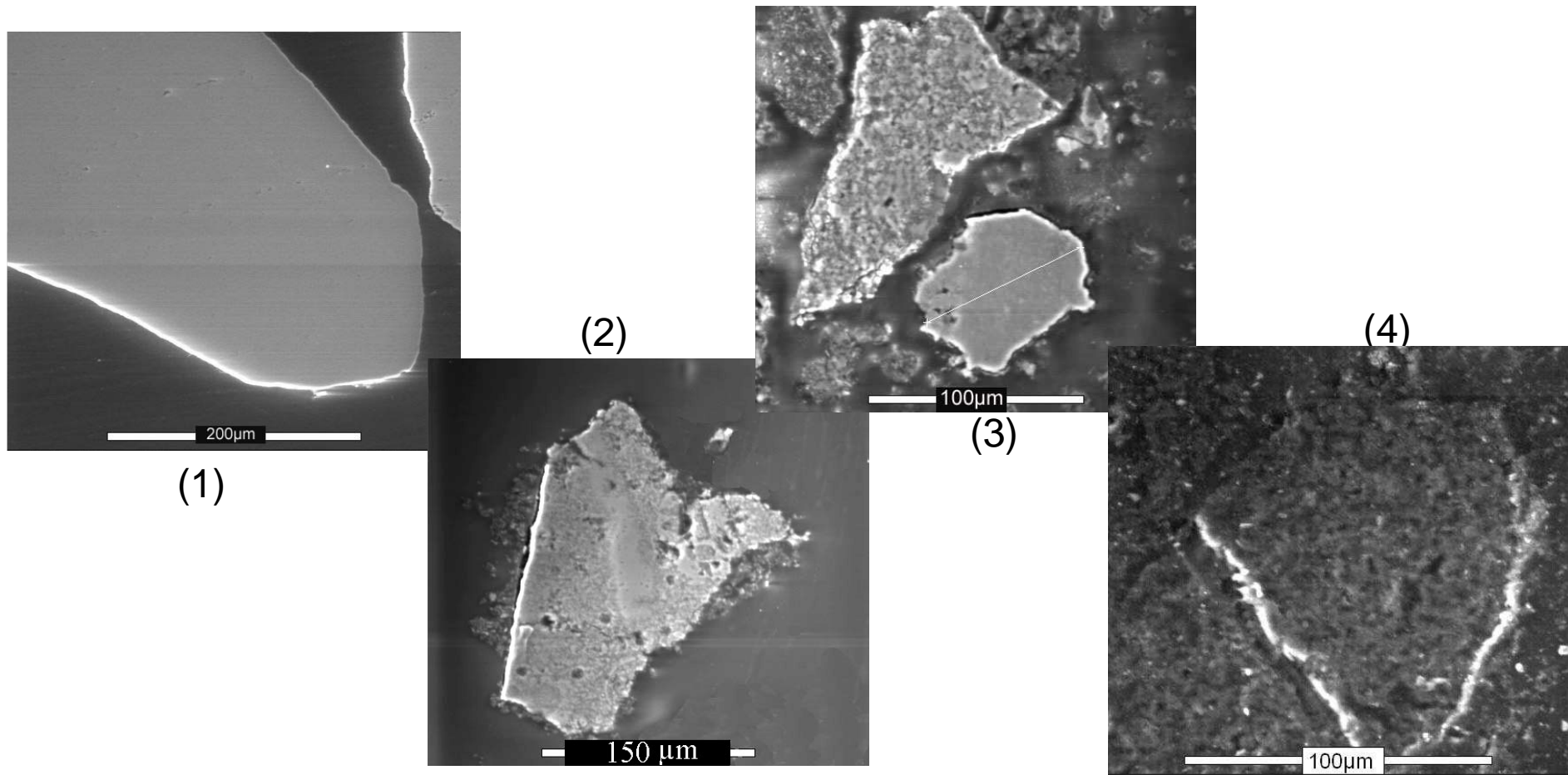
$\mu$ -structure

## Images MEBE en électrons secondaires (GSED) du silex sein



L'aspect général de l'échantillon est caractérisé par des grains aux bords irréguliers et anguleux dont la surface présente quelques pores de quelques microns de taille.

**Structure du granulat : Hétérogénéité structurale  $\Rightarrow$  un désordre  $\Rightarrow$  réactivité**

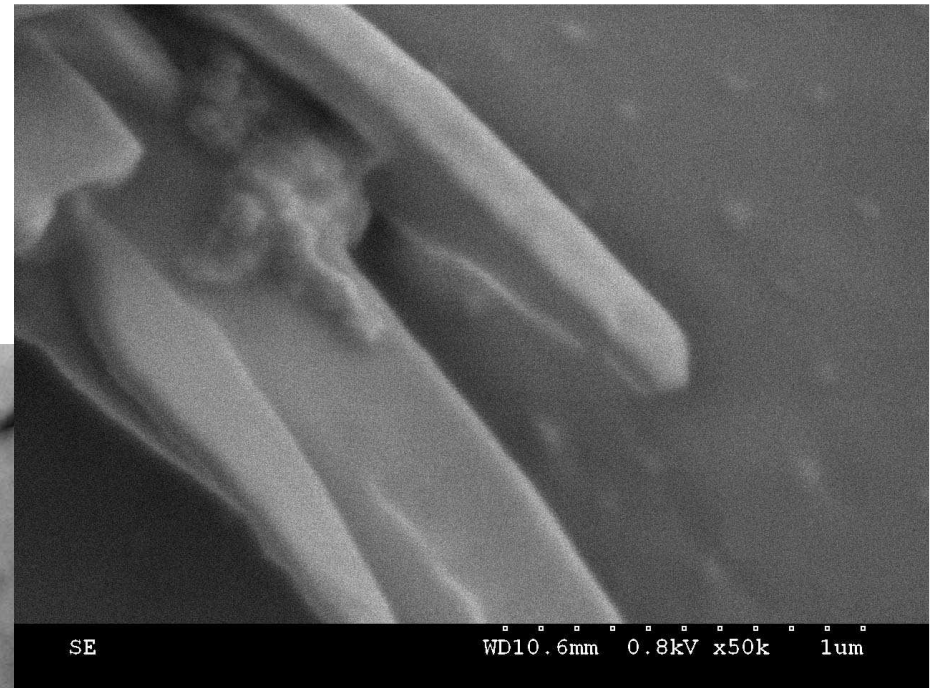
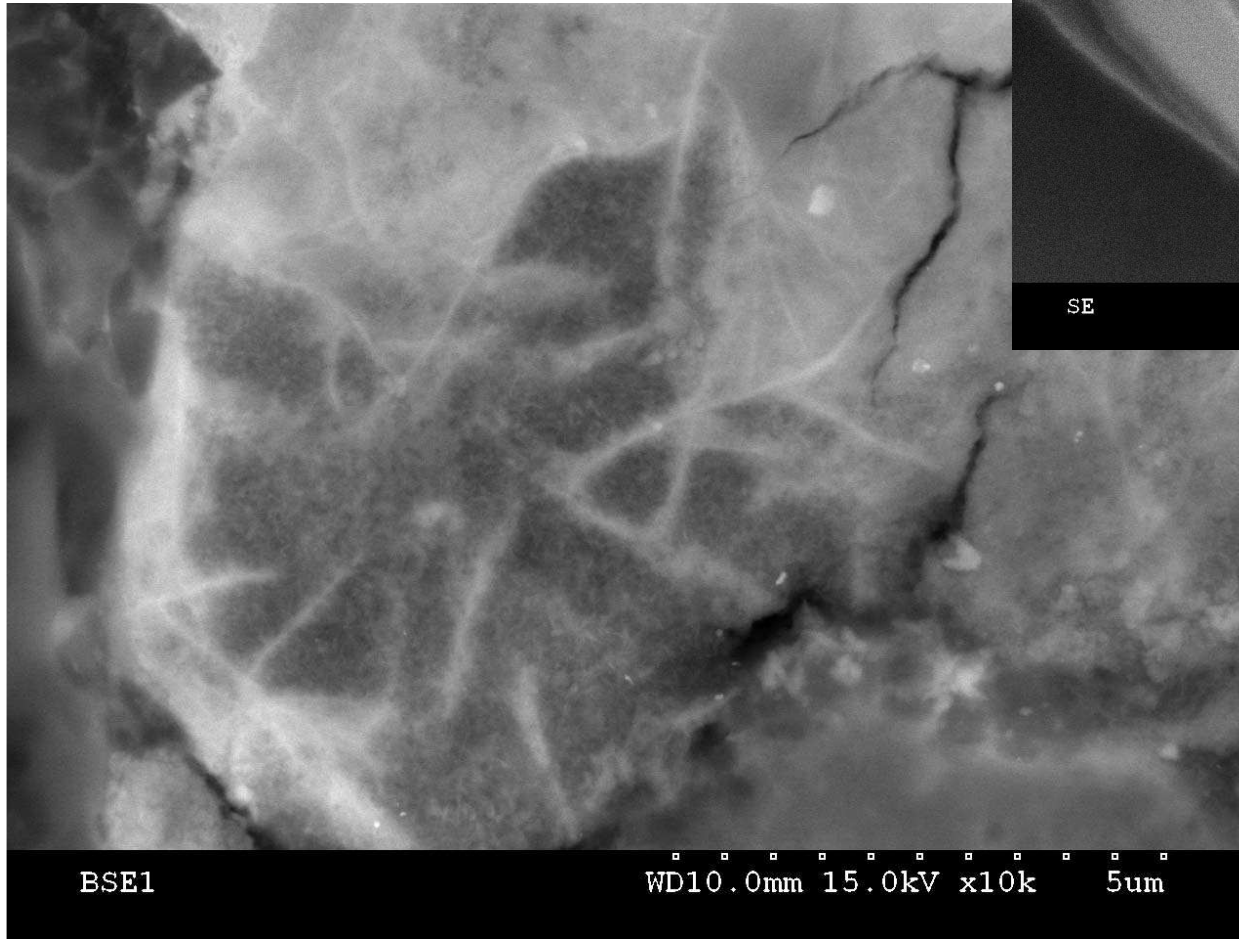


Morphologie des grains de silex (1) granulat sein, (2) 30 heures, (3) 168 heures, (4) 312 heures de réaction

Temps de réaction 

- **Dégradation et fractionnement du granulat**

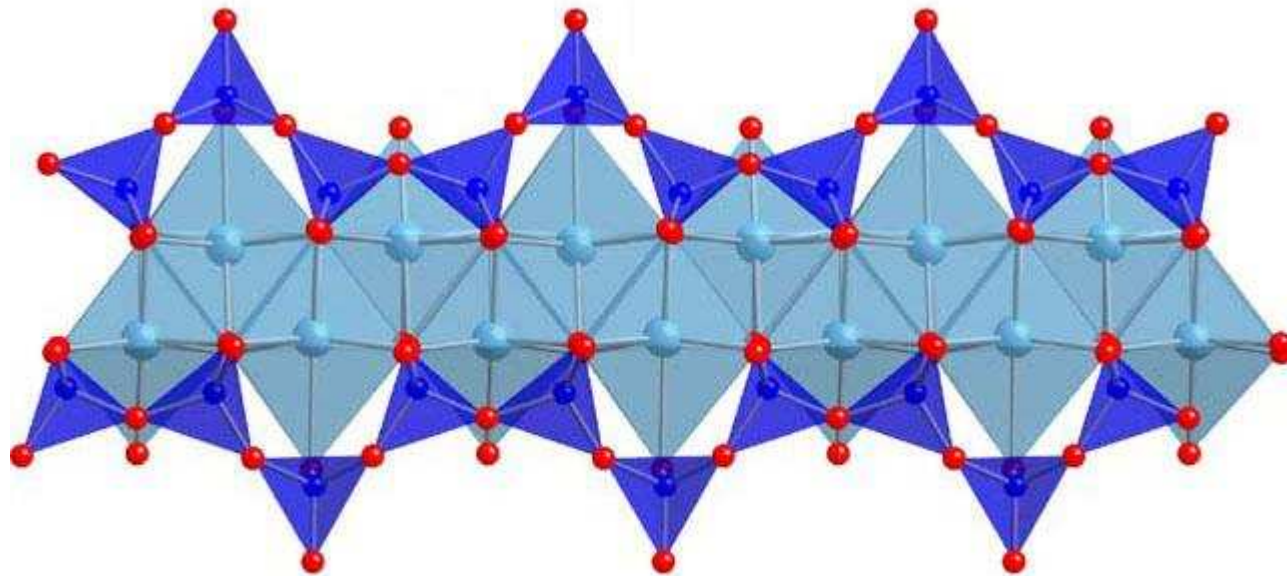
- **Formation de pores, signe de la dissolution du réseau siliceux**



**$\mu$ -structure des silicates  
de calcium hydraté  
(aiguilles  
nanométriques)**

**« feuillets » en surface du grain  
dégradé**

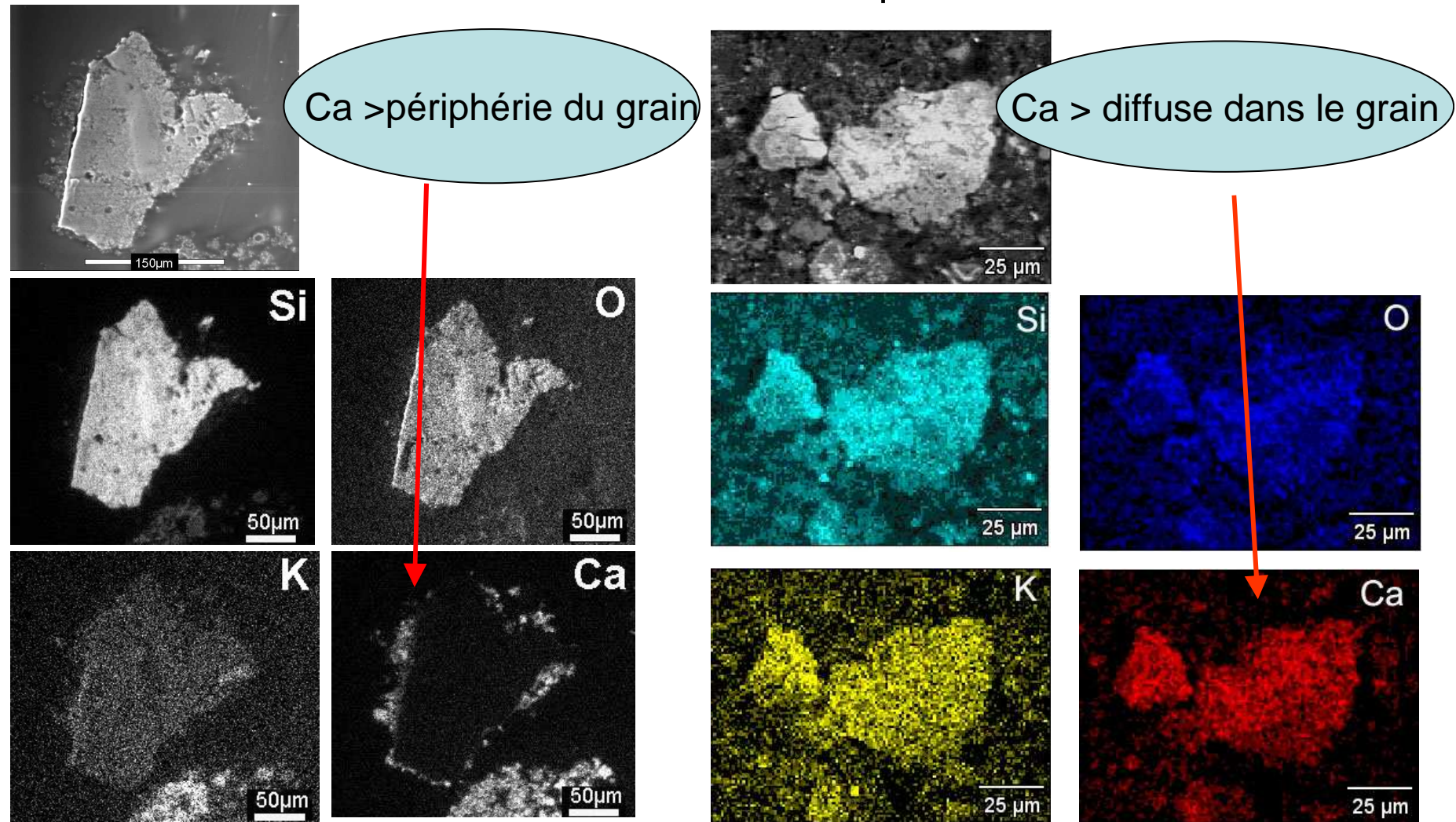
Les Silicates de Calcium Hydratés sont des matériaux très poreux. La structure de ces matériaux nanocristallins s'organise en feuillets, formés d'un plan d'atomes de calcium entre deux chaînes tétraédriques de silicium dont l'enchaînement, dit "dreierketten", est analogue à celui rencontré dans la tobermorite



**Schéma montrant les chaînes « dreierkettes »  
présent dans la tobermorite**

# Cartographies X du Si, O, K et Ca réalisées sur le MEB

## Localisation du Potassium et calcium pendant la réaction

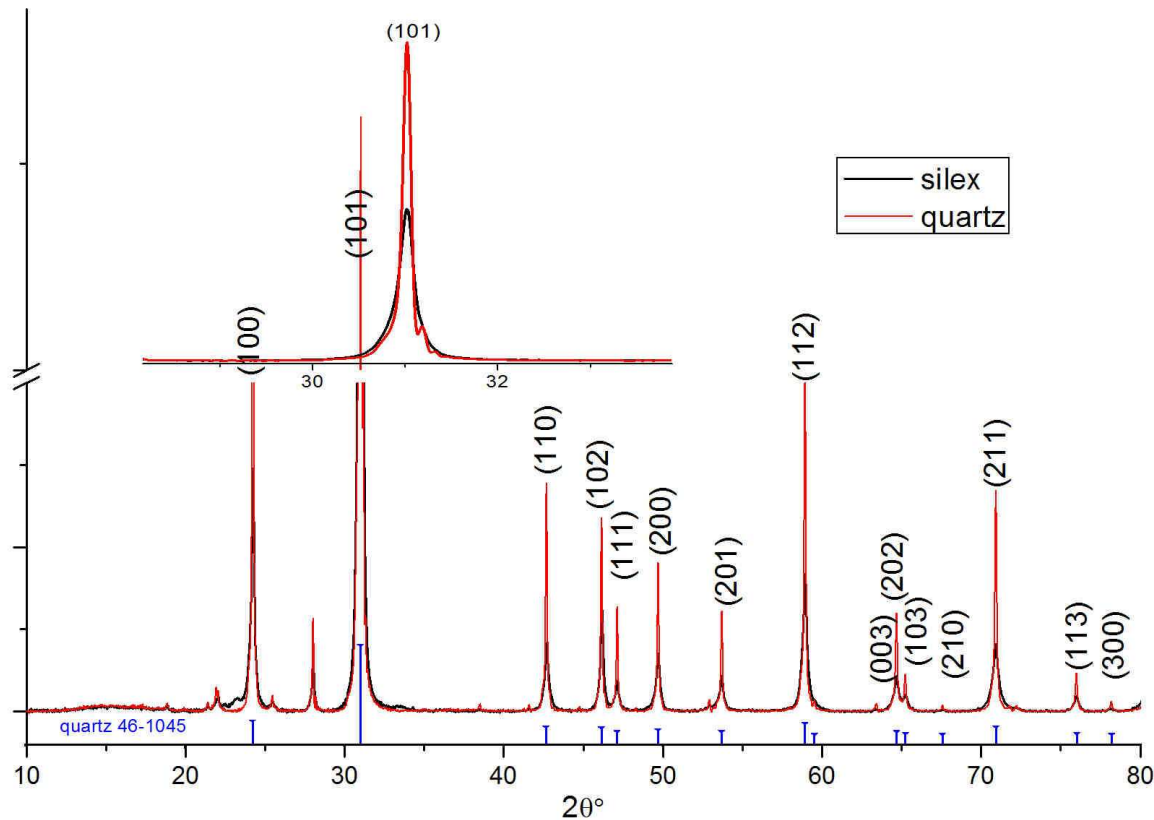


Après 30 heures [F.boinski. 2006]

Après 312 heures

À ce stade de réaction, le potassium et le calcium sont entrés dans le grain

## Ordre à Longue distance



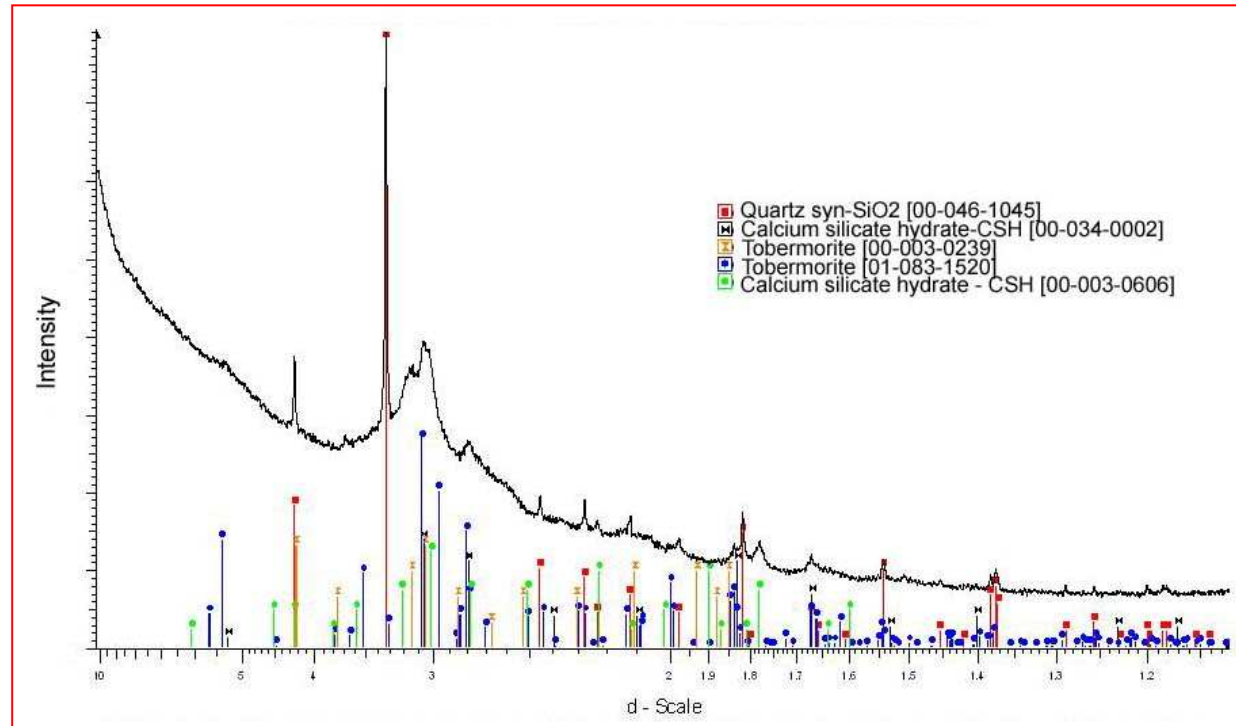
Diagrammes de DRX du quartz et du silex – ( $\lambda_{Co}$ )

- Les deux diagrammes sont similaires en position des pics.
- Les profils des pics de diffractions sont différents. (les pics du silex sont plus larges et moins intenses)



-Présence de défauts, qui impliquent des tailles des domaines cohérents plus faibles

- Pics relatifs à la phase SiO<sub>2</sub> cristallisée [PDF 46-1045].

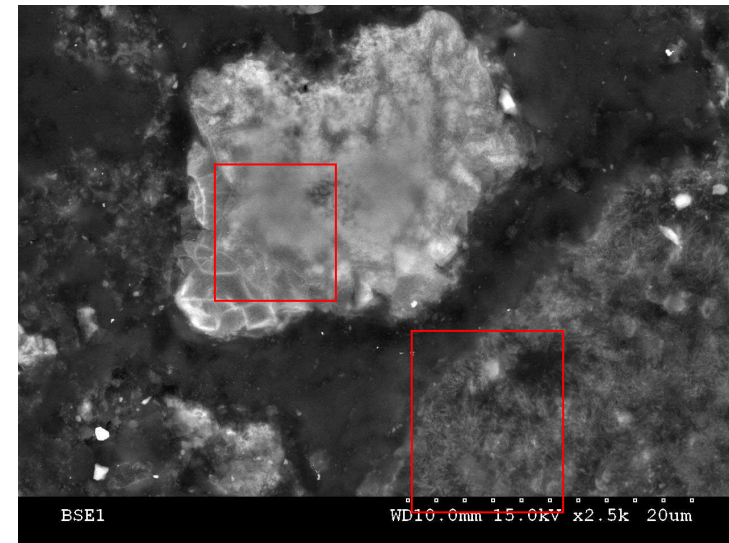
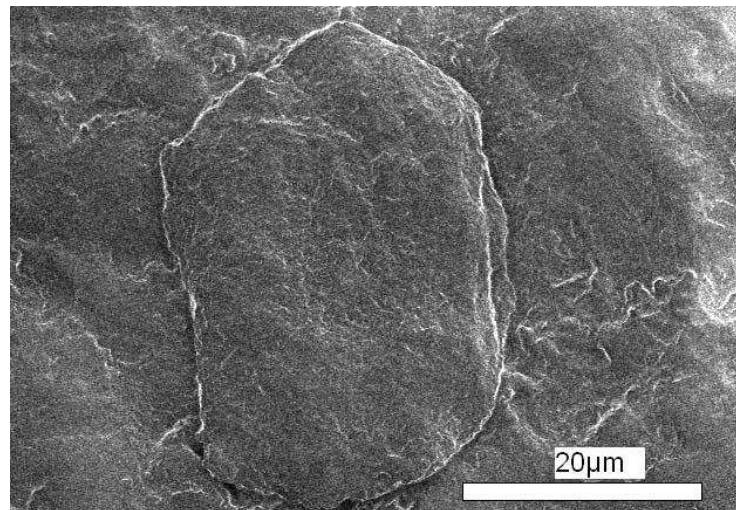


- Pas de présence de portlandite, totalement consommée à ce stade de réaction.

-présence de la phase quartz

-Présence de la phase C-S-H.

Diagramme de DRX ( $\lambda_{Co}$ ) de SiO<sub>2</sub> naturel attaqué 312heures



Zone mal cristallisée/ nano cristallisée

## Ordre local

# Observations MET de SiO<sub>2</sub> naturel brute



BF

Structure du granulat brute

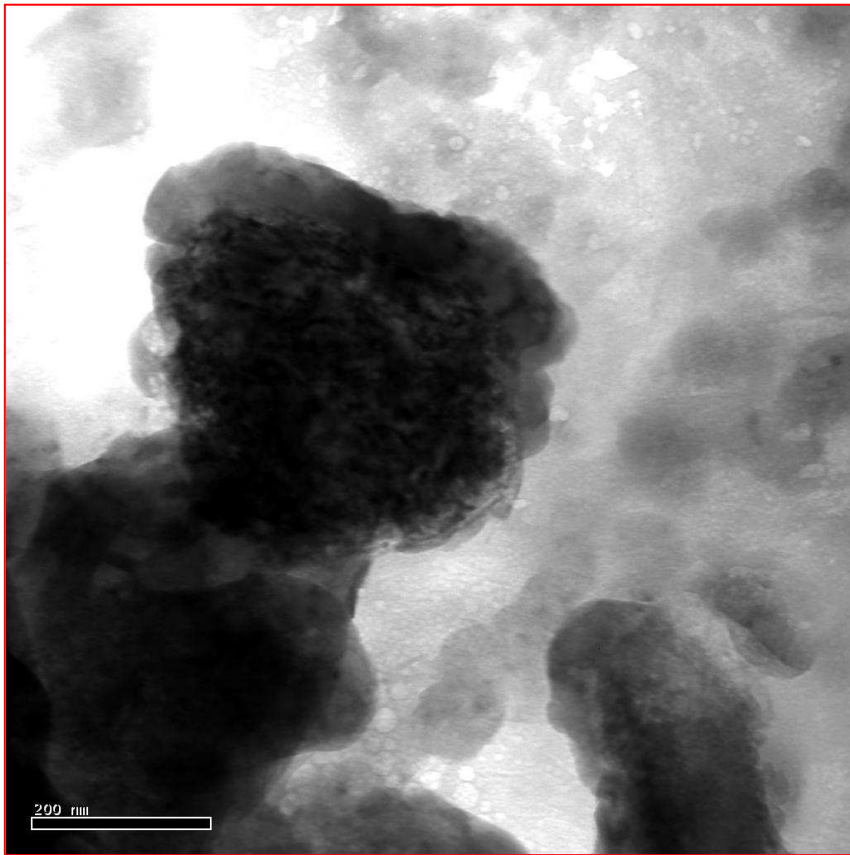


DF

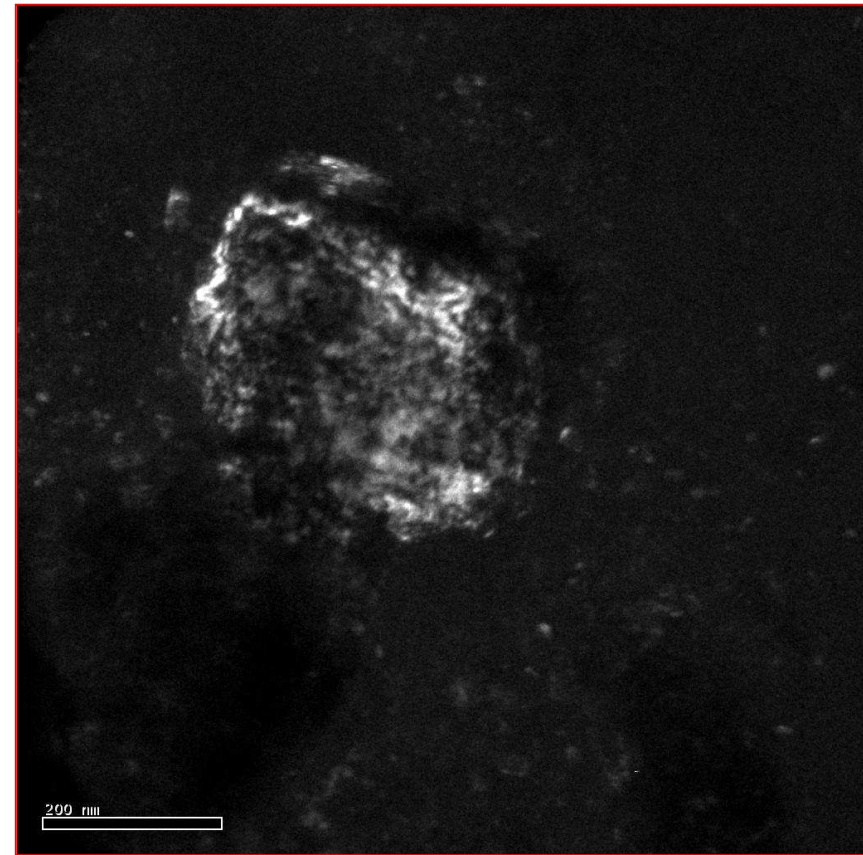
Cristallinité = structure type quartz  
Défauts plans présents

## Observations MET de SiO<sub>2</sub> naturel dégradé

La cristallinité subsiste après 312h de réaction



BF



DF

Des zones diffractantes de quelques centaines de nanomètres sont observées 29

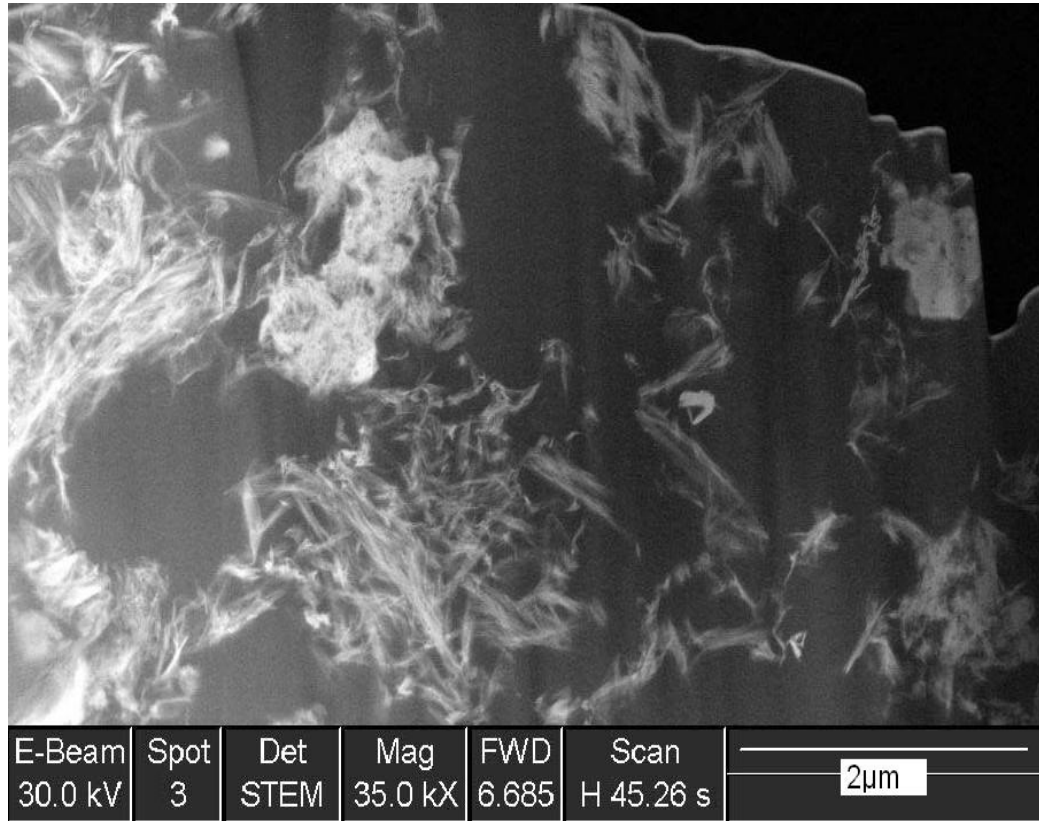
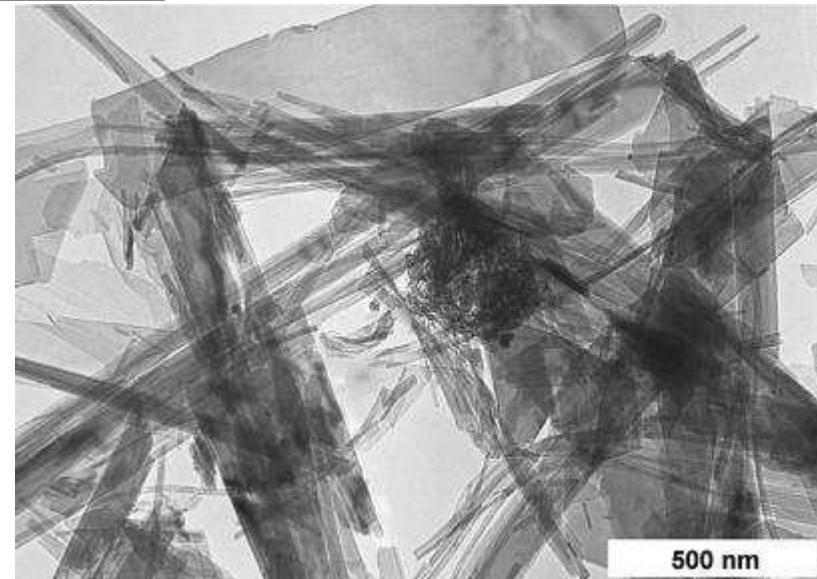


Image MET d'aiguilles du Crystal de tobermorite



Ref.: I.G. Richardson, (2004)

## Nano analyse EDS

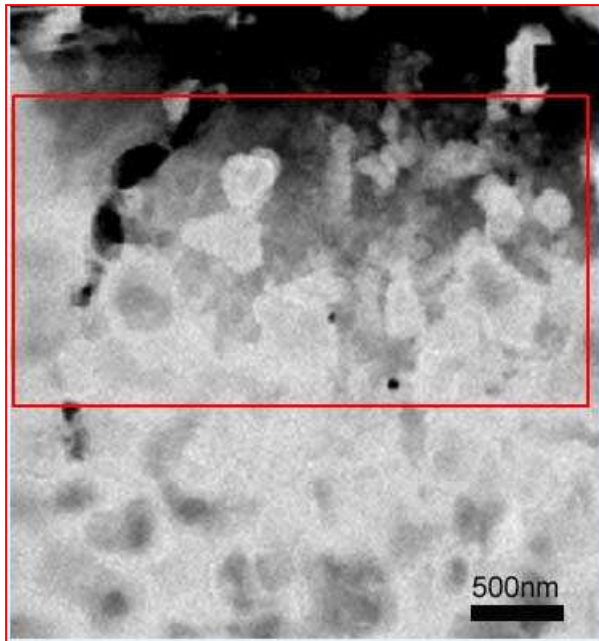
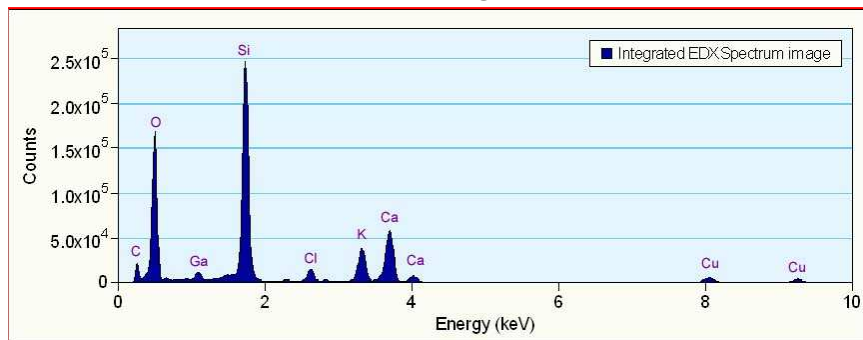


Image STEM d'une Zone de l'échantillon dégradée



Spectre X des éléments

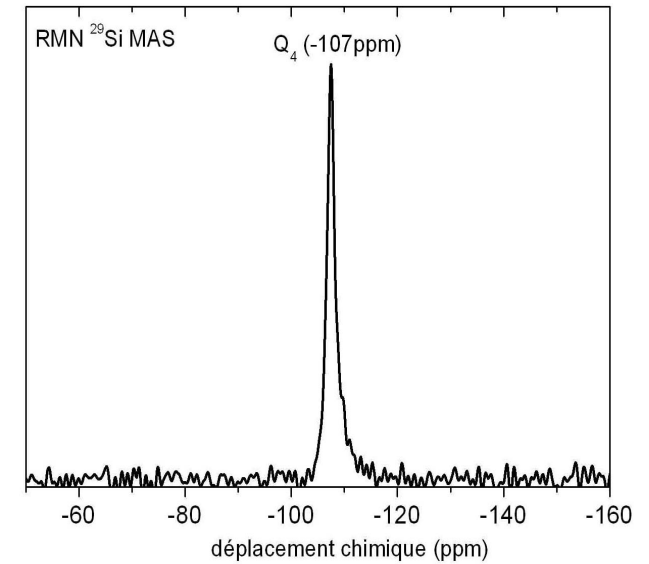
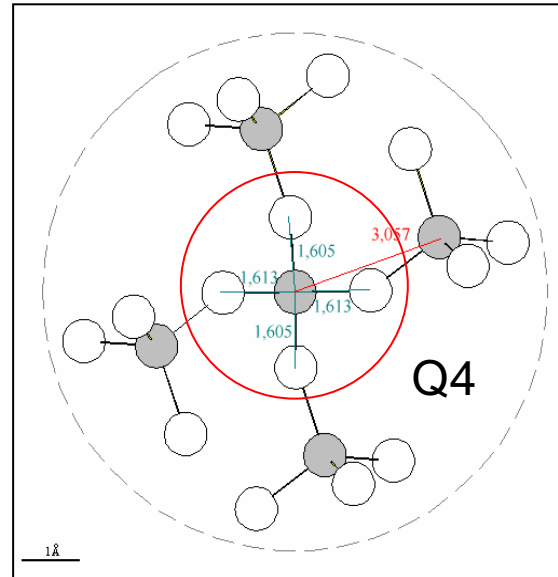
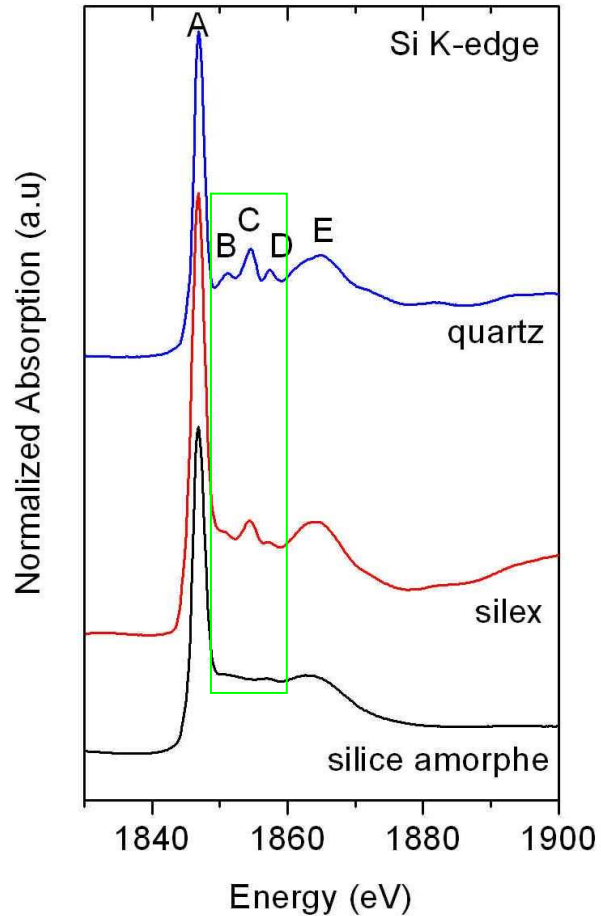
### Cartographies X



- ❑ Le Potassium diffuse à l'intérieur du grain SiO<sub>2</sub>
- ❑ Le Calcium forme une auréole et reste en périphérie du grain à cette échelle

**Ordre à moyenne et courte  
distance**

# Ordre à moyenne et courte distance de SiO<sub>2</sub> naturel brute



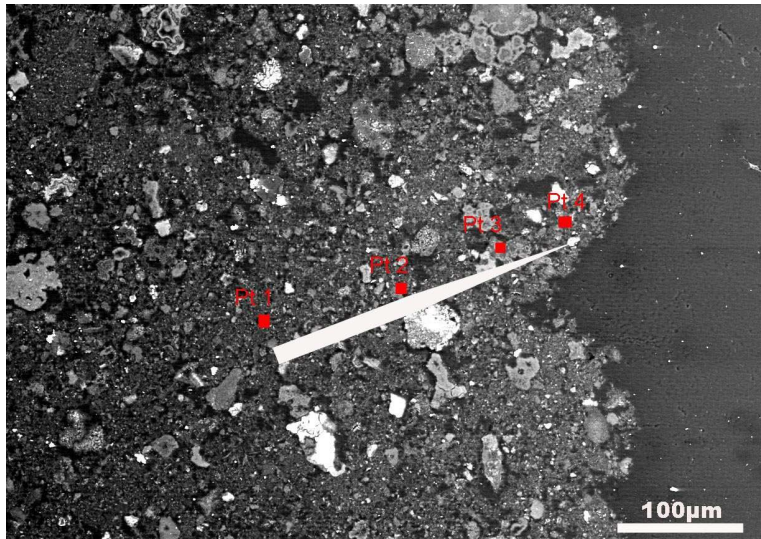
RMN 29Si MAS

- Structures formées principalement d'espèces Q<sub>4</sub> cristallisées (RMN)

XANES au seuil K du Silicium

- Environnement tétraédrique préservé
- Désordre à moyenne distance (<10 Å)

## Ordre à moyenne et courte distance de SiO<sub>2</sub> naturel dégradé

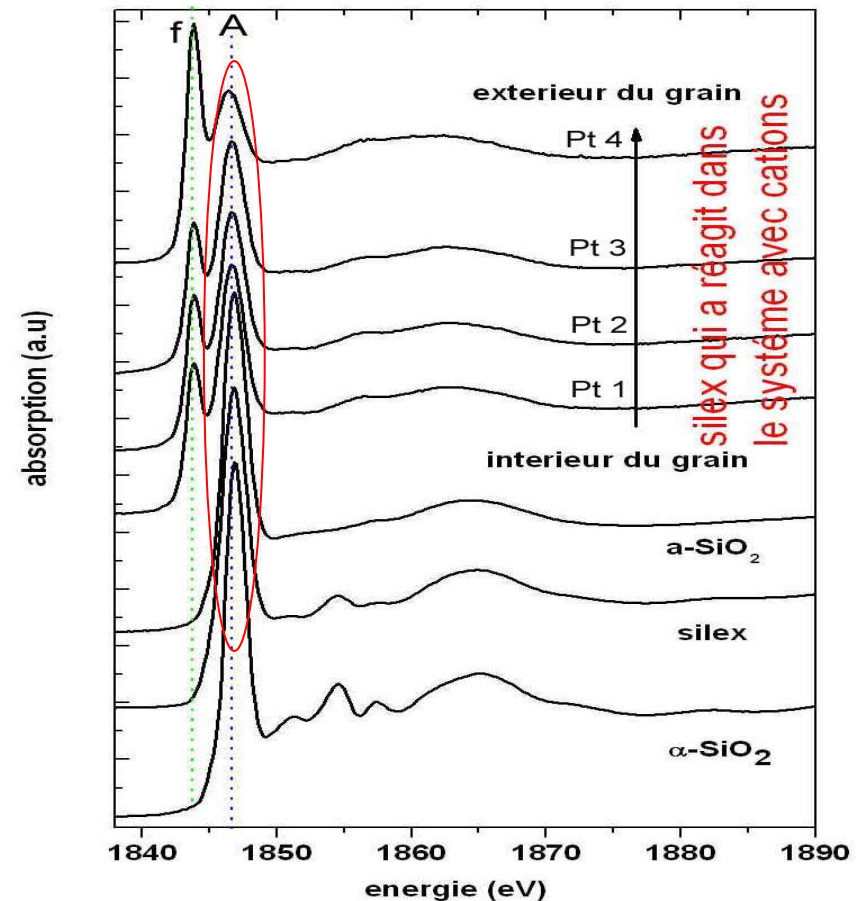


Points correspondant aux spectres XANES

- L'environnement tétraédrique est toujours présent

- Déplacement de la position de la raie blanche vers les basses énergies des points sondés dans l'échantillon dégradé par rapport à la raie blanche du quartz de référence (-0.4 eV)

- Apparition du pic f vers 1843 eV dont l'intensité augmente de l'intérieur vers l'extérieur du grain

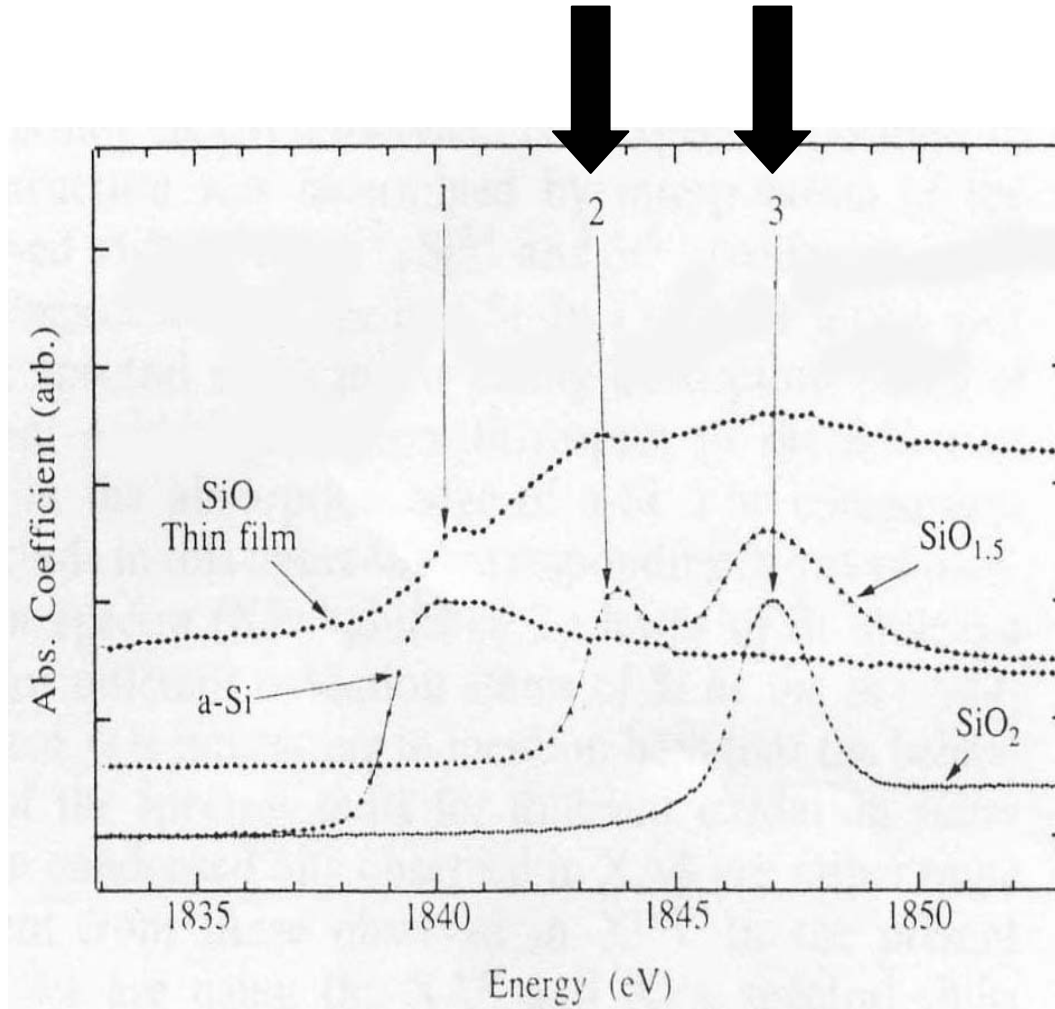


XANES du seuil K du Si  
Mode TEY

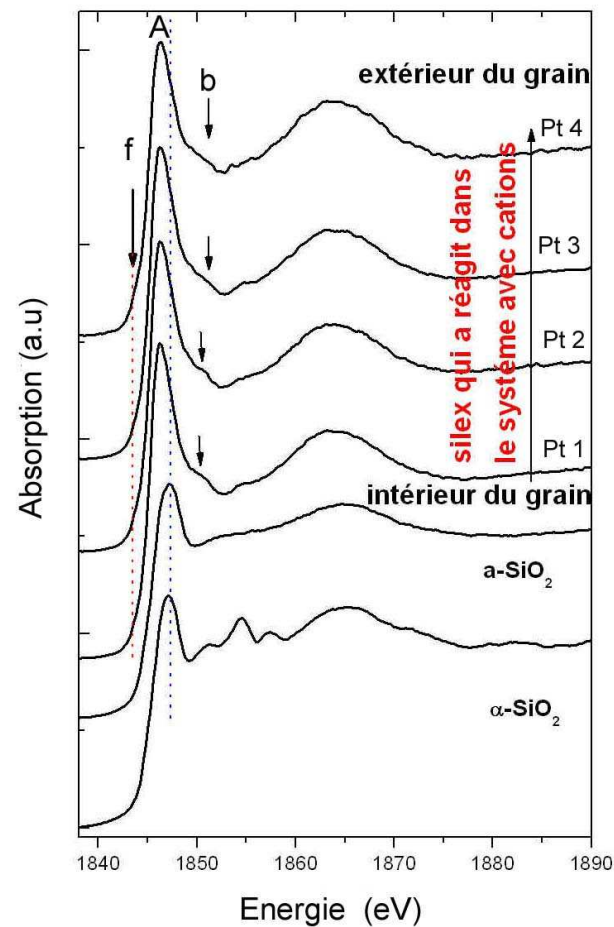
**Changement de la structure électronique autour du Si.**

Etat d'oxydation  $\text{Si}^{3+}$

Etat d'oxydation  $\text{Si}^{4+}$



**Xanes au seuil K du Si de composés: film mince de  $\text{SiO}$ , a-Si,  $\text{SiO}_{1.5}$ ,  $\text{SiO}_2$**



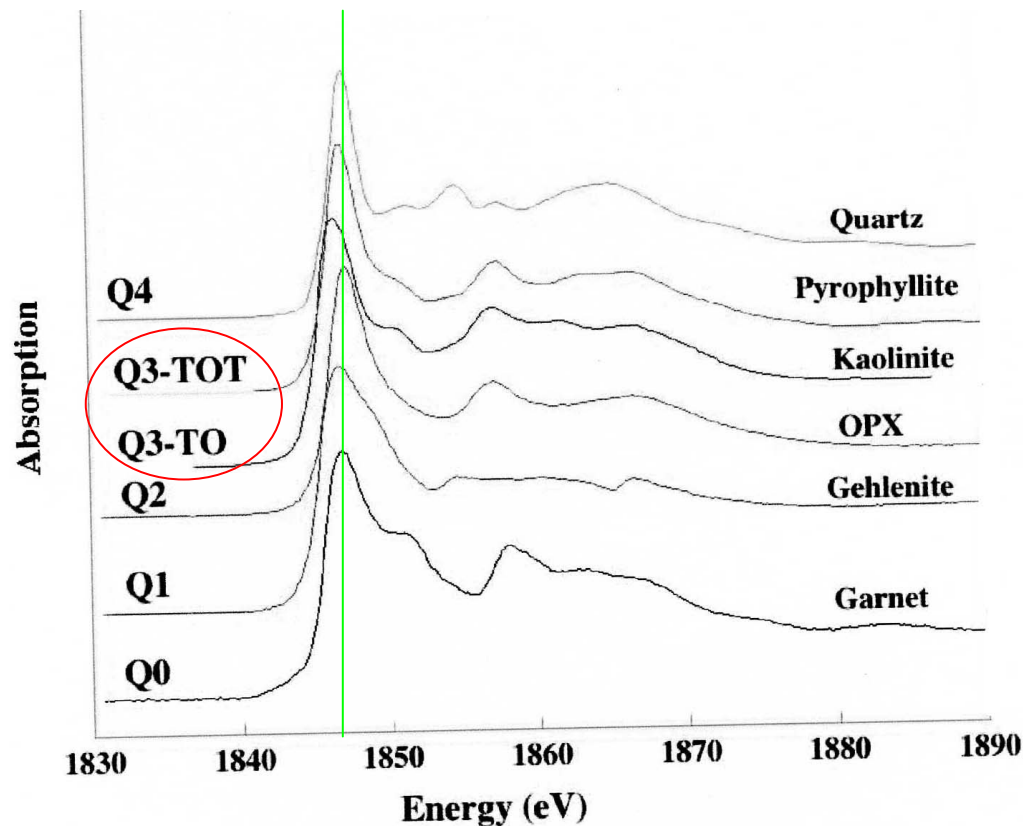
### Spectre XANES au seuil K du Si en mode FY

Apparition d'une bosse « b » entre 1848-1850 eV dans l'échantillon dégradé.

⇒ Un ordre à moyenne distance apparaît avec la présence de cations (Davoli et P. Lagarde)

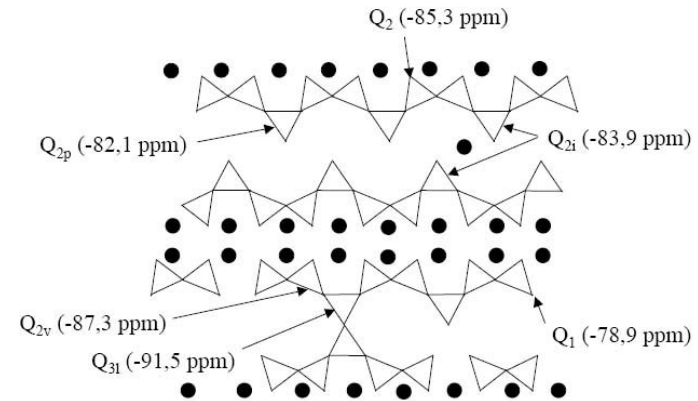
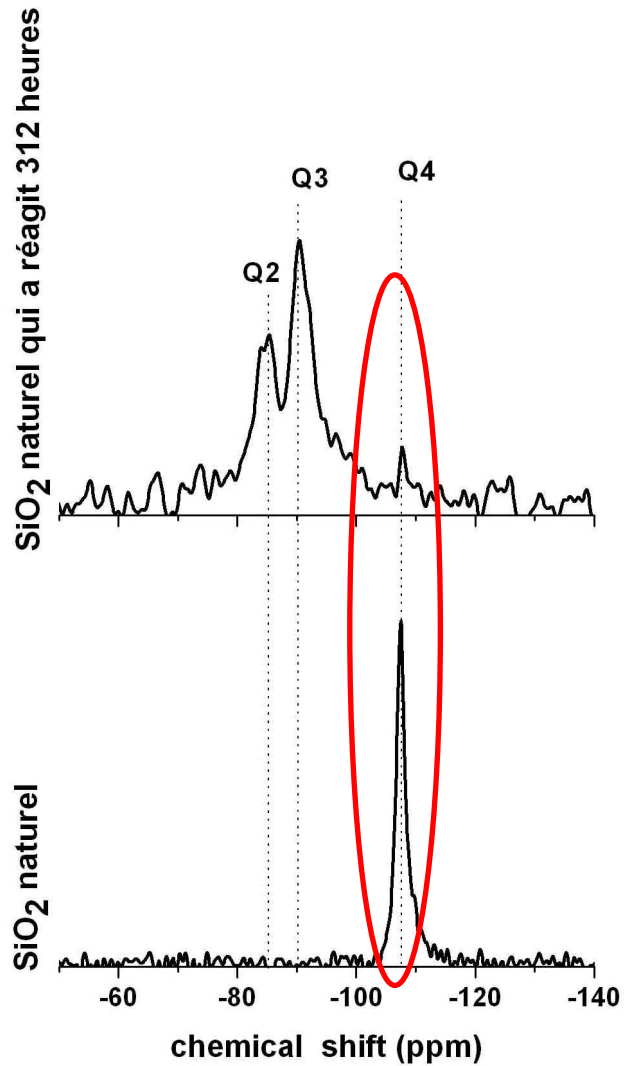
Des études antérieures ont montré que, dans les verres comme dans les minéraux, le seuil K du silicium se déplace vers les basses énergies avec la dépolymérisation et avec l'augmentation de la distance Si-O ( Bianconi et al., 1985, Li et al., 1995, Sharp et al., 1996)

Le seuil K du silicium se déplace vers les basses énergies de seulement 1.3eV lorsque l'on passe des téctosilicates (Q4) vers les néosilicates (Q0).[Thèse de Mikael le grand., 1999]



spectre Xanes au seuil K du silicium de quelques phases & type d'environnement chimique.

# Spectre RMN $^{29}\text{Si}$ MAS de silex et silex qui a réagit à la RAS 312 heures.



Représentation de la structure d'un C-S-H et des différents types de tétraèdres existant. Entre parenthèses sont indiqués les déplacements chimiques correspondants.

- Création de sites Q3 et Q2
- Dépolymérisation du réseau  $\text{SiO}_2$

Spectre RMN  $^{29}\text{Si}$  MAS

# Conclusion

- Les résultats MEB et DRX nous ont permis d'identifier les silicates de calcium hydratés, phases formées après la réaction,
- la DRX a montré que la portlandite est totalement consommée après 312h de réaction.

➤ La combinaison des techniques d'analyses MEB et MET nous ont permis d'observer la diffusion du Ca et K et de distinguer deux échelles, l'une avec le MEB (~100µm) où l'on a le Ca<sup>++</sup> à l'intérieur du grain, l'autre (~200nm) où le K est à l'intérieur du grain et le Ca<sup>++</sup> forme une auréole en périphérie.

➤ Micro Xanes montre la présence de différents environnements de silicium : avec quatre atomes d'oxygène, et un nombre d'oxygène inférieur à quatre.

Un ordre à moyenne distance (troisième sphère de coordination de l'atome Si absorbant) dans le matériau dégradé qui s'établit (apparition de la bande b).