



THÈSE DE DOCTORAT

de

L'Université Lille 1

Ecole Doctorale Sciences de la Matière, du Rayonnement et de l'Environnement

Spécialité : **Molécules et Matière Condensée**

Présentée par **M. Amine HAMOUDI**

Réaction alcali-silice dans le béton : étude de la
dégradation structurale comparée de composés
SiO₂ (silice amorphe, quartz, silex)

Soutenue le 24 novembre 2009 devant la commission d'examen composée de :

M^{me} Marie Foret	Professeur - Université Montpellier 2	Présidente
M^{me} Stéphanie Rossano	Professeur - Université Marne-la-Vallée	Rapporteur
M. Brahim Elouadi	Professeur - Université La Rochelle	Rapporteur
M. Lionel Montagne	Professeur - ENSCL- Lille	Examineur
M. Maarten Broekmans	Docteur - Norges geologiske undersøkelse (Norvège)	Examineur
M. Patrick Cordier	Professeur - Université Lille 1	Co-directeur
M. Lahcen Khouchaf	Enseignant chercheur (HDR) - Ecole des Mines, Douai	Directeur

Thèse préparée au Département Mécanique et comportement des Matériaux et Génie Civil et Environnemental
du Centre de Recherches de l'Ecole des Mines de Douai

Remerciements

Plus que l'aboutissement de trois années de travaux de recherche, une thèse est le résultat d'un long parcours personnel. Aussi je voudrais rendre ici hommage à toutes les personnes qui, depuis ma plus tendre enfance et jusqu'à aujourd'hui m'ont soutenu, ont cru en mes rêves et m'ont portée là où je suis. Cette thèse est aussi la leur...

Mes premières pensées vont à ma famille, mes parents, mes frères et sœur, mes proches, sans lesquels je n'aurais peut être pas eu la motivation nécessaire pour terminer ce travail. Ils seraient trop nombreux à être cités mais ils se reconnaîtront.

Une thèse est sans nul doute une aventure humaine et professionnelle unique, une aventure durant laquelle j'ai croisé des chercheurs, enseignants-chercheurs, ingénieurs et techniciens dévoués à la recherche ! Des rencontres qui furent enrichissantes autant scientifiquement que personnellement. Je voudrais ainsi remercier quelques-unes des personnes qui ont partagé une partie de mes années de thèse et qui m'ont appris le sens du mot « Recherche », celui du mot « collaborer », et m'ont également enseigné beaucoup de choses sur les relations humaines. Monsieur Lahcen Khouchaf et Monsieur Patrick Cordier sans qui ce travail n'aurait pas vu le jour. Ces personnes qui ont toujours su me soutenir et m'épauler dans les moments les plus difficiles. Je les remercie pour toutes les nombreuses discussions, scientifiques ou non, que nous avons partagées le long de cette aventure.

Un grand merci au professeur Marie Foret d'avoir accepté de présider le jury de ma thèse ainsi que les professeurs Mme. Stéphanie Rossano et M. Brahim Elouadi pour avoir accepté d'être rapporteurs de ce travail.

Je remercie également M. Lionel Montagne et M. Maarten Broekmans pour leurs suggestions très pertinentes.

Je remercie l'ensemble du personnel de la ligne LUCIA de SLS, plus particulièrement Mme Anne-Marie Flank et M. Pierre Lagarde pour nous avoir permis de réaliser les expériences de μ -XRF.

Je remercie également M. Bertrand Revel pour ces informations sur la RMN, M. Christophe Depecker pour son aide précieuse dans l'analyse IRTF et M. David Troadec pour son aide dans la fabrication des lames FIB, sans oublier J. François Dhenin pour sa patience dans ma formation à l'utilisation du microscope électronique à transmission.

A Frédéric dit Fred, une des personnes que j'estime aussi bien sur le plan professionnel que personnel, je tiens à lui exprimer toute mon amitié, et toute mes félicitation pour le nouveau venu « Mahé ».dans la famille Boinski.

Ils seraient trop nombreux à citer, mais je remercie l'ensemble du personnels de l'ancien département Mécanique et Comportement des Matériaux, ainsi que le personnel du département Génie Civil et Environnemental, et surtout mes collègues de bureau : Mohamad Hajj Chehade est ces délicieux gâteaux libanais, Cyril Gardes, Mathilde Zébracki, Sophie Lâcherez, Gwendoline desailly... et les autres thésards du département : Mohamed, Nassim, Caroline, Erwan...) à qui je souhaite une bonne réussite...

Pour clore ces remerciements, je tiens à saluer « la vie » qui, durant ces dernières années, n'a pas manqué de me faire découvrir nombre de ces aspects et qui a su me rappeler qu'elle était trop précieuse pour ne pas être savourée à sa juste valeur ...

A ma Femme Lynda & Mon Fils Cylvian,
ma fille Lehna.

Sommaire

<i>Notations</i>	a
<i>Introduction générale</i>	p1
Chapitre I : Contexte & Étude Bibliographique.	
I- <i>Contexte de l'étude</i>	p6
II- <i>Échelles d'investigation</i>	p7
III- <i>Rappel de la notion d'ordre dans les solides covalents</i>	p8
IV- <i>Processus de dégradation</i>	p10
<i>IV-A- Le béton matériau composite</i>	p10
<i>IV-B- La contrainte chimique (La réaction alcali-silice)</i>	p10
<i>IV-C- Mécanismes réactionnels</i>	p11
<i>IV-C-1 L'attaque de la silice</i>	p11
<i>IV-C-2 Formation des gels</i>	p12
<i>IV-C-3 Hypothèses émises sur le processus de gonflement des gels</i>	p12
V- <i>Influence de la structure et microstructure dans la dissolution du granulats SiO₂</i>	p15
VI- <i>Apport de l'analyse XANES dans l'étude du matériau SiO₂</i> ,	p17
VII- <i>Les produits de réactions : Les silicates de calcium hydratés</i>	p20
Chapitre II : Techniques et méthodes expérimentales.	
I <i>Les matériaux</i>	p24
I-A- Quartz (α -SiO ₂).....	p24
I-B- Silice amorphe (a-SiO ₂).....	p26

I-C- Granulat de silicium naturel (g-SiO ₂)	p28
II Protocole de préparation des échantillons	p30
III Techniques d'analyses	p31
III A- La diffraction des rayons X (DRX)	p31
<i>III A-1 Rappel sur la diffraction des rayons X.....</i>	<i>p31</i>
<i>III A-2 Caractéristiques du diffractomètre.....</i>	<i>p34</i>
<i>III A-3 Conditions d'analyses.....</i>	<i>p35</i>
<i>III A-4 Reproductibilité des acquisitions.....</i>	<i>p36</i>
a/ Rapport signal sur bruit	p36
b/ Largeur à mi-hauteur (FWHM) et position angulaire	p37
<i>III A-5 Taille apparente des domaines de cohérence</i>	<i>p37</i>
III B- La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF).....	p39
1/ Principe de l'absorption infrarouge.....	p39
2/ Conditions d'analyse.....	p40
III C- Analyse thermogravimétrique (ATG).....	p41
III D- Spectroscopie par résonance magnétique nucléaire (RMN) à l'état solide. p41	
1/ Déplacement chimique.....	p44
2/ Conditions d'analyse.....	p44
III E- L'absorption X sous micro-faisceau	p46
<i>III E-1 Le rayonnement synchrotron</i>	<i>p46</i>
<i>III E-2 La spectroscopie d'absorption.....</i>	<i>p47</i>
a- Spectre d'absorption X.....	p48
b- Formalisme de l'EXAFS.....	p50
c- Procédure expérimentale.....	p52
d- Préparation des échantillons	p54
e- Conditions d'acquisition des spectres	p55
III F- La Microscopie Electronique à Balayage	p57
<i>III-F-1 LE MEBE « ELECTROSCAN 2020 » et son système de microanalyse X.....</i>	<i>p57</i>

<i>a/ Description du MEBE</i>	p58
<i>b/ Système de micro-analyse X</i>	p59
<i>c/ Conditions de travail</i>	p59
III-F-2- LE Microscope électronique à balayage S-4300 SE/N	p59
<i>a- Le système de détection</i>	p60
<i>a-1- Le détecteur d'électrons secondaires</i>	p60
<i>a-2- Le détecteur d'électrons rétrodiffusés</i>	p60
<i>b- Micro-analyse X</i>	p61
<i>b-1- Analyse qualitative</i>	p61
<i>b-2- Analyse semi-quantitative</i>	p61
<i>c- Conditions de travail</i>	p62
III-F-3- Préparation des échantillons	p62
III G - La Microscopie Electronique à Transmission (MET)	p63
III G- 1 Préparation des échantillons.....	p63
III G- 2 Présentation du microscope	p66
III G- 3 Le mode image en MET (contraste de diffraction).....	p66
III G- 4 Le mode image et cartographie chimique en STEM.....	p66

Chapitre III : Résultats expérimentaux.

Première partie : Etude de la réactivité du g-SiO₂

I- Caractérisation du g-SiO₂ de départ	p71
I-A- Morphologie	p71
I-B- Structure du g-SiO₂	p73
I-C- Observation au MET	p75
I-D- Analyse par absorption X	p79
I-D-1- XANES au seuil K du Si.....	p79
I-D-2- EXAFS au seuil K du Si	p81
II. Étude du g-SiO₂ soumis à la RAS	p83
II-A- g-SiO₂ soumis à 30 heures de RAS (g^r-SiO₂-30h)	p83
II-A-1- Microstructure et cartographies élémentaires	p83

II-A-2- Étude de l'ordre à longue distance (diffraction des RX)	p86
II-B- g^{r}-SiO₂ soumis à 312 heures de RAS (g^{r}-SiO₂-312h)	p87
II-B-1- Caractérisation de la microstructure	p87
II-B-1-a- Observation au MEB-PC	p87
II-B-1-b- Localisation des éléments	p89
II-B-1-c- Observation au MET.....	p91
II-B-1-d- Nano analyse au MET	p93
II-B-2- Diagramme de DRX, identification des phases	p99
II-B-3- Ordre à moyenne et courte distance (Analyse par absorption X)	p100
II-B-3-a- XANES au seuil K du Si.....	p100
II-B-3-b- EXAFS au seuil K du Si	p105
II-B-3-c- XANES au seuil K du Ca	p106
II-B-3-d- XANES au seuil K du K.....	p107
II-C- Evolution du granulat au-delà de 312 heures	p108
II-C-1- Identification des phases	p108
II-C-2- Evolution des paramètres position et largeur à mi-hauteur (FWHM)	p110
II-C-2-a- Evolution de la position et la FWHM du pic (101)	p110
II-C-2-b- Evolution de la position et la FWHM du halo.....	p111
II-C-2-c- Taille moyenne des domaines de cohérence.....	p112
II-D- Etude du système sans cations (g^{r}-SiO₂-ssc).....	p112
II-D-1- Microstructure	p113
II-D-2- Suivi de la dégradation par DRX	p114
II-D-3- Etude de l'ordre à moyenne et à courte distance	p118
II-D-3-a- XANES au seuil K du Si des échantillons g^{r} -SiO ₂ -ssc.....	p118
II-D-3-b- EXAFS au seuil K du Si des échantillons g^{r} -SiO ₂ -ssc	p119

Seconde partie : Etude de la réactivité de la silice amorphe (a-SiO₂)

III- Étude de la silice amorphe soumise à la RAS.....	p121
III-A- Caractérisation des échantillons après attaque chimique	p121
III-A-1- Évolution de la micro et nano structure.....	p121
III-A-1-a- Observation au MEB-PC.....	p121
III-A-1-b- Analyse EDS en MEB.....	p123

III-A-1-c Nanostructure et nano analyse au MET	p124
III-A-2- Étude par diffraction des rayons X.....	p131
III-A-2-a- Identification des phases	p131
III-A-2-b- Evolution de la structure pour des temps de réaction supérieurs à 312 h	p132
III-A-3- Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)	p132
III-A-4- Apport de la RMN ²⁹Si MAS.....	p133
III-A-5- Apport de l'analyse XANES	p135
III-A-5-a- Seuil K du Si	p135
III-A-5-b- Seuil K du Ca	p138
III-A-5-c- Seuil K du K.....	p139
III-A-6- Apport de l'analyse EXAFS au seuil K du Si	p140
III-B- Caractérisation des échantillons sans cations (α'-SiO₂-ssc).....	p142
III-B-1-La diffraction des rayons X appliquée à un système désordonné.....	p142
III-B-1-a- La position angulaire du maximum du halo	p143
III-B-1-b- La largeur à mi-hauteur du halo (FWHM)	p144
III-B-2- Analyse par spectroscopie IRTF.....	p145
III-B-3- Analyse par thermogravimétrie (ATG)	p148
III-B-4- Analyse par spectroscopie RMN	p150
III-B-4-a- Analyse par Si CP-MAS.....	p150
III-B-4-b- Analyse par ²⁹ Si MAS	p152
III-B-5- Apport de la spectroscopie d'absorption X	p154
III-B-5-a- L'analyse XANES au seuil K du Si	p154
III-B-5-b- L'analyse EXAFS au seuil K du Si.....	p156

Troisième partie : réactivité du quartz (α -SiO₂)

IV- Étude du quartz soumis à la RAS.....	p158
IV-A- Etude par DRX des phases formées	p158
IV-B- Paramètre cinétique de la formation de la phase C-S-H	p159
IV-C- Paramètre cinétique de la dégradation de la phase quartz	p160

Chapitre IV :

Discussion des résultatsp164

Conclusion et perspectives..... p200

Références..... p203

Annexe p213

Notation

α -SiO ₂	quartz
a-SiO ₂	silice amorphe
g-SiO ₂	silex naturel (granulat)
C-S -H	Silicate de calcium hydraté
R.A.S	Réaction alcali-silice
SAC	Système avec cation
SSC	Système sans cation
a ^r -SiO ₂	Silice amorphe qui a réagi à la RAS
g ^r -SiO ₂	granulat qui a réagi à la RAS
a ^r -SiO ₂ -ssc	Silice amorphe qui a réagi à la RAS dans le SSC
g ^r -SiO ₂ -ssc	granulat qui a réagi à la RAS dans le SSC
C/S	Rapport massique CaO/SiO ₂
FWHM	Largeur à mi-hauteur (Full Width Half Medium)
EXAFS	Extended X-Ray Absorption Fine Structure
XANES	X-Ray Absorption Near Edge Structure
DRX	Diffraction des rayons X
MEB	Microscopie électronique à balayage
MEBE	Microscopie électronique à balayage environnemental
MET	Microscopie électronique en transmission
STEM	Microscopie électronique en transmission à balayage
FIB	Faisceau d'ions focalisés (Focused Ion Beam)
EDX	Spectroscopie X par dispersion en énergie
EELS	Spectrométrie de pertes d'énergie d'électrons
RMN	Résonance magnétique nucléaire
IRTF	Spectroscopie infrarouge à transformé de Fourier
LRO	Ordre à longue distance (Long Range Order)
MRO	Ordre à moyenne distance (Medium Range Order)
SRO	Ordre à courte distance (Short Range Order)

Introduction générale

L'application d'une contrainte extérieure : thermique, chimique, mécanique, par irradiation, etc, sur un matériau hétérogène (polyphasique), induit une réponse et/ou des modifications structurales qui diffèrent d'un endroit à un autre du matériau. L'altération de la surface peut être différente de celle du volume, l'information microscopique peut s'avérer différente de celle à l'échelle atomique ou nanométrique, d'où les notions d'échelle et de non linéarité qui prennent tout leur sens.

Il paraît évident que les propriétés physiques des matériaux de basses dimensionnalités tels que les nanoparticules et les nano-clusters sont très différentes comparées à celles du volume. Ce résultat est plus difficile à mettre en évidence lorsque la taille change à chaque instant lors de processus induisant ainsi l'apparition et la disparition de nouvelles propriétés.

Nous présentons cette mise en évidence à différentes échelles ; longue distance, moyenne distance et courte distance, tout en montrant que la notion de taille est étroitement liée à celle de l'ordre et du désordre à l'échelle sondée.

Ce travail est consacré à la mise en relation entre les différentes phases de la silice naturelle ou synthétique et leurs réactivités et comportement structural sous contrainte chimique. L'enjeu est grand, car les composés à base de SiO_2 sous toutes leurs formes cristallines sont utilisés dans divers domaines technologiques : l'industrie verrière, les télécommunications (fabrication des fibres optiques, et des dispositifs optoélectroniques), les composés pharmaceutiques, en électronique, géosciences et génie civil. Dans cette dernière application, la silice est le constituant majeur du granulats qui rentre dans la composition du béton.

Notre démarche de physicien est appliquée à la silice dans trois états structuraux : parfaitement ordonné (quartz), amorphe (silice amorphe), désordonné (silex naturel), impliqués dans un processus physico-chimique responsable de la dégradation des bétons. Ce processus est communément nommé « la réaction alcali-silice (R.A.S) » Chatterji (2000, 2005). Cette réaction est susceptible de créer des désordres qui peuvent gravement altérer les caractéristiques mécaniques des ouvrages d'art particulièrement sensibles, tels que les ponts ou les barrages par exemple. A ce jour, aucune méthode préconisée par les spécialistes du génie civil n'est capable de prévoir correctement ou d'éviter les maladies des ouvrages d'art qui coûtent très chers sur le plan économique.

Les mécanismes physico-chimiques de cette réaction demeurent encore l'objet d'études et de nombreuses controverses. Néanmoins nous savons que plusieurs facteurs favorisent

l'apparition de la RAS. Ce sont, pour l'essentiel, la nature du granulat, la teneur en alcalins, le pH du milieu, l'humidité de l'environnement et la température. Toutefois, à l'échelle des constituants du béton, le facteur déclenchant reste le système granulat-liant (ciment)-solution alcaline interstitielle. Dans l'ensemble, le rôle de la silice du granulat apparaît comme un facteur déterminant.

Dans le cadre de notre étude de la réactivité des phases SiO_2 sous contrainte chimique, nous avons organisé le manuscrit de la façon suivante : un premier chapitre présente une synthèse des informations trouvées dans la littérature reliant la structure aux propriétés physiques, en l'occurrence la durabilité des matériaux à base de SiO_2 . Nous aborderons la structure des phases SiO_2 en termes de degré de cristallinité et nous introduirons la notion d'ordre dans la matière. Puis, dans le second chapitre, nous exposerons les techniques et les méthodes expérimentales utilisées dans notre travail de recherche. Dans un premier temps, nous présenterons les matériaux utilisés dans cette étude ainsi que la contrainte chimique qui leur est appliquée, ensuite, nous exposerons les différentes techniques physiques d'analyses utilisées pour caractériser et pour suivre l'évolution à différentes échelles, des phases SiO_2 soumises à un processus d'altération. Dans cette optique le choix des techniques à utiliser est dicté par la diversité des processus qui opèrent à différentes échelles de la structure du granulat SiO_2 , faisant appel à des techniques d'analyses locales telles que l'analyse par absorption X (XANES, EXAFS), la spectroscopie RMN, la microscopie électronique à transmission (MET) et des techniques globales (DRX, MEBE) ainsi que l'infra rouge à transformé de Fourier (IR-TF). L'ensemble de ces techniques complémentaires nous a permis d'avancer dans la compréhension de la dégradation de la silice naturelle et / ou amorphe. Enfin, le troisième chapitre, qui est subdivisé en trois parties, est consacré aux résultats expérimentaux obtenus dans cette étude. Dans la première partie nous présenterons la caractérisation faite du granulat (silex) de départ qui est un matériau naturel désordonné puis l'étude faite sur sa réactivité, ce qui nous dévoile le rôle joué par les ions hydroxyles (OH^-) et des cations Ca^{++} et K^+ .

La deuxième partie sera consacrée à la réactivité du verre de silice, qui nous a permis d'élucider le mécanisme réactionnel qui se déroule dans la structure SiO_2 amorphe à moyenne et courte distances. Cette partie nous a apporté des bases sur la compréhension de la réactivité de la silice réactive qui compose le silex naturel, et a ainsi complété les investigations déjà entamées sur le sujet (Khouchaf et al. 2004, 2006, 2007, Verstraete 2005, Boinski 2008).

Introduction Générale

L'utilisation d'une technique telle que la diffraction des rayons X n'est pas courante pour l'étude de matériaux amorphes, cependant nous avons montré, de par l'étude du paramètre « position angulaire du halo » et en corrélation avec des résultats d'autres techniques (IR-TF et RMN) qu'elle est capable de nous fournir des informations structurales à moyenne échelle (Hamoudi et al.2008).

La troisième partie sera consacrée à la mise en évidence de la faible réactivité du quartz qui possède le degré de cristallinité le plus élevé.

Le chapitre IV est dédié à la discussion des résultats expérimentaux obtenus, et enfin nous terminons par une conclusion générale, rassemblant l'ensemble des points essentiels dans cette étude, et des perspectives de nos recherches.

Chapitre I :

Contexte & Étude Bibliographique

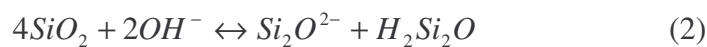
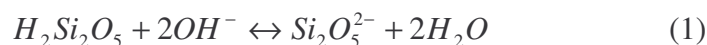
I- Contexte de l'étude

Ce travail s'inscrit dans la continuité des travaux qui ont débuté en 1999 au Laboratoire d'Analyse Physique de l'Ecole des Mines de Douai sous la direction du Dr. L. Khouchaf, sur l'étude des matériaux hétérogènes et polyphasiques, en mettant en commun les relations qui lient les propriétés des matériaux à leur structure.

Le matériau composite étudié est un granulats siliceux très hétérogène soumis à un processus de dégradation physico-chimique nommé la Réaction Alkali-Silice (RAS). Cette altération est responsable de désordres, gonflements et fissurations, qui mettent à défaut les propriétés mécaniques et de durabilité du béton. La RAS se manifeste par la dissolution des granulats siliceux constituant le squelette du béton. Cette réaction implique des solutions basiques et des cations infiltrés dans le matériau.

L'étude du silex soumis à la RAS dans le système sans cation, a mis en évidence l'influence du désordre dans l'initiation de la réaction (Thèse Verstraete 2005). De même, la faible teneur en sites Q_3 et/ou le degré de cristallinité du silex, sont des paramètres qui ne peuvent justifier à eux-seuls sa réactivité.

L'évolution de la structure du silex soumis à la RAS en fonction du temps a également fait l'objet de cette étude. Ces travaux ont conclu que le déroulement de la 1^{ère} étape de la RAS qui fait intervenir deux réactions (équation 1 et 2) décrites par Poole (1992) et qui sont admises par la plupart des spécialistes de la RAS, ne suffisent pas pour décrire complètement l'étape d'initiation de la RAS.



Il semblerait que si la coupure de ponts siloxanes se déroule suivant l'équation 2, la structure locale du silex va subir une modification suite à l'introduction d'un atome d'oxygène supplémentaire. Or, ce n'est pas le cas, ni les spectres XANES, ni l'EXAFS n'ont montré de modifications soit, du nombre de coordination du Si, soit de la distance Si-Si.

D'autre part, le comportement des ions Ca^{++} et K^+ a été décrit dans l'étude du granulats naturel soumis à la RAS durant de faibles temps de réaction (Thèse Boinski 2008). Pour des faibles temps de réaction, la diffusion du potassium en premier dans la structure du granulats, avant celle du calcium a été démontrée. Les diagrammes de DRX montrent des phases

instables qui continuent d'évoluer dans le temps. Il s'agit de la portlandite qui coexiste avec une phase hydratée de silicate de calcium.

Partant de ces résultats, il s'avère que les mécanismes qui opèrent dans la première étape de la RAS, mettant en jeu les ions OH⁻, ne sont pas totalement compris.

Le rôle joué par la cristallinité, l'ordre et/ou le désordre à différentes échelles de la structure SiO₂, les cations calcium et potassium, restent des points qu'il faut éclaircir.

Dans le cadre de cette étude, nous allons tenter de montrer l'influence de la structure du granulat dans sa réactivité face à la RAS, et ceci en termes de mécanismes mis en jeu, cinétiques de réaction et structure du produit final. Nous tenterons par ailleurs de mettre en évidence le rôle joué par chacun des constituants durant le déroulement du processus de dégradation.

II- Échelles d'investigation

L'étude de la RAS, nécessite plusieurs échelles d'observations et d'analyses. Ces différents niveaux sont représentés sur la figure I-1.

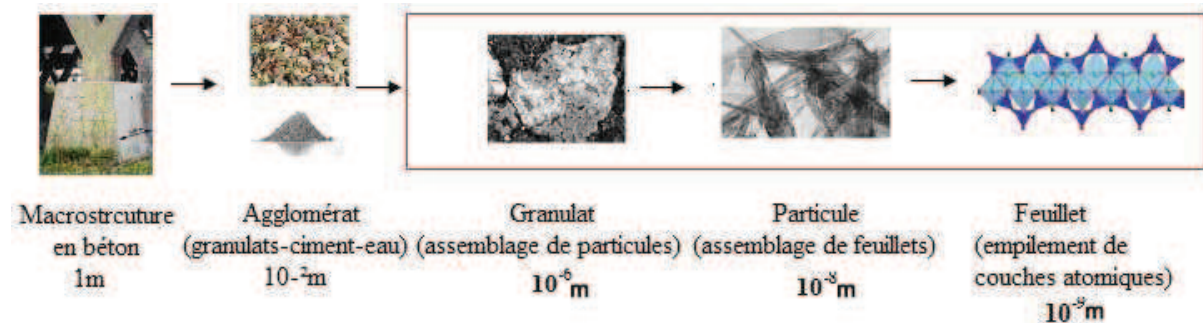


Figure I-1 : Représentation de différentes échelles d'observation, les échelles abordées dans cette étude sont illustrées dans un rectangle.

L'échelle abordée dans cette étude est celle du matériau SiO₂, au travers de l'évolution de sa microstructure au cours de la réaction.

En se positionnant dans une vision structurale du problème, la notion d'ordre nous semble indispensable et fondamentale dans la compréhension des mécanismes réactionnels qui s'opèrent dans la structure SiO₂.

III- Rappel de la notion d'ordre dans les solides covalents

On dit qu'il y a un ordre dans un ensemble d'atomes lorsqu'ils ne se présentent pas de manière totalement aléatoire, que l'on considère leur nature (ordre chimique) ou leur position dans l'espace (ordre géométrique). Il existe trois gammes d'ordre d'après des auteurs tels que Elliott (1991), Wright (1994).

- (I) L'ordre à courte distance (Short-Range Order ; SRO) : qui correspond aux atomes de la première sphère de coordinence et des atomes voisins les plus proches (l'unité structurale); qui correspond à des distances $\leq 2\text{\AA}$.

L'ordre à courte distance peut être caractérisé dans la structure SiO_2 , par les paramètres représentés par la figure suivante

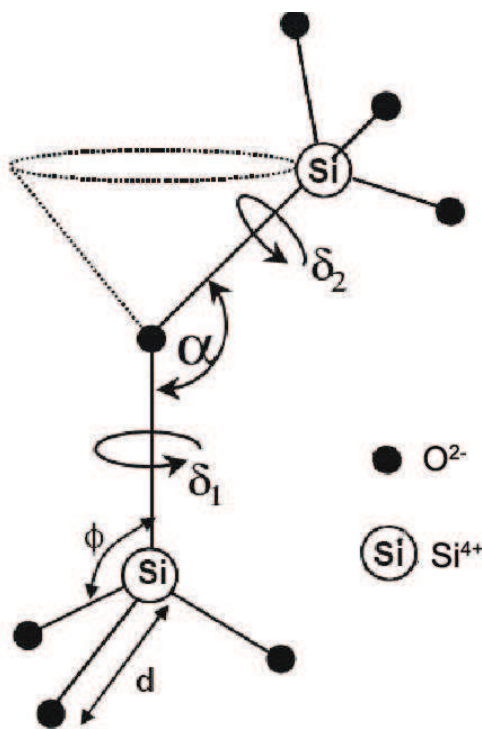


Figure I-2 : Schéma des paramètres qui définissent l'ordre à courte et moyenne distances dans les solides covalents, avec d : la longueur de liaison Si-O, ϕ : l'angle intra-tétraédrique (O-Si-O), α : l'angle inter-tétraédrique Si-O-Si, δ_1 et δ_2 : Les angles de torsions et N : le nombre de coordinences. D'après Elliott (1991)

Cette variation de paramètres ($\alpha, \delta_1, \delta_2$) distingue la silice amorphe de son homologue cristallin (tableau I-1). C'est dans les interconnexions entre les tétraèdres adjacents que le désordre commence. Pour cette raison, il est commode de diviser l'ordre à courte distance en deux échelles : la première est définie par le tétraèdre et la seconde par les liaisons entre tétraèdres adjacents.

	α -SiO ₂	a-SiO ₂
Environnement du Silicium : Tétraédrique		
Distance Si-O	1,616 Å x 2 + 1,598 Å x 2	Moyenne : 1,61 ± 0,01 Å
Distance Si-Si	3,05761 Å x 2 + 3,05759 Å x 2	Moyenne : 3,07 Å
Angle Si-O-Si	144,1° x 3 + 140,09°	Entre 120° et 180° moyenne : 147°
Angle O-Si-O	110,25°, 110,24°, 109,48°, 109,19°	Moyenne : 109,7 ± 0,4°

Tableau I-1 : Caractéristiques structurales du quartz et de la silice amorphe d'après Yuan. X et al. (1996)

(II) L'ordre à moyenne distance (Medium -Range Order ; MRO) : La définition du MRO est plutôt controversée, mais il peut être simplement considéré comme étant le prochain niveau le plus élevé de l'organisation structurale (SRO)

Cette échelle est subdivisée en trois catégories :

- Proche MRO (NMRO) qui s'étend de 2 à 5Å, et décrit les types de connexions entre les polyèdres de coordination (par les sommets, les arêtes ou les faces). Nous aurons pour chacun un arrangement différent, à l'échelle locale. Le paramètre utilisé pour décrire l'orientation associée à la corrélation de chaque connexion entre polyèdres est l'angle de torsion δ .
- MRO Intermédiaire (IMRO) qui se situe dans la gamme (~ 5 - 8Å), cette échelle est associée aux polyèdres de coordination reliés entre eux dans une orientation relativement semblable, ce qui définit l'unité superstructurale ou clusters.
- Large MRO (LMRO) défini entre 8 et 20Å, cela peut être associé à la dimensionnalité locale des liaisons covalentes du réseau (1D : Chaîne d'atomes, 2D : Couche d'atomes, 3D : structure isotrope).

(III) L'ordre à longue distance (Long -Range Order ; LRO), cette échelle correspond aux fluctuations de la densité à longue portée et s'étend sur un large groupement d'unités structurales. Il apparaît dans la périodicité et la symétrie des arrangements.

IV- Processus de dégradation

IV- A- Le béton : matériau composite

Le béton est un matériau composite qui résulte principalement du mélange de ciment, de granulats siliceux et d'eau. Le ciment est un liant hydraulique (qui durcit sous l'action de l'eau) se présentant sous la forme d'une poudre minérale constituée, dans le cas du ciment Portland, de cinq phases (tableau I-2):

Constituants du ciment Portland				
silicate tricalcique (3CaO.SiO ₂)	silicate bicalcique (2CaO.SiO ₂)	aluminat tricalcique (3CaO.Al ₂ O ₃)	ferro-aluminat tétracalcique (4CaO.Al ₂ O ₃ .Fe ₂ O ₃)	sulfate de calcium CaSO ₄

Tableau I-2 : Les phases présentes dans le ciment Portland

La présence d'eau dans le système provoque dans un premier temps la dissolution partielle de ces différentes phases puis la précipitation d'hydrates qui vont donner ses propriétés mécaniques au béton.

Les granulats, constituent le squelette du béton. Ils peuvent être d'origine alluvionnaire, sédimentaire ou éruptive et sont souvent majoritairement constitués de SiO₂. La coexistence de ces différentes phases forme un matériau contenant un réseau de pores plus ou moins connectés remplis par une solution interstitielle contenant des ions silicate, Ca⁺⁺, OH⁻ et alcalin (Na⁺ et/ou K⁺). Ces ions proviennent principalement de la dissolution des différentes phases constituant le ciment et les granulats.

Dans la partie suivante nous aborderons quelques notions sur le processus de la RAS et nous décrirons les différentes étapes de la réaction alcali-silice, telles qu'elles sont généralement admises.

IV-B- La contrainte chimique (La réaction alcali-silice)

Identifiées pour la première fois aux États-Unis par Stanton en 1940, les alcali-réactions se révèlent chaque jour être davantage à l'origine de désordres, gonflements et fissurations, observés dans les ouvrages de génie civil. Les mécanismes physico-chimiques de

ces réactions demeurent encore l'objet de nombreuses controverses, mais on admet généralement que ces désordres sont imputables aux gels silico-calciques produits par ces réactions. L'expansion de ces gels « pathogènes » dans l'espace poreux et confiné des bétons, génère des pressions qui sont responsables des dégâts observés.

Trois types d'alcali-réactions en relation avec le minéral dominant sont le plus souvent cités par les spécialistes, et qui sont :

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

Dans leur globalité, ces réactions constituent une réponse des minéraux constitutifs des granulats (qui se trouvaient avant leur extraction dans un environnement de pH voisin de 7) à un déséquilibre avec le milieu du béton dans lequel règne un pH souvent supérieur à 13. Ce sont des réactions chimiques solide-liquide dans lesquelles la phase solide est constituée par les granulats et la phase liquide par la solution interstitielle fortement alcaline du béton. Ces réactions se caractérisent par le fait que la partie réactive des granulats est le plus souvent en faible quantité et irrégulièrement distribuée, et que la solution agressive contenue dans la microporosité du matériau est distribuée de façon hétérogène. On est donc conduit à admettre que les dégradations observées sur les ouvrages sont le résultat moyen des effets localisés de la réaction. On admet également que la réaction observée en un point donné de l'ouvrage peut être dans un état d'avancement bien différent de celui observé en un autre point.

La R.A.S est de loin le phénomène le plus répandu. Cette réaction résulte de l'interaction entre les ions de la solution interstitielle et la silice dite "réactive" contenue dans certains granulats.

Il est admis que le mécanisme de ces réactions passe par la dissolution de la silice sous l'action des ions OH^- de la solution interstitielle, suivie de la précipitation d'un gel silico-calco-alcalin. Pour cette réaction, la présence de chaux est nécessaire, et les alcalins sont le sodium et le potassium. De nombreux travaux ont été effectués afin de comprendre les mécanismes chimiques et mécaniques de cette réaction et plusieurs théories ont été proposées.

IV-C- Mécanismes réactionnels

IV-C-1 L'attaque de la silice

La RAS débute par l'attaque de la silice réactive des granulats par des ions hydroxyles. Cette étape est décrite par les équations (1) et (2) (page 5). Cette étape est commune à toutes les théories qui décrivent cette réaction.

L'équation 1 exprime la réaction acide/base qui s'opère à pH très basique entre les silanols présents à la surface du granulat du béton et les ions hydroxyles pour former des sites chargés négativement. La seconde équation montre la coupure des liaisons Si-O-Si, et la formation d'espèces silicatées plus ou moins polymérisées (sites négativement chargés et protonés).

IV-C-2 Formation des gels

La seconde étape, qui est décrite à l'échelle microscopique, met en jeu les sites chargés négativement créés par l'attaque hydroxyle de la silice du granulat et les cations alcalins et calcium.

Dans cet environnement à pH très basique, des silicates passent en solution (Prezzi et al. 1997) suite à l'attaque de la silice. Simultanément la présence de sites chargés négativement à la surface de la silice attire les cations alcalins et calcium, pour former des complexes suivant les équations 3-a, 3-b, 3-c.



En solution, les silicates réagissent aussi avec les cations présents. La composition des espèces formées dépendra des espèces disponibles en solution ou dans la pâte de ciment, ainsi que du pH.

Beaucoup d'inconnues subsistent quant à la nature du produit et le mécanisme lié à l'apparition de contraintes suffisantes pour fissurer le béton.

IV-C-3 Hypothèses émises sur le processus de gonflement des gels

Plusieurs hypothèses sont avancées pour expliquer le gonflement de ces complexes que nous allons appeler « gels », sans cependant que la nature en soit établie.

Un résumé non exhaustif de ces hypothèses est donné ci-dessous :

- Hypothèse des pressions osmotiques :

D'après Dent Glaser et al. (1981), le gel formé au contact ciment-granulat va drainer la solution interstitielle et voir son volume augmenter. Le flux liquide, source du gonflement, génère des pressions qui provoquent la fissuration (figure I-3).

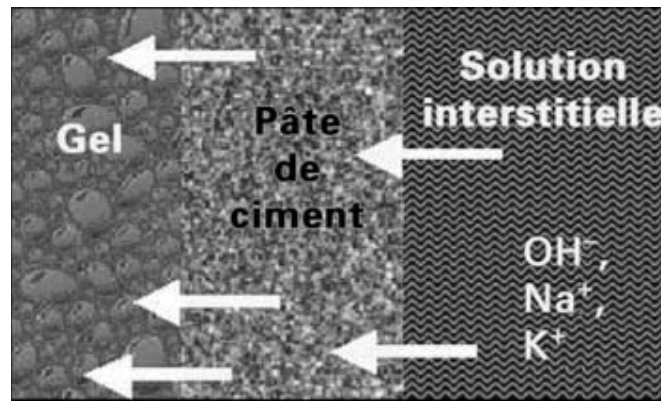


Figure I-3 : schéma de la pression osmotique, d'après Dent Glaser et al. (1981)

Cette explication a été mise en doute par la suite par Larive et al. (2000) ainsi que par Michaud (1995), cette dernière a montré durant sa thèse que le gonflement de la solution silico-alcaline ne pouvait être responsable du développement de pressions suffisantes pour induire la fissuration du béton.

- Hypothèse de la double couche électrique (Prezzi et al. 1997, Chatterji et al. 1988, 2000) :

La surface du granulat de silice acquiert une densité de charges négatives croissante qui provoque un mouvement des cations localement disponibles (alcalins, ions calcium...). Pour Chatterji et al. (1988, 2000), il s'agit du développement d'une couche de silicate de calcium hydraté (C-S-H) au travers de laquelle diffusent les cations hydratés et les ions hydroxydes. Ce phénomène conduit à la formation d'une double couche ionique située à la surface des granulats (« double layer ») schématisée sur la figure I-4. Le phénomène de répulsion lié à la double couche serait, selon ces auteurs, à l'origine du gonflement. La pression de gonflement dépend des ions, du pH et des forces ioniques (Prezzi et al. 1997, Rodrigués et al. 2001).

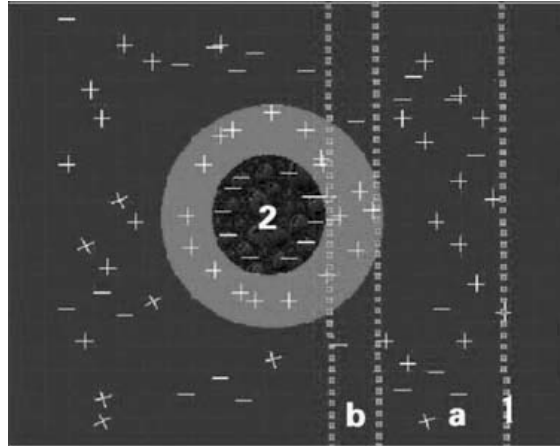


Figure I-4 : schéma de la double couche.

(1) est le plan de cisaillement, (2) la particule de gel, (a) la couche diffuse, et (b) la couche rigide de Stern. Prezzi et al. 1997.

- Hypothèse des potentiels chimiques selon Dron et al. (1998) :

Se basant sur une approche thermodynamique, ces auteurs suggèrent que le gonflement trouve son origine dans la création même du gel. Ce processus génère une pression analogue à la pression de cristallisation, qui atteint un maximum lorsque les produits formés sont éloignés des conditions d'équilibre.

-Hypothèse de la dissipation du gel selon Jones et al. (1988)

D'après Jones, si la vitesse de dissipation du gel dans le ciment est inférieure à la cinétique de formation de celui-ci, il se produit une expansion. Dans cette hypothèse, la porosité de la pâte de ciment joue un rôle important dans la vitesse de dissipation du gel.

- Plus récemment dans les travaux menés par L. Khouchaf et son équipe (Verstraete 2005. Boinski 2008, Hamoudi et al. 2008) une toute autre approche pour caractériser « l'effet structural » de la réaction alcali-silice a été adoptée. Les mécanismes principaux observés sont la coupure des ponts siloxanes pour former des liaisons silanols (passage de Q_4 à Q_3). Les études réalisées montrent que le phénomène de création de sites Q_3 prévaut sur la dissolution. Le gonflement engendré par la réaction alcali-silice pourrait donc avoir une composante « structurale » due au désordre créé par la coupure du réseau siliceux à l'intérieur des granulats réactifs et ne pas être seulement induit par le « caractère gonflant » des gels produits.

Il est clair que la RAS est un processus chimique complexe, qui débute par l'ionisation des groupements silanols de la surface de la silice réactive, qui acquiert ainsi une densité de charges négatives croissante avec la force ionique de la solution et le pH. Cet excès de charges négatives permet d'expliquer le mouvement des ions alcalins et calcium de la pâte de ciment vers le granulat. Parallèlement à la neutralisation de ces sites négatifs, il s'opère une coupure des liaisons Si-O-Si, ouvrant davantage la structure de la silice et permettant ainsi la formation de plus en plus de silanols. Ces étapes sont les seules admises par la plupart des spécialistes de la RAS.

La suite du déroulement de la réaction, tout comme les mécanismes responsables du gonflement des produits de réaction sont sujets à de nombreuses controverses. Malgré ces désaccords nous pouvons distinguer plusieurs facteurs qui favorisent l'apparition de la RAS. Ce sont, pour l'essentiel, la nature du granulat, la teneur en alcalins, le pH du système, l'humidité de l'environnement et la température. Toutefois, à l'échelle des constituants du béton, le facteur déclenchant reste le système granulat-liant (ciment)-solution alcaline interstitielle. Le rôle du granulat apparaît comme un facteur déterminant.

V- Influence de la structure et microstructure dans la dissolution du granulat SiO_2

Dron et al. (1992, 1993) ont clairement mis en évidence la différence de solubilité de différents types de silice. A 80°C , la vitesse de dissolution mesurée est multipliée par 1000 entre un quartzite (cristallisé - inerte) et une opale (amorphe - réactive). Selon Couty. (1999), cette différence de réactivité pourrait être reliée aux variantes du réseau siliceux composant le grain. Pour lui, le paramètre déterminant est l'angle suivant lequel est disposé le pont siloxane. En décrivant un mécanisme d'hydrolyse de la liaison, il en déduit l'énergie nécessaire pour la détruire, et caractérise ainsi la solubilité de la silice composant le granulat, (figure I-5).

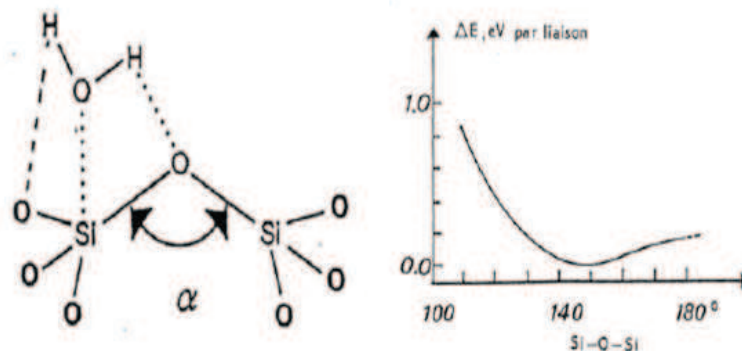


Figure I-5 : Energie de liaison en fonction de l'angle de la liaison siloxane d'après Couty (1999)

Il existe une valeur de l'angle (environ 150°) pour laquelle l'énergie nécessaire pour casser la liaison siloxane est minimale ; elle correspond aux réseaux siliceux les plus solubles. Selon Monteiro et al. (2001), cette différence de réactivité peut s'expliquer par l'état de déformation du granulat. Dans le cadre de leur étude, le gonflement induit par les granulats réactifs augmente avec le degré de déformation que les roches ont subi pendant leur existence. Ainsi, l'historique de déformation des roches pourrait expliquer la différence de réactivité des granulats.

D'autres études (Siaucriunas et al. 2004, Broekmans. 2004) avaient montré l'importance des paramètres tels que la quantité de SiO₂ composant le granulat et le degré de cristallinité. Gutteridge et al. (1979) en étudiant les propriétés physiques et chimiques de la roche d'opale (SiO₂, n H₂O) ainsi que le gel produit par la RAS, ont montré que dans l'intervalle de température entre 20°C et 80°C la phase amorphe a-opale est la plus rapide à se dissoudre dans 3M NaOH que la phase cristalline trydimite qui compose la roche.

En plus de l'influence de la structure, plusieurs travaux avaient montré que la granulométrie des granulats, ainsi que leurs morphologies sont des paramètres qui influencent la vitesse de réaction et/ou le processus d'expansion.

Les premières recherches de Vivian (1950), ont montré que l'expansion de l'opaline soumise à la RAS est maximale pour des particules de tailles comprises entre 70 µm et 850 µm, au delà ou au dessous, l'expansion des particules d'opaline diminue considérablement. Zhang et al. (1999) ont montré que pour un granulat de silice, l'expansion obtenue dépend de la granulométrie réactive complète : les gros granulats ralentissent la cinétique de la réaction. Les auteurs en concluent que dans le cas des essais accélérés, il convient de se limiter à l'utilisation d'une seule classe granulaire réactive (0,15 – 5 mm). En revanche, dans le cas de granulats siliceux (silex), Sprung et al. (1975) ont montré que le gonflement augmente avec le diamètre des granulats.

Kodama et Nishino. (1986) ont préparé deux mélanges de mortier contenant de l'andésite réactive sur deux gammes de tailles différentes (< 150µm et entre 150 – 500µm) et du ciment Portland ordinaire (0,85 % équivalent Na₂O). Ils ont remarqué après 56 jours d'expansion que dans le mortier contenant les particules de tailles (150 - 500µm), l'expansion de la R.A.S est supérieure à 0,2 %. Pour les particules de tailles <150µm l'expansion est approximativement de 0,02 %. Cela contredit les travaux de Vivian.

Le caractère anguleux des particules a un effet négligeable dans l'expansion de la RAS pour les petites et les plus grandes particules d'après Ramyar et al. (2005). Par contre pour la fraction de taille intermédiaire, l'effet de ce paramètre est visible.

Tout cela témoigne de l'importance que peut avoir la distribution granulaire réactive sur le gonflement. L'influence de la taille des granulats réactifs semble dépendre du type de granulats réactifs.

Les résultats présentés sur l'influence de la dimensionnalité du granulat sont donc contradictoires. Les différences observées pourraient trouver leurs origines dans la méthode d'essai utilisée, ou bien du fait de la différence des matériaux étudiés.

Parmi les études publiées, rares sont celles qui avaient réellement rendu compte de l'évolution structurale du granulat au cours de la réaction. La pluparts d'entre elles présentent les modifications morphologiques et se focalisent sur l'étude du processus de gonflement présent dans tel ou tel type de granulat, ou bien sur les produits de réaction ainsi que sur les différents additifs (fibres, sels ou alcalins (lithium)) à rajouter de manière à limiter la cinétique de la réaction et stabiliser l'état de dégradation des ouvrages induisant le ralentissement du gonflement.

La structure du granulat est pourtant un paramètre essentiel à l'initiation de la RAS. Ainsi, comme nous l'avons exposé auparavant, l'amorçage de la RAS commence au niveau atomique dans le granulat par la coupure des liaisons siloxanes induisant la dissolution de la silice, impliquant ainsi des modifications à courte et moyenne échelle.

La spectroscopie d'absorption X est l'une des techniques sensible à l'ordre local et moyen autour de l'atome absorbeur quelque soit l'état cristallographique du matériau (cristallin et/ou amorphes). Pour notre étude nous avons utilisé cette technique pour connaître la structure, l'ordre et le désordre induit par la réaction dans le granulat.

Pour montrer la pertinence de cette technique, nous décrivons dans le paragraphe suivant une étude intéressante de Li et al. (1994) qui montre la portée du XANES dans l'étude de matériau SiO₂.

VI : Apport de l'analyse XANES dans l'étude du matériau SiO₂,

Il existe plusieurs modifications polymorphiques du dioxyde de silicium (SiO₂) à haute température et haute pression, qui comprend les structures de coordinance 4 (α -quartz,

crystalobalite, tridymite, et coésite) et de coordinance 6 (stishovite). La figure I-6 représente les spectres XANES au seuil K du Si du quartz, crystalobalite, coésite, stishovite, silice amorphe et opale. Les pics et leurs transitions respectives au seuil K du Si des différents polymorphes du quartz sont résumés sur le tableau I-3 ci-dessous

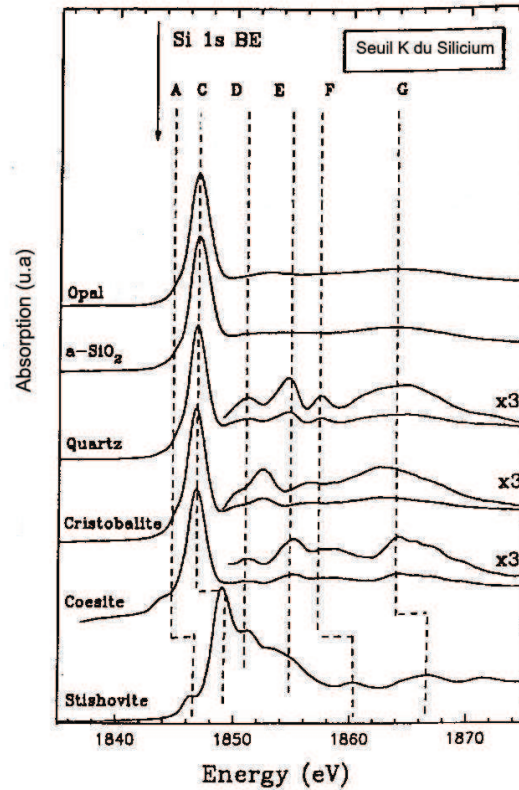


Figure I-6 : Spectres XANES au seuil K du Si du quartz et ses polymorphes, Li. et al. (1994).

On distingue bien sur la figure I-6, une différence entre le spectre de la stishovite où le silicium est en coordinance 6 et les autres spectres où le silicium est entouré de 4 oxygènes. Le pic C qui se trouve à la position 1846,8 eV dans le quartz, crystalobalite, coésite et la silice amorphe qui caractérise le Si^{4+} avec l'oxygène s'est déplacé vers les grandes énergies (+2,2 eV) dans le cas de la stishovite où le Si est entouré de 6 O. Les pics F et G ce sont déplacés eux aussi vers les hautes énergies.

Le XANES nous permet aussi de rendre compte de l'ordre à moyenne distance régnant dans la structure sondée. On peut le constater en comparant le spectre du quartz à celui de la silice amorphe, où la diminution de l'intensité des pics de structure fine D, E et F correspond à un désordre à moyenne distance présent dans la structure de l'opale et de la a-SiO₂ par rapport au quartz. L'origine des pics C et G est indépendante de la cristallinité du solide et sont étroitement liés à la première et seconde couches de voisins autour de l'atome du silicium.

Seuil K du Silicium		
Indice	Position (eV)	Transition
α-quartz		
A	1844,9	Si 1s→a ₁ (Si 3s-3p)
C	1846,8	Si 1s→t ₂ (Si 3p-3s)
D	1850,7	diffusion multiple
E	1854,5	Si 1s→e (Si 3d-3p)
F	1857,4	diffusion multiple
G	1864,3	Si 1s→t ₂ (Si 3d-3p)
Cristobalite		
A	1844,9	Si 1s→a ₁ (Si 3s-3p)
C	1846,74	Si 1s→t ₂ (Si 3p-3s)
D	1849,9	diffusion multiple
E	1852,6	Si 1s→e (Si 3d-3p)
F	1856,5	diffusion multiple
G	1863,6	Si 1s→t ₂ (Si 3d-3p)
Coésite		
A	1843,6	Si 1s→a ₁ (Si 3s-3p)
C	1846,8	Si 1s→t ₂ (Si 3p-3s)
D	1851,1	diffusion multiple
E	1855,0	Si 1s→e (Si 3d-3p)
F	1858,4	diffusion multiple
G	1864,0	Si 1s→t ₂ (Si 3d-3p)
a-SiO₂		
A	1844,9	Si 1s→a ₁ (Si 3s-3p)
C	1846,9	Si 1s→t ₂ (Si 3p-3s)
E	1853,4	Si 1s→e (Si 3d-3p)
G	1863,8	Si 1s→t ₂ (Si 3d-3p)
Opal		
A	1844,9	Si 1s→a ₁ (Si 3s-3p)
C	1846,8	Si 1s→t ₂ (Si 3p-3s)
E	1852,7	Si 1s→e (Si 3d-3p)
G	1863,6	Si 1s→t ₂ (Si 3d-3p)
Stishovite		
A	1846,3	Si 1s→a _{1g} (Si 3s-3p)
C	1849,0	Si 1s→t _{1u} (Si 3p-3s)
D	1851,3	Diffusion multiple
E	1853,4	Si 1s→t _{2g} (Si 3d-3p)
F	1860,2	Diffusion multiple
G	1866,4	Si 1s→e _g (Si 3d-3p)

Tableau I-3 : positions et transitions associées aux spectres XANES au seuil K du Si du quartz et de ses polymorphes, Li et al. (1994).

VII- Les produits de réactions : les silicates de calcium hydratés

Les silicates de calcium hydratés (C-S-H) sont les constituants majoritaires obtenus lors de l'hydratation du ciment de Portland. Les C-S-H sont des composés synthétiques, qui sont souvent comparés avec des minéraux naturels. Parmi ceux-ci, on trouve la tobermorite $\text{Ca}_5\text{Si}_6\text{O}_{16}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ qui présente des similitudes avec les C-S-H. Cette famille de minéraux est à l'origine de la plupart des modèles bâtis pour représenter la structure des C-S-H. (Bruton et al. 1993, Cong 1996, Klur 1996, Merlino et al. 2001, Richardson 2004, 2008).

La tobermorite est un minéral possédant une structure en feuillets. On en distingue trois isomorphes caractérisés par la taille de l'espace interfeuillelet (Megaw et Kelsey 1956). Les trois variétés de tobermorite sont nommées d'après la dimension de cet espace interfeuillelet : tobermorite 14 Å, 11 Å et 9 Å.

Les feuillets constitutifs des tobermorites sont composés de plans de tétraèdres SiO_2 recouvrant les deux faces d'un plan de calcium. Les plans de silicates sont composés de chaînes disjointes et parallèles de longueur théoriquement infinie.

Les chaînes sont constituées d'un motif de trois tétraèdres appelé « dreierketten » qui se répète (figure I-7), Deux des tétraèdres du motif partagent leurs deux atomes d'oxygènes avec un calcium du plan, le troisième, dit tétraèdre pontant, joint le dimère de silicate au dimère de silicate du motif suivant, il possède donc deux oxygènes non partagés dont la charge est compensée par des protons formant ainsi des sites silanols où des ions calcium présents dans l'interfeuillelet. Cet enchaînement des tétraèdres de silicates se retrouve dans d'autres silicates naturels, comme la wollastonite.

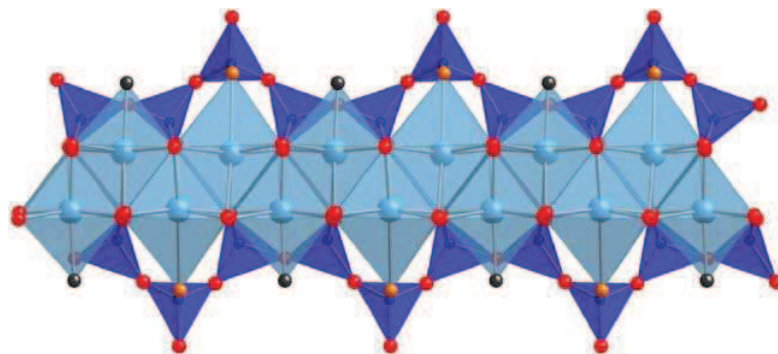


Figure I-7 : schématisation d'une chaîne qui montre l'unité « dreierketten » présente dans la tobermorite ($\text{Ca}_4(\text{Si}_6\text{O}_{18}\text{H}_2) \cdot \text{Ca} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) (sphères rouge (O), sphères bleu foncé (Si), sphères bleu claire (Ca), sphères noir (OH)), Richardson (2008)

Les silicates de calcium hydratés sont des matériaux de composition variable, pouvant s'écrire $(\text{CaO})_x(\text{SiO}_2)_y(\text{H}_2\text{O})_z$ avec $0,6 < x/y < 2$ et $1 < z < 4$. La stœchiométrie des C-S-H dépend des concentrations en ions calcium dans la solution d'hydratation. Le paramètre pertinent utilisé pour caractériser la stœchiométrie de ces matériaux est le rapport entre le nombre d'atomes de calcium et le nombre d'atomes de silicium dans la structure : le rapport C/S.

Les C-S-H sont des composés mal cristallisés. Leurs diagrammes de diffraction des rayons X ne ressemblent ni à celui d'une structure totalement amorphe, ni à celui d'une structure bien cristallisée. Il se présente plutôt, comme un état intermédiaire entre les deux, ce qui indique que ces matériaux possèdent un ordre à courte distance. Ce ne sont donc pas des gels mais des matériaux cristallins dont la maille élémentaire n'est pas reproduite un grand nombre de fois. D'après Klur (1996) la taille caractéristique des domaines organisés est estimée à la centaine d'angströms.

A partir des observations effectuées par microscopie optique et électronique, il s'est avéré que les particules de C-S-H peuvent être classées en 4 types morphologiques, Diamond (1986) :

Type I : il se présente sous la forme de feuillets très minces qui s'enroulent sur eux mêmes en formant des tubes creux et se plaçant autour des grains de ciment anhydre. Cette cristallisation leur donne un aspect en hérisson et se manifeste dans les premières étapes de l'hydratation.

Type II : les particules de CSH-II apparaissent sous forme alvéolaire (nid d'abeilles).

Type III : il présente une morphologie sous forme de petits disques ou de sphères assemblées pour former des amas de particules. Ce type de morphologie est rencontré dans les pâtes mures.

Type IV : ce dernier type correspond à une morphologie particulièrement dense et amorphe.

Chapitre II :

Techniques et méthodes expérimentales

Dans ce chapitre, nous décrirons les matériaux utilisés dans cette étude ainsi que les techniques expérimentales qui nous ont permis de conduire notre investigation de la réactivité de matériaux silicates.

En premier lieu, nous présenterons le protocole de préparation des échantillons. La réactivité de différentes phases de SiO_2 sous contrainte chimique ainsi que la contribution des ions Ca^{++} et alcalins sera mise en évidence grâce à ce protocole de préparation qui a été élaboré dans notre Laboratoire d'Analyse Physique des Mines de Douai, durant la thèse de Verstraete (2005) pour simuler la RAS accélérée dans le béton. Ce protocole est basé sur la norme AFNOR NF P18-589.

Nous présenterons ensuite les techniques d'analyse employées dans cette étude. Ces techniques d'investigation nous ont permis de suivre l'évolution structurale à longue, moyenne et courte échelle dans nos échantillons de SiO_2 qui ont réagi à la contrainte chimique dite réaction alcali-silice (RAS).

I- Les Matériaux

Nous avons utilisé trois types de matériaux dans cette étude : le quartz, la silice amorphe et un granulats naturel (silex).

I-A- Le quartz ($\alpha\text{-SiO}_2$) sélectionné est un quartz alpha (SRM 1878a, NIST) qui se présente sous forme de poudre. La figure II-1 représente le diagramme de diffraction des rayons X de $\alpha\text{-SiO}_2$, qui montre qu'il est bien constitué d'une phase cristalline de type quartz (ICDD ; PDF : 46-1045) ayant les caractéristiques cristallographiques présentées sur le tableau II-1. La reconnaissance de phases a été effectuée avec le programme EVA (Diffrac^{plus}) Caussin et al. (1988).

Quartz, ICDD 46-1045	
Système cristallin	Trigonal
Réseau	Hexagonal
Groupe d'espace	$P3_221$
Paramètres de maille	$a = b = 4.91344 \text{ \AA}$ $c = 5.40524 \text{ \AA}$
Volume de la maille	113.01 \AA^3

Tableau II-1 : Caractéristiques cristallographiques du $\alpha\text{-SiO}_2$

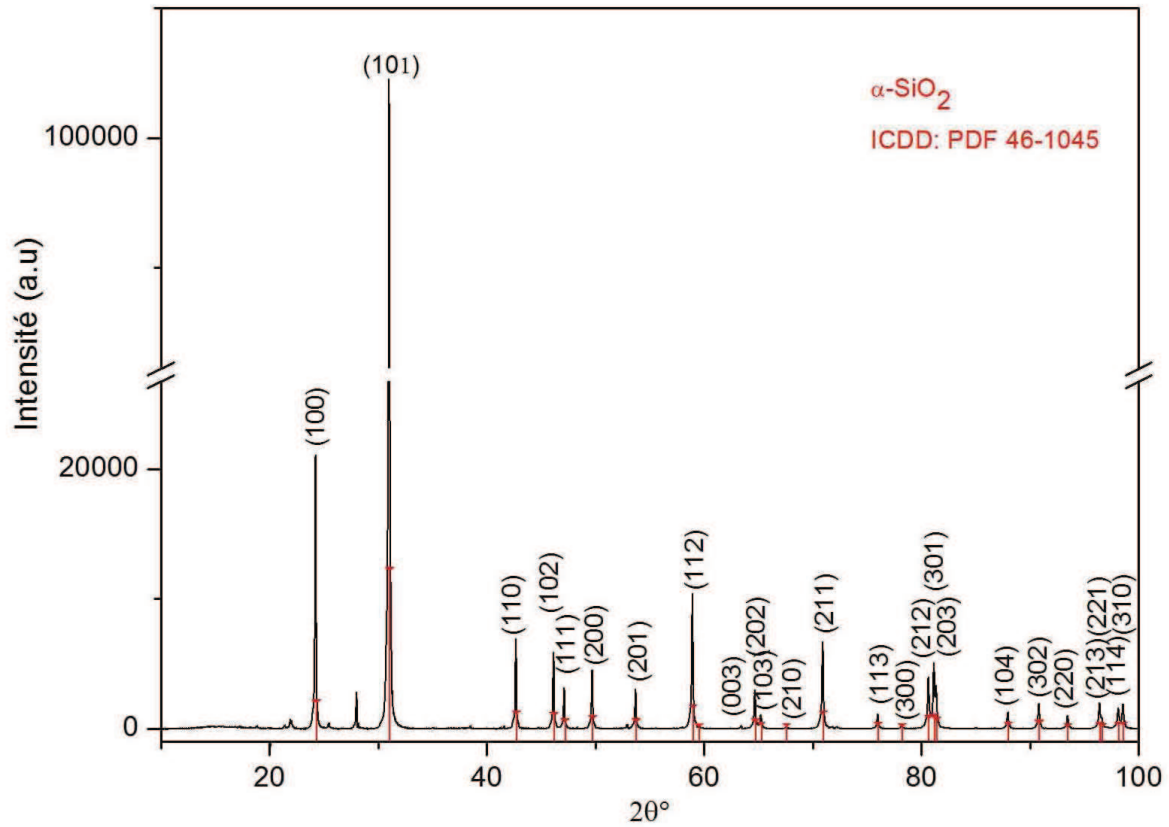


Figure II-1 : Diagramme de diffraction de α - SiO_2 utilisé dans cette étude. ($\lambda_{\text{Co}} = 1.788970 \text{ \AA}$).

La structure cristalline du quartz alpha consiste en un assemblage de tétraèdres (figure II-2) SiO_4 liés entre eux par leurs quatre sommets (figure II-3). Ainsi, chaque atome de silicium est lié avec quatre oxygènes et chacun des atomes d'oxygène se trouve lié à deux atomes de silicium, d'où la composition chimique correspondant à la formule SiO_2 .

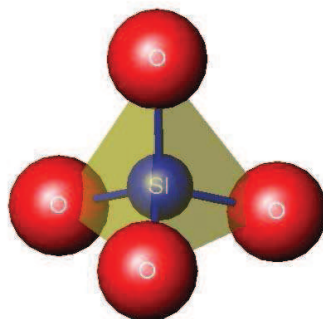


Figure II-2 : Tétraèdre SiO_4

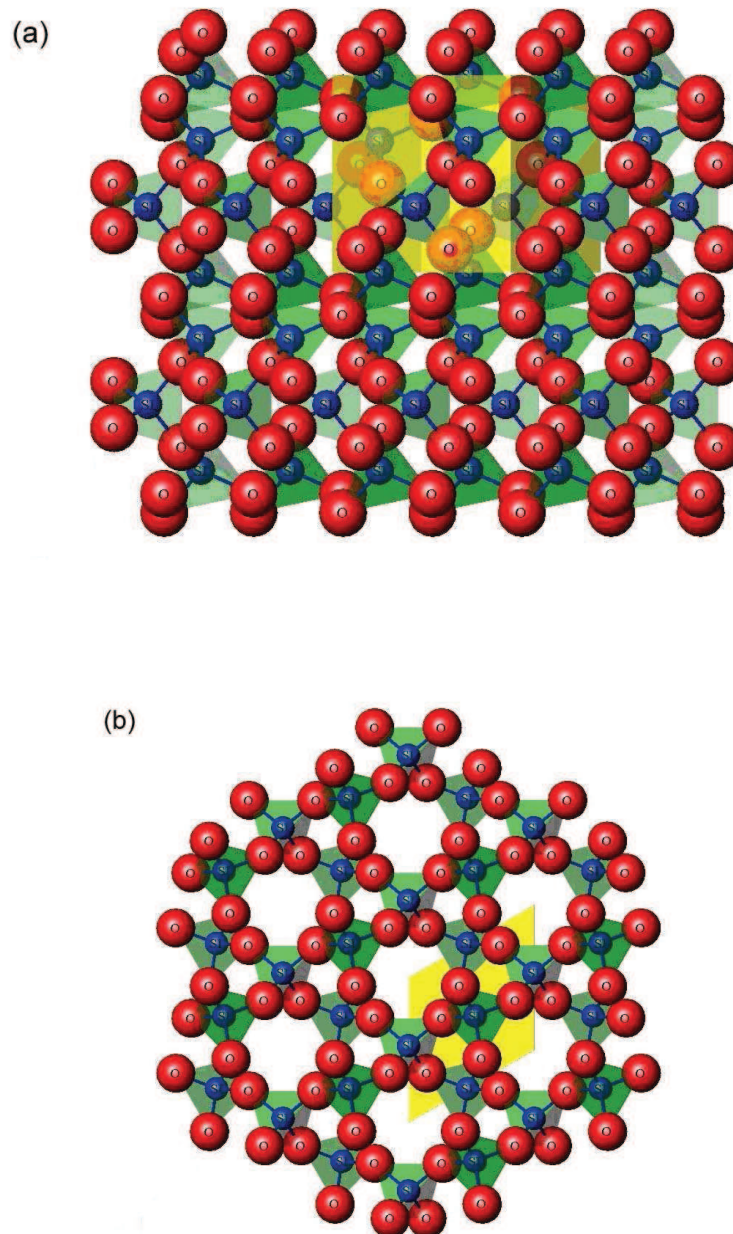


Figure II-3 : Structure du quartz alpha (logiciel de représentation ATOMS V5.1); (a) Projection sur le plan $[10-10]$, (b) vue suivant l'axe $[0001]$.

I-B- Le deuxième matériau utilisé dans notre travail est une poudre de silice amorphe synthétique ($a\text{-SiO}_2$) de type MERCK, pure à 99,9% (analysée par fluorescence X). La distribution granulométrique de ces grains de silice obtenue par granulométrie laser montre deux maximums vers $3\mu\text{m}$ et vers $22\mu\text{m}$ (figure II-4).

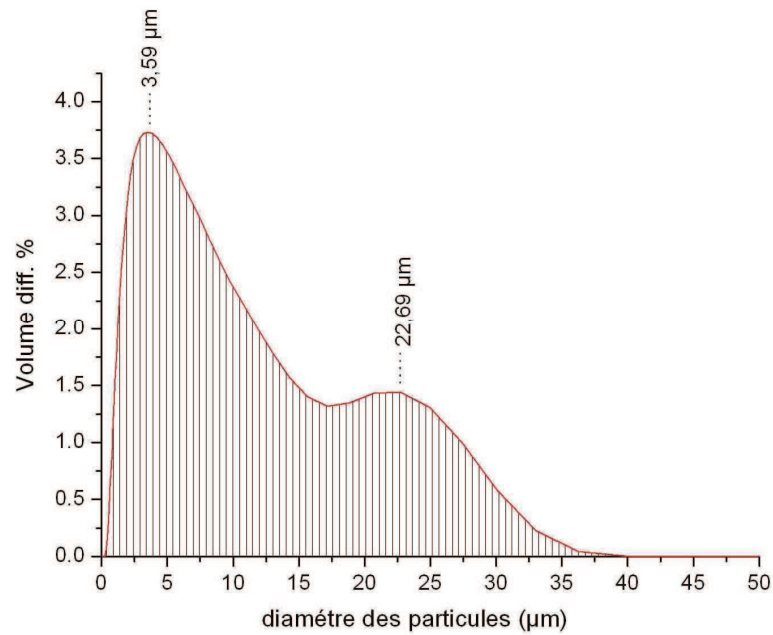


Figure II-4 : distribution granulométrique des particules de silice amorphe de départ

Les forces liants les atomes dans un matériau amorphe tel que le verre de silice sont les mêmes que dans un matériau cristallin (Zachariasen 1932). La silice amorphe forme une structure tridimensionnelle dépourvue de la périodicité et de la symétrie représentative des cristaux. Par conséquent, leur structure est désordonnée comme illustré sur la figure II-5 ci dessous.

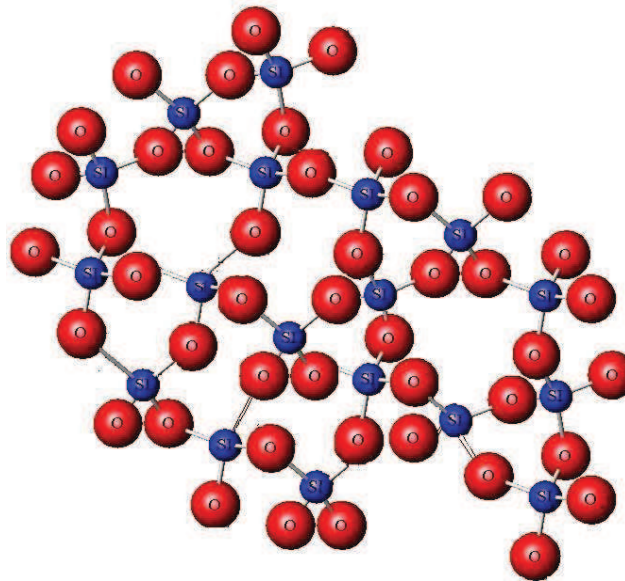


Figure II-5 : Schéma de la structure de la silice amorphe

L'absence d'ordre à longue distance dans $a\text{-SiO}_2$ est reflétée dans le diagramme de diffraction de la figure II-6, qui ne présente pas de pics de Bragg et ne met en évidence qu'un halo diffus centré vers environ 25° .

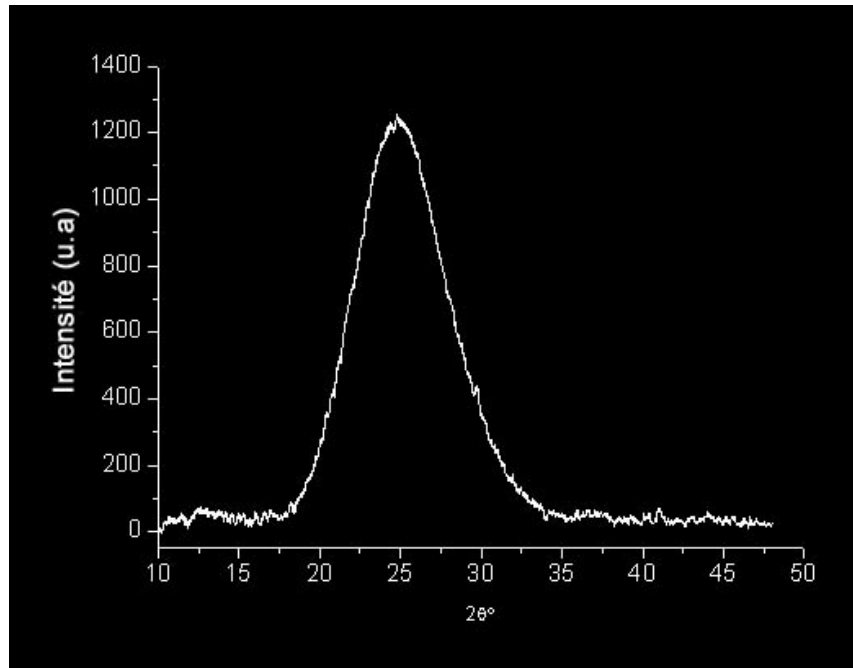


Figure II-6 : Diagramme de diffraction de $a\text{-SiO}_2$

Le troisième matériau traité dans cette étude, est un silex naturel ($g\text{-SiO}_2$), qui correspond au granulats utilisé dans l'élaboration du béton.

I-C- Le silex naturel ($g\text{-SiO}_2$) provient du littoral nord de la France. Le $g\text{-SiO}_2$ est une roche siliceuse plus ou moins cristallisée composée à 99,1 % de SiO_2 . La taille des grains mesurés par granulométrie laser est entre $150\mu\text{m} - 350\mu\text{m}$.

L'observation au microscope optique des grains de $g\text{-SiO}_2$ nous montre une différence de couleur. La figure II-7 ci-dessous résume les différentes teintes observées.



Figure II-7 : photos prise au microscope optique (X 120) de différentes particules de silex

L'origine de cette différence de couleur est attribuée à la présence d'éléments traces (éléments de transition). L'analyse élémentaire réalisée par fluorescence X a révélé les pourcentages atomiques suivants (tableau II-2)

éléments	pourcentage (%)
Si	46,24
O	53,18
Fe	0,27
Ca	0,21
Al	0,1

Tableau II-2 : Analyse par fluorescence X

Ces trois matériaux ont été soumis à une contrainte chimique, qui correspond à un processus de réaction alcali-silice suivant les étapes décrites dans le paragraphe suivant.

II Protocole de préparation des échantillons

Dans un autoclave nous mélangeons 1g d'échantillon SiO_2 sous forme de poudre avec 378,4 mg de chaux vive (CaO) pour simuler la matrice cimentaire. Nous rajoutons au mélange ($\text{SiO}_2 + \text{CaO}$) 10ml de KOH à 0,79 mol/L pour simuler la solution interstitielle, le tout se trouve dans un environnement très basique $\text{pH} = 13,9$.

Nous faisons subir au mélange une accélération de la réaction par chauffage (80°C dans une étuve) pendant le temps de réaction souhaité.

Après réaction, les autoclaves sont retirés de l'étuve et placés dans un bain d'eau glacée à 0°C afin de stopper la réaction. A ce stade de la préparation, les autoclaves contiennent de la silice résiduelle non dissoute, des réactifs non consommés et des produits de réactions.

On récupère directement toutes les phases solides de la réaction par filtration sous vide, puis rinçage avec de l'alcool éthylique, acétone et éther.

Tous les échantillons sont conservés à l'abri de l'humidité et du CO_2 dans un dessiccateur contenant de la chaux vive afin d'éviter la carbonatation, et du silica gel pour éviter leur hydratation.

Dans l'optique d'étudier l'empreinte de la dégradation laissée sur le réseau SiO_2 , et de comprendre le rôle joué par les cations dans la dégradation du granulats dans les bétons, nous avons élaboré un autre type d'échantillons.

Ces échantillons sont composés de la silice du granulats non dissoute dépourvue des cations Ca^{++} et K^+ qui sont remplacés par des H^+ (système sans les cations SSC).

Dans ce système (SSC), on élimine les cations, les produits en solution et les réactifs en excès en faisant subir au mélange récupéré un lavage avec 250 ml d'acide chlorhydrique (HCl) à molarité 0,5mol/L. Pendant cette opération les cations liés à la silice sont remplacés par des protons.

La silice dissoute est récupérée par filtrage sous vide sur filtre papier millipore. Puis, séchée chimiquement par rinçages successifs à l'eau déminéralisée, acétone et éther.

L'effet du rinçage chimique sur la structure SiO_2 a été étudié (Verstraete 2005), (Boinski 2008), et il a été conclu que le protocole de rinçage des cations n'a pas modifié fondamentalement la structure cristalline ou amorphe SiO_2 . Ce qui nous permet d'affirmer que le système sans cations est un état simplifié du système avec cations.

III- Techniques d'analyses

La plupart des techniques physiques d'analyse (et d'observation) utilisent l'interaction d'un faisceau de particules (photons, électrons...) avec la matière pour en déduire, à partir des modifications du faisceau primaire et de l'émission de faisceaux secondaires, des informations sur la nature, la composition de la cible, sa structure, etc. (Figure II-8)

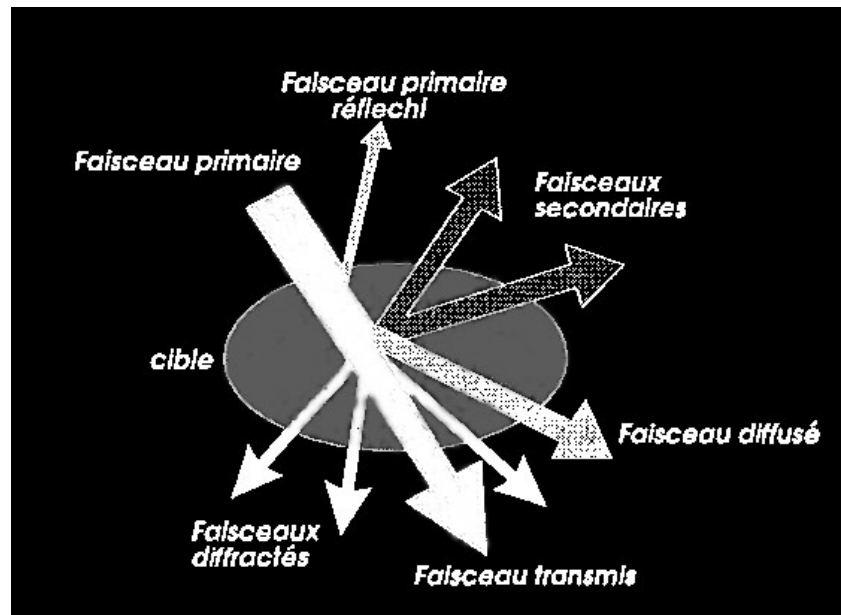


Figure II-8 : Principe général des techniques physiques d'analyse et de caractérisation, d'après J. Ruste (1995).

Une bonne connaissance de la nature des interactions que subit le faisceau primaire avec la matière permet, de sélectionner le type d'instrument le plus approprié pour résoudre un problème donné.

III-A La diffraction des rayons X (DRX)

III-A-1 : Rappel sur la diffraction des rayons X

La théorie de la diffraction des rayons X a été élaborée par Sir William Henry Bragg et son fils Sir William Lawrence Bragg.

Les corps cristallins peuvent être considérés comme des assemblages de plans atomiques appelés « plans réticulaires ». Les distances caractéristiques qui les séparent sont « les distances inter réticulaires ». Un faisceau de rayons X incident ne donne une intensité réfléchiée par les familles de plans d'indice de Miller (hkl) que s'il rencontre ces plans sous un certain angle appelé angle de Bragg (Figure II-9).

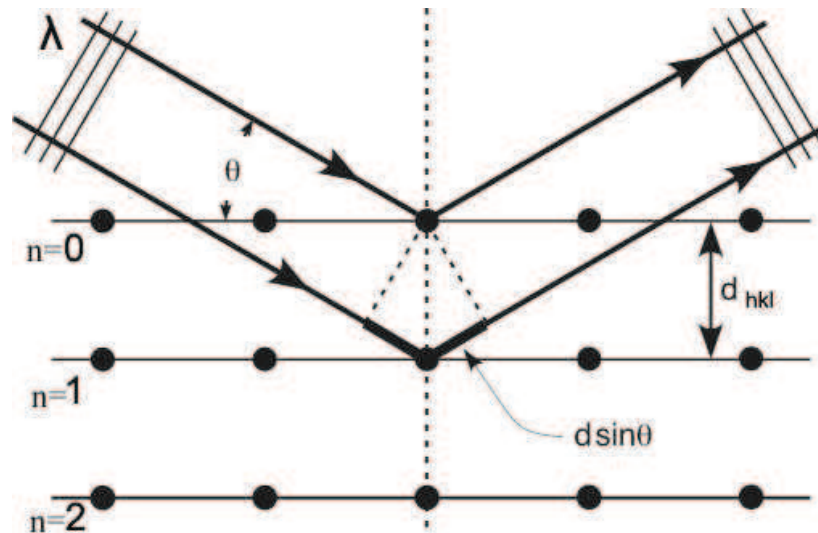


Figure II-9. : Illustration de la loi de Bragg

Avec : n : l'ordre de diffraction, λ : longueur d'onde du faisceau de rayons X, d_{hkl} : distance inter réticulaire et θ : angle d'incidence des rayons X.

Les angles de Bragg sont définis par l'équation (II-1), qui les lie à la longueur d'onde des rayons X incidents et aux distances inter réticulaires (d_{hkl}) de la famille de plans {hkl} qui diffractent.

$$\sin \theta = \frac{n\lambda}{2d_{hkl}} \quad (\text{II-1})$$

A l'aide d'un détecteur de rayons X, on peut collecter les rayons X diffractés lors du balayage angulaire de la surface irradiée de l'échantillon. On obtient alors un diagramme de diffraction (Figure II-10), et en mesurant les angles correspondant aux pics de diffraction, on peut déterminer, grâce à la loi de Bragg (II-1), les distances inter réticulaires des familles de plans

cristallins composant chaque phase présente dans l'échantillon. Nous pouvons ainsi remonter jusqu'à la structure cristallographique des matériaux.

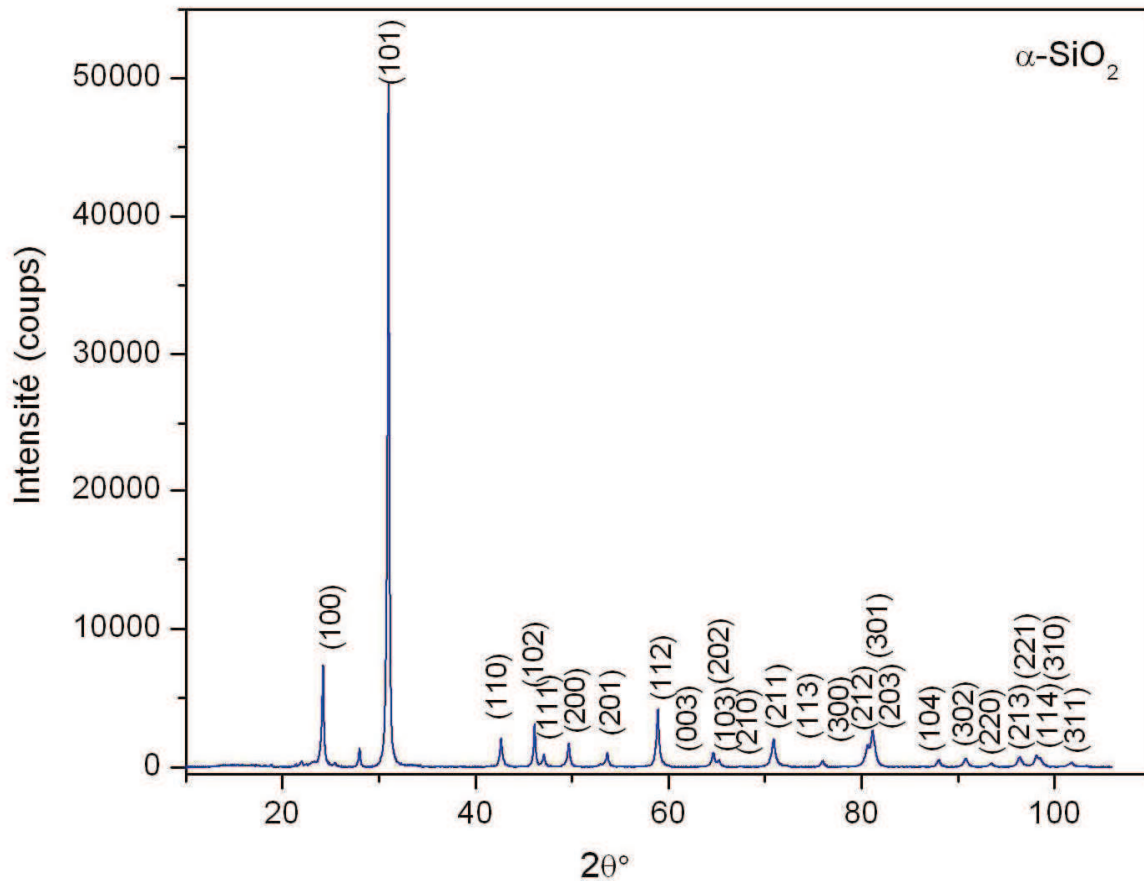


Figure II-10 : Exemple de diagramme de DRX (λ_{Co}) de poudre du α - SiO_2 après soustraction du bruit de fond et de $K\alpha_2$.

Le pic de diffraction non indexée située à 28° apparaît dans le diagramme du quartz polycristallin analysé par Klug et al. 1959 et dans d'autres études telles que celle de Hoek et al. 2002, celui-ci n'a pas été identifié.

La figure II-11 illustre les contributions respectives de la fraction amorphe et de la fraction cristalline dans un diagramme de DRX.

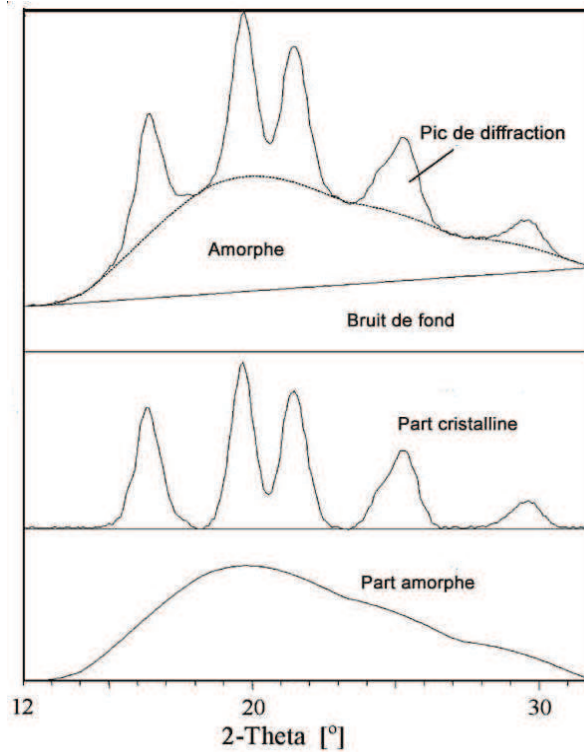


Figure II-11 : Décomposition d'un diagramme de DRX

On distingue les pics de diffraction qui reflètent la réponse de la phase cristallisée du composé analysé. Une phase amorphe (ou des nano-domaines, trop petits pour être identifiés par DRX) qui se manifeste par la présence d'un halo diffus. A ces deux contributions s'ajoute la diffusion instrumentale que l'on appelle le bruit de fond.

Dans le cadre de notre étude, la nature des phases cristallines, le calcul des paramètres tels que la position et la largeurs à mi-hauteur des pics de diffractions et des halos constituant les diagrammes de DRX de nos échantillons ont été déterminés grâce au programme *Diffra plus*. Le logiciel comporte une base de données informatisée : ICDD (International Center for Diffraction Data) qui nous permet une recherche des phases diffractantes de nos échantillons, en comparant les positions et les intensités relatives des pics.

III-A-2 Caractéristiques du diffractomètre

L'appareil utilisé est un diffractomètre BRUKER D8 Advance qui est équipé d'un goniomètre à géométrie Bragg-Brentano avec une configuration « θ - θ ». Dans cette configuration,

l'échantillon est horizontal et immobile, le tube et le détecteur de rayons X bougent symétriquement. Si 2θ est la déviation du faisceau, l'angle entre l'horizontale et le tube vaut donc θ de même que l'angle entre l'horizontale et le détecteur. Une photographie du diffractomètre est présentée sur la figure II-12.

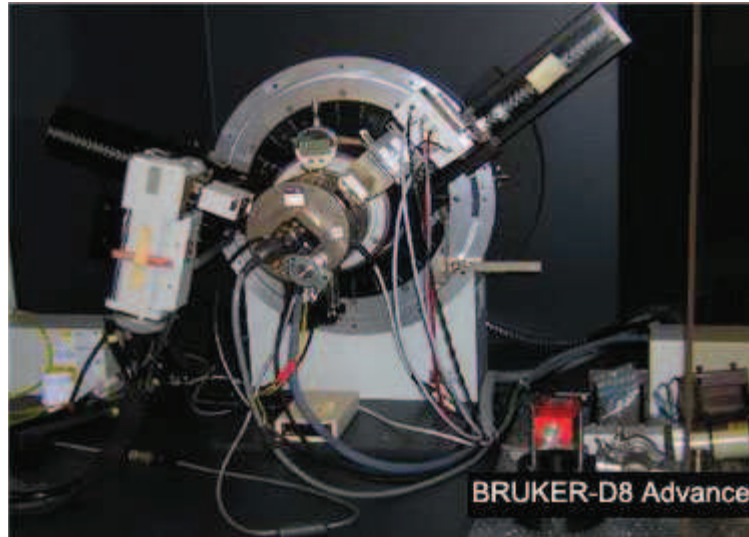


Figure II-12 : Photographie du diffractomètre BRUKER D8 Advance

Le diffractomètre D8 est équipé :

- d'un tube à rayon X à anticathode en cobalt ($\lambda = 1.78897 \text{ \AA}$) et d'un détecteur linéaire PSD (Position Sensitive Detector) avec une ouverture de 4° permettant un gain important en intensité
- d'une chambre en température permettant d'atteindre 1200°C ,
- d'un porte échantillon motorisé en alumine, dont les dimensions sont adéquates pour travailler sur des échantillons sous forme de poudre.

III-A-3 Conditions d'analyses :

Les diagrammes sont collectés dans un intervalle angulaire compris entre 10° et 105° avec un pas de $0,0073^\circ$ et un temps d'acquisition de 5 secondes/point. La tension et le courant utilisés sont respectivement de 40 kV et 40 mA. Les échantillons sont maintenus en rotation durant les acquisitions. Le quartz alpha (SRM 1878a-NIST) et la silice amorphe (MERCK) sont utilisées comme échantillons de référence.

III-A-4 Reproductibilité des acquisitions :

Pour avoir des résultats représentatifs, nous nous sommes assurés de la reproductibilité de nos diagrammes de diffraction. Nous avons effectué une série de six acquisitions successives de deux échantillons, le quartz alpha (α -SiO₂) et la silice amorphe dans le système sans cations (α^r -SiO₂-ssc). Ce choix est soutenu par les différents états de cristallinité rencontrés dans notre étude.

La reproductibilité des acquisitions a été étudiée au travers des paramètres suivants:

- a/ Rapport signal sur bruit.
- b/ Largeur à mi-hauteur (FWHM) et la position
 - du pic (101) du quartz de référence.
 - du halo vitreux.

a/ Rapport signal sur bruit

Les résultats de ce test sont présentés dans le tableau II-3. Nous avons utilisé le programme *Diffra^{plus}* (Caussin et al. 1988) qui utilise la méthode des trapèzes pour le calcul des aires (S_T) et (S_s). « S_T » représente la surface intégrale brute (signal (S_s) + bruit (S_b)) du pic (101), le plus intense du quartz après soustraction de la raie $K\alpha_2$ (le logiciel utilise pour cette opération la méthode de Rachinger), et « S_b » est pris comme étant la surface intégrale du bruit de fond.

α -SiO ₂				
	S_T	S_s	S_b	S_s/S_b
01	4218,6	3400,3	818,3	4,15
02	4350,8	3483,5	867,3	4,01
03	4314,3	3451,3	863	3,99
04	4315,3	3451,9	863,4	3,99
05	3972,4	3180,1	792,3	4,01
06	3943,8	3180,7	763,1	4,16
Moyenne				4,05
Ecart moyen				0,06
[Ecart moyen/moyenne]x100				1,7 %

Tableau II-3: rapport signal/ bruit

Cette série de tests témoigne d'une bonne reproductibilité des diagrammes de diffraction successifs, et d'un bon rapport signal sur bruit.

b/ Largeur à mi-hauteur (FWHM) et position angulaire :

Un deuxième test consiste à suivre l'évolution du profil des pics de diffraction et du halo présent dans nos échantillons. Les résultats sont résumés dans le tableau II-4 ci dessous. Nous avons choisi le pic de diffraction intense de la famille de plan réticulaire (101) du quartz, et le halo vitreux d'un de nos échantillons de silice.

α -SiO ₂			a ^r - SiO ₂ -ssc		
Pic (101)	FWHM (°)	Position Max (°)	Halo	FWHM (°)	Position Max (°)
01	0,0964	31,0082	01	8,8522	26,5865
02	0,0949	31,0325	02	8,6711	26,7615
03	0,0993	31,0051	03	8,6296	26,6740
04	0,0971	31,0153	04	8,5909	26,8053
05	0,0957	31,0269	05	8,7906	26,3385
06	0,0969	31,0223	06	8,6442	26,6449
Ecart moyen	0,0011	0,008	Ecart moyen	0,0833	0,1151
[Ecart moyen/moyenne]x100	1,05 %	0,03 %	[Ecart moyen/moyenne]x100	0,95 %	0,43 %

Tableau II-4: Profil du pic (101) du quartz & du halo vitreux de l'échantillon de silice.

Les résultats obtenus par ce test montrent une assez bonne reproductibilité des mesures de largeur à mi hauteur et de la position du pic de diffraction et du halo, avec un écart moyen maximum de 1% de la valeur moyenne.

Ces tests vont nous aider à évaluer la marge d'erreur susceptible d'être introduite lors de l'analyse de nos échantillons.

III-A-5 Taille apparente des domaines de cohérences

En diffraction des rayons X la taille des domaines cohérents (cristallites) du matériau analysé, joue un rôle important, car c'est elle qui détermine le degré de cristallinité de la structure et ainsi l'ordre à longue distance.

Dans ce travail, nous avons évalué la taille apparente des cristallites du quartz, du g-SiO₂ d'origine et du granulats g-SiO₂ qui a réagi durant différents temps de réaction. Nous avons utilisé la formule de Scherrer, Guinier (1956). Cette formule présentée ci-après (II-2) est utilisée en diffraction des rayons X sur des poudres ou des échantillons polycristallins. Elle relie la largeur d'un pic de diffraction à la taille de ses cristallites.

$$D = \frac{k \times \lambda}{FWHM_{cor} \times \cos(\theta)} \quad (II-2)$$

Avec D : la taille des cristallites, λ : la longueur d'onde, FWHM_{cor} : la largeur à mi-hauteur du pic de diffraction corrigé de la contribution instrumentale, θ : l'angle de Bragg du pic de diffraction considéré et k : le facteur de forme compris entre 0,89 et 1 suivant la façon de définir la largeur du pic. Dans notre étude nous avons pris k= 1, cette valeur correspond à la largeur totale à mi-hauteur et à une taille moyenne dans la direction perpendiculaire aux plans diffractant, Lauriat (2003).

La largeur d'un pic de diffraction est la somme de contributions liées à la taille des cristallites, aux contraintes résiduelles et à une largeur instrumentale. Toutes ces fonctions dépendent de l'angle de diffraction θ . Afin de calculer la largeur à mi-hauteur à utiliser dans la formule de Scherrer, on doit d'abord connaître la fonction de résolution de l'appareil utilisé. Cette fonction peut être représentée par un polynôme de degré 2 en $\tan(\theta)$, dit polynôme de Cagliotti (équation II-3) Guinebretière (2002).

$$H^2 = U \cdot \tan^2(\theta) + V \tan(\theta) + W \quad (II-3)$$

Avec : U, V, W des constantes intrinsèques au diffractomètre et H : la largeur du pic.

La fonction de résolution de l'appareil est présentée dans la figure II-14 ci-dessous, nous avons utilisé un étalon de poudre de silicium pur pour les mesures.

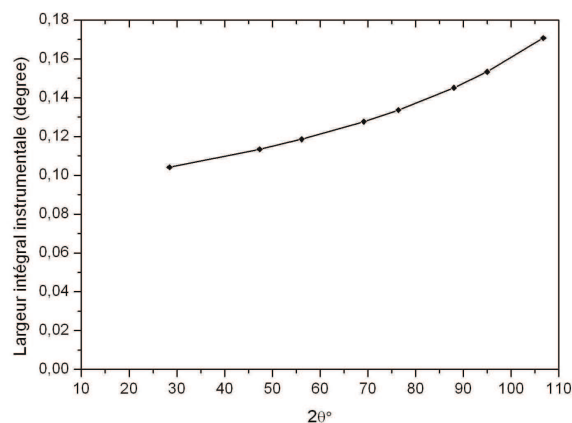


Figure II-14: Fonction du diffractomètre D8 (λCo)

A partir de notre détermination de la contribution expérimentale et en utilisant la formule de Scherrer (équation II-2), nous avons pu déterminer la taille apparente des domaines cohérents de nos échantillons que nous avons présenté dans un tableau récapitulatif en annexe 1.

III-B La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IR-TF)

La spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier (Fourier Transformed InfraRed (FT-IR)) est une technique d'analyse moléculaire permettant d'obtenir des informations sur les liaisons chimiques, groupements fonctionnels et sur la structure moléculaire des matériaux analysés.

1/ Principe de l'absorption infrarouge

Lorsque l'énergie apportée par le faisceau lumineux est voisine de l'énergie de vibration de la molécule, cette dernière va absorber le rayonnement et on enregistrera une diminution de l'intensité réfléchiée ou transmise. Le domaine infrarouge entre 4000 cm^{-1} et 400 cm^{-1} ($2.5 - 25\text{ }\mu\text{m}$) correspond au domaine d'énergie de vibration des molécules.

Toutes les vibrations ne donnent pas lieu à une absorption. Pour une géométrie donnée on peut déterminer les modes de vibration actifs en infrarouge grâce à la théorie des groupes de symétrie. La position de ces bandes d'absorption va dépendre en particulier de la différence d'électronégativité des atomes et de leur masse.

Les divers types de vibration possibles sont:

- Élongations (stretching): Il s'agit de vibrations ayant lieu le long de l'axe de la liaison. On peut distinguer des élongations symétriques ou asymétriques (Figure II-15 ci-dessous).

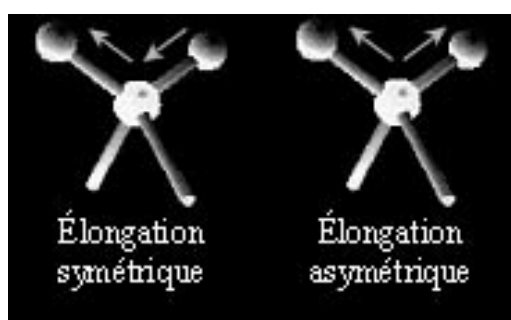


Figure II-15 : Mouvement d'élongation des molécules

- Flexions (bending): Ce sont des vibrations caractérisées par une modification de l'angle de liaison. Les transitions vibrationnelles de flexion sont de plus faible énergie que les transitions vibrationnelles d'élongation. On distingue quatre types de déformations présentés sur la figure II-16.

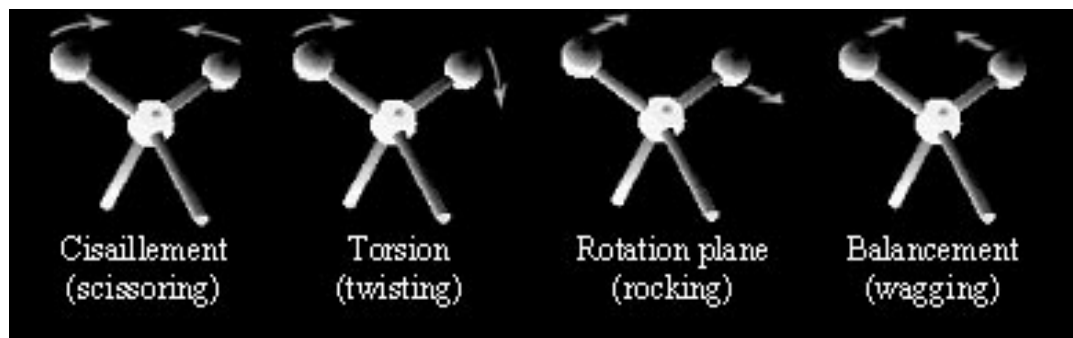


Figure II-16 : Mouvement de déformation des molécules

2/- Conditions d'analyse

L'analyse par spectrométrie Infra Rouge à Transformée de Fourier a été effectuée au laboratoire de Structure et propriétés de l'Etat Solide, UMR 8008 de l'Université Lille 1 en collaboration avec C. Depecker. Les spectres ont été collectés sur un spectromètre de type Perkin Elmer model 2000, dans un intervalle de 580 cm^{-1} - 5200 cm^{-1} avec une résolution de 4 cm^{-1} . Le KBr est utilisé comme référence, et le nombre de scans est de 50 pour chaque échantillon. Les spectres sont présentés avec l'échelle de Kubelka-Munck (Moradi 1994) en ordonnée.

Cette échelle découle d'un traitement empirique. Elle rend compte de la réflexion diffuse qui intervient dès lors que le diamètre moyen d des particules, ou des irrégularités composant la surface de l'échantillon, est supérieur à $(d = \frac{\lambda}{8\cos\theta})$ avec λ : la longueur d'onde et θ : l'angle d'incidence.

Le traitement statistique de la réflexion diffuse aboutit à la relation suivante :

$$\frac{(1-Rd)^2}{2Rd} = f(KM) \quad (\text{Fonction de Kubelka-Munk}) \quad (\text{II-4})$$

Où R_d est la réflectance diffuse, pour une longueur d'onde donnée, d'une couche épaisse de particules d'un matériau. On entend par couche épaisse celle qui absorbe la totalité de l'intensité de la lumière incidente. Cette condition est pratiquement remplie pour des épaisseurs de 1 à 2 mm de poudre de granulométrie comprise entre 10 et 40 μm , par exemple.

III-C Analyse thermogravimétrique ATG

Nos échantillons de silice attaquée ont été analysés par ATG pour permettre de déterminer la perte de masse en eau lors d'un chauffage sous gaz inerte.

L'analyse thermogravimétrique est effectuée sur un appareil de type NET-ZSCH STA 409C. Les échantillons ont été chauffés sous argon jusqu'à 1200°C après un palier thermique à 105°C qui permet d'éliminer l'eau et les gaz adsorbés par nos échantillons. La vitesse de chauffage est de 10°C par minute. L'analyse est effectuée au département génie civil de l'Ecole des Mines de Douai.

III-D Spectroscopie par résonance magnétique nucléaire (RMN) à l'état solide

La résonance magnétique nucléaire (RMN) du solide a été utilisée pour sonder localement et caractériser les différents environnements chimiques des éléments présents dans nos échantillons, et plus particulièrement les modifications structurales engendrées par la RAS sur les matériaux ainsi examinés.

Le ^{29}Si est un noyau de spin 1/2, très peu abondant naturellement (4,7%), possédant un faible rapport gyromagnétique γ et présentant donc une faible sensibilité en RMN. De plus, il présente un temps de relaxation relativement long pouvant atteindre plusieurs centaines de secondes. C'est pourquoi l'enregistrement de spectres de RMN du silicium nécessite d'une part une durée d'acquisition très longue (plusieurs heures, voire plusieurs jours), afin d'obtenir un rapport signal sur bruit exploitable par de nombreuses accumulations (augmentation de la sensibilité du signal de RMN), et d'autre part des techniques de découplage visant à diminuer l'intensité des interactions dipolaires hétéronucléaires avec des spins abondants tels les protons (amélioration de la résolution des raies).

La technique de polarisation croisée (cross polarisation, CP) couplée à celle de l'angle magique (magic angle spinning, MAS) a été développée suite aux difficultés rencontrées dans

les mesures de RMN du solide. Ces difficultés se traduisent par l'élargissement des raies dû à la nature des interactions physiques présentes. La mise en rotation de l'échantillon à un angle particulier, dit l'angle magique ($54,7^\circ$) permet de moyenniser ces interactions et ainsi d'affiner le signal. D'autre part la polarisation croisée permet d'amplifier le signal des spins rares tel que celui de ^{29}Si par l'application d'un second champ de radiofréquence à la fréquence des spins rares.

La séquence de Polarisation Croisée (Cross-Polarisation) consiste à transférer l'aimantation du noyau abondant (I) vers le noyau peu abondant (S). La condition de Hartmann-Hahn (II-5):

$$\omega = \gamma_I \cdot B_{1I} = \gamma_S \cdot B_{1S} \quad (\text{II-5})$$

(ici $I = ^1\text{H}$ et $S = ^{29}\text{Si}$) avec (ω : vitesse angulaire de précession de Larmor et B_1 : le champ magnétique appliqué).

Cette condition permet de rendre compte de l'échange d'énergie entre les deux types de noyaux (des protons vers le silicium). L'intensité du signal du silicium est alors augmentée d'un facteur égal à $\gamma_I/\gamma_S = \gamma_{\text{H}}/\gamma_{\text{Si}} = 5$.

Dans notre étude, les spectres de RMN du ^{29}Si ont été enregistrés avec découplage protons (CP-MAS) et en rotation à l'angle magique (MAS).

La RMN du ^{29}Si se caractérise par la séparation très nette des diverses contributions dues aux différents degrés de connectivité des tétraèdres de silicium, qui peuvent alors être aisément quantifiés. Les unités structurales sont représentées par le symbole Q_n , où Q représente un atome de silicium dans un environnement tétraédrique et « n » son degré de connectivité, c'est-à-dire le nombre d'autres unités Q liées au tétraèdre SiO_4 considéré. Ainsi, Q_0 représente l'anion orthosilicate isolé SiO_4^{4-} , Q_1 un tétraèdre en extrémité de chaînes, Q_2 un groupement interne à une chaîne ou à un cycle... La figure II-17 ci-dessous représente un schéma de différentes espèces rencontrées dans la silice.

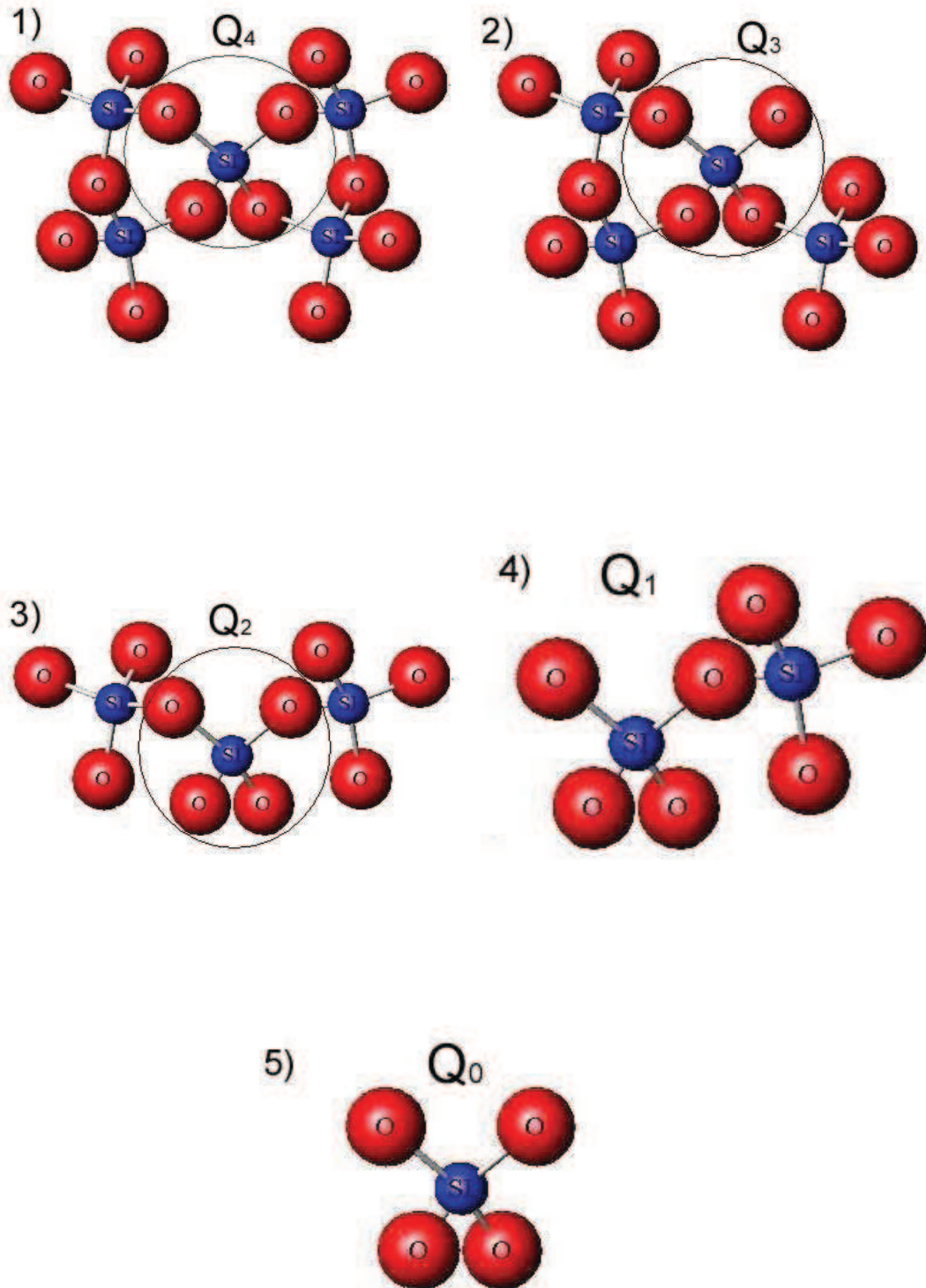


Figure II-17 : Les différents espèces chimiques dans les silicates selon la nomenclature Q_n avec n (0, 1, 2, 3, 4)

1/ Déplacement chimique

La gamme de déplacement chimique des silicates en phase solide se situe entre -60 et -120 ppm par rapport au Tétraméthylsilane (TMS), choisi comme composé de référence. Il est possible de définir des subdivisions de cette gamme selon le degré de connectivité des tétraèdres de silicium (figure II-18). Le blindage est dû au fait que les électrons entourant un noyau produisent un champ magnétique secondaire qui s'oppose au champ appliqué. La constante de blindage (shielding constant) est définie comme étant directement proportionnelle à la densité du nuage électronique qui entoure le noyau. On note que le blindage des noyaux mis en jeu augmente avec leur degré de connectivité. Parallèlement la largeur des raies augmente avec n .

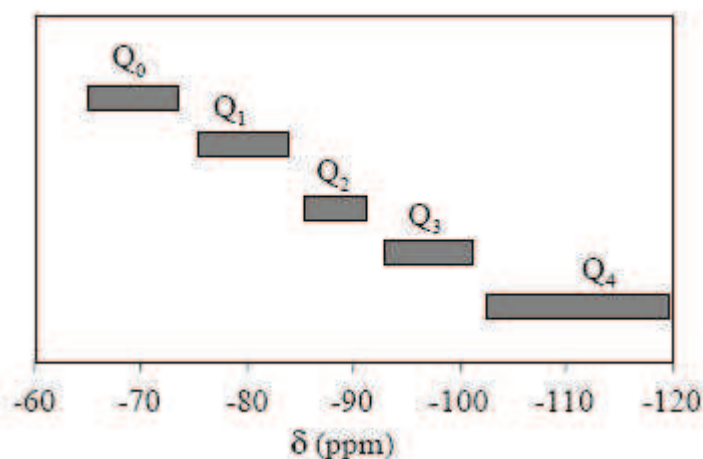


Figure II-18. A chaque type de tétraèdre de silicium, caractérisé par son degré de connectivité, correspond une gamme de déplacement chimique bien définie

Le déplacement chimique du ^{29}Si dépend de divers paramètres structuraux, tels la nature des substituants (Si-O-Si, Si-O-Al...), le nombre de coordination, ou la géométrie du silicate. Ainsi, diverses corrélations ont pu être établies entre le déplacement chimique du ^{29}Si et la distance Si-O ou la valeur de l'angle Si-O-Si. Par ailleurs, le déplacement chimique du ^{29}Si est également affecté par l'électronégativité des autres cations auxquels les atomes d'oxygène d'un tétraèdre de silicium sont liés (ces cations se trouvent en fait dans la deuxième sphère de coordination de Si).

2/ Conditions d'analyse

Les mesures RMN ont été effectuées au centre commun de mesure RMN de l'Université Lille 1 par Bertrand Revel. Les spectromètres utilisés sont des modèles

commercialisés par la société Bruker : Un spectromètre Bruker AVANCE 100 MHz opérant sous un champ magnétique de 2,34 Tesla, pour les acquisitions des spectres MAS, et un spectromètre Bruker AVANCE 400 MHz avec un champ magnétique de 9,4 Tesla pour les spectres CP-MAS.

L'analyse ^{29}Si MAS opérant à la fréquence de résonance du Si (19,89MHz) est effectuée en utilisant un rotor en ZrO_2 avec une vitesse de rotation 4 KHz, et une sonde CP MAS 7 BL. Le Tétraméthylsilane (TMS) est utilisé comme référence pour suivre le déplacement chimique de nos échantillons. La largeur de pulsation choisie est égale à $\pi/5$. Rappelons que plus la largeur de pulsation est proche de $\pi/2$, plus le temps de relaxation est long. Le temps de recyclage est de 80 secondes. Cette durée est choisie de telle sorte qu'elle soit suffisamment longue pour permettre une relaxation complète de la magnétisation des noyaux de Si.

Soulignons que cette technique est quantitative. Elle nous a permis de calculer la proportion des espèces Qn présentes dans nos échantillons.

Le dépouillement des spectres est effectué en utilisant le logiciel de D. Massiot, « DmFit » Massiot et al. (2002).

La quantité d'espèces Qn est donnée par le rapport de l'aire du pic correspondant à l'espèce Qn, sur l'aire totale du spectre. Nous avons utilisé deux à trois gaussiennes (et éventuellement une lorentzienne) pour faire un dépouillement de chaque spectre de nos échantillons. Un exemple de dépouillement est présenté dans la figure II-19 ci-dessous :

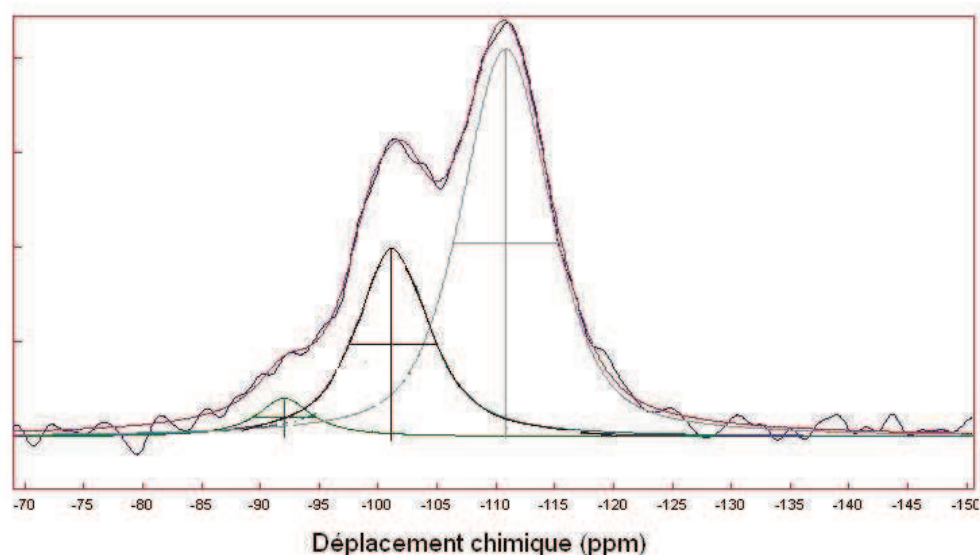


Figure II-19 : Dépouillement du spectre RMN ^{29}Si MAS d'un échantillon α' - SiO_2 -ssc (168h).

Les spectres ^1H - ^{29}Si CP-MAS ont été collectés avec le spectromètre Bruker Avance 400MHz. La fréquence de résonance du proton est de 400MHz, et celle du Si est de 79,48MHz. Le temps de contact utilisé est de 8 ms et 256 scans ont été collectés pour chaque échantillon.

III-E L'absorption X sous micro-faisceau

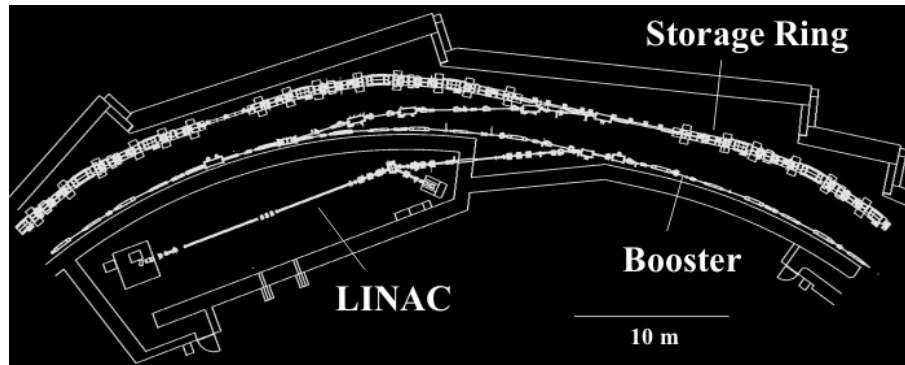
III-E-1 Le Rayonnement Synchrotron

Le rayonnement synchrotron est le rayonnement électromagnétique émis par des particules chargées relativistes soumises à une accélération centripète. Au début, le rayonnement synchrotron était considéré comme un inconvénient car c'est le principal mécanisme de dégradation de l'énergie des particules. Mais la situation actuelle a radicalement changé par la mise au point, pour les besoins de la physique des particules, de machines appelées « anneaux de stockage » où l'on fait interagir deux faisceaux (électrons et/ou positrons) circulant en sens inverse l'un de l'autre avec une énergie et une position bien définies pour chacun. A l'heure actuelle les machines spécialement dédiées pour la production de rayonnement synchrotron sont des anneaux de stockage où un seul type de particules est stocké.

La figure II-20 montre une vue aérienne de l'anneau de stockage du synchrotron suisse SLS où nous avons réalisé nos expériences d'absorption et d'émission des rayons X après l'acceptation de nos projets par la commission scientifique internationale.



(a)



(b)

Figure II- 20 : (a) Vue Aérienne du synchrotron SLS à Villigen, Suisse, (b) schéma montrant les trois parties du synchrotron (LINAC, Booster et l'anneau de stockage)

Le rayonnement synchrotron émis est polychromatique (blanc), son utilisation principale est néanmoins comme source monochromatique, en plaçant, entre le dispositif expérimental et la source de lumière synchrotron, un monochromateur. Ses propriétés exceptionnelles résumées sur le tableau II-5, en font un outil unique pour sonder la structure de la matière.

Principales caractéristiques du rayonnement synchrotron	Avantages
Étendue spectrale allant de l'infrarouge aux rayons X durs	Source universelle
Brillance très élevée	-Temps d'expériences très rapide -Très haute résolution spectrale ou spatiale
État de polarisation : linéaire, circulaire ou elliptique	Parfaitement contrôlable
Structure pulsée	Études résolues en temps
Grande stabilité	Mesures précises

Tableau II-5 : Principales caractéristiques du rayonnement synchrotron

III-E-2 La spectroscopie d'absorption

La spectroscopie d'absorption des rayons X est l'un des outils de choix pour étudier l'environnement structural local des atomes dans la matière. Les mesures d'absorption X sont

particulièrement intéressantes pour l'étude des matériaux désordonnés et amorphes où la technique de diffraction trouve ses limites. La haute brillance du rayonnement synchrotron permet de caractériser l'ordre local d'éléments présents en faibles concentrations. C'est une sonde sélective ; elle informe sur l'environnement d'une espèce chimique donnée en se plaçant au seuil de cette espèce. C'est aussi une sonde locale qui donne des informations sur l'ordre à courte et moyenne distance quel que soit l'état de cristallinité du matériau : cristallisé, désordonné ou amorphe (Khouchaf 1996, Levelut et al. 2001). C'est donc une technique complémentaire à la diffraction des rayons X qui renseigne sur l'ordre à longue distance.

a- Spectre d'absorption X

Lorsqu'un faisceau de rayon X traverse un matériau, une partie de l'intensité est absorbée par ce matériau. On définit alors un coefficient d'absorption μ , fonction de l'énergie des photons incidents ($h\nu$), donnée par la relation de Beer-Lambert (II-6) :

$$I = I_0 e^{-\mu(E)x} \quad (\text{II.6})$$

Avec : I_0 , (I): Intensité du faisceau incident, (transmis).

$\mu(E)$: Coefficient d'absorption linéaire

x : épaisseur de l'échantillon traversée

Un spectre d'absorption X reflète des transitions d'électrons issus des niveaux profonds. Pour un élément donné, ce spectre d'absorption (exemple du spectre du quartz sur la figure II-21) peut être divisé en trois régions qui correspondent à trois énergies différentes des photons incidents. Ces trois énergies pouvant être reliées à trois processus électroniques différents.

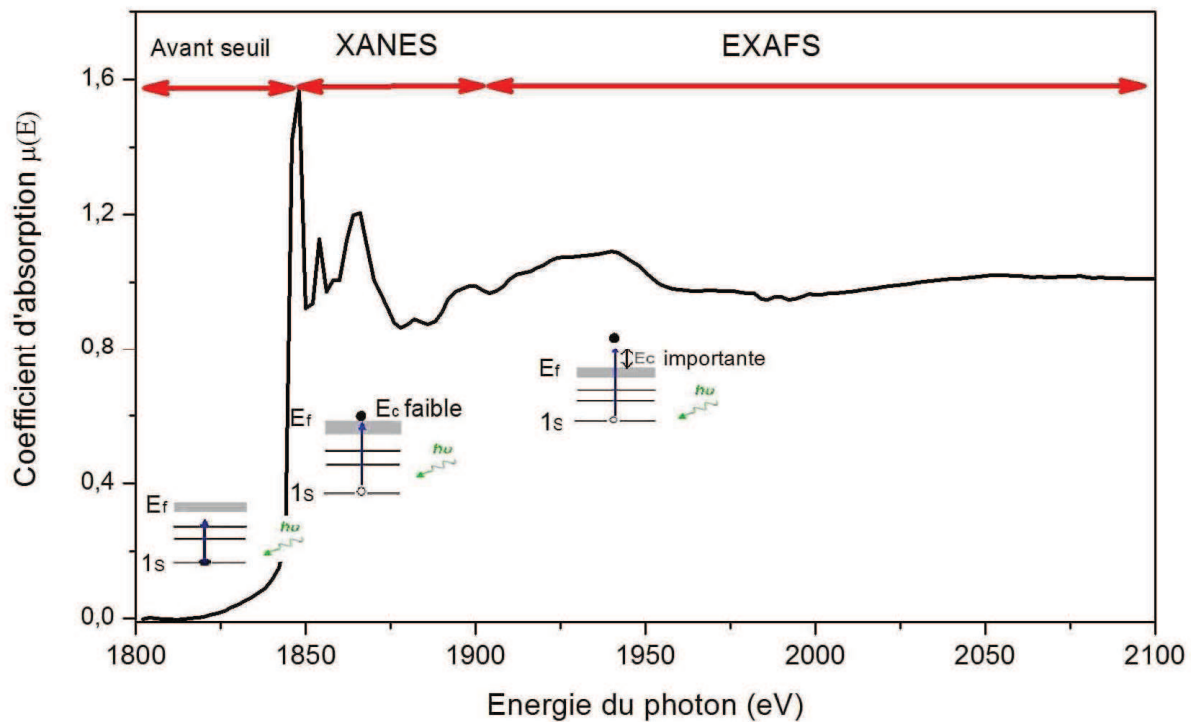


Figure II-21 : Spectre d'absorption X du quartz au seuil K du Si et schéma montrant les trois processus électroniques correspondant à chaque région.

1/ A basse énergie, au voisinage immédiat du seuil d'absorption, le photon X n'est pas capable de provoquer la transition d'un électron à partir du niveau 1s plus bas : l'absorption provient alors des autres couches électroniques de l'atome, ou d'autres constituants de l'échantillon. Si l'énergie du photon est assez éloignée de l'un des éléments, le coefficient d'absorption résiduel décroît de manière monotone suivant une loi de Victoreen de la forme : $A.E^{-3} + B.E^{-4}$.

Dans un domaine assez étroit en énergie (quelques eV autour de 1839 eV pour le silicium) le coefficient d'absorption varie brutalement, cette variation correspond à l'excitation d'électrons vers des états vides juste au-dessus du niveau de Fermi.

2/ La partie du spectre d'absorption qui s'étend de quelques eV en dessous du seuil d'absorption, à environ 50 eV au-delà du seuil, est constituée par le pré-seuil, le seuil, et le régime de diffusion multiple. Cette région du spectre correspond au XANES (X-ray Absorption Near Edge Structure). Elle contient des informations électroniques et stéréochimiques sur l'atome absorbant. Pour de faibles valeurs de cette énergie cinétique, le photoélectron est caractérisé par un libre parcours moyen de plusieurs dizaines d'angströms. Il

peut être alors diffusé par les atomes localisés à grande distance. C'est le régime de diffusion multiple. Dans notre étude, la région du XANES nous a permis de suivre l'évolution de l'ordre à moyenne distance dans nos échantillons ainsi que la symétrie du nuage électronique autour des atomes de Si, Ca, K.

3/ Dans un domaine d'énergie allant de quelques eV après la zone XANES à quelques centaines d'eV au-delà du seuil, le coefficient d'absorption possède des modulations d'amplitudes décroissantes. Dans ce domaine d'énergie, l'électron est expulsé avec une énergie cinétique résiduelle E_c égale à l'énergie du photon incident moins celle du seuil d'absorption. Le libre parcours moyen du photoélectron diminue. Toutefois, en ne considérant que les plus proches voisins, la diffusion simple domine. Cette région qui s'étend de 50 eV à 1000 eV au-delà du seuil est appelée région EXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Structure). La simulation du spectre EXAFS permet d'avoir accès à l'environnement de l'atome absorbant et d'avoir des informations sur les atomes voisins « atomes rétrodiffuseurs » (nature des atomes voisins, distance interatomiques, nombre d'atomes voisins, ordre et désordre).

b- Formalisme de L'EXAFS

L'expression décrivant les modulations EXAFS du coefficient d'absorption découle d'un modèle physique où l'électron éjecté par le photon a une énergie cinétique suffisante pour être assimilé à un électron libre ; dans son interaction avec les potentiels atomiques, sa fonction d'onde est assimilée à celle d'une onde plane.

L'électron éjecté par le photon incident d'énergie ($E = h\nu$) subit une rétrodiffusion simple sur les atomes voisins. L'interférence entre l'onde sortante et l'onde rétrodiffusée induit les modulations du coefficient d'absorption, qui s'atténue de plus en plus que l'atome diffuseur est éloigné de l'atome central, ce qui met en évidence ce caractère local. Un schéma montrant le signal EXAFS d'un atome seul et d'une molécule diatomique qui révèle l'interférence de l'onde incidente et de l'onde rétrodiffusée est donné dans la figure II-22.

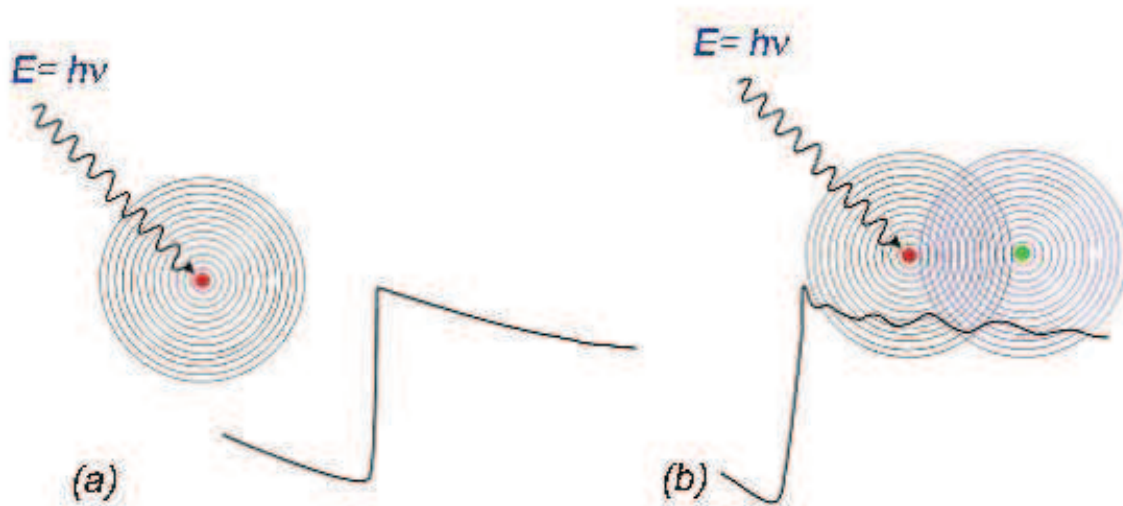


Figure II-22 : schéma montrant l'origine des oscillations EXAFS, (a) signal EXAFS d'un atome isolé, (b) interférences entre deux atomes induisant des oscillations dans le signal EXAFS. D'après T. Ohta (2002)

La composante $\chi(E)$ qui représente la variation du coefficient d'absorption autour de sa valeur atomique, normalisée à l'absorption de fond continu μ_0 est obtenue à l'aide de la relation (II-7)

$$\chi(E) = \frac{\mu(E)}{\mu_0(E)} - 1 \quad (\text{II-7})$$

Afin de remonter aux paramètres structuraux, il est nécessaire de passer à l'espace des vecteurs d'ondes k , par la relation (II-8)

$$k = \sqrt{\frac{2m(E - E_0)}{\hbar^2}} \quad (\text{II-8})$$

Un développement mathématique faisant appel au formalisme quantique (L. Khouchaf 1996) permet d'arriver à l'expression de $\chi(k)$ suivant l'équation (II-9) :

$$\chi(k) = -\sum_j \frac{N_j}{kR_j^2} \cdot S_0^2 \cdot F_j(k, \pi) \cdot \sin(2kR_j + \phi_j(k)) \cdot \exp(-2\sigma_j^2 k^2) \cdot \exp(-2R_j / \lambda(k)) \quad (\text{II-9})$$

Où j est l'indice des couches voisines de coordination, situées à une distance R_j de l'atome absorbeur, et possédant un nombre N_j d'atomes. σ_j , est le facteur de Debye-Waller, qui rend

compte de l'écart quadratique moyen par rapport à la distance d'équilibre R_j . Le carré R_j correspond à la somme de deux contributions, l'une est caractéristique du désordre thermique, l'autre du désordre statique. $F_j(k, \pi)$ est l'amplitude de rétrodiffusion de chacun des atomes de la couche j : elle dépend de leur nature chimique, ainsi que du vecteur d'onde k .

$\Phi_j(k)$ est le déphasage total de l'onde rétrodiffusée par rapport à l'onde incidente : il dépend de la nature des atomes diffuseurs. S_0^2 est le facteur d'échelle, qui permet de tenir compte des différences entre la fonction d'onde de l'état initial et de l'état final. λ est le libre parcours moyen des photoélectrons.

c- Procédure expérimentale

Les expériences d'EXAFS et XANES ont été réalisées au centre de rayonnement synchrotron SLS (Swiss Light Source) sur la ligne X07MA microfaisceau « LUCIA » (acronyme anglais de Line for Ultimate Characterization by Imaging and Absorption (Figure II-23)) à température ambiante. Le microfaisceau de la ligne LUCIA est dans le domaine des rayons X mous (entre 0,8 à 8 keV) Flanck et al. (2006) ce qui permet de sonder des seuils K d'éléments de numéro atomique Z faible allant du Sodium (Na) au Fer (Fe), du seuil L du Nickel (Ni) au Gadolinium (Gd) et le seuil M des lanthanides et actinides. Le monochromateur, qui permet de sélectionner l'énergie souhaitée, est constitué d'un double cristal plan au choix parmi les cinq cristaux {Si(111), InSb(111), YB₆₆(400), KTiOPO₄(011) et beryls (10 $\bar{1}$ 0)}. Dans le cadre de cette étude, nous avons utilisé les cristaux InSb(111) pour le seuil K du Silicium, Potassium et Calcium.

La focalisation finale du faisceau s'achève par un système optique de type Kirkpatrick-Baez (KB) qui donne au final dans le cadre de notre étude un faisceau de taille 6x12 μ m².

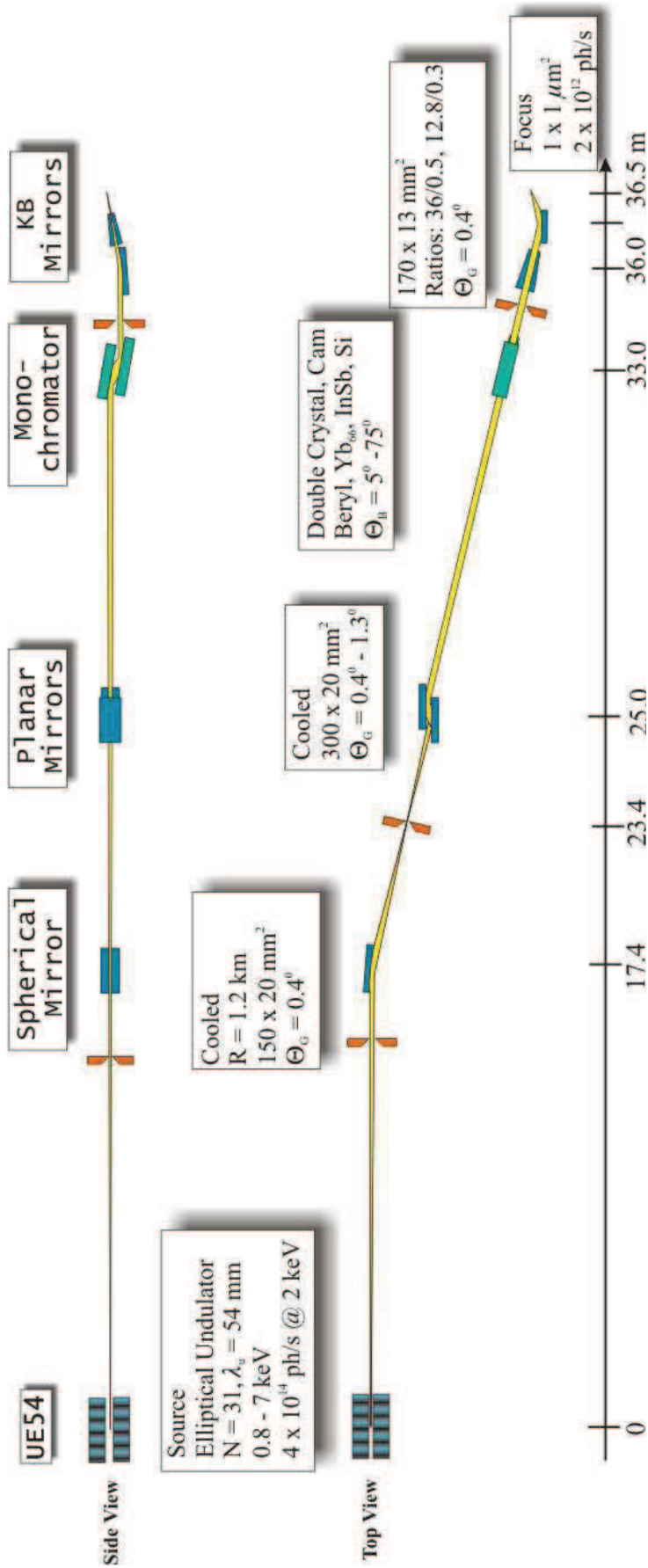


Figure II-23 : disposition générale de la ligne de lumière LUCIA

La figure II-24 est une photographie prise sur la ligne LUCIA des expériences de micro absorption X. Elle met en évidence la chambre d'expérience.

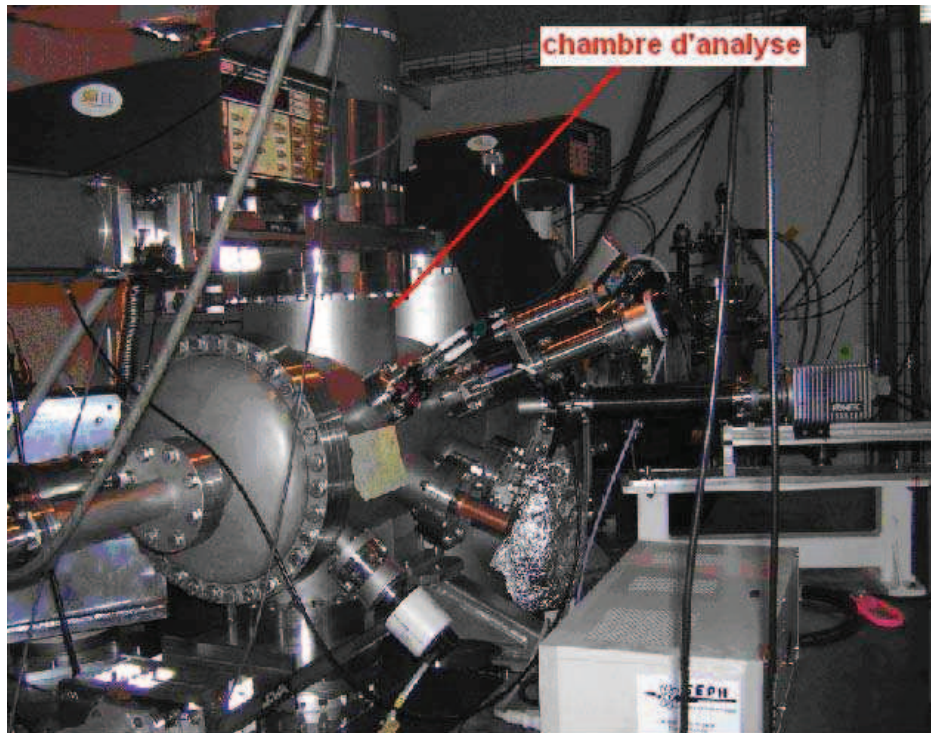


Figure II-24 : Photographie de la chambre d'expérience de la ligne LUCIA.

d- Préparation des échantillons :

Dans cette étude, nous avons analysé deux types de préparations :

- L'une sous forme de poudre déposée sur une plaque de cuivre (Figure II-25) recouverte d'une couche d'Indium, pour la conductivité des charges et le maintien des poudres.
- Le deuxième type de préparation implique des enrobages de poudre d'échantillons dans de la résine époxy (Figure II-26). Le caractère isolant de nos enrobages nous a contraint à les fixer sur la plaque de cuivre avec de la laque d'argent pour dissiper les charges.

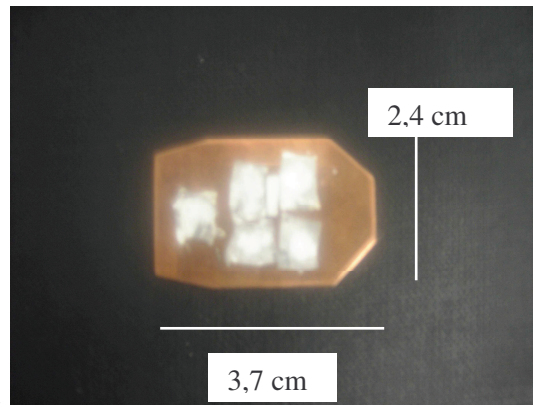


Figure II- 25 : Préparation sous forme de poudre



Figure II-26 : Préparation sous forme d'enrobage

e- Conditions d'acquisition des spectres :

Les acquisitions sont faites au voisinage de trois seuils : seuil du silicium, du calcium et du potassium suivant deux modes de détections : mode fluorescence (FY) et mode détection de rendement total d'électrons (Total Electron Yield, TEY).

Le mode fluorescence est une mesure de l'intensité des rayons X émis par les atomes excités quand ils retournent à leur état fondamental. Le mode TEY est basé sur la mesure du courant d'électrons produit quand le matériau est excité.

Ces deux modes de détection sont sensibles à l'état de surface et au volume du matériau analysé, car nous sondons le matériau sur des profondeurs de l'ordre de quelques centaines d'angströms avec le mode TEY et de quelques micromètres ($\sim\mu\text{m}$) avec le mode FY.

Le tableau II-5 résume les conditions d'analyses des spectres EXAFS et XANES au seuil K du Silicium, Potassium et Calcium.

Au minimum, trois passages ont été réalisés pour chaque zone afin d'avoir un spectre moyenné de bon rapport signal sur bruit.

Seuil K		Energie Seuil (théorique) eV	Intervalle d'acquisition eV	Pas (eV)	Temps d'acquisition (secondes/point)
Silicium	EXAFS	1839	[1800-2700]	2	3
	XANES		[1820-1910]	0,2	2
Potassium	EXAFS	3609	[3530-4000]	2	3
	XANES		[3585-3670]	0,3	2
Calcium	EXAFS	4039	[3900-4900]	2	3
	XANES		[4020-4100]	0.2	2

Tableau II-5 : Conditions d'acquisition des données EXAFS et XANES.

Les spectres EXAFS au seuil K du Si obtenus en mode TEY sur les échantillons dans le système avec cations sont très « bruités » au voisinage de la zone EXAFS et leur exploitation nécessite de faire des corrections non fondées. Cela nous a poussé à exploiter les spectres obtenus en mode FY pour ces échantillons.

Le dépouillement des spectres d'absorption X au seuil K du Si est effectué sur les spectres obtenus en mode FY en utilisant le programme athena (Ravel 2005). La fonction $k\chi(k)$ est obtenue après une soustraction de μ_0 par une droite et de μ par une fonction spline, une normalisation est ensuite réalisée. Pour le calcul de la TF, nous avons choisi une fonction de Hanning dans l'intervalle 2,8-10,5 \AA^{-1} .

Le dépouillement des spectres EXAFS en mode TEY des références sans cations est effectué grâce au programme Cherokee (*) faisant partie de la Multi-Platform Applications for X-Ray absorption développée par A. Michalowicz. La fonction $k\chi(k)$ est obtenue après une soustraction de μ_0 par une droite et de μ par une fonction polynôme de degré cinq, une normalisation type Lengeler- Eisenberger est ensuite réalisée. Pour le calcul de la TF, la fenêtre de Kaiser-Bessel est utilisée avec un coefficient d'atténuation $\tau = 1,5$, dans un intervalle 2,8-10,3 \AA^{-1} .

(*) <http://www.icmpe.cnrs.fr/spip.php?article578>

Les spectres d'absorption au même point en mode TEY et en mode FY (exemple donné en annexe 2) montrent clairement l'effet du «self absorption» sur l'atténuation du signal FY qui peut induire des erreurs sur l'estimation des nombres de voisins avec ce mode. Des algorithmes de correction (type : Booth, Troger,) existent mais nécessitent une connaissance exacte de la formule chimique de la (les) phase(s) au point analysé. Cette option n'est malheureusement pas disponible sur la ligne de lumière utilisée. Il nous a semblé inadéquat de pousser les analyses EXAFS plus loin pour tirer des informations quantitatives en introduisant plus d'approximations. Un nouveau projet est déposé pour demander du temps de faisceau afin d'enregistrer les spectres en mode TEY et/ou en mode transmission.

III-F La microscopie électronique à balayage

L'école des Mines de Douai s'est équipée d'un nouveau microscope électronique à balayage à pression contrôlée HITACHI S-4300 SE/N qui vient s'ajouter au microscope électronique environnemental ELECTROSCAN 2020 déjà existant. Ce projet est le fruit de plusieurs années de développement sur l'interaction électron-gaz mené par L. Khouchaf et son équipe au sein du laboratoire d'analyse physique de l'Ecole des Mines.

En règle générale, le microscope électronique à balayage (MEB) équipé d'un système de microanalyse X est un appareil d'analyse et d'observation, pouvant fournir rapidement des informations sur la morphologie et la composition chimique d'un objet.

III-F-1 LE MEBE « ELECTROSCAN 2020 » et son système de microanalyse X

Le microscope électronique à balayage environnemental (MEBE) à filament de tungstène, est associé à un système de microanalyse EDS « Oxford Link Isis ». Il possède une chambre d'analyse, à température et à pression variables allant jusqu'à 50 Torr (6666,1 Pa), qui lui permet de travailler sur des échantillons dans leur état naturel. En effet, les échantillons organiques, hydratés, huileux, isolants peuvent être observés sans aucune préparation préalable et donc sans aucune dégradation ou contamination de leurs surfaces. Toutefois l'application du MEBE ne s'arrête pas là, car il offre aussi la possibilité de suivre des phénomènes dynamiques grâce à la variation de la pression, du type de gaz, et de la température dans la chambre échantillon (Khouchaf et al. 2004).

a/ Description du MEBE

Dans les différents compartiments du MEBE règne un gradient de vide, celui-ci est illustré sur la figure II-27.

Le microscope est constitué de haut en bas :

- une chambre à émission où se trouve le canon à électron en filament tungstène. Le vide régnant dans ce compartiment est de l'ordre de 10^{-7} Torr.
- une colonne optique électronique
- deux chambres environnementales (10^{-4} et 10^{-1} Torr).
- la chambre d'analyse à pression variable pouvant atteindre 50 Torr, la température peut également être modulée.

A cet ensemble s'ajoute un circuit de pompage différentiel qui permet d'obtenir un gradient de pression entre la chambre d'émission et la chambre d'analyse (de 10^{-7} Torr à 50 Torr).

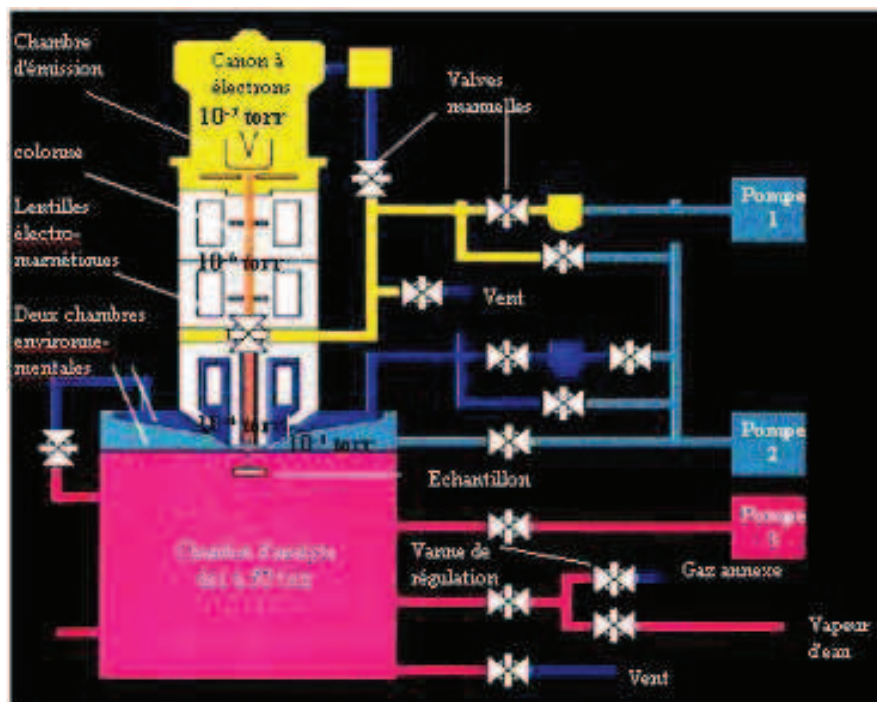


Figure II-27 : Schéma descriptif du système de pompage du MEBE

1 Torr = 133,322368 Pascals

Le MEBE est équipé de plusieurs détecteurs permettant de capter les différents signaux émis par l'échantillon suite au bombardement électronique.

Selon les informations que nous souhaitons obtenir de l'échantillon, on peut travailler avec :

- le détecteur d'électrons secondaires (Gaseous Secondary Electron Detector –GSED), ce mode nous permet principalement l'observation de la topographie de l'échantillon.
- le détecteur d'électrons rétrodiffusés (BackScattered Electron Detector- BSED) qui permet d'accéder aux informations de contraste chimique des phases présentes dans les échantillons.

b/Système de micro-analyse X

Le détecteur de rayons X, nous permet l'acquisition des spectres d'émission X, cartographie X, ou alors des profils des concentrations des éléments dans l'échantillon. Il est muni d'un cristal semi-conducteur Si(Li) de 10 mm² de surface. Le détecteur est continuellement maintenu à la température de l'azote liquide afin d'assurer une bonne efficacité et stabilité de son fonctionnement.

c/ Conditions de travail

La tension d'accélération et le courant utilisés sont fixés à 20 kV et 2,30 A, Le courant d'émission est de 49µA et la distance de travail est de 19mm.

III-F-2- Le Microscope électronique à balayage S-4300 SE/N

Ce microscope est équipé d'un canon à électrons à émission de champ. La particularité de ce type de canon est l'observation et la caractérisation d'échantillons à des échelles inférieures au micromètre et avec une assez bonne résolution. Ce microscope possède des détecteurs conventionnels d'imagerie et de détection de rayons X par dispersion d'énergie (EDS), ainsi qu'un système de détection ESED.

La cathode émettrice du canon à électrons est composée d'une pointe de ZrO/W SE (schottky emission) fonctionnant à 1700 K. Cette configuration de cathode permet d'obtenir un courant d'émission très stable sous un vide de 10⁻⁷ Pa. La résolution du faisceau ainsi obtenu est de 1,5 nm à 30 kV et 5 mm de distance de travail (WD, working distance). Sous un vide de 10 Pa on atteint une résolution de 3,5 nm. Un dispositif antiparasite, formé d'une première électrode placée près de la cathode, élimine les électrons thermiques indésirables. Une première anode est placée en dessous du dispositif antiparasite. La tension appliquée à cette électrode est variable. Elle permet d'ajuster le courant d'émission des électrons et de ce

fait la luminosité du faisceau. Une deuxième électrode placée à la suite de la première permet d'ajuster la tension d'accélération des électrons entre 0,5 et 30 kV.

Le principe d'émission des électrons est basé sur la combinaison de deux processus :

i) L'émission thermoélectrique, par chauffage d'un filament ou d'une pointe, les électrons acquièrent, par agitation thermique, une énergie suffisante pour être extraits facilement.

ii) L'émission de champ, dans laquelle la pointe est placée dans un champ électrique intense.

Dans ce dernier cas, pour diminuer le potentiel d'extraction, on procède à l'utilisation de l'effet Schottky en recouvrant la pointe de l'oxyde de Zirconium.

a- Le système de détection

a-1 Le détecteur d'électrons secondaires

Le détecteur d'électrons secondaires est composé principalement d'une cage de Faraday, d'un scintillateur et d'un photo-multiplieur. Le détecteur est muni d'un lecteur à faible énergie, détectant les signaux inférieurs à 50 eV.

La cage de Faraday attire vers elle les électrons secondaires émis dans toutes les directions. Cette attraction n'est cependant pas suffisamment élevée pour dévier de leur trajectoire les électrons primaires et rétrodiffusés ayant des énergies supérieures à 50 eV.

Le scintillateur transforme les électrons secondaires en signal lumineux.

La lumière émise est acheminée par un conduit jusqu'au photo-multiplieur qui amplifie le signal lumineux sans introduire un bruit de fond significatif.

a-2 Le détecteur d'électrons rétrodiffusés

Le détecteur à d'électrons rétrodiffusés, de type YAG, se présente sous la forme d'un anneau placé en dessous de la lentille électromagnétique finale. Il est composé d'un scintillateur formé d'un monocristal de grenat d'aluminium et yttrium. La résolution est de 3,5nm. Il est possible d'utiliser ce détecteur en mode pression variable et vide poussé.

En plus des détecteurs cités précédemment, le S-4300 SE/N est muni d'un détecteur environnemental ESED (Environmental Secondary Electrons Detector) utilisé en présence de gaz (air ou autres gaz) dans la chambre pour l'imagerie en électrons secondaires. Il est composé d'une anode, sous une tension d'au plus 350 volts (utilisée aussi pour éliminer l'effet de charge), et de l'échantillon comme deuxième électrode. La différence de potentiel électrique entre les deux électrodes est fonction du nombre d'électrons secondaires générés par le balayage du faisceau primaire en chaque point de l'échantillon, étant donné que les

électrons secondaires sont la source principale d'ionisation du gaz entre les électrodes. Les avantages du détecteur environnemental sont l'élimination par le gaz de l'effet de charge, de la distorsion, de l'instabilité et des contrastes extrêmes. De plus, le détecteur environnemental n'est pas sensible à la lumière et peut être utilisé pour l'imagerie d'échantillons chauffés jusqu'à 1500 °C.

b- Micro-analyse X

b-1- Analyse qualitative

Les analyses qualitatives sont de deux types: le spectre et la cartographie de rayons X qui peuvent provenir de l'analyseur EDS. La résolution du détecteur est de 130 eV à l'énergie seuil du manganèse.

Le spectre fluorescence X: est un moyen très rapide d'évaluer la composition d'un minéral, en identifiant les éléments chimiques dont il est constitué.

La cartographie par fluorescence de rayons X: permet de déterminer, sur une surface choisie, la distribution et la concentration relative des éléments détectés. Les cartes produites représentent 35000 points d'arrêts du faisceau d'électrons sur l'échantillon et 35000 pixels à l'écran. Chaque pixel correspond à un nombre de photons X reçu en un point d'analyse. L'intensité de ce point à l'écran correspond à une valeur numérique entre 0 et 256 et est fonction de la concentration de l'élément. De 1 à 15 cartes peuvent être produites simultanément en moins d'une demi-heure, représentant chacune la distribution d'un élément chimique donné

b-2- Analyse semi-quantitative

L'analyse semi-quantitative est obtenue à partir du traitement mathématique d'un spectre enregistré par le détecteur EDS, dont tous les pics des éléments sont identifiés.

Elle donne la concentration de chaque élément choisi par pourcentage massique et/ou atomique.

La concentration des éléments est déterminée par le rapport du nombre d'impulsions pour l'élément dans l'échantillon et celui d'un standard de composition similaire analysé dans les mêmes conditions instrumentales. Les résultats obtenus sont semi-quantitatifs.

Une méthode n'utilisant pas de standard est employée lorsque celui-ci n'est pas disponible. Cette méthode est basée sur un calcul des concentrations d'un standard théorique analysé dans les mêmes conditions instrumentales. Les variables instrumentales sont la tension au filament, le diamètre du faisceau incident, la distance entre l'échantillon et le détecteur et l'inclinaison de l'échantillon. La qualité du polissage des échantillons et des standards ainsi que la qualité du revêtement conducteur augmentent la précision analytique.

Le calcul de la concentration des éléments doit tenir compte aussi de quatre corrections afin de rendre la précision maximale:

- Une correction de la fluorescence secondaire du détecteur "SiLi". Cette correction permet d'éliminer les pics de silicium qui sont produits par des rayons X de haute énergie ayant réagi avec le cristal de "SiLi".

- Une correction du bruit de fond. Cette correction permet de soustraire du spectre le bruit de fond spectral.

- Une correction de l'influence commune des pics d'énergie voisins (déconvolution).

- Une correction ZAF permet de tenir compte de l'influence du numéro atomique des éléments sur l'efficacité de l'excitation et de la détection (facteur Z), de la probabilité qu'un photon X soit réabsorbé avant même d'être détecté (facteur A) et de la contribution des rayons X émis d'un élément suite à l'absorption d'un rayonnement X émis par un autre élément (fluorescence secondaire, facteur F).

c- Conditions de travail

La tension d'accélération est de 15 kV, Le courant d'émission est de 22 μ A et la distance de travail est de 10mm. Nous avons réalisé nos observations avec une brillance de 5, qui correspond à une tension d'extraction de 2 kV. Le diaphragme utilisé correspond à une ouverture de 50 μ m.

La plupart de nos observations ont été faites en mode pression partielle « Low Vac » à 50 Pascal.

III-F-3- Préparation d'échantillons

Les échantillons sous forme de poudre, ont été incorporés dans de la résine suivant un protocole d'enrobage mis au point au sein de notre équipe.

La résine se présente sous forme de Kit (2020) comprenant une résine EPOXY (XW396) et un catalyseur (XW). Les proportions utilisées sont 100 ml de résine avec 35 ml de catalyseur.

Les échantillons sont enrobés sous vide (primaire) dans une cloche sous vide, afin de limiter la présence de bulles d'air dans nos préparations. La polymérisation des enrobages dure 12 heures à l'air libre, ou bien 1h30 à 80°C.

Une fois la résine durcie, un protocole de polissage est appliqué, en plusieurs étapes. La durée de chaque étape dépend de la qualité de l'enrobage. Cependant, en général nous retrouvons les étapes suivantes : Un polissage à la main sur papier de polissage épais (1200) afin d'enlever le plus gros de la résine. En pratique, la majorité des grains de l'échantillon peuvent se trouver à quelques microns de la surface. Dans la suite, un enchaînement de polissages sur du papier de polissage 2500 puis 4000, avant de passer au polissage sur des draps en laine synthétique de type STRUERS (DP-Nap-200mm), en utilisant de la poudre de diamant 3 μ m, 1 μ m et 0.5 μ m, pour avoir une meilleure finition.

III-G La microscopie électronique à transmission (MET)

III-G-1- Préparation des échantillons

L'interaction électrons-matière est très forte d'un point de vue énergie du faisceau incident. L'épaisseur des échantillons de microscopie en transmission ne doit donc pas excéder quelques centaines de nanomètres de manière à ce que les électrons puissent les traverser.

Les matériaux pulvérulents à très faibles tailles de particules peuvent éventuellement être observés sans préparation après simple dépôt des particules sur un support adapté. Dans le cas du silex « massif », les lames ont été préparées de manière conventionnelle. Une tranche de l'échantillon est coupée puis collée sur une lame de verre. Cette tranche fine subit alors une abrasion mécanique jusqu'à une épaisseur d'environ 30 micromètres puis un polissage final (surfaçage) est réalisé sur les deux faces dans le but d'obtenir des surfaces sans défaut observable en microscopie optique. Après polissage de l'échantillon fixé sur la lame de verre, une grille de cuivre est collée sur celui-ci puis séparé de la lame de verre après immersion dans de l'éthanol. L'échantillon fixé sur la grille de cuivre est aminci grâce à un faisceau d'argon accéléré sous une tension de 5kV. L'échantillon est attaqué sur ses deux faces avec une inclinaison du faisceau de 15° par rapport à sa surface. Après environ une dizaine d'heure d'amincissement, un trou se forme dans l'échantillon ; les bords de ce trou correspondant à la zone observable au MET.

Dans le cadre de cette étude, le matériau ayant subi la RAS a bénéficié de l'emploi de la technique de préparation de lames minces par usinage par faisceaux d'ions focalisés (Focused Ion Beam : FIB). Les préparations de lames FIB ont été réalisées par D. Troadec à l'Institut d'Electronique, de Microélectronique et de Nanotechnologie (IEMN) de Lille, à l'aide d'un microscope dual Beam FEI STRATA DB 235 équipé de deux colonnes, une colonne électronique (SEM et STEM) et une autre colonne ionique.

Cette technique utilise une source métal-liquide gallium (LMIS Ga+) accélérée sous une tension de 30 kV pour la découpe de la lame, avec une résolution de 7 nm.

Les étapes de prélèvement de la lame sont présentées sur la figure II-28 ci –dessous :

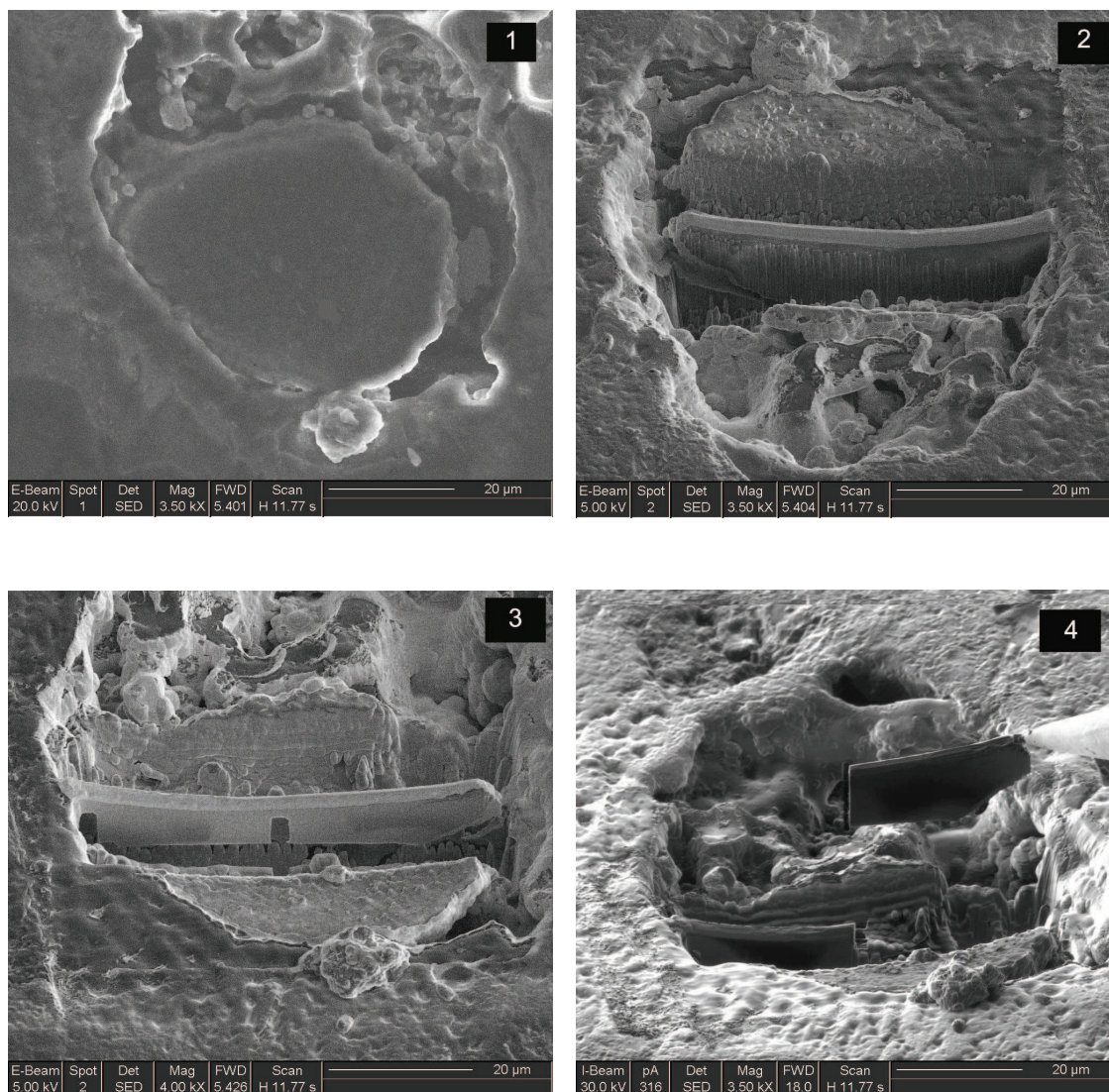
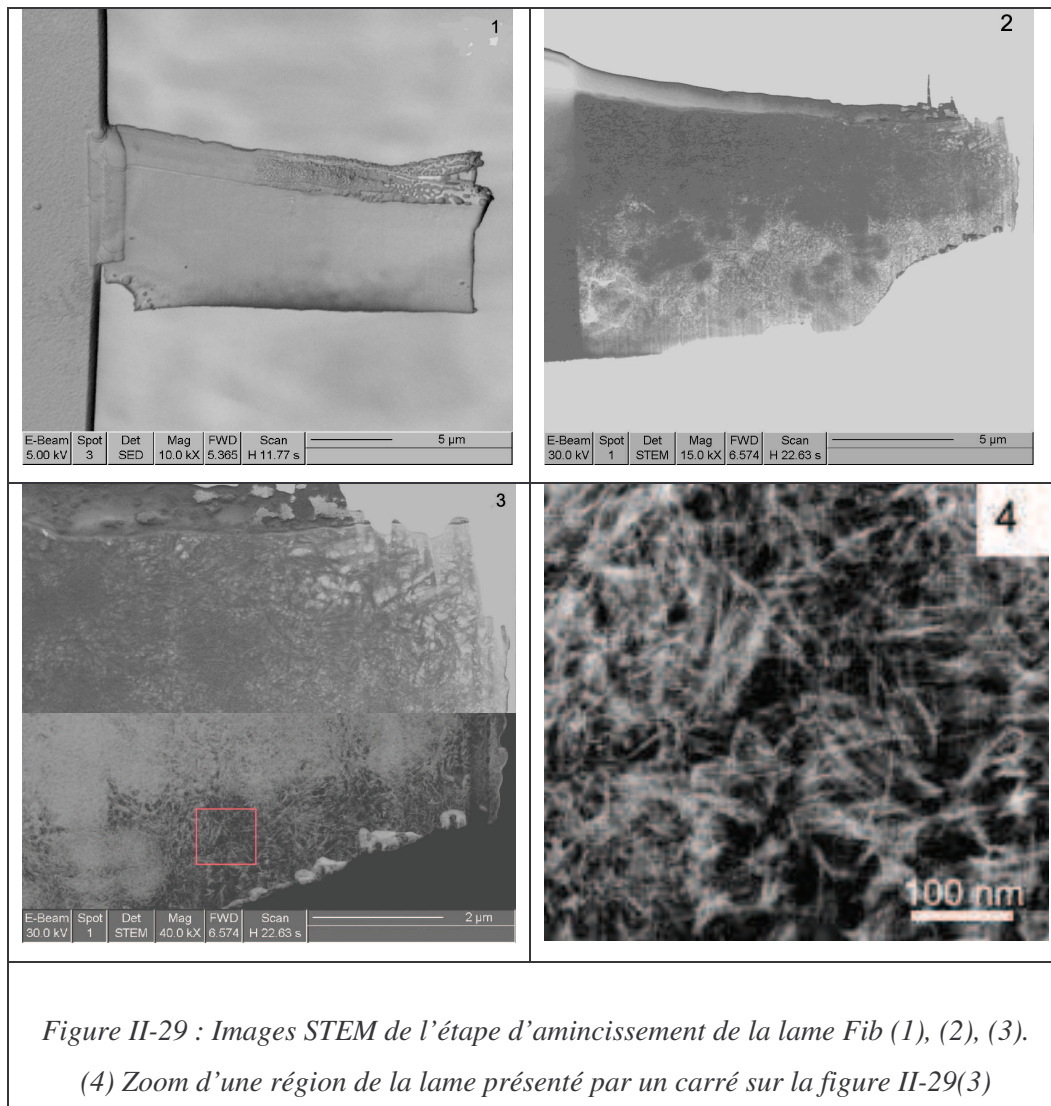


Figure II-28 : Images MEB en mode détection d'électrons secondaires des différentes étapes de prélèvement d'une lame FIB sur l'échantillon de silice dégradé par la réaction alcali-silice.

L'étape de prélèvement de la lame est très délicate, car il y a une probabilité non nulle de perdre la lame (dans le cas d'un soudage qui ne tient pas, par exemple).

L'étape suivante (figure II-29) consiste en l'amincissement de la lame prélevée dans le but de l'observer par microscopie électronique à transmission.



Les observations de microscopie électronique à transmission ont été effectuées au Laboratoire de Structure et Propriétés de l'Etat Solide, UMR CNRS 8008 de l'Université Lille 1 en collaboration avec P. Cordier. Les observations ont été faites sur un microscope électronique à transmission de type Tecnai G2 20 (200 kV) et CM 30 (300 kV).

III-G-2- Présentation du microscope

Un Microscope Electronique en Transmission est composé d'un canon à électrons et de plusieurs lentilles magnétiques dont la position est fixe mais dont les distances focales sont variables. Le faisceau d'électrons est produit par le canon (une pointe LaB₆ dans le cas des microscopes utilisés). La lentille objectif permet d'obtenir une image de l'échantillon qui est agrandie plusieurs fois par les lentilles intermédiaires pour finalement être projetée sur un écran fluorescent.

III-G-3-Le mode image en MET (contraste de diffraction)

La formation d'image est basée sur un contraste de diffraction obtenu en isolant le faisceau transmis ou diffracté à l'aide du diaphragme objectif présent dans le plan focal de la lentille objectif. Il existe plusieurs modes de formation de l'image suivant la position du diaphragme de contraste :

- Mode champ clair : le diaphragme est placé autour du faisceau transmis. Seuls les rayons transmis contribuent à la formation de l'image. Les zones qui ne diffractent pas apparaissent en clair alors que celles qui diffractent sont plus sombres du fait de la perte d'électrons dans le faisceau transmis.
- Mode champ sombre : le diaphragme est centré sur un faisceau diffracté. Seuls les rayons diffractés participent à la formation de l'image. Cette fois les zones qui diffractent apparaissent claires sur fond sombre.

III-G-4-Le mode image et cartographie chimique en STEM

Le mode STEM (scanning transmission electron microscope) s'est développé ces dernières années en parallèle des microscopes analytiques. Il repose sur la capacité de focaliser une sonde de petite taille sur l'échantillon et d'en contrôler le positionnement à l'aide de bobines de balayage comme en TEM. Le signal transmis est recueilli sur un détecteur circulaire placé en dessous de la caméra et dont le plan est conjugué du plan focal image de la lentille objectif. Ainsi, quelle que soit la position de la sonde sur l'échantillon, le signal transmis parviendra sur le détecteur. Il servira à moduler l'intensité d'un point de l'écran cathodique, comme en MEB. Un second détecteur, annulaire, est généralement placé autour du premier afin de réaliser une image (appelée en champ sombre) à l'aide d'éventuels faisceaux diffractés ou diffusés.

L'intérêt du mode STEM est, de par son pilotage de la sonde, de présenter un couplage aisé avec le mode analytique. Le mode « cartographie chimique » du microscope Tecnai G2 20 permet lors du balayage de la sonde sur une zone définie, d'enregistrer un spectre d'analyse à chaque point. Le temps d'analyse par point est généralement assez court (200 ms). Cependant, la grande stabilité mécanique du Tecnai permet de réaliser, sans dérive, des cartographies sur plusieurs heures. L'enregistrement de ce grand nombre de données permet, hors séance, de réaliser des analyses sur des sous ensembles différents de la zone balayée, ou de cumuler tous les spectres. Il est également possible d'isoler la contribution d'un élément chimique du spectre et de réaliser la carte d'émission de cet élément.

Chapitre III :

Résultats expérimentaux

Ce chapitre est divisé en trois parties : la première est consacrée à l'étude de la réactivité du silex ou granulat ($g\text{-SiO}_2$) soumis à la RAS. Nous présentons d'abord une caractérisation du granulat de départ. Nous exposons ensuite les résultats obtenus sur la dégradation du granulat en fonction du temps de réaction. Nous montrons l'existence d'une double hétérogénéité « structurale et chimique ». Cette hétérogénéité structurale est présente dans le $g\text{-SiO}_2$ de départ, tandis que l'hétérogénéité chimique apparaît dans les échantillons qui ont réagi à la RAS. Ainsi, dans les études précédentes sur des granulats attaqués à faibles temps de réaction, l'analyse de l'ordre local avait été réalisée sur des phases métastables. Des questions étaient alors restées en suspens, concernant la structure des phases produites par la réaction.

Afin de palier à cette hétérogénéité chimique présente dans les échantillons de $g\text{-SiO}_2$ à faible temps de dégradation, nous avons étudié des échantillons avec un état de dégradation plus avancé. Dans cette partie nous nous sommes intéressés à la diffusion des cations K^+ , Ca^{++} , et à leurs rôles respectifs dans le mécanisme réactionnel.

Cependant, la dégradation du $g\text{-SiO}_2$ à un stade avancé de réaction a montré que la phase mal cristallisée et/ou amorphe est la plus réactive. Appréhender le mécanisme réactionnel qui s'opère dans le $g\text{-SiO}_2$, qui est un matériau de structure hétérogène, contenant des phases SiO_2 avec des degrés de cristallinités différentes, n'est pas chose aisée. Cela nous a amené à étudier la réactivité d'un verre de silice amorphe ($a\text{-SiO}_2$). Cette étude est présentée dans la deuxième partie de ce chapitre.

A l'opposé, la troisième partie du chapitre sera consacrée à montrer par l'intermédiaire de l'analyse par diffraction X la réactivité d'une phase SiO_2 bien cristallisée : le quartz ($\alpha\text{-SiO}_2$). L'objectif est de bien mettre en évidence l'effet de la cristallinité dans le processus de dégradation.

Première partie : Étude de la réactivité du g-SiO₂

I- Caractérisation du g-SiO₂ de départ

I-A- Morphologie

L'observation du granulat brut par microscopie optique, montre une surface poreuse et fissurée. Cette porosité naturelle est présente sur la plupart des granulats observés, et témoigne d'une certaine hétérogénéité, comme nous pouvons le constater sur la figure III-1.

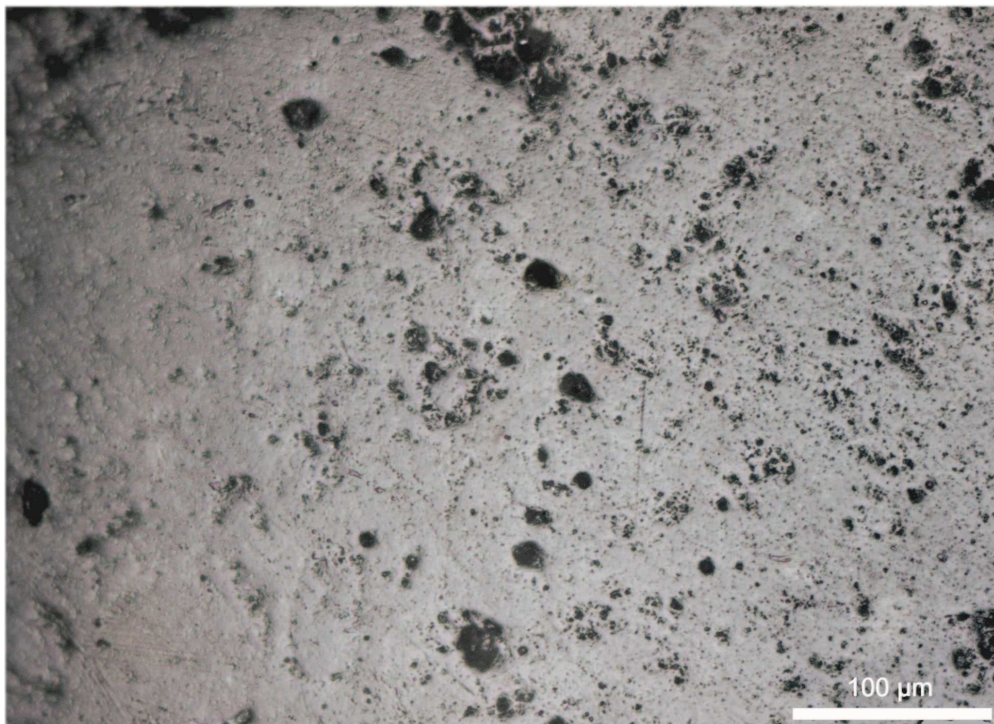


Figure III-1 : Surface polie du g-SiO₂ observée en microscopie optique (x 200)

Les figures III-2 et 3 sont représentatives de la morphologie du granulat telle qu'elle apparaît au MEB. On retrouve des grains à bord anguleux (Figure III-2) et des défauts qui apparaissent sous formes de fissures, et de pores ouverts vers l'extérieur (figure III-3). Il est important de souligner que l'ouverture de ces défauts vers l'extérieur, induit un accroissement de la surface réactionnelle du granulat.

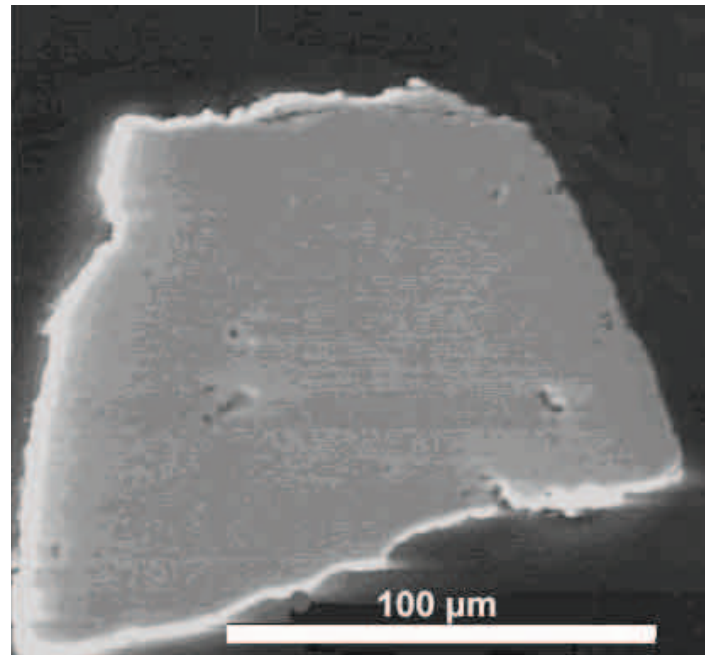


Figure III-2 : Image MEBE en détection d'électrons secondaires d'un grain g-SiO₂.

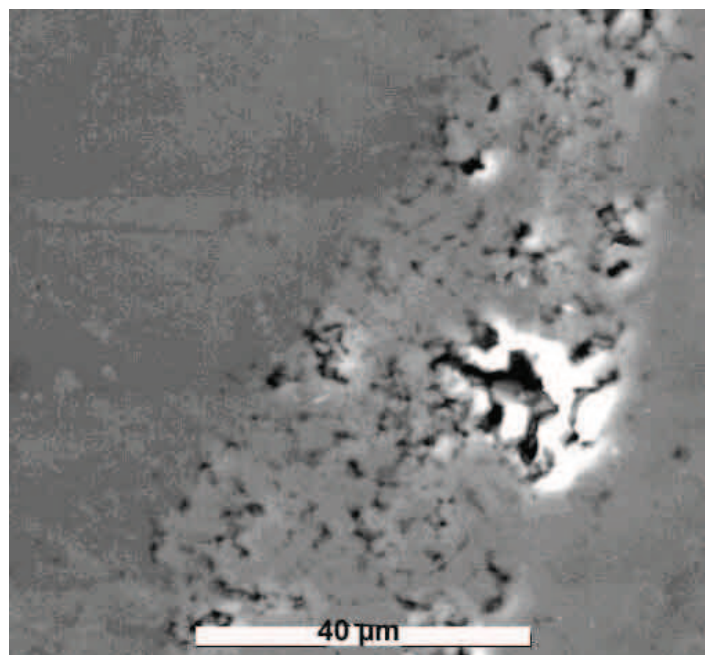


Figure III-3 : Image MEBE en détection d'électrons secondaires de fissures et pores régnant dans le g-SiO₂.

Un agrandissement au sein d'une cavité dans le g-SiO₂, présentée sur la figure III-4, montre la présence de petits grains de tailles inférieures au micromètre, et de formes moins régulières, qui pourraient être de la silice mal cristallisée (Aquino et al. 2001).

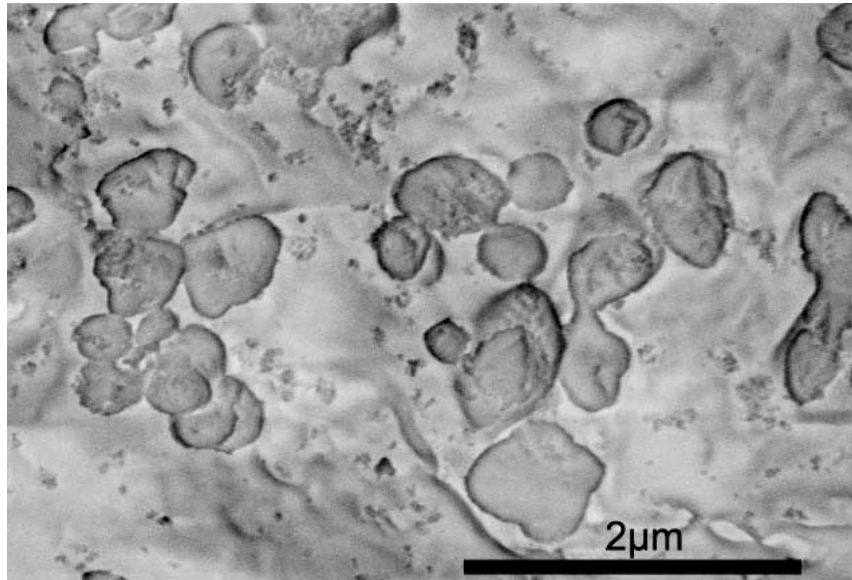


Figure III-4 : Image MEB en détection d'électrons secondaires d'un agrandissement au sein d'une cavité dans le g-SiO₂

I-B- Structure du g- SiO₂

La structure du g-SiO₂ de départ a été étudiée par diffraction des rayons X, avec pour objectif la détermination de la nature des phases cristallines.

La figure III-5 représente le diagramme de diffraction des rayons X du g-SiO₂. On constate qu'il est essentiellement constitué d'une phase cristalline type quartz dans le numéro ICDD est 46-1045. Cependant, un examen attentif permet de faire émerger certaines caractéristiques.

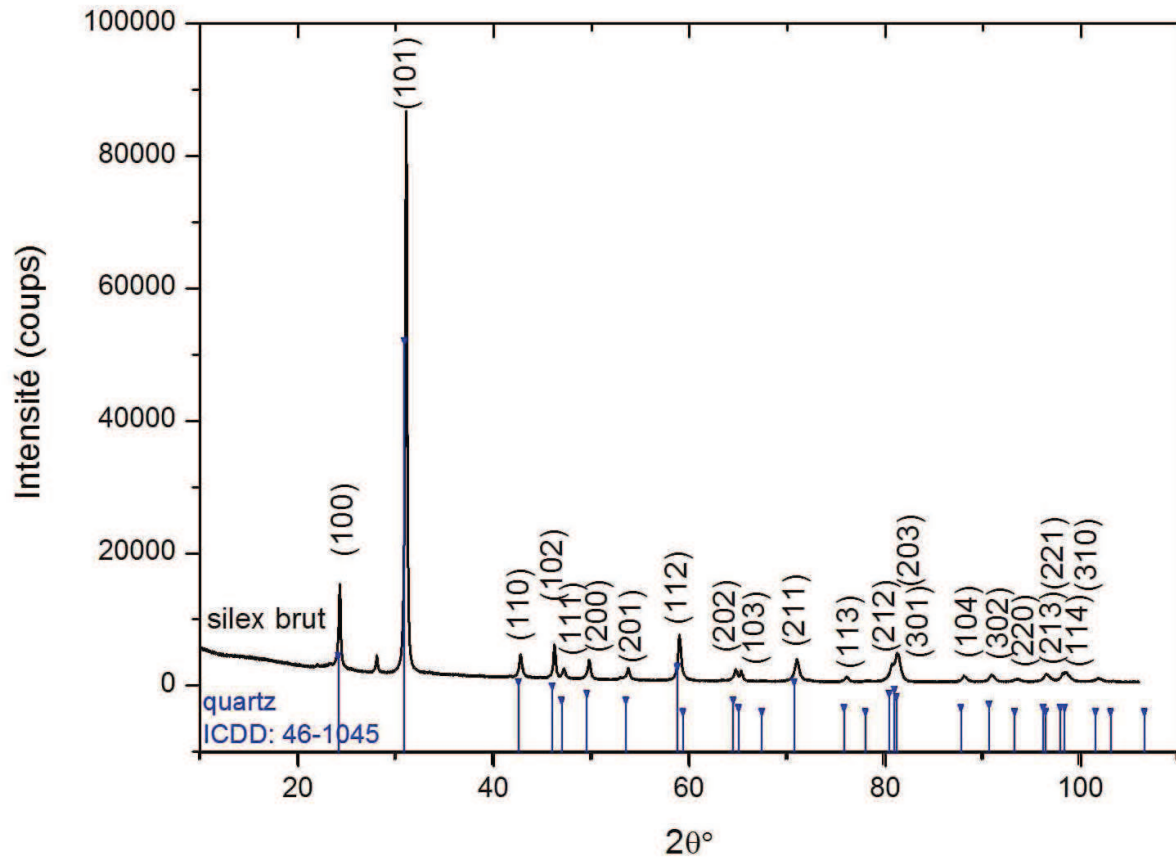


Figure III-5 : Diagramme de DRX du $g\text{-SiO}_2$, ($\lambda_{Co} = 1.788970 \text{ \AA}$).

La figure III-6 permet de comparer les diagrammes de diffraction des composés $\alpha\text{-SiO}_2$ (Nist, SRM 1878a) et $g\text{-SiO}_2$. On retrouve bien les mêmes pics aux mêmes positions, cependant leurs profils sont différents. Les pics de diffraction du $g\text{-SiO}_2$ sont plus larges et moins intenses que ceux du quartz. Sachant que la taille des domaines de cohérence est inversement proportionnelle à la largeur à mi-hauteur des pics de diffraction, nous pouvons en déduire que la taille des cristallites dans le $g\text{-SiO}_2$ est plus faible que celle du quartz.

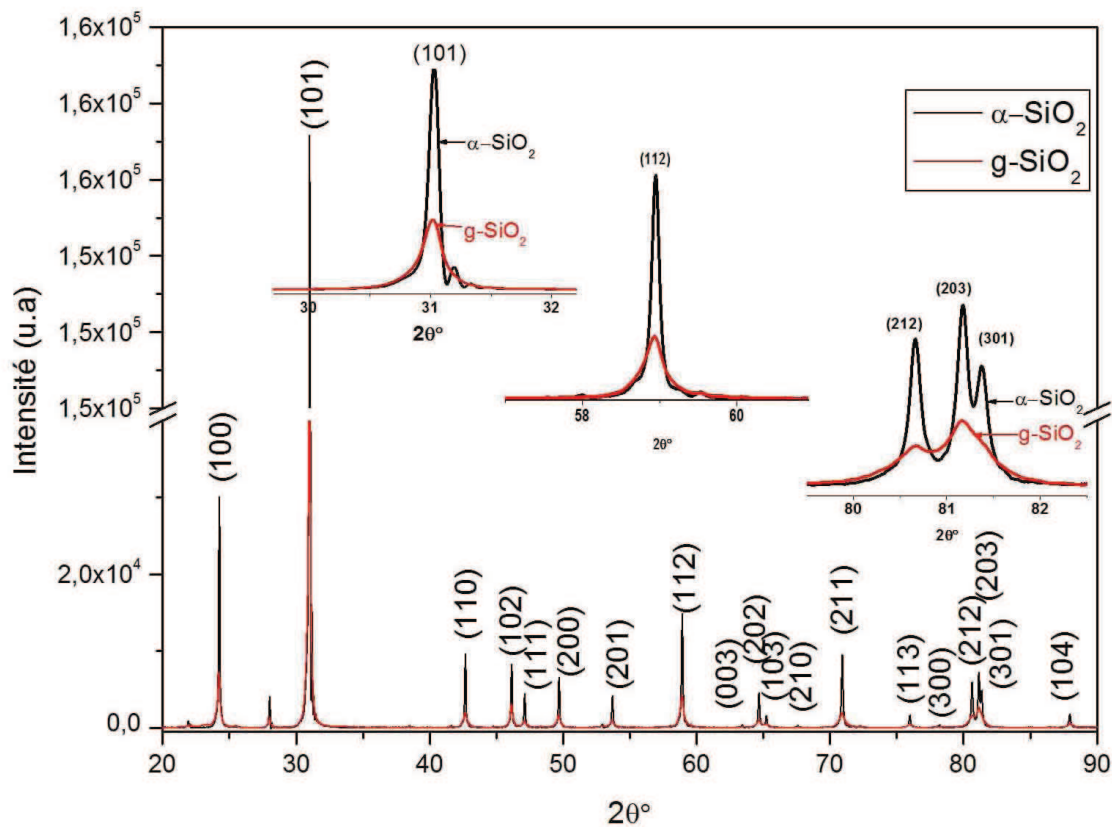


Figure III-6 : Diagrammes de diffraction des rayons X du quartz (Nist-SRM 1878a) en gris et du granulats en rouge, ($\lambda_{Co} = 1.788970 \text{ \AA}$).

Le calcul de la taille des domaines de cohérence du g-SiO₂ et du quartz (en utilisant la formule de Scherrer précédemment définie au chapitre II) nous donne une taille moyenne des cristallites dans le quartz d'environ 370 nm contre 105 nm pour le g-SiO₂. Cette délimitation de la taille des cristallites dans notre granulats comparée au quartz, représente un indice révélateur d'un plus faible degré d'ordre.

I-C- Observation au MET

La microstructure locale de notre granulats a été examinée par microscopie électronique à transmission (MET).

Les figures III-7 de (a) à (d) présentent quelques images de la texture du g-SiO₂ telle qu'elle apparaît en MET.

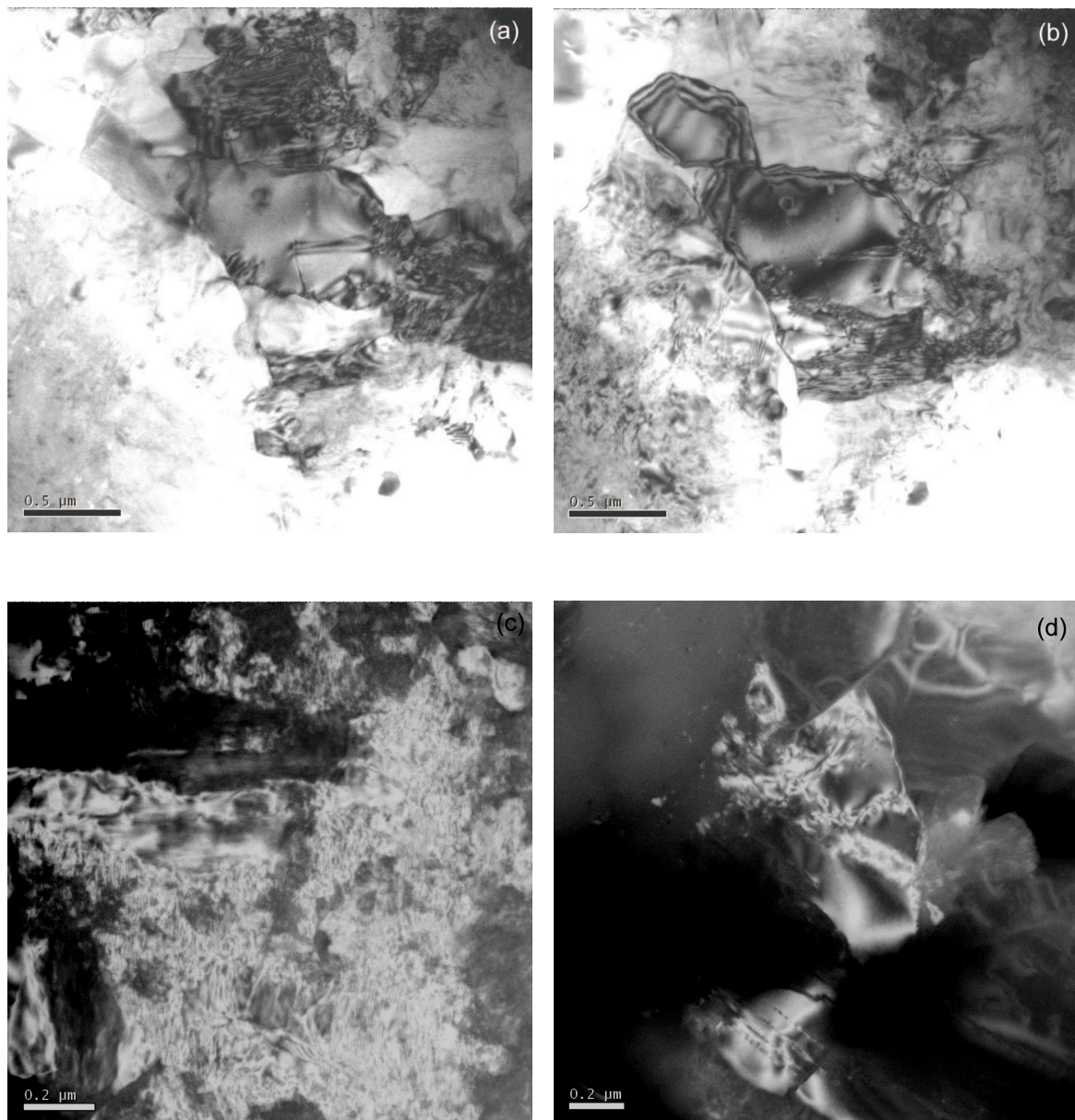


Figure III-7 : Images caractéristiques de la structure rencontrée dans le g-SiO₂ obtenues par microscopie électronique à transmission en mode champ clair (cc), g : 10-11.

On y identifie des grains de quartz (structure vérifiée en diffraction électronique) de formes polygonales et irrégulières. Leurs tailles sont très variables. Certains font plusieurs centaines de nm, mais il est possible de trouver des grains micrométriques. Les plus gros grains (ou les mieux cristallisés) se prêtent mieux à l'imagerie et présentent de nombreux défauts plans qui n'ont pas été complètement caractérisés, mais qui sont probablement des macles du Brésil. Il

est à noter que le silex présente la caractéristique usuelle du quartz : il est assez sensible à l'irradiation électronique (même si celle-ci est réduite à 300 kV) et nécessite de travailler rapidement à bas niveau de lumière afin d'éviter les phénomènes d'amorphisation.

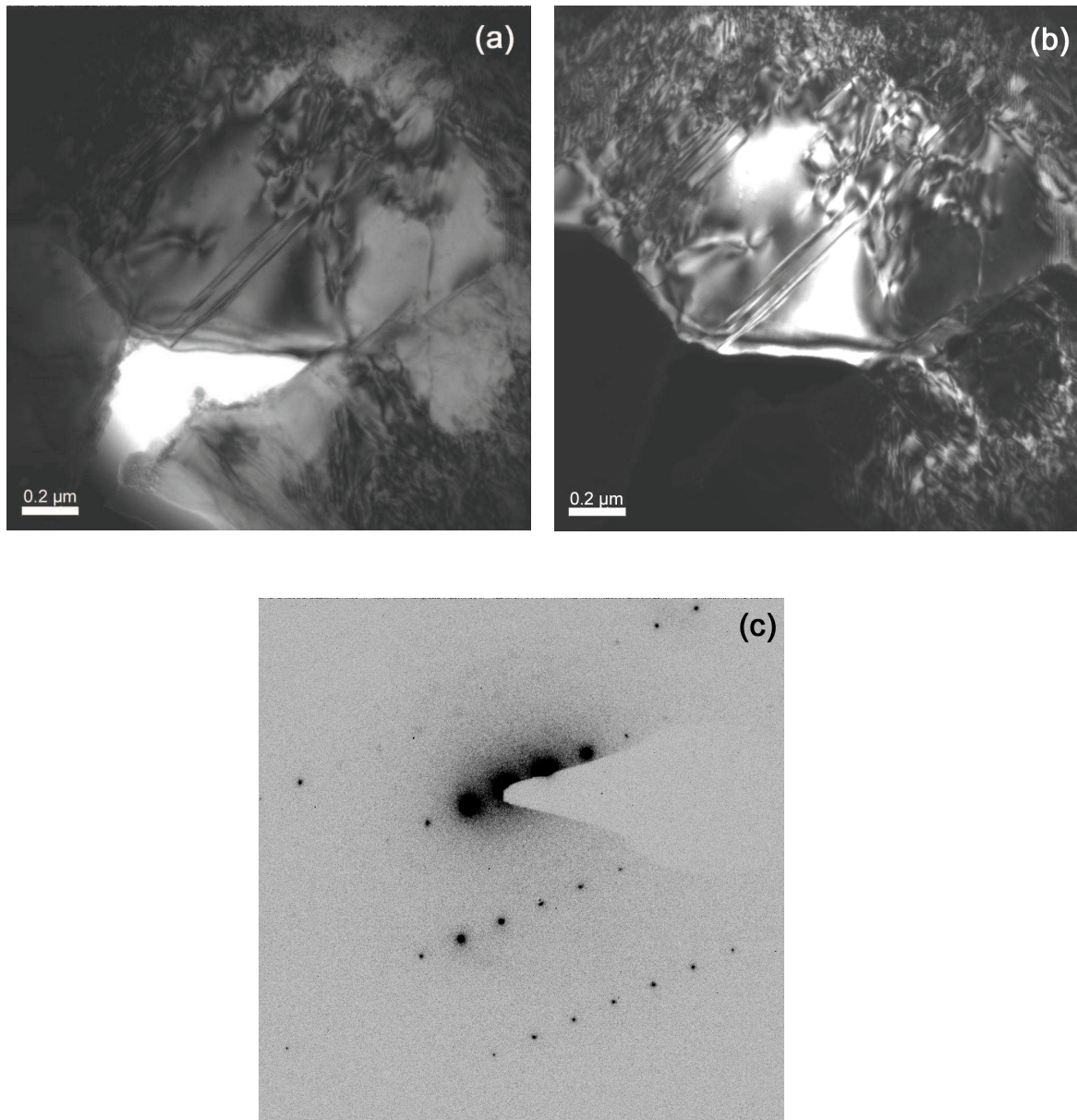


Figure III-8 : (a) Image MET du g-SiO₂ en mode champ clair (b) et champ sombre, et (c) cliché de diffraction associé à ces images, g : 10-11.

Les échantillons contiennent également de nombreuses zones à grains très fin ou mal cristallisées qui se prêtent mal à l'imagerie en contraste de diffraction. Pour pousser plus loin la caractérisation de cette fraction du matériau, nous avons employé la spectroscopie de perte d'énergie d'électrons (EELS) au seuil L_{23} du silicium. Les spectres expérimentaux sont présentés sur la figure III-9. L'analyse a été effectuée par M. P. Moreau (Institut des Matériaux de Nantes) sur les trois échantillons : quartz, g- SiO_2 et silice amorphe. Les spectres sont obtenus à basse température, pour retarder l'amorphisation sous le faisceau d'électrons.

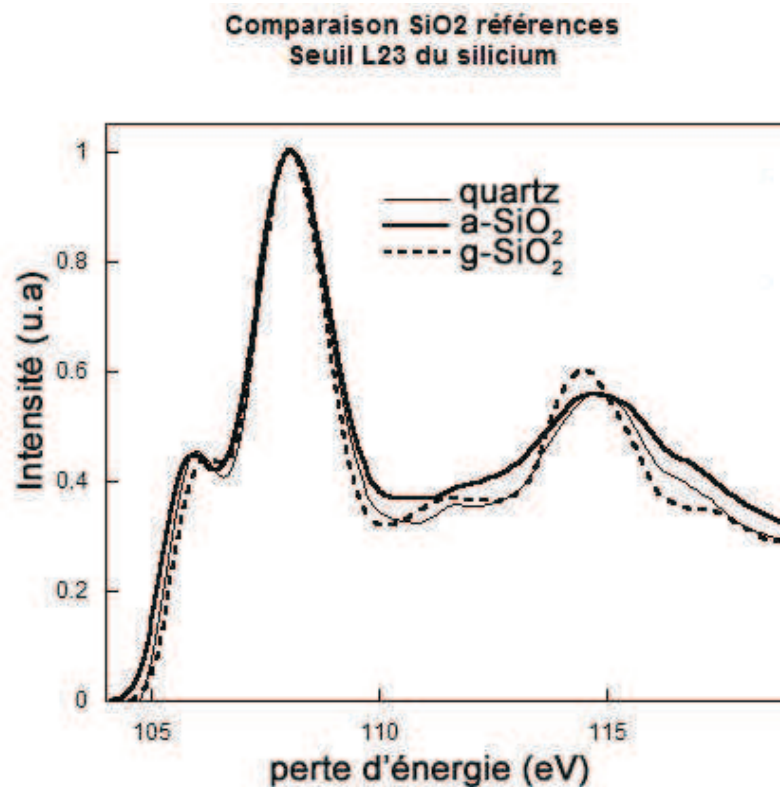


Figure III-9 : Spectres de perte d'énergie (EELS) au seuil L_{23} du silicium du $a\text{-SiO}_2$, $\alpha\text{-SiO}_2$ et $g\text{-SiO}_2$

Les seuils des trois spectres sont très proches les uns des autres. Une normalisation a été effectuée avec un léger déplacement des spectres pour faciliter la comparaison. On distingue cependant, un pic vers 108 eV significativement plus large dans la silice amorphe que pour les deux autres échantillons, de même pour le pic à 114 eV (cohérent avec l'amorphe). Le pic à 105.9 eV est semblable (même intensité) dans les trois matériaux, même s'il semble très légèrement plus bas en énergie dans l'amorphe. Il semble que le pic à 114 eV soit très souvent

(sur la plupart des zones analysées) plus intense et étroit dans le g-SiO₂ que dans le quartz. Les spectres obtenus sur le g-SiO₂ sont cependant assez variables selon la zone analysée avec des spectres qui ressemblent parfois fortement à l'amorphe. Que ce soit en imagerie ou en EELS,

le g-SiO₂ apparaît très hétérogène avec des zones cristallines (contenant des défauts) et des zones très désorganisées très proches structurellement de la silice amorphe.

Dans le but d'étudier, par la suite, à l'échelle locale, la structure du g-SiO₂ soumise à la RAS, nous allons décrire l'ordre à moyenne et courte distance régnant dans la structure du granulats brut, par l'analyse des données des spectres XANES et EXAFS au seuil K du silicium.

I-D- Analyse par absorption X

I-D-1- XANES au seuil K du Si

La figure III-10 montre les spectres XANES au seuil K du silicium du granulats g-SiO₂ en mode rendement total d'électrons (Total Electron Yield ; TEY). Rappelons que le mode de détection en rendement total d'électrons TEY correspond à la mesure du courant résultant de l'éjection de photoélectrons par l'échantillon. La figure III-10 présente également, pour comparaison, les spectres des composés de référence : quartz (α -SiO₂) et verre de silice (a-SiO₂).

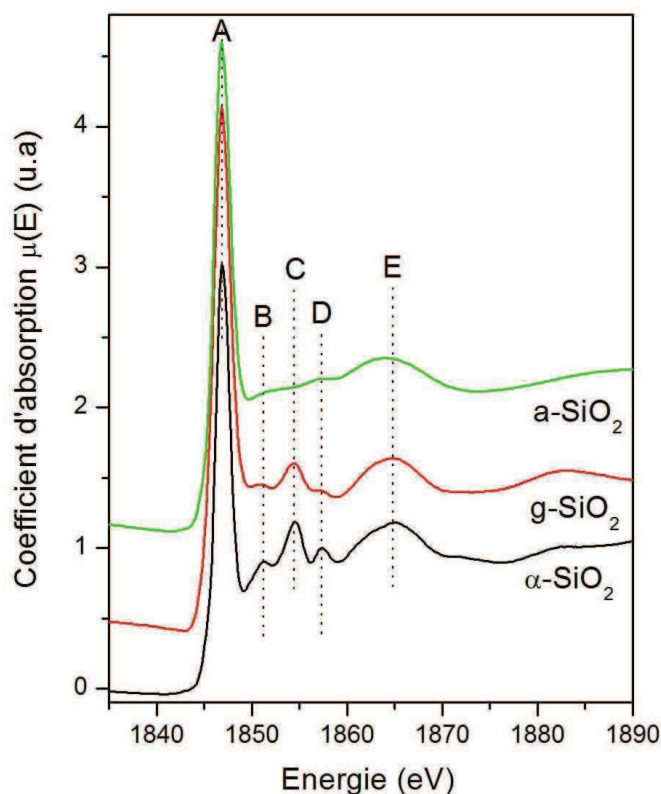


Figure III-10 : Spectres XANES au seuil K du silicium en mode TEY des composés de référence : α - SiO_2 , g - SiO_2 et a - SiO_2

Les spectres XANES du quartz, g - SiO_2 et du verre de silice a - SiO_2 , portent la signature de l'environnement tétraédrique de quatre atomes d'oxygène autour de l'atome de silicium, caractérisé par la position de la raie blanche (pic A) (vers 1846,8 eV) et de la large bande E (vers 1865 eV) (Li et al. 1994, Cabaret et al. 2001, Boinski et al. 2004).

Le pic A qui est associé à des transitions électroniques d'un état 1s vers des états 3p ou 3s et le pic E sont toujours reproduits lors de simulation des spectres XANES du quartz en tenant compte des seconds voisins, et ne subissent pas de changement par l'introduction d'atomes voisins lointains. Ces pics sont dus à un parcours de diffusion simple (Levelut et al. 2001, Khouchaf et al. 2005)

Les études visant à modéliser le spectre XANES du quartz (Chaboy et al. 1995, Khouchaf et al. 2005) ont montré que les pics B, C et D n'apparaissent que lorsque le rayon du cluster utilisé pour la modélisation est supérieur ou égal à 7 Å. Ces pics sont dus à des parcours de diffusion multiples qui sont sensibles aux désordres à moyenne distance. De même, la modélisation du spectre XANES de la silice amorphe, où n'apparaissent quasiment que les

pics A et E, montre qu'il est bien reproduit à partir d'un rayon de 5 Å (Levelut et al. 2001). De ce fait, les distances moyennes révélées par les spectres XANES sont situées dans un rayon inférieur à 10 Å environs autour de l'atome absorbeur.

Dans le spectre XANES expérimental du g-SiO₂, on distingue un affaiblissement de l'amplitude des structures fines B, C et D par rapport aux structures du quartz. Ce qui suggère un ordre à moyenne distance moins préservé que dans le quartz. Cela peut être dû à un changement de la longueur du chemin de diffusion, car celui-ci affecte les trajets de diffusion multiple qui peut être responsable de l'intensité de ces pics.

I-D-2- EXAFS au seuil K du Si

Le spectre EXAFS obtenu en mode TEY et le module de la transformée de Fourier du g-SiO₂ sont présentés sur la figure III-11. Là encore, la comparaison avec les composés de références quartz et a-SiO₂ est présentée.

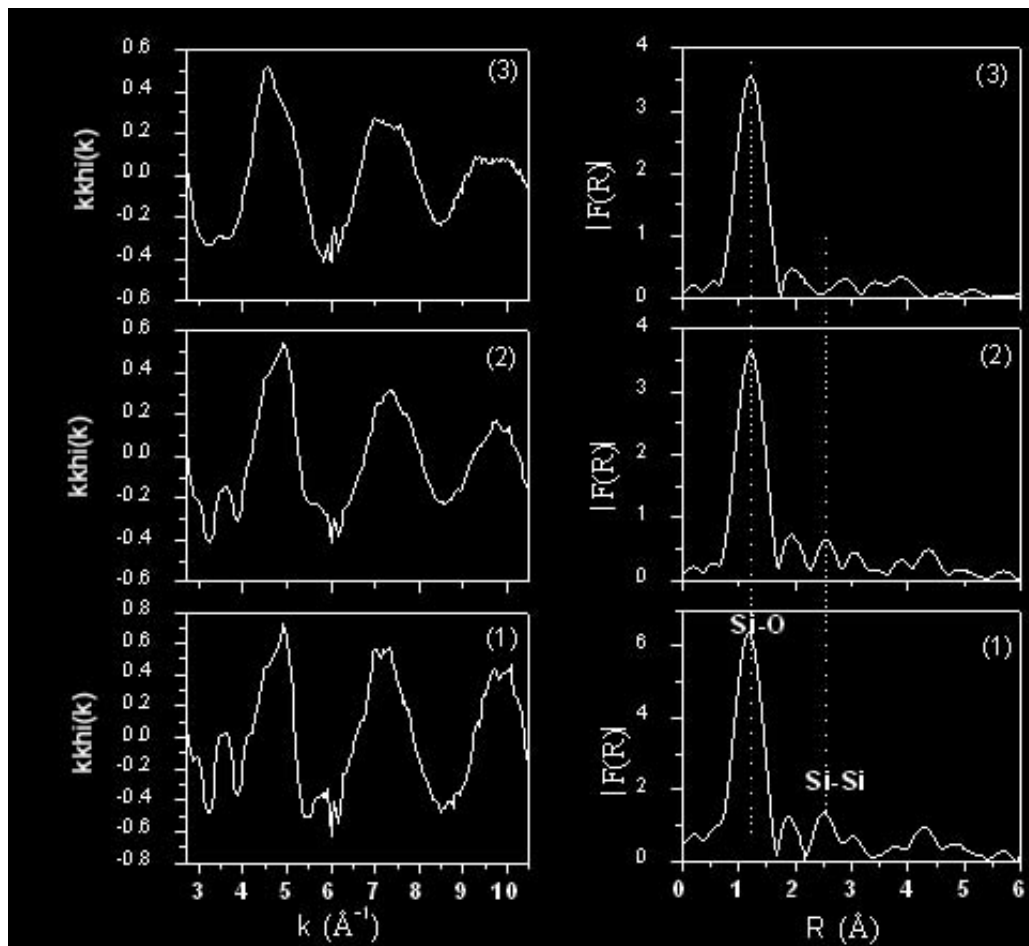


Figure III-11 : Spectres EXAFS et Module de la transformée de Fourier non corrigé des spectres EXAFS de (1) α -SiO₂, (2) g-SiO₂ et (3) a-SiO₂

Les spectres EXAFS du α -SiO₂ et g-SiO₂ présentent des oscillations similaires jusqu'à 8 Å. Cependant, les structures des différentes oscillations dans le g-SiO₂ sont moins bien définies que dans le quartz. Le spectre EXAFS du verre de silice a-SiO₂ présente des oscillations plus atténuées et moins bien définies, ce qui atteste du désordre à courte distance régnant dans cette structure.

Les modules de la TF non corrigés de déphasages des trois composés, montrent une première amplitude associée au trajet du photoélectron entre l'atome de silicium absorbeur et les quatre atomes d'oxygène premiers voisins. La seconde amplitude, observable seulement sur les deux modules de la TF de α -SiO₂ et g-SiO₂, est associée aux 4 atomes de silicium, seconds voisins. Le module de la TF du verre de silice a-SiO₂, ne présente pas de seconds voisins à la même position que les deux autres composés cristallins. Ceci montre que l'édifice qui constitue le réseau aléatoire de la silice amorphe, est semblable à celui du quartz cristallin jusqu'à la première sphère de coordination.

On remarque aussi une plus faible intensité des amplitudes de la TF du g-SiO₂ par rapport au α -SiO₂. Cette différence peut être corrélée à deux phénomènes physiques, qui sont soit :

- la diminution du nombre d'atomes voisins impliqués dans ces amplitudes
- l'accroissement du désordre dans les deux premières sphères de coordination du g-SiO₂

Les spectres XANES ont confirmé que l'environnement tétraédrique ne change pas autour de l'atome de silicium, mais qu'un désordre à moyenne distance règne dans la structure du g-SiO₂, ce qui nous permet donc d'attribuer la faible intensité des amplitudes du module de la TF à l'existence de désordre dans la structure du g-SiO₂.

Ces premiers résultats révèlent des changements de la structure de g-SiO₂ qui apparaît fortement hétérogène, constituée d'une silice polycristalline présentant du désordre à toutes les échelles.

II. Étude du g-SiO₂ soumis à la RAS

II-A- g-SiO₂ soumis à 30 heures de RAS (g^r-SiO₂-30h)

La dégradation du g-SiO₂ par la RAS est un processus qui évolue dans le temps. Dans ce paragraphe nous allons présenter l'état du matériau après 30 heures de réaction (g^r-SiO₂-30h). On considère que cette étape représente une partie du début de réaction car elle correspond au moment où les phases CSH apparaissent sans que la portlandite (Ca(OH)₂) ne soit totalement consommée.

II-A-1- Microstructure et cartographies élémentaires

La granulométrie du g-SiO₂ de départ est comprise entre 150 μm et 350 μm. Pour les observations au MEBE, la poudre issue de la réaction est enrobée sous vide dans de la résine époxy avant préparation d'une surface polie.

La figure III-12 représente une image MEBE en mode électrons rétrodiffusés d'un échantillon après 30 heures de RAS (g^r-SiO₂-30h).

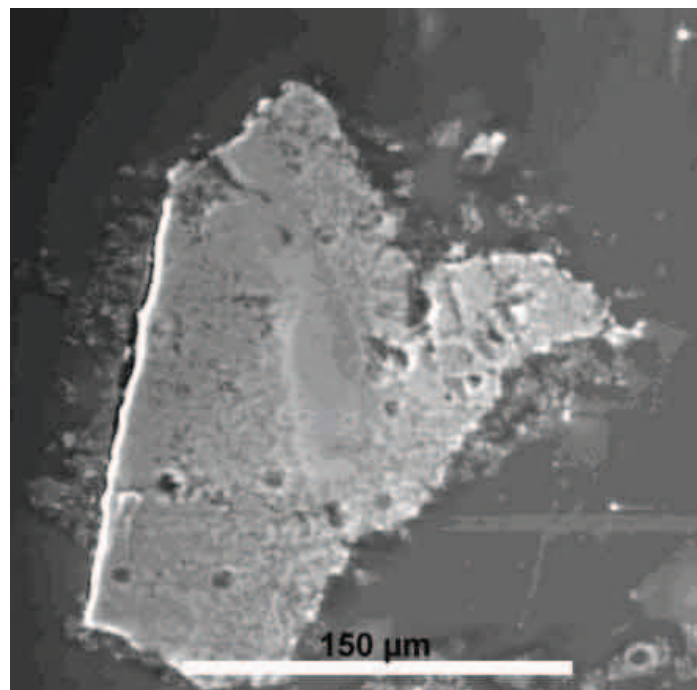


Figure III-12 : Image MEBE d'un grain g^r-SiO₂-30h

La forme générale du grain est préservée, mais sa structure interne (porosité) a commencé à évoluer. La répartition des éléments chimiques a été cartographiée en microanalyse et est présentée dans la figure III-13.

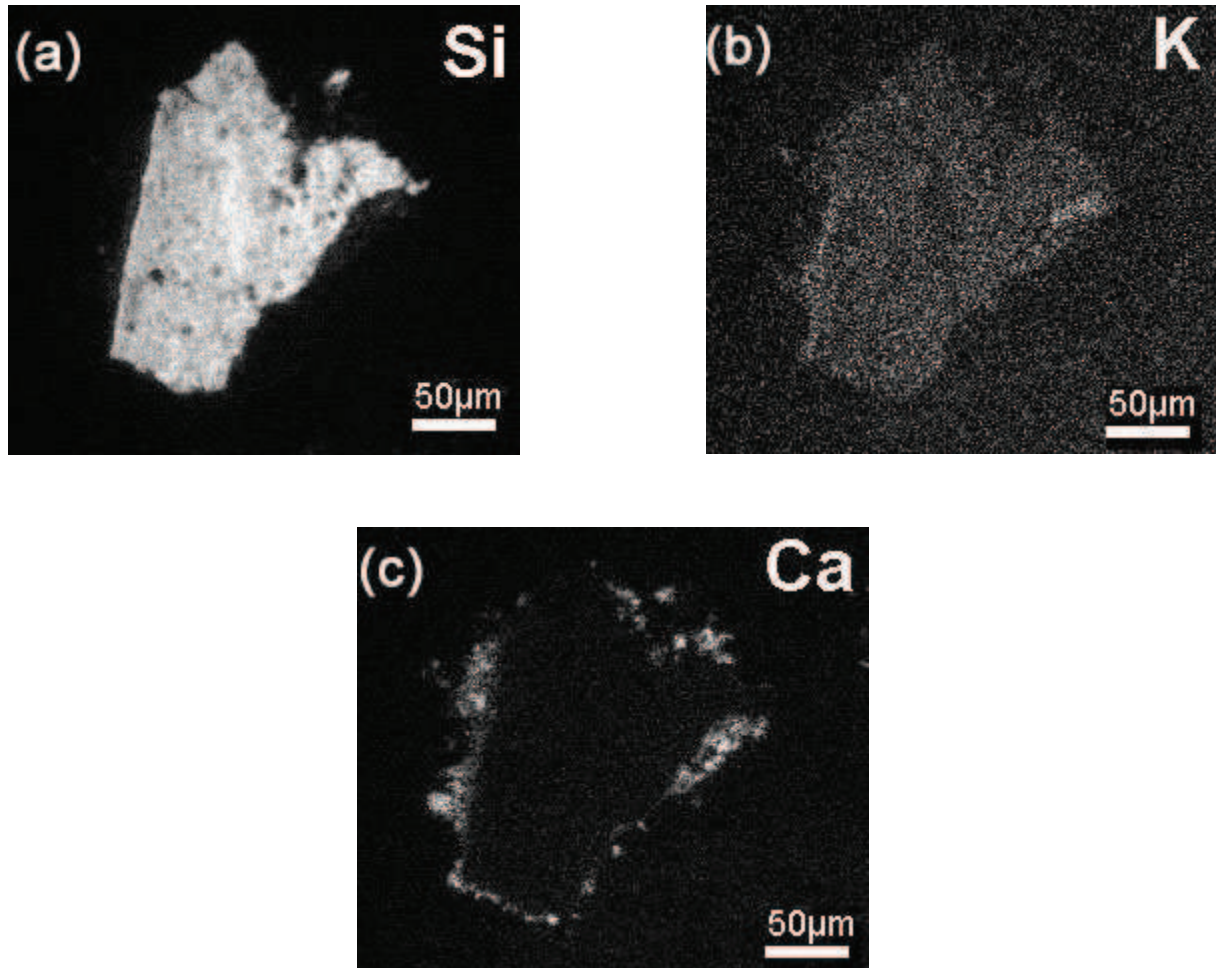


Figure III-13 : Cartographie X au MEBE des éléments Si, K et Ca dans un grain g^I -SiO₂-30h

L'échantillon dont la caractérisation au MEBE est présentée Figure III-13 est donné à titre de comparaison Boinski (2008). Les images réalisées par microfaisceau X sur la ligne synchrotron LUCIA sur le même grain sont reproduites ci-dessous (Figure III-14).

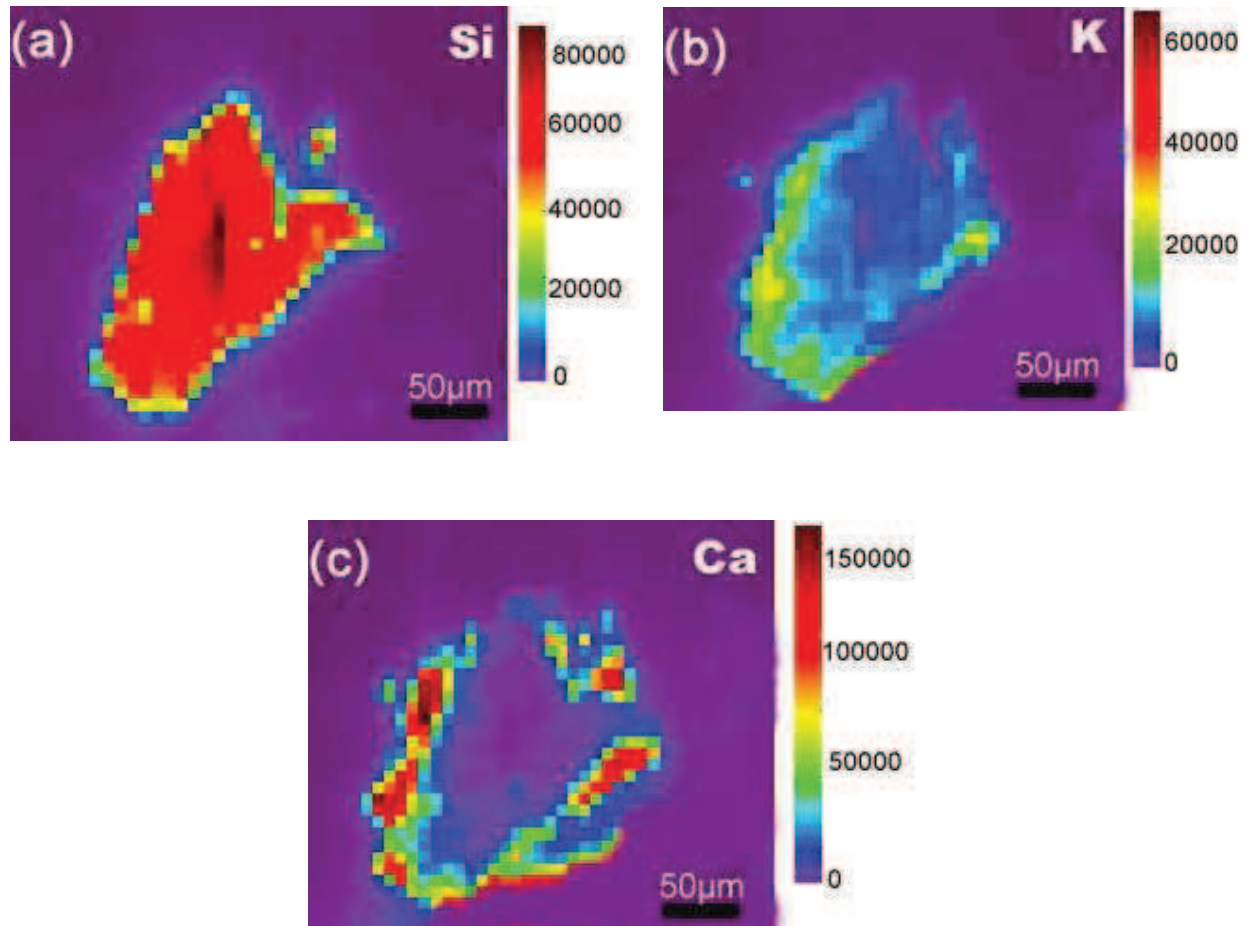


Figure III-14 : Cartographie X sous micro faisceau X (SLS) des éléments Si, K et Ca dans le grain g^r - SiO_2 -30h (Boinski 2008). La répartition et la concentration des éléments détectés sont indiqués par une échelle de couleur sur chaque cartographie.

Après 30 heures de réaction la matrice SiO_2 semble assez préservée. Les deux techniques donnent sur ce même échantillon des résultats concordants sauf pour le potassium.

La distribution du silicium montre une répartition hétérogène dans tout le grain, avec une concentration plus forte au centre qu'en périphérie du grain (figures III-13a et 14a). Cela suggère un début de dégradation en périphérie. Le potassium (figures III-13b et 14b) est réparti dans tout le grain de façon inhomogène (répartition mieux visualisée sur les cartographies au synchrotron). En comparaison, le calcium (figure III-13c et 14c) reste localisé sur le pourtour du grain.

La distribution spatiale des éléments Si, K et Ca obtenue par le MEB (figure III-13) est relativement comparable à celle observée sur les cartographies X sous rayonnement synchrotron. La résolution spatiale du MEBE est supérieure à celle du microfaisceau (taille du

faisceau $6 \times 12 \mu\text{m}^2$). En revanche, ce dernier offre l'avantage d'une meilleure résolution énergétique avec une plus grande profondeur de pénétration que le MEBE. Dans les cartographies X obtenues au MEBE l'effet de surface l'emporte sur celui du volume et le potassium semble réparti d'une manière homogène dû à l'effet de surface.

II-A-2- Étude de l'ordre à longue distance (diffraction des RX)

La figure III-15 montre le diagramme de diffraction des RX d'un échantillon $g\text{-SiO}_2$ après 30 h de RAS.

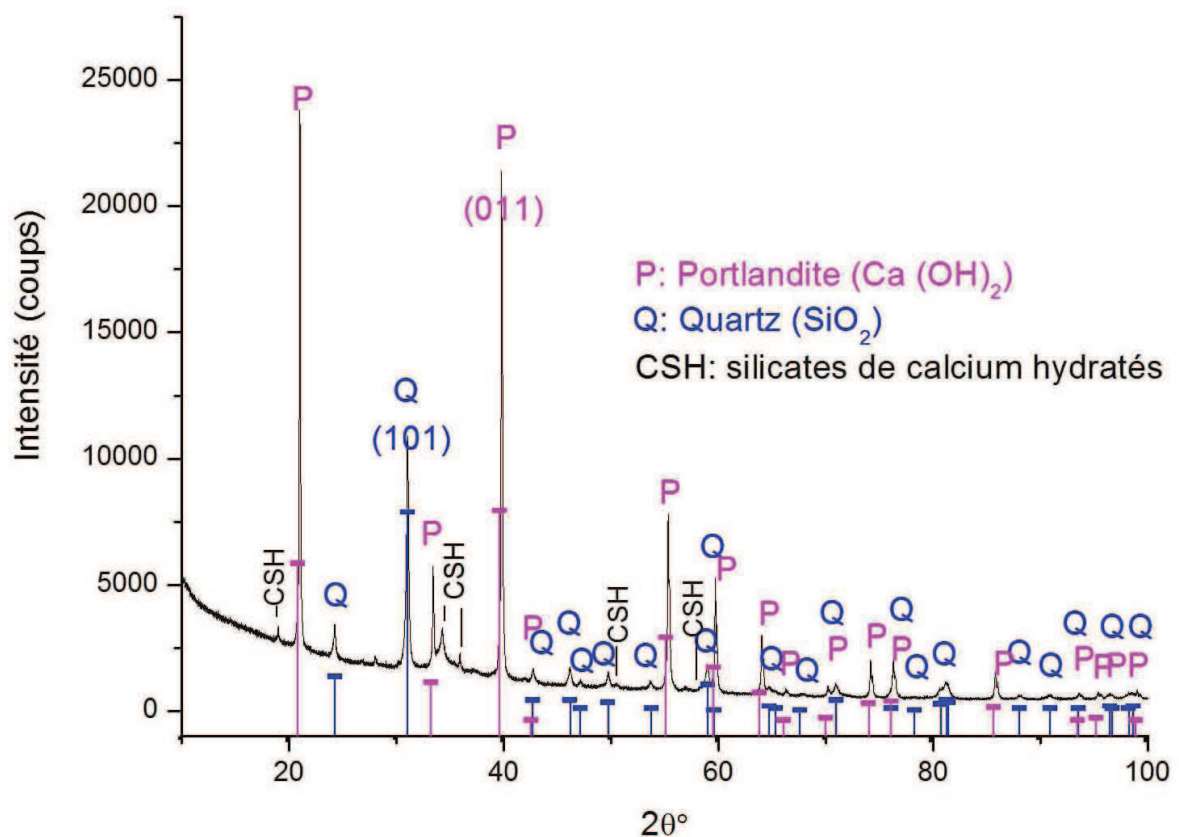


Figure III-15 : Diagramme de diffraction du $g^r\text{-SiO}_2\text{-30h}$, ($\lambda_{\text{Co}} = 1.788970 \text{ \AA}$).

Les pics caractéristiques du quartz sont encore visibles, mais le diagramme présente de nouveaux pics attribués à la portlandite $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (ICDD : 72-156) ainsi que quelques réflexions beaucoup moins intenses attribuées à des silicates de calcium hydratés (C-S-H, (Minet 2003, Siauciunas 2004).

II-B- g-SiO₂ soumis à 312 heures de RAS (g^r-SiO₂-312h)

II-B-1- Caractérisation de la microstructure

II-B-1-a- Observation au MEB-PC

Les figures III-16 et 17 représentent la microstructure du granulat soumis à 312h de réaction.

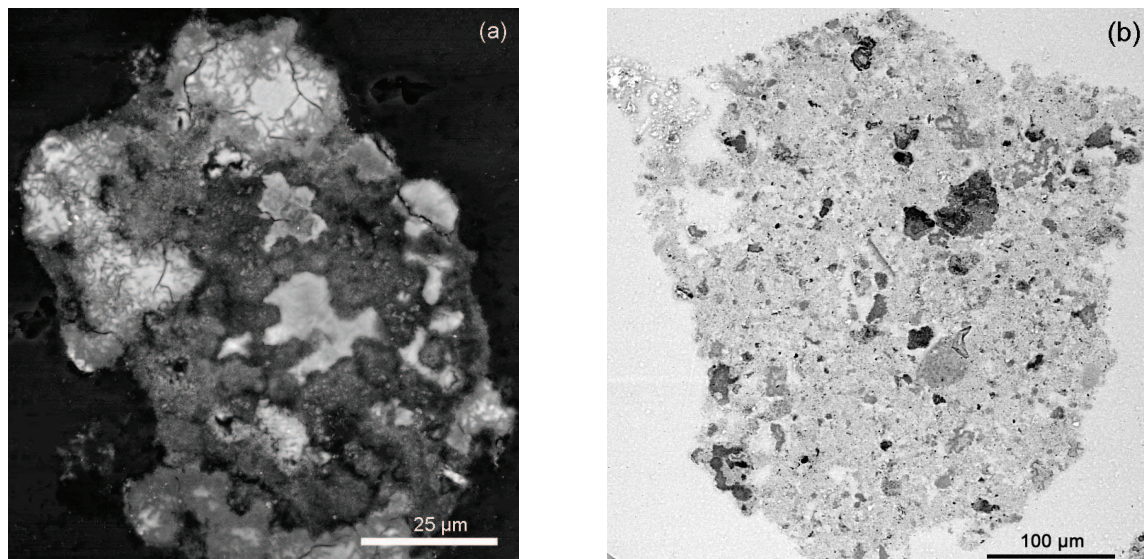


Figure III-16 : Images MEB en électrons rétrodiffusés d'un g^r-SiO₂-312h

La figure III-16 montre un aspect très différent de celui observé après 30h. On distingue la présence d'états de dégradation différents dans un même grain.

On rencontre des grains qui n'ont pas réagi, comme le montrent les figures III-17a et 17b. D'autres régions (figure III-17c, d et 17e, f) correspondent à des états d'avancement variés qui se traduisent par une disparition progressive du matériau de départ et par l'envahissement des produits de réaction (aspect floconneux et fibreux : voir agrandissements de ces régions en mode détection d'électrons secondaires (SE) sur la figure III-18).

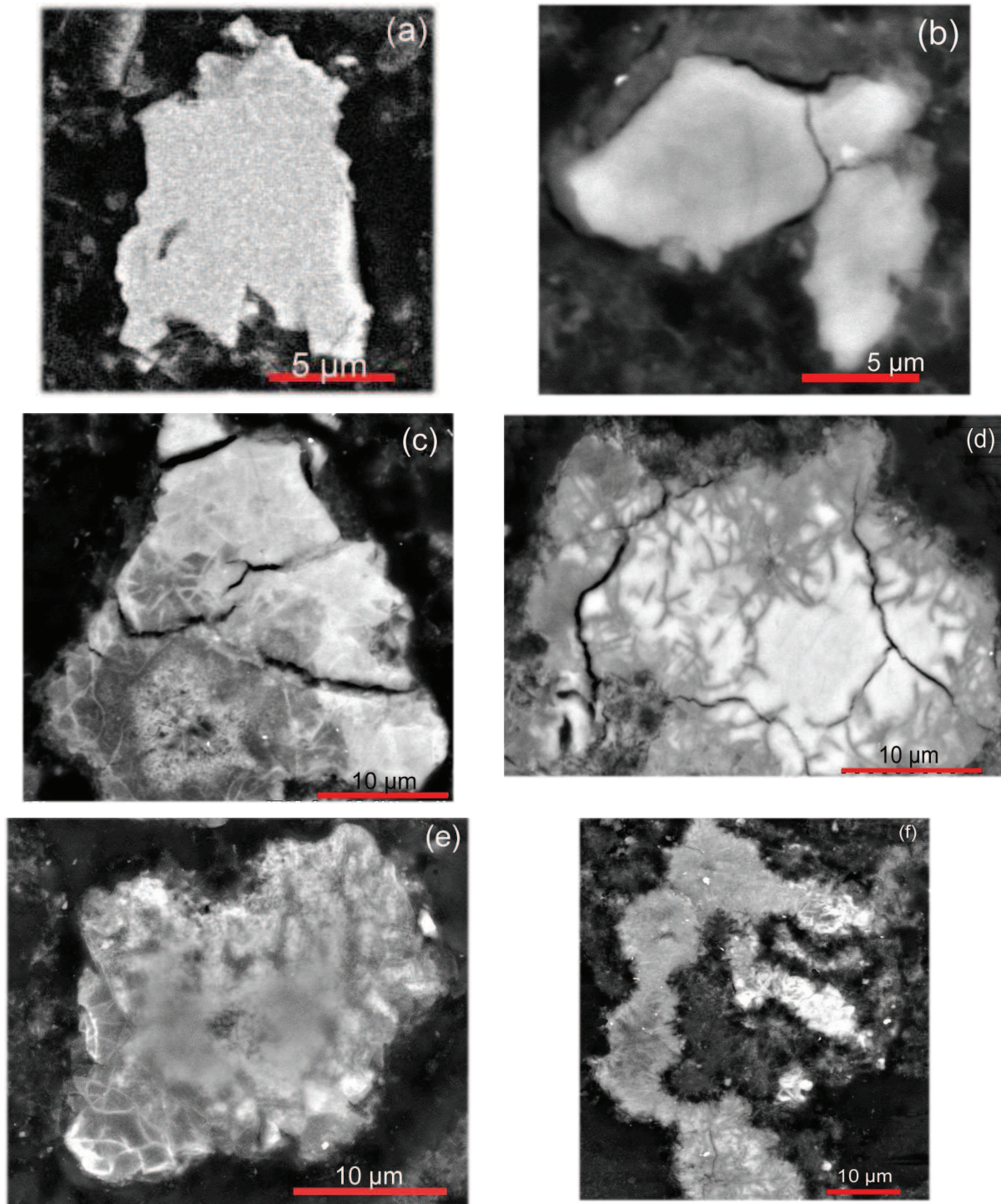


Figure III-17 : Images MEB-PC en électrons rétrodiffusés de l'échantillon g' - SiO_2 -312h (a) et (b) grains qui ont peu réagi ; (c, d) et (e, f) : illustration de deux états différents de dégradation.

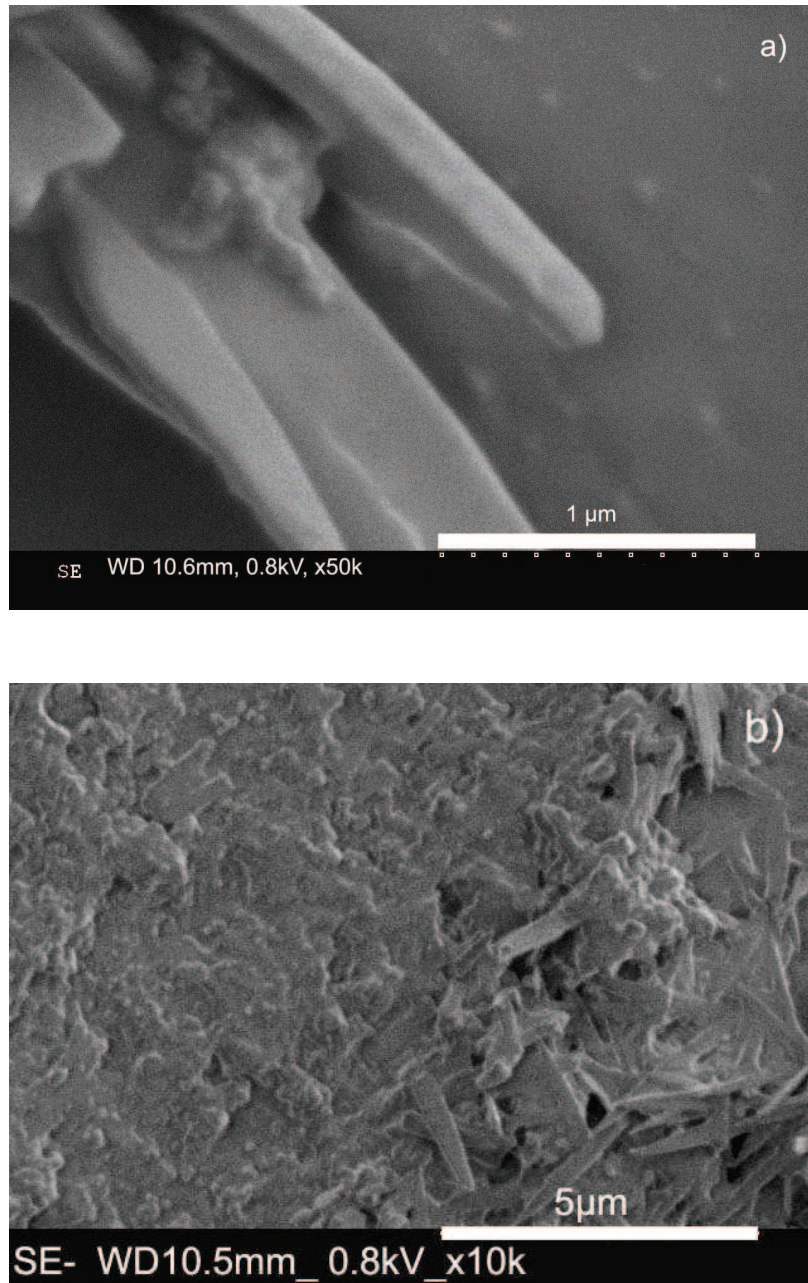


Figure III-18 : (a) et (b) Structure sous forme d'aiguilles rencontrées dans l'échantillon g' -SiO₂-312h en mode détection d'électrons secondaires en MEB.

II-B-1-b- Localisation des éléments

Comme dans le cas de l'échantillon soumis à 30h de RAS, nous avons caractérisé un même échantillon (soumis à 312h de RAS) au synchrotron SLS et au MEB-PC.

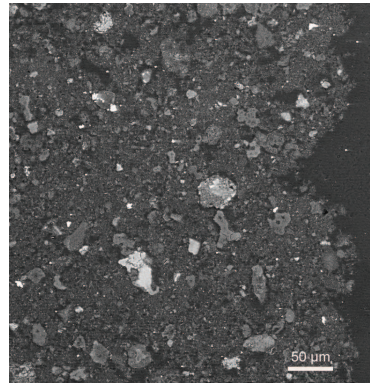


Figure III-19 : Image MEB-PC de la zone d'analyse dans g' -SiO₂-312h par spectroscopie d'absorption X

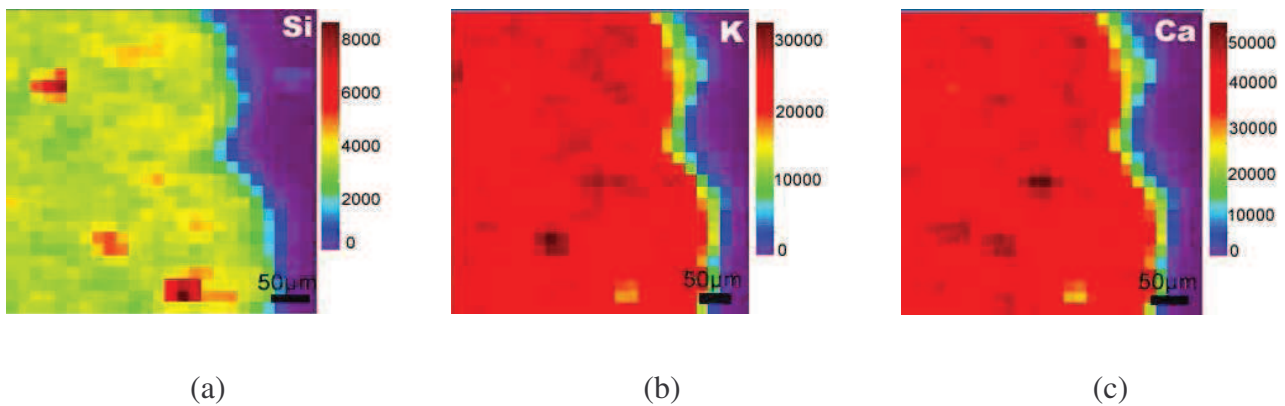


Figure III-20 : Cartographies X obtenues sous micro faisceau X (SLS) des éléments Si, K et Ca dans le g' -SiO₂-312h.

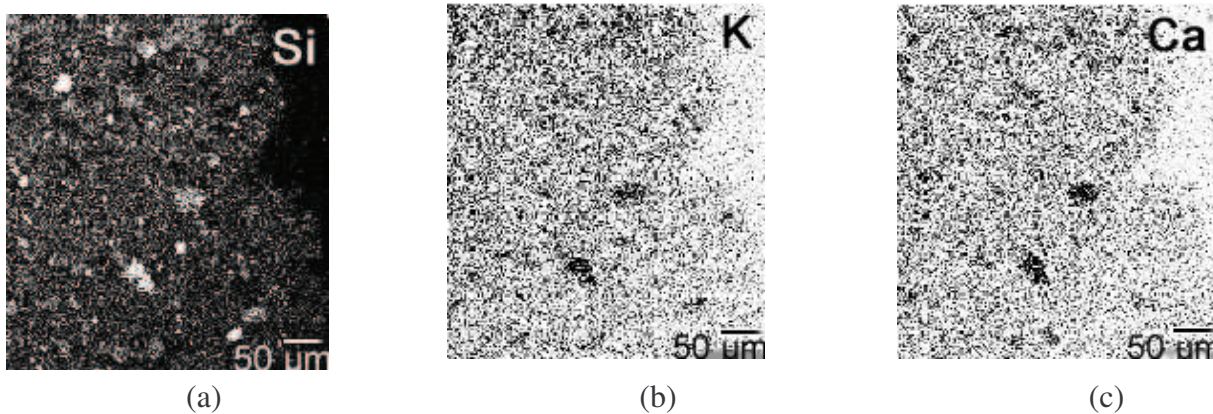


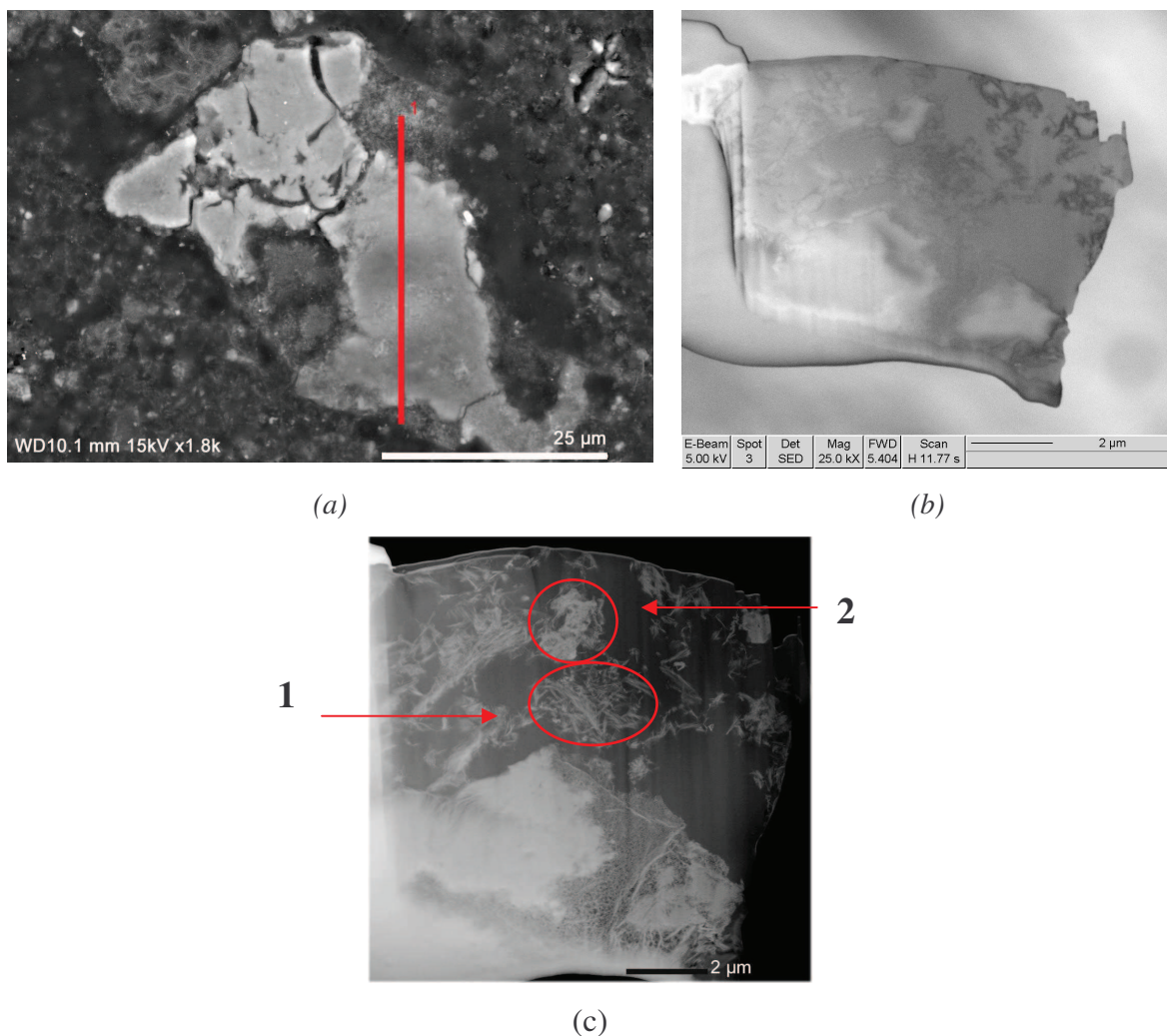
Figure III-21 : Cartographie X obtenu au MEB de la zone analysée par spectroscopie d'absorption X (même zone que les Figures III-19 et 20).

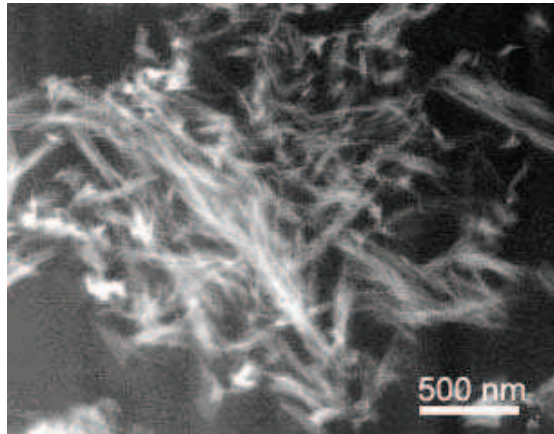
Le grain analysé (environ 300 μm) présente un état de dégradation avancé. A ce stade et à cette échelle, le potassium et le calcium ont envahi l'intérieur du grain. Cependant, l'image MEB comme la cartographie du silicium révèle des hétérogénéités à plus faible échelle probablement dues à des zones moins dégradées.

Pour nos observations et analyse par microscopie électronique à transmission, nous avons préparé des lames FIB qui présentent l'avantage de bien choisir la zone de prélèvement.

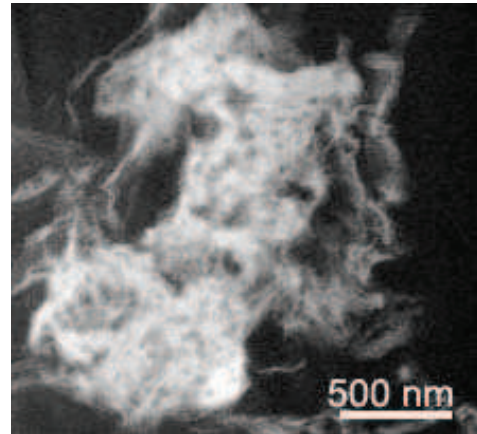
II-B-1-c- Observation au MET

Les figures suivantes représentent la zone du granulat d'où nous avons prélevé la lame FIB (figure III-22a). Une vue générale de la lame FIB prélevée (figure III-22b), observée au STEM, ainsi que (figure III-22c) les deux zones explorées pour lesquelles nous avons également montré l'agrandissement (figure III-22d-1 et 22d-2).





(d-1)



(d-2)

Figure III-22 : (a) micrographie MEB en électrons rétrodiffusées de la zone de prélèvement de la lame FIB dans l'échantillon g^r -SiO₂-312h, (b) cliché STEM de la lame FIB, (c) zones explorées, (d-1) et (d-2) Image agrandie de deux zones de la lame FIB amincie.

Les clichés STEM de la lame FIB dévoilent une structure du granulat qui a réagi 312 heures à la RAS sous forme d'aiguilles qui s'enchevêtrent de manière désordonnée (figure III-22d-1), et dans certaines régions une structure qui ressemble à celle d'un gel est observable (figure III-22d-2).

L'étape suivante est celle de l'observation au microscope électronique à transmission, les figures III-22e, 22f représentent un aperçu de la structure de l'échantillon.

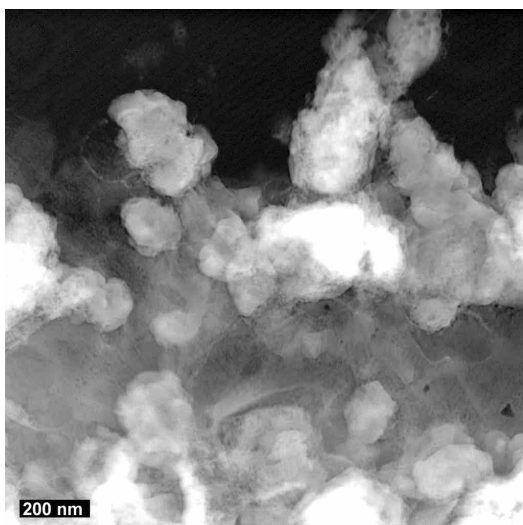


Figure.III-22e : Image MET qui montre des grains de formes polygonales

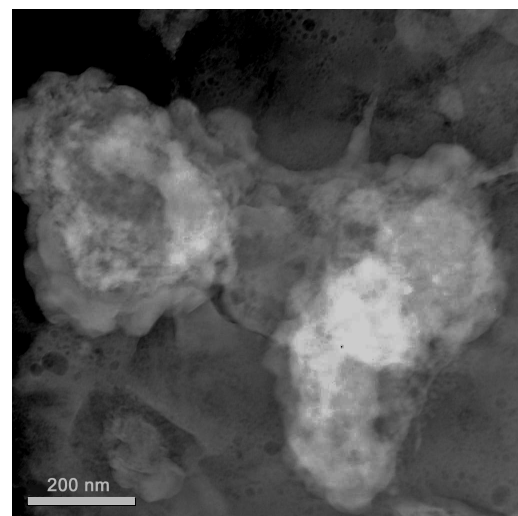


Figure III-22f : Image MET qui montre un aspect amorphe de l'échantillon g^r -SiO₂-312

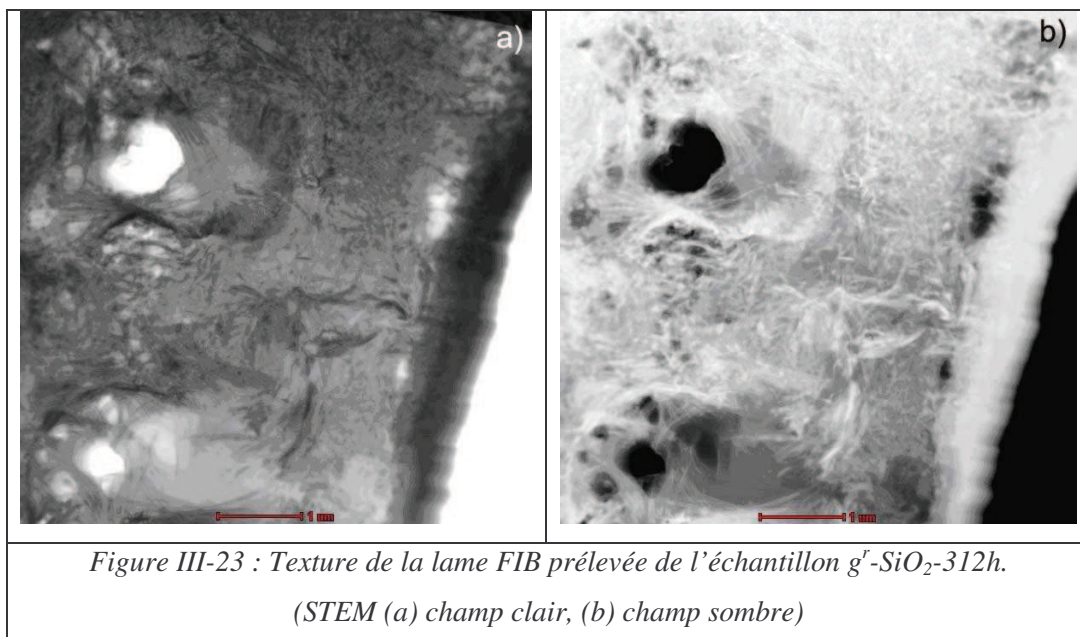
On observe une structure poreuse, avec des grains de SiO_2 cristallins présentant des formes polygonales de taille moyenne d'environ 200 nm et d'autres grains de formes arrondies (figure III-22e). D'autres zones comme celle présentée sur la figure III-22f, montrent une structure plutôt amorphe.

A l'échelle des observations du MET, l'hétérogénéité structurale de l'échantillon est mise en évidence. Ceci reflète la complexité de sa réactivité qui met en jeu des domaines qui réagissent différemment.

II-B-1-d- Nano-analyse par MET

Compte tenu de la forte réactivité du matériau, l'étude était conduite en STEM et sur la base de cartographies chimiques.

Les figures III-23a et 23b présentent une vue générale de la lame FIB analysée, prélevée dans un échantillon de $\text{g}^{\text{f}}\text{-SiO}_2\text{-312h}$.



Deux régions de cette lame ont fait l'objet de cartographies chimiques. La figure III-24 présente la première d'entre elles. La zone sur laquelle la cartographie chimique a été réalisée est mise en évidence sur la figure III-24a. Les clichés STEM mettent en évidence une structure fibreuse. L'analyse chimique globale sur cette zone est présentée en figure III-24b. Elle illustre la présence de potassium et calcium en plus du silicium et de l'oxygène. On

constate également la présence de chlore en faible quantité, qui est attribué aux artéfacts liés à la préparation de l'échantillon. Le signal du cuivre provient de la grille sur laquelle est fixée la lame FIB et ne doit pas être pris en compte, comme celui du gallium qui provient de l'usage FIB de la lame.

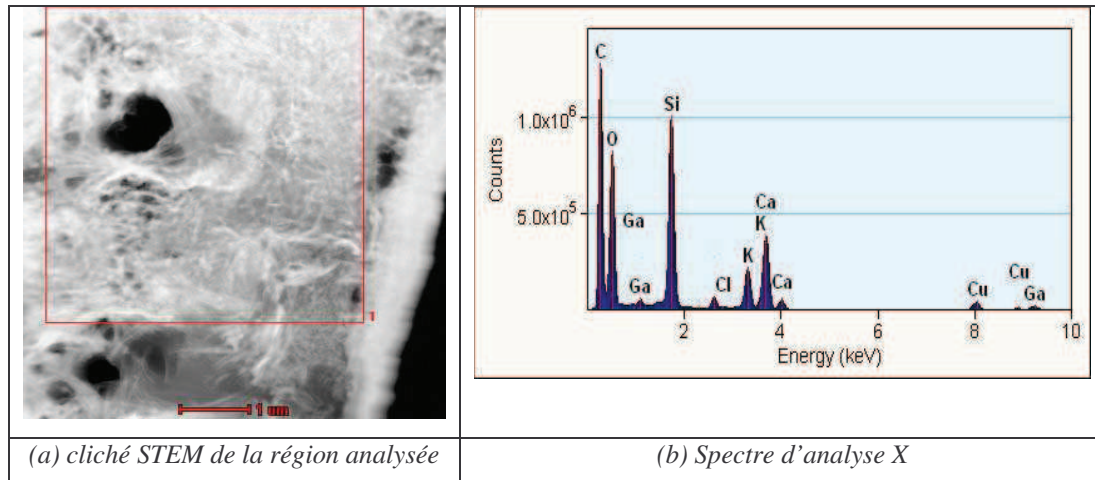


Figure III-24 : (a) Image STEM qui montre la région de la lame FIB analysée et (b) spectre d'analyse X associé.

Les cartes chimiques correspondant à ces éléments sont présentées dans la figure III-25. On constate une très bonne corrélation entre les éléments Si, O, Ca. La corrélation du K est moins convaincante. Il semble donc que l'on soit majoritairement dans cette zone en présence de produits de réaction. Nous avons réalisé trois analyses intégrées visant à préciser la composition de ces produits. Nous avons choisi (figure III-26a) une fibre mince, ainsi (figure III-26c) qu'une zone plus épaisse correspondant à une grosse fibre, ou à un paquet de fibres, et une troisième zone qui présente un amas de fibres (figure III-26e). Dans les trois cas, l'analyse (semi-quantitative) suggère un rapport Ca/Si entre 0,3 et 0,5.

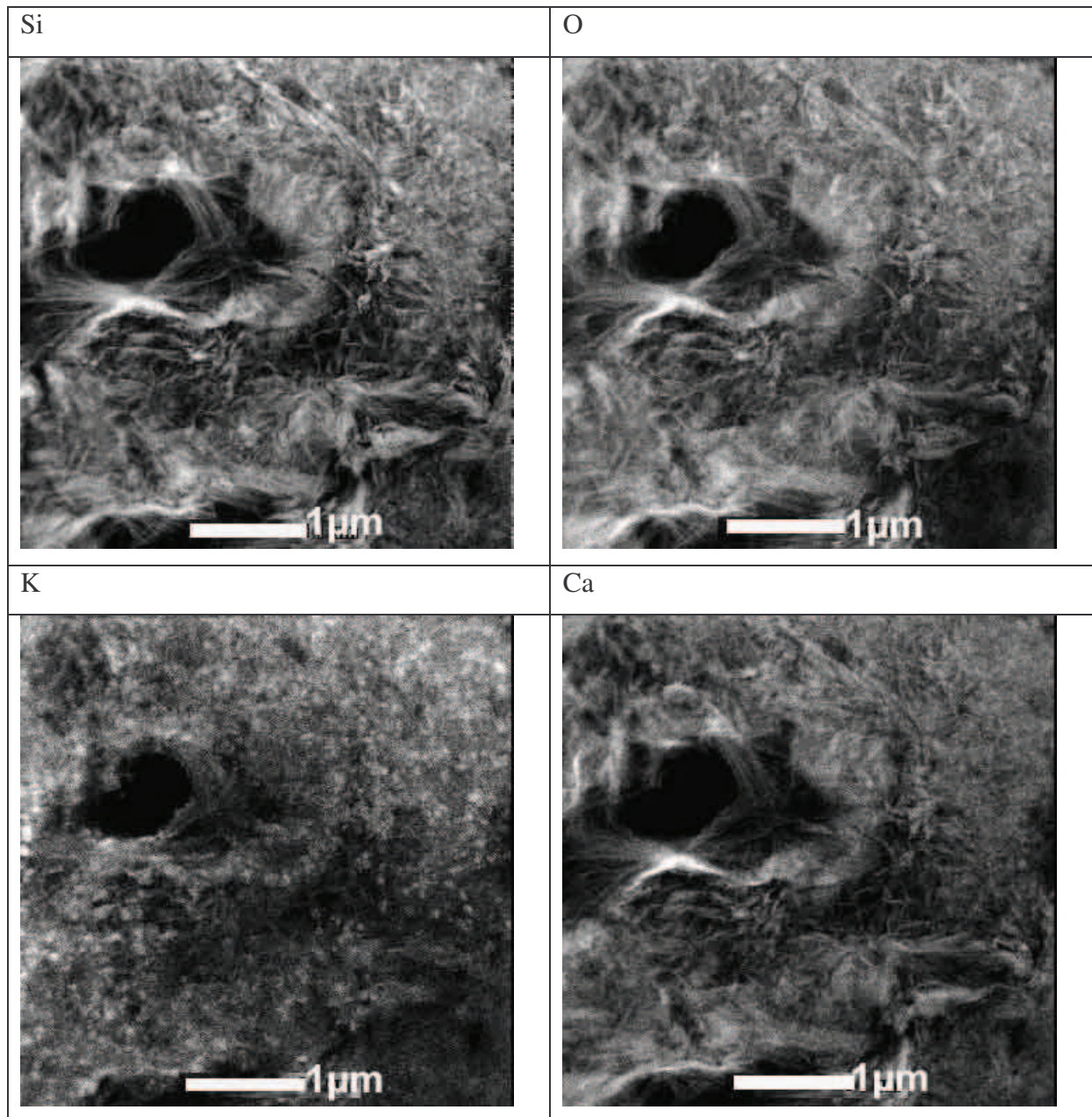
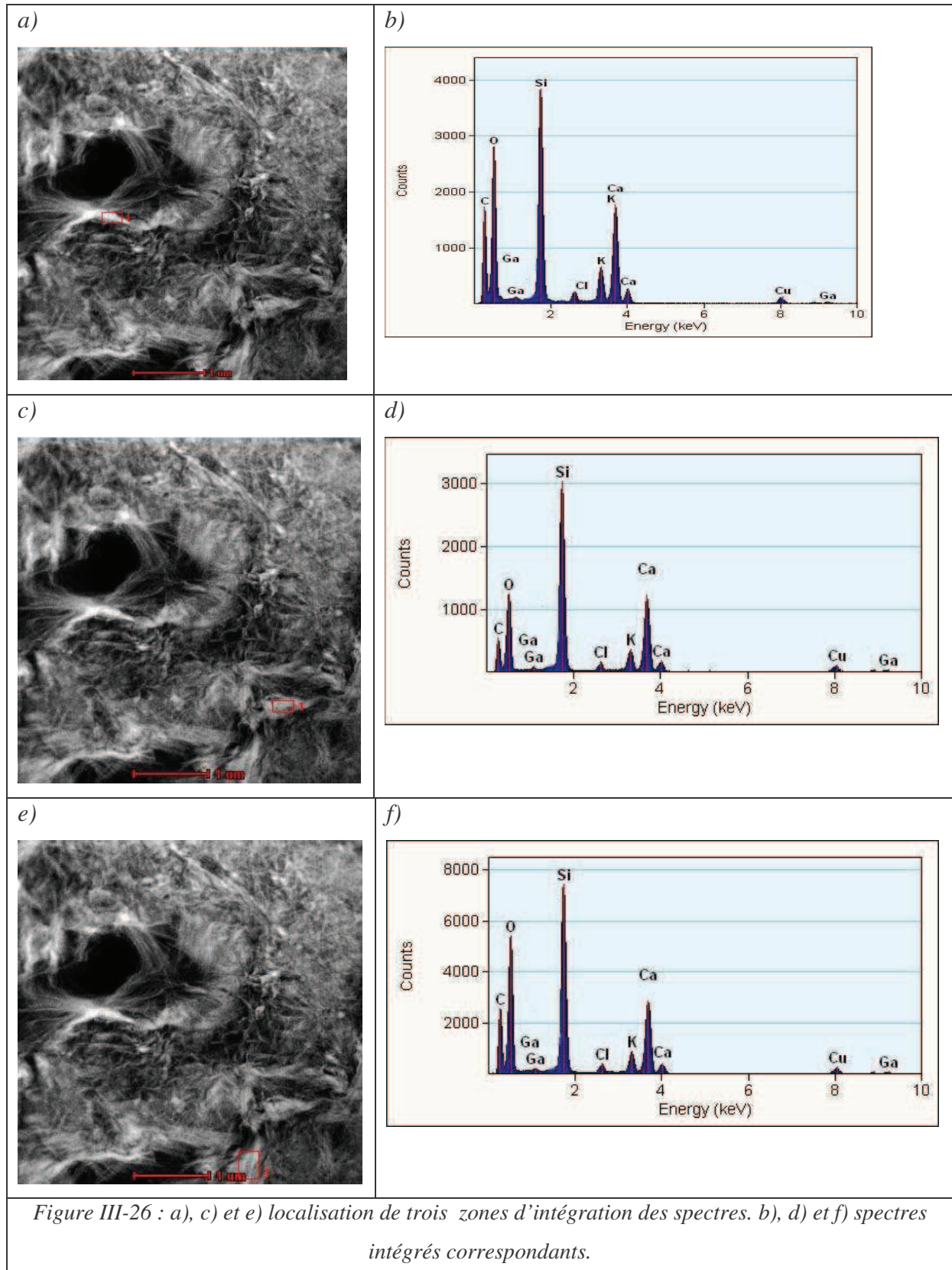


Figure III-25 : Cartographies X au MET des éléments Si, O, K et Ca dans g^r -SiO₂-312h.

Acquisition : 350x350 spectres, taille de sonde 140 nm, temps d'acquisition 0.5s



La deuxième région de cette lame qui a fait l'objet de cartographies chimiques est présentée figure III-27. Les clichés STEM mettent en évidence la même structure fibreuse que la première zone analysée. Cependant la figure III-27 révèle la présence de grains.

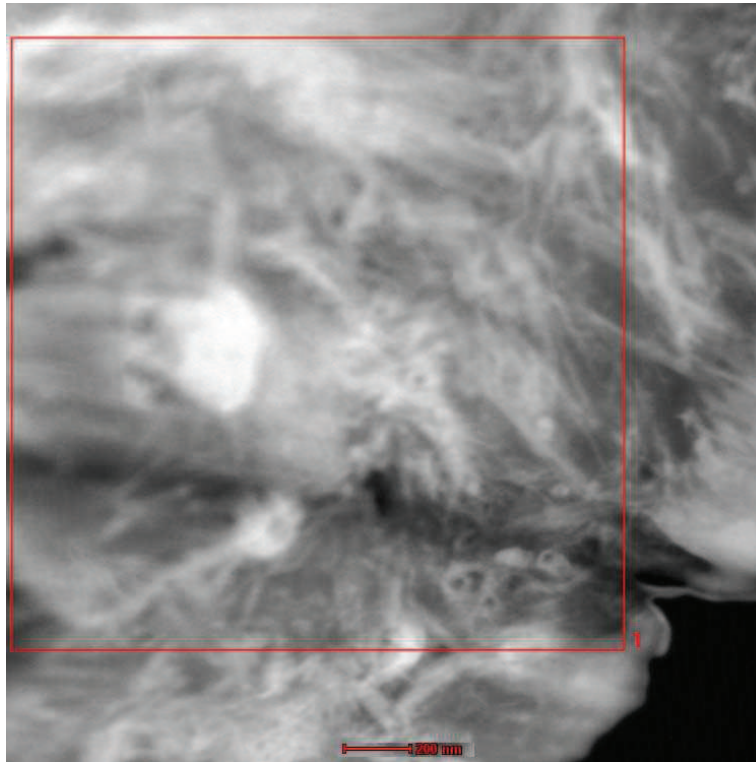


Figure III-27 : Image STEM qui montre la localisation de la zone cartographie

Les cartes chimiques correspondant à cette zone de la lame FIB sont présentées dans la figure III-28. Les éléments Si, O, Ca présentent une très bonne corrélation entre eux. Tandis que le K, montre une distribution différente. L'élément potassium semble former des grains, qu'on suppose dus au KOH non dissout.

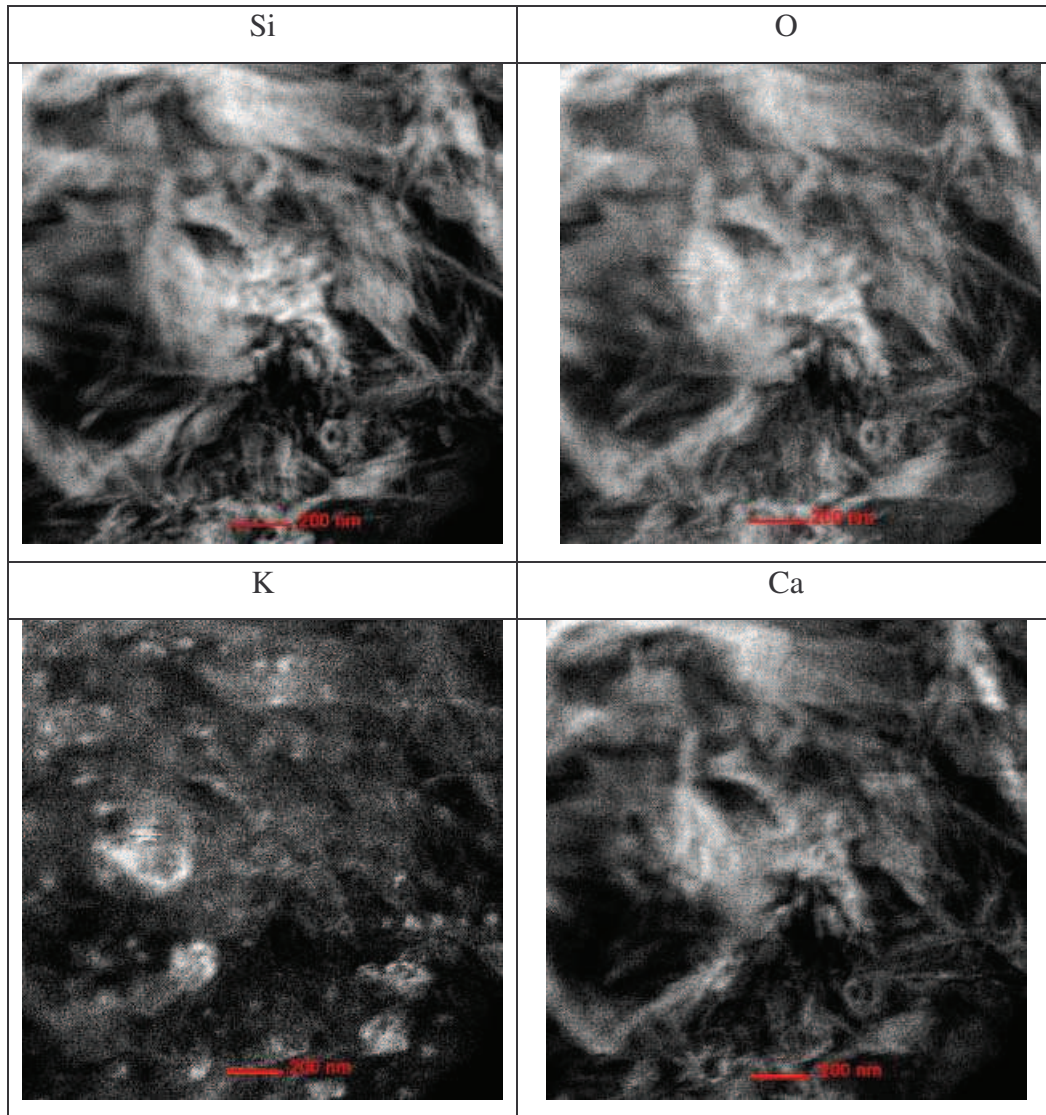
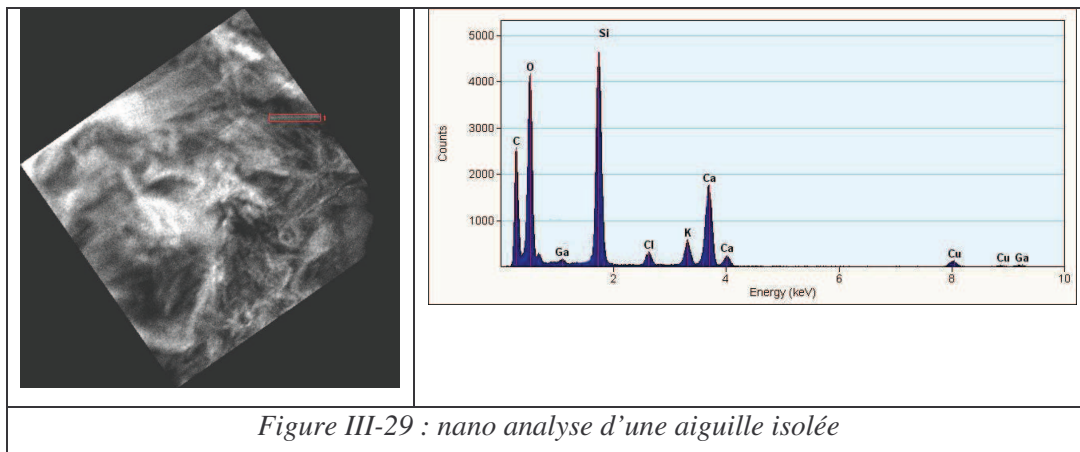


Figure III-28 : Cartographies X des éléments Si, O, K et Ca

Acquisition : 300x300 spectres, taille de sonde 140 nm, temps d'acquisition 0.5s



Une analyse intégrée visant à préciser la composition d'une fibre isolée (aiguille) d'environ 400 nm de longueur (figure III-29) a été réalisée. L'analyse (semi-quantitative) suggère un rapport Ca/Si de l'ordre de 0,53.

II-B-2- Diagramme de DRX, identification des phases

La figure III-30 représente le diagramme de diffraction de rayons X de g^I -SiO₂-312. L'indexation des pics de diffraction nous a permis d'identifier une phase du quartz (SiO₂ ; ICDD : 46-1045) ainsi que des silicates de calcium hydratés (CSH). Les CSH se caractérisent par des pics larges, qui correspondent probablement à une superposition des phases CSH suivantes : [(Ca,K, NaH₃O) (Si,Al) O₃ H₂O] ICDD : 20-0544, [Ca SiO₃ H₂O] ICDD : 03-0606, [(Ca₄Si₅O_{13,5}) (OH)₂] ICDD : 29-0381.

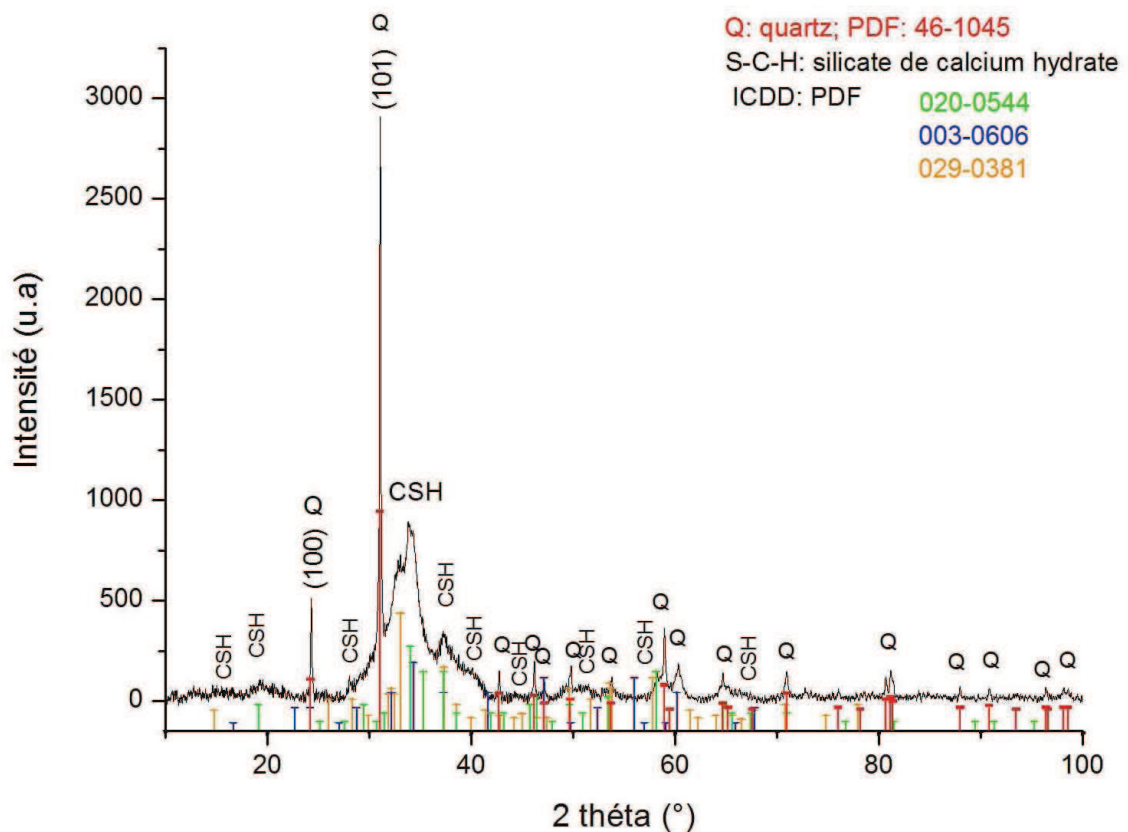


Figure III-30 : Diagramme de diffraction (λ_{Co}) de g^I -SiO₂-312h

II-B-3- Ordre à moyenne et courte distance (Analyse par absorption X)

Nous avons montré au début du manuscrit qu'on retrouve au sein d'un grain toute l'hétérogénéité de la réaction. Nous pouvons ainsi comprendre les mécanismes réactionnels mis en jeu dans la réactivité du granulat soumis à la RAS en faisant une étude ponctuelle sur un seul grain.

L'analyse locale exposée ici, est effectuée sur une zone du granulat de g-SiO₂ qui a réagi 312 h à la RAS.

II-B-3-a- XANES au seuil du Si

Les spectres XANES au seuil K du silicium présentés sur la figure III-31a et 31b sont acquis suivant deux modes de détection ; le mode fluorescence X (FY) et le mode de détection de rendement total d'électrons (TEY). Nous pouvons ainsi apprécier les modifications structurales de l'environnement local du silicium dans le volume (FY) et en surface (TEY).

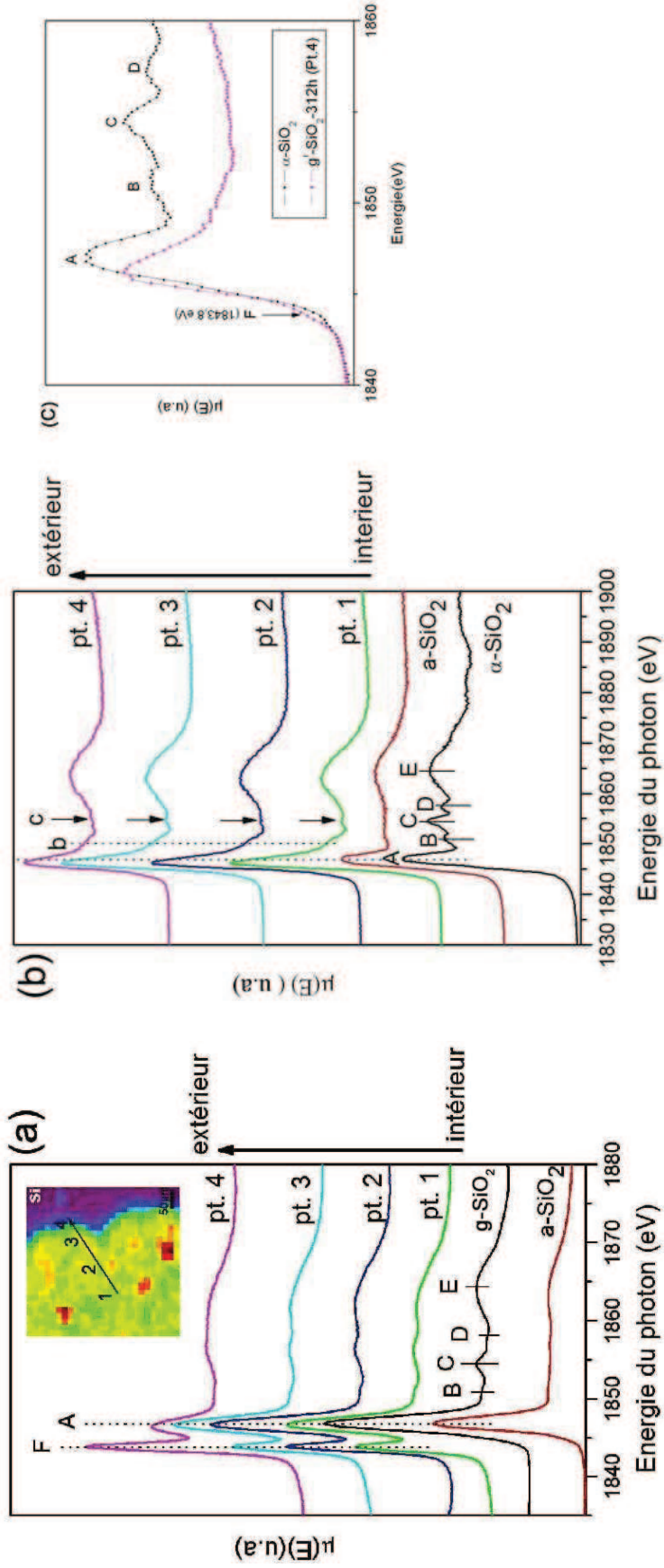


Figure III-31 : Spectres d'absorption XANES au seuil K du silicium de différents points d'une zone de l'échantillon $g\text{-SiO}_2\text{-312h}$ comparés aux spectres de références (quartz : $\alpha\text{-SiO}_2$), (silice amorphe : $a\text{-SiO}_2$), (a) mode TEY, (b) mode TEY, (c) Zoom sur la région du pic F du spectre XANES de $g\text{-SiO}_2\text{-312h}$ (Pt.4) en mode FY.

Les spectres XANES au seuil K du silicium du granulat après 312 heures de RAS correspondent à différents points sondés, de l'intérieur vers l'extérieur du grain (figure III-32).

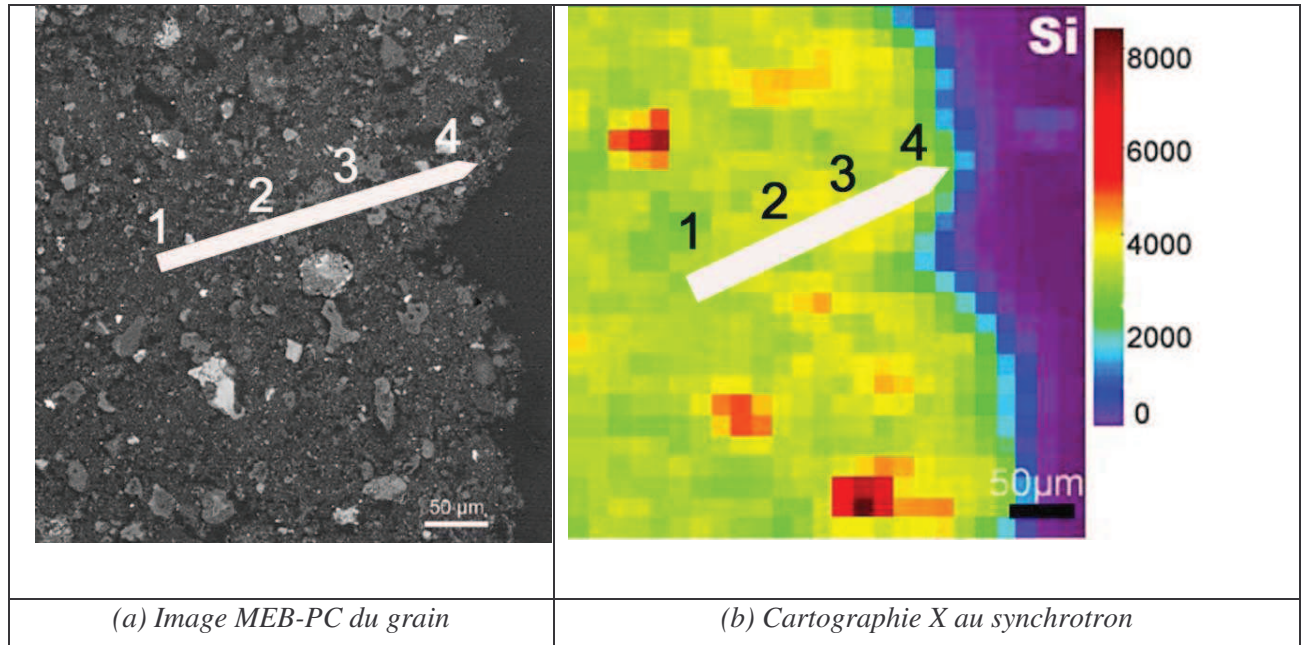


Figure III-32 : Localisation des points sondés dans le grain $g^r\text{-SiO}_2\text{-312h}$, de l'intérieur vers l'extérieur ; 1, 2, 3, 4.

En passant du point 1 à 4, les spectres XANES de l'échantillon $g^r\text{-SiO}_2\text{-312h}$ dévoilent un déplacement de la raie blanche vers les basses énergies d'environ 0,4 eV, ainsi que le large pic qu'on retrouve vers 1861,8 eV présentant un profil qui ressemble plus à la silice amorphe qu'au granulat de départ. En outre, il y a des pics plus faibles observables vers ~1850 eV et 1856 eV. Les faibles traits dans cette région apparaissent mieux en mode fluorescence (pic b et c) de la figure III-31b.

Le pic principal dans le spectre du XANES (pic A) est dû aux transitions dans le silicium de l'état 1s vers l'état 3p (Li et al. 1993), tandis que les pics d'énergie plus élevée ont été différemment attribués à la diffusion multiple, aux différents types de liaisons ou aux transitions dans le silicium des états 3d et les états 3p d'après Henderson et al. (1995).

En comparant les spectres obtenus en mode détection de rendement total d'électrons et en mode fluorescence, on remarque l'apparition du saut d'absorption vers 1843,8 eV noté F sur

la figure III-31. Ce pic apparaît avec une meilleure résolution et plus intense sur les spectres en mode TEY, ce qui suggère un phénomène prépondérant en surface. L'intensité relative du pic F augmente en allant de l'intérieur vers l'extérieur du granulat, comme le montre la figure III-33, où nous avons représenté la variation du rapport d'intensité du pic F par rapport à l'intensité de la raie blanche vers 1846,8 eV (noté A) en différents points sondés dans l'échantillon.

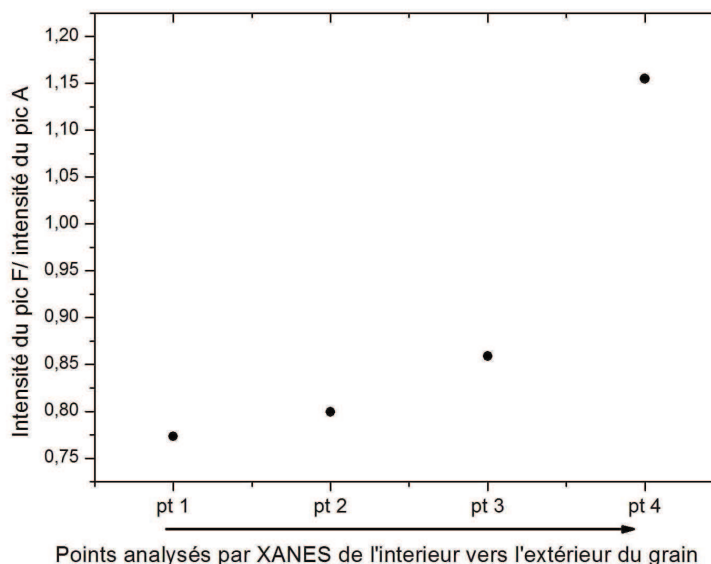


Figure III-33 : Evolution du rapport d'intensité des spectres XANES au seuil K du silicium des pic F / pic A en fonction de la position dans le grain de g' -SiO₂-312h.

L'origine des pics d'énergie plus élevée demeure quelque peu spéculative. Cela est dû à la difficulté du formalisme théorique du XANES bien que cette compréhension s'améliore avec l'intérêt accru pour la modélisation théorique des auteurs tels que (Mo 2001, Levelut et al.2001).

En fait, la plupart des auteurs ne fournissent pas d'explications pour les pics du XANES mais comparent simplement leurs spectres à des standards cristallins dans lesquels l'environnement du Si est connu. Cependant, ceci reste utile puisque l'énergie du seuil K du Si est décalée vers une énergie plus élevée quand le Si passe d'une coordinance 4 vers une coordinance 6 (Sharp et al. 1996, Muthupari 1998), ou avec l'augmentation de la polymérisation d'après (Li et al. 1995, Henderson et al. 1995, Poe et al.1997).

En s'appuyant sur l'hypothèse d'une corrélation entre le déplacement de la position de la raie blanche vers les basses énergies et une dépolymérisation du réseau SiO₂, une évolution

du type de connectivité des tétraèdres autour de l'atome de silicium devrait apparaître dans notre échantillon.

Nous avons vérifié cette hypothèse par spectroscopie RMN ^{29}Si MAS. La figure III-34 représente le spectre RMN de l'échantillon $g\text{-SiO}_2$ avant puis après vieillissement.

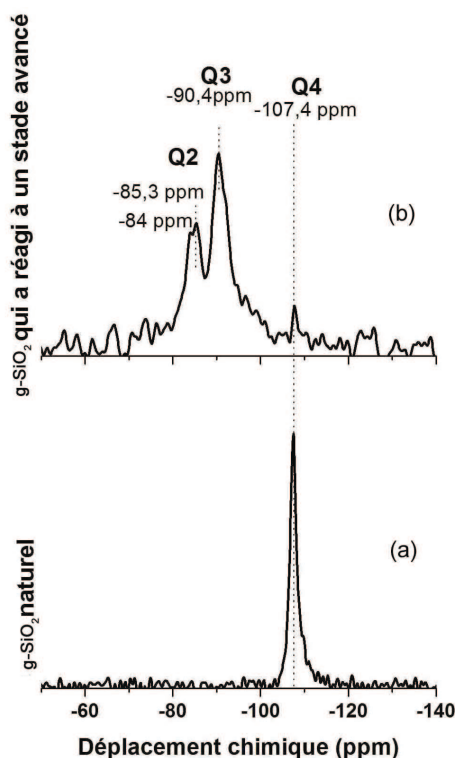


Figure III-34 : spectres RMN ^{29}Si MAS du $g\text{-SiO}_2$ (a) et (b) $g^r\text{-SiO}_2\text{-312h}$

Le spectre RMN ^{29}Si MAS du $g\text{-SiO}_2$ brut présente une seule bande dont l'intensité est significative vers -107 ppm, qui est relié aux sites Q_4 . Après réaction, le spectre de l'échantillon $g^r\text{-SiO}_2\text{-312h}$ montre trois résonances, une faible bande vers -107 ppm, qui correspond au reste des espèces Q_4 initiaux, une bande vers -90 ppm identifiée comme résultant des sites Q_3 et un doublet vers -85 ppm et -84 ppm lié à l'espèce Q_2 (Cong et al. 1993, Chen et al. 2004).

Le résultat RMN montre une modification de la connectivité des tétraèdres, par apparition des sites Q_3 et Q_2 au détriment des sites Q_4 initialement majoritaires dans la structure du $g\text{-SiO}_2$ de départ. Ceci devrait introduire des changements à courte distance autour de l'environnement local du Si, que nous allons tenter d'appréhender par l'analyse des spectres EXAFS.

II-B-3-b- EXAFS au seuil K du silicium

Nous avons représenté sur la figure III-35a et III-35b les spectres EXAFS et les modules de la transformée de Fourier en mode FY du $g\text{-SiO}_2$ de référence et de deux points (centre du grain (pt 1) et bord du grain (pt 4)) de l'échantillon $g^r\text{-SiO}_2\text{-312h}$.

Le dépouillement des spectres EXAFS des points 2 et 3 n'est pas donné ici car ils ressemblent assez à celui du point central (point 1).

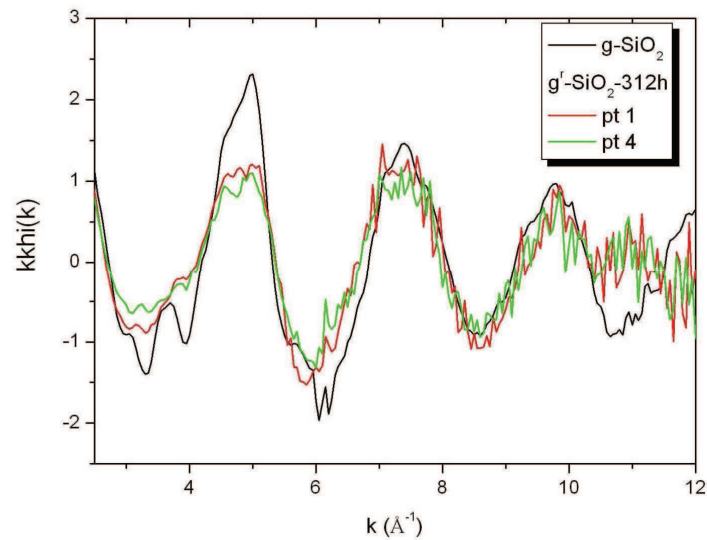


Figure III-35a : Fonction EXAFS $k\chi(k)$ au seuil K du Si de $g^r\text{-SiO}_2\text{-312h}$ (centre du grain : pt1 et bord du grain : pt4) avec $g\text{-SiO}_2$ de référence.

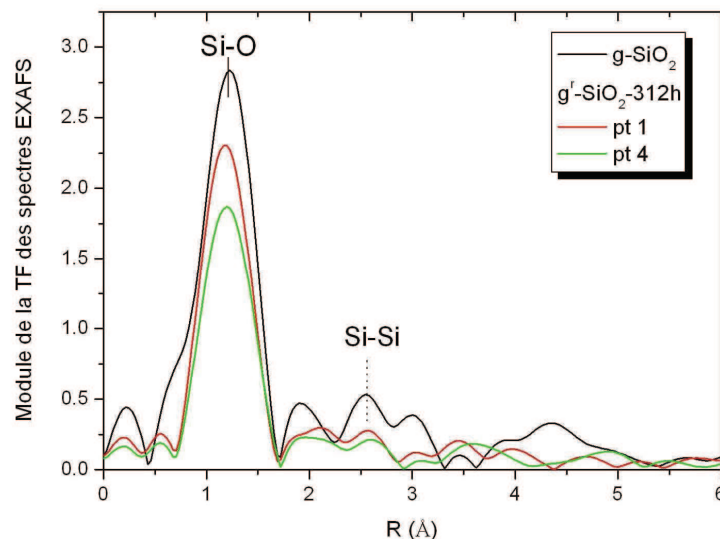


Figure III-35b : Amplitude de la transformée de Fourier non corrigée de $g^r\text{-SiO}_2\text{-312h}$ (centre du grain : pt1 et bord du grain : pt4) avec $g\text{-SiO}_2$ de référence.

Le spectre EXAFS du g-SiO₂ dévoile des oscillations qui sont caractéristiques de l'ordre à courte distance qui règne dans cette structure. L'amplitude de la transformée de Fourier non corrigée du déphasage montre un premier pic intense et large attribué aux premiers atomes d'oxygènes (Si-O) voisins, le second pic est lié aux atomes seconds voisins Si (Si-O-Si). Les pics observables dans la région R supérieur à 4 Å représentent les atomes Si et O (3^{ème}, 4^{ème}) voisins lointains (Yoshida et al. 2001, Boinski et al. 2004).

Le spectre EXAFS et le module de la TF des différents points sondés dans g^r-SiO₂-312h montrent des différences par rapport à celui du g-SiO₂ de départ.

Sur les spectres EXAFS on distingue une atténuation des amplitudes des oscillations EXAFS dans g^r-SiO₂-312h. Cependant l'allure reste semblable à celle du granulat de départ jusqu'à 10 Å⁻¹, au delà les fonctions EXAFS sont en déphasage.

Quant au module de la TF, les changements observés concernent la diminution de l'intensité de la 1^{ère} distribution lié à la première sphère de coordination de l'atome de Si. Ce pic, comme nous l'avons vu dans le cas du quartz est associé au trajet du photoélectron entre l'atome de silicium absorbeur et les quatre atomes oxygènes premiers voisins. Le second changement observé concerne l'intensité du pic associé aux seconds voisins, mais tout en ayant une position semblable à celle dans g-SiO₂ de départ. Ce qui indique que nous sommes toujours en présence d'atomes Si comme seconds voisins.

Après avoir étudié les modifications de l'environnement local du Si dans le g-SiO₂ induite par la réaction, nous avons souhaité analyser par l'intermédiaire des données XANES les environnements respectifs des atomes de calcium et potassium aux mêmes positions sondées pour l'atome du silicium.

II-B-3-c- XANES au seuil K du Calcium

La figure suivante (figure III-36) représente les spectres XANES au seuil K du calcium et la cartographie X correspondante qui montre les points analysés dans le grain.

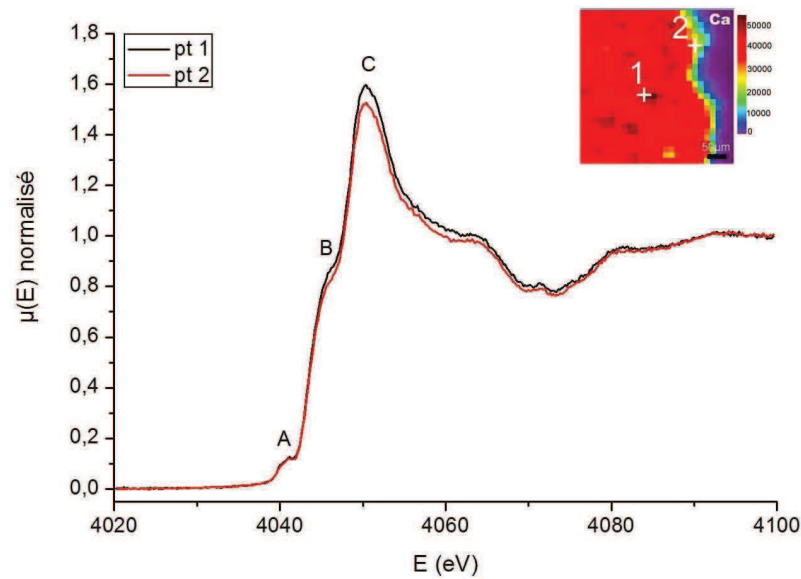


Figure III-36 : Spectres XANES au seuil K du Ca en mode FY de deux points du grain g' -SiO₂-312h; (pt 1 : intérieur du grain, pt 2 : extérieur du grain)

L'allure des spectres XANES est pratiquement identique quel que soit le point sondé dans le grain. Une faible variation des amplitudes des signaux probablement due à la quantité de la phase étudiée est à noter.

Les deux spectres présentent un pré-pic (A) vers 4040 eV qui correspond à la transition $1s \rightarrow 3d$ (Combes et al. 1991) qui est indépendant de la quantité de Ca sondé (Oberti et al. 2006). Un épaulement (B) présent sur les deux spectres à 4046 eV, cet épaulement relié à la transition $1s \rightarrow 4s$ a été déjà observé dans le composé CaF₂ (Liou et al. 2004). Vers 4050 eV on observe un pic intense « la raie blanche » (C) qui se trouve à la même position pour les deux points considérés, cette dernière résonance correspond à la transition $1s \rightarrow np$. Ces informations indiquent qu'il n'y a pas de changement du nombre de coordination autour du calcium et de l'environnement atomique de la phase comportant le calcium.

II-B-3-d- XANES au seuil K du potassium

Malheureusement, lors de l'acquisition des spectres au synchrotron, un problème sur la ligne LUCIA avait provoqué la perte des spectres XANES des différents points

analysés sur le grain. Nous n'avons réussi à récolter que les 3 spectres correspondant à un seul point d'analyse dans le grain. Celui-ci est présenté sur la figure III-37

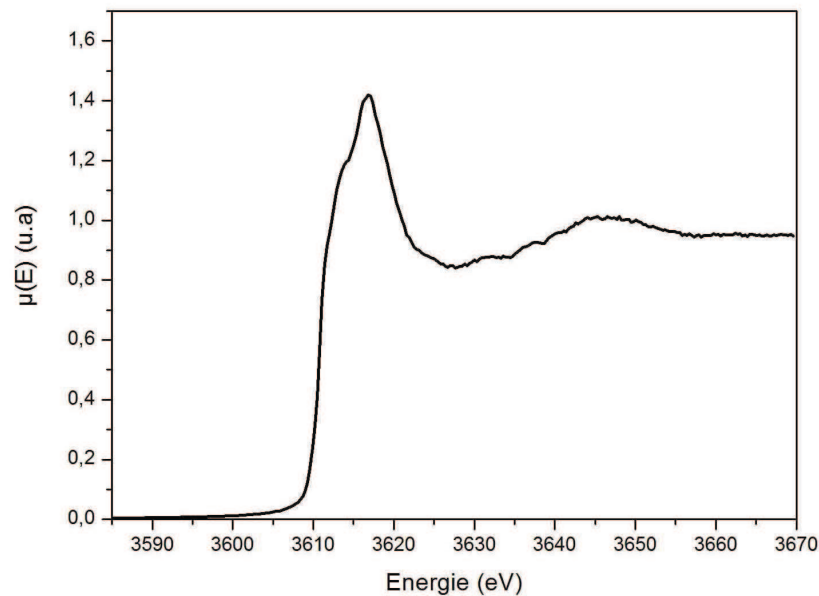


Figure III-37 : Spectre XANES au seuil K du potassium en mode FY du grain g' -SiO₂-312h

Le spectre XANES (figure III-37) est dominé par la raie blanche vers 3617 eV et juste avant, on distingue un épaulement vers 3614 eV.

L'interprétation des spectres XANES au seuil K du potassium est difficile, n'ayant pas de modèle. Notre discussion sera basée sur une corrélation avec d'autres techniques d'analyse.

II-C- Evolution du granulat au delà de 312 heures

II-C-1- Identification des phases

Les diagrammes de DRX de la figure III-38 représentent l'évolution du granulat au delà de 312 h : 336 h, 408 h et 432 h (l'état à 30h étant rappelé pour bien montrer l'évolution). On retrouve les mêmes phases que celles identifiées précédemment (figure III-30). Cependant, les pics de diffraction de la portlandite qui apparaissent à 30h de réaction, ont totalement disparu à partir de 312h.

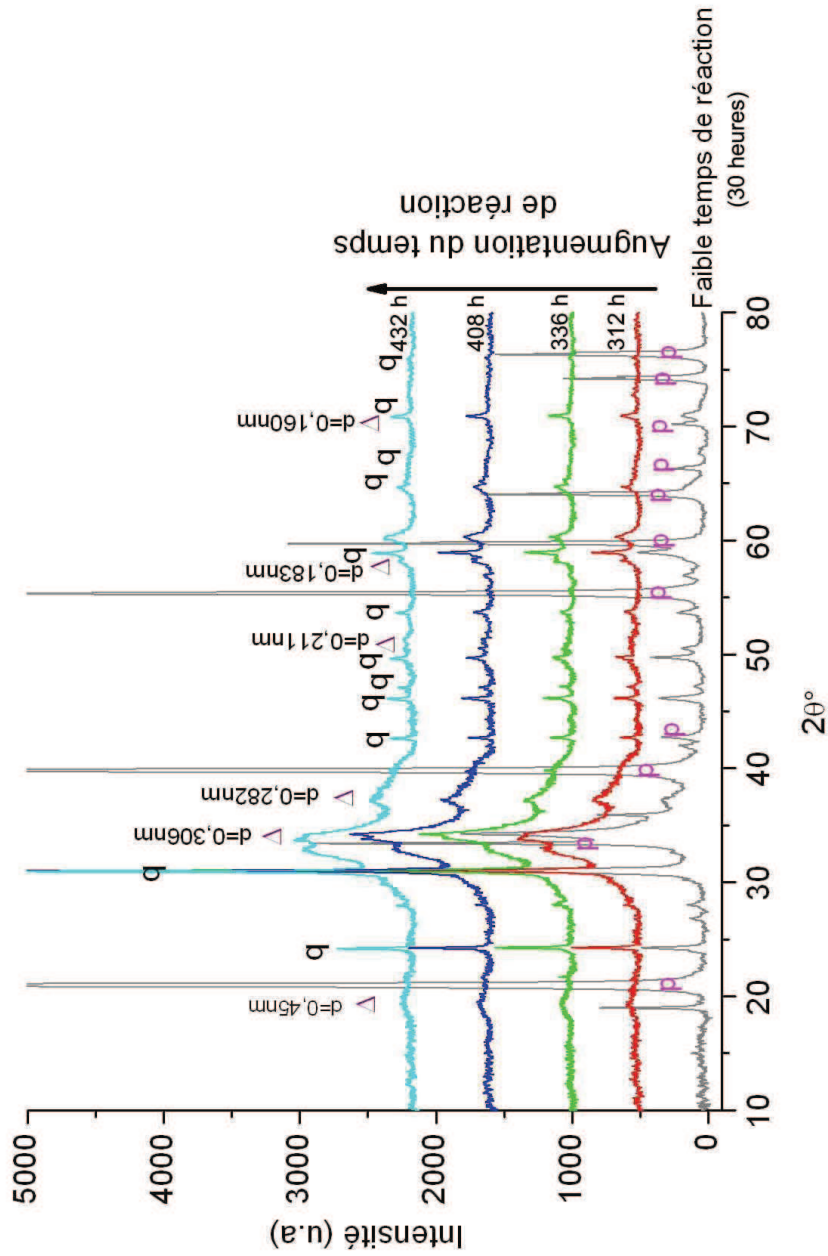


Figure III-38 : Diagramme de diffraction des rayons X (λ_{Cu}) des granulats 30h, 312 heures, 336 heures, 408 heures et 432 heures de RAS (les phases indexées sont repérées par les lettres suivantes : q = Quartz (ICDD : 46-1045), p : portlandite (ICDD : 72-156), Δ : silicate de calcium hydraté[(Ca,K,NaH₃O)(Si,Al)O₃H₂O] ICDD : 20-0544, [Ca SiO₃H₂O] ICDD : 03-0606, [(Ca₄Si₅O_{13.5}(OH)₂] ICDD : 29-0381).

L'augmentation du temps de réaction au delà de 312 h n'induit pas de modifications majeures des phases présentes. Cependant en examinant la zone angulaire entre 25° et 45° , on constate une légère évolution des pics situés vers $2\theta = 32,72^\circ$ et $2\theta = 33,73^\circ$ avec le temps de réaction (figure III-39).

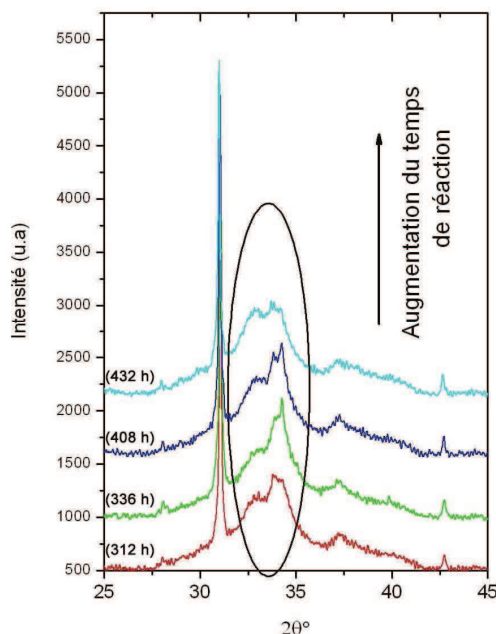


Figure III-39 : Diagrammes de DRX des échantillons après 312 h, 336 h, 408 h et 432 h de réaction ($\lambda_{Co} = 1.788970 \text{ \AA}$).

Avec l'augmentation du temps de réaction l'intensité relative du pic de diffraction vers $32,72^\circ$ augmente. Cette évolution sera abordée dans la partie discussion.

II-C-2- Evolution des paramètres position et largeur à mi-hauteur (FWHM)

Nous allons étudier l'évolution des paramètres position et largeur à mi hauteur du pic (101) du quartz et du halo dans g-SiO₂ soumis à la RAS pendant différent temps. Les diagrammes de DRX étudiés ont été traités sans bruit de fond ni $K\alpha_2$.

II-C-2-a- Evolution de la position et la FWHM du pic (101)

La figure III-40 montre l'évolution de la position et de la largeur à mi hauteur (FWHM) du pic de diffraction (101) au cours de la réaction.

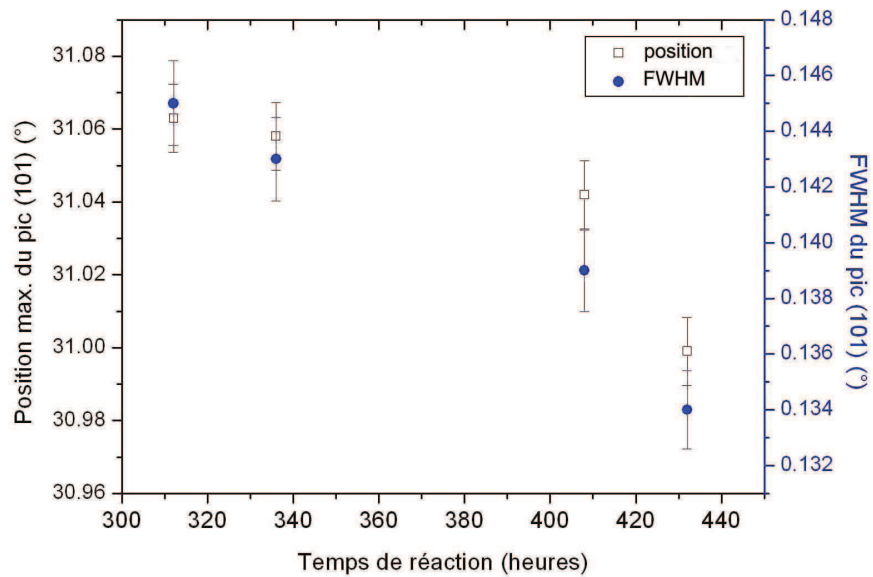


Figure III-40 : Evolution de la position (symbole carré sur le graphe) et de la FWHM (symbole rond) du pic (101) dans g^r -SiO₂ avec le temps de réaction

On constate que les deux paramètres, position et largeur à mi-hauteur du pic (101) diminuent avec l'avancée de la réaction.

II-C-2-b- Evolution de la position et la FWHM du halo

Les positions ainsi que les largeurs à mi-hauteur du halo sont données dans le tableau III-6 ci-dessous. Comme dans le cas du pic (101) ces valeurs montrent que la position du halo se déplace vers les petits angles avec l'augmentation de la durée de réaction, en revanche la largeur à mi-hauteur ne montre pas une évolution bien définie.

Temps de réaction (heures)	Position maximale du halo (°) ($\pm 0,14$)	FWHM du halo (°) ($\pm 0,08$)
312	34,477	8,5
336	34,325	9,23
408	33,683	8,28
432	33,042	9,69

Tableau III-6 : Position et FWHM du halo créée par la RAS dans les échantillons de g^r -SiO₂ à différents temps de réaction

II-C-2-c- Taille moyenne des domaines de cohérence

Ce paramètre est utilisé pour appréhender le degré de cristallinité de la phase SiO_2 cristalline résiduelle. Comme le montre la figure III-41, un accroissement de la taille moyenne des domaines de cohérence apparaît dans le $\text{g}^{\text{r}}\text{-SiO}_2$ avec l'augmentation du temps de réaction.

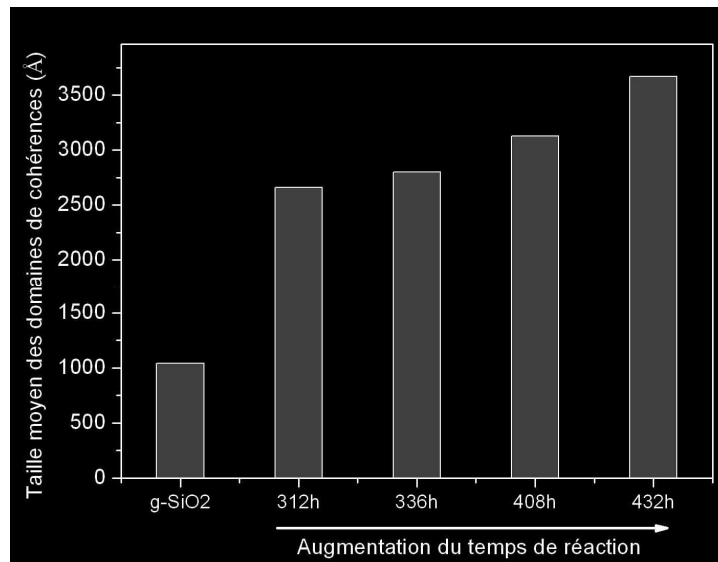


Figure III-41 : Evolution de la taille des cristallites dans $\text{g}^{\text{r}}\text{-SiO}_2$ en fonction de la durée de réaction (heures)

Après avoir étudié l'évolution en fonction du temps de la réaction dans le granulat soumis à la RAS, l'étape suivante consiste à étudier l'empreinte de la réaction sur la structure SiO_2 du $\text{g}^{\text{r}}\text{-SiO}_2$.

II-D- Etude du système sans cations ($\text{g}^{\text{r}}\text{-SiO}_2\text{-ssc}$)

Ce chapitre présente l'évolution du granulat g-SiO_2 soumis à la RAS en portant une attention particulière à l'évolution structurale de la silice au cours de la réaction. Pour cela, les échantillons soumis à la RAS sont ensuite lavés à l'acide chlorhydrique. Ce traitement a pour conséquence d'éliminer les produits de réaction et d'enlever les cations en les remplaçant par des protons. Nous sommes donc en présence d'un échantillon composé essentiellement du réseau de la silice qui a gardé l'empreinte de la réaction.

II-D-1- Microstructure

Des observations au MEBE du g-SiO₂ et des échantillons g^r-SiO₂-ssc, faites après plusieurs temps de dégradation (6h, 30h, 72h, 168h, 312h), nous permettent de voir l'évolution de la morphologie des grains. La figure III-42 représente ces différents aspects en fonction du temps de dégradation.

La figure III-42 (a) est représentative de l'aspect d'un grain du granulat de départ. On distingue les bords du grain bien défini, avec une surface relativement saine contenant des défauts (pores) de tailles variables allant de quelques microns à quelques dizaines de microns.

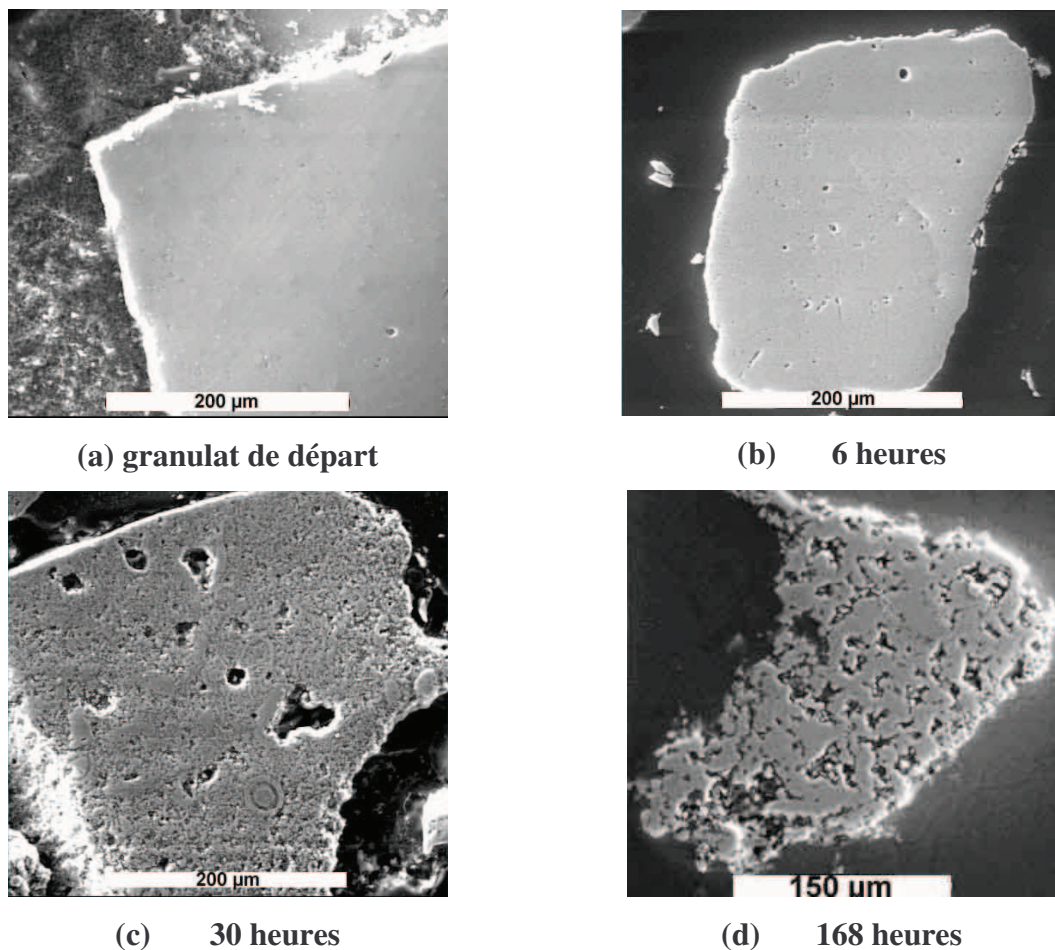


Figure III-42 : Évolution de la microstructure du g^r-SiO₂-ssc en fonction du temps de réaction

Au fur et à mesure que la réaction progresse, on constate une augmentation du nombre de pores et de fissures. Les stades les plus avancés montrent que le taux de dissolution de la silice est très hétérogène au sein d'un même grain.

II-D-2- - Suivi de la dégradation par DRX

La figure III-43 présente les diagrammes de diffraction du granulats de départ et des échantillons g^r -SiO₂-ssc à différents temps de réaction (30 heures, 72 heures, 168 heures et 312 heures).

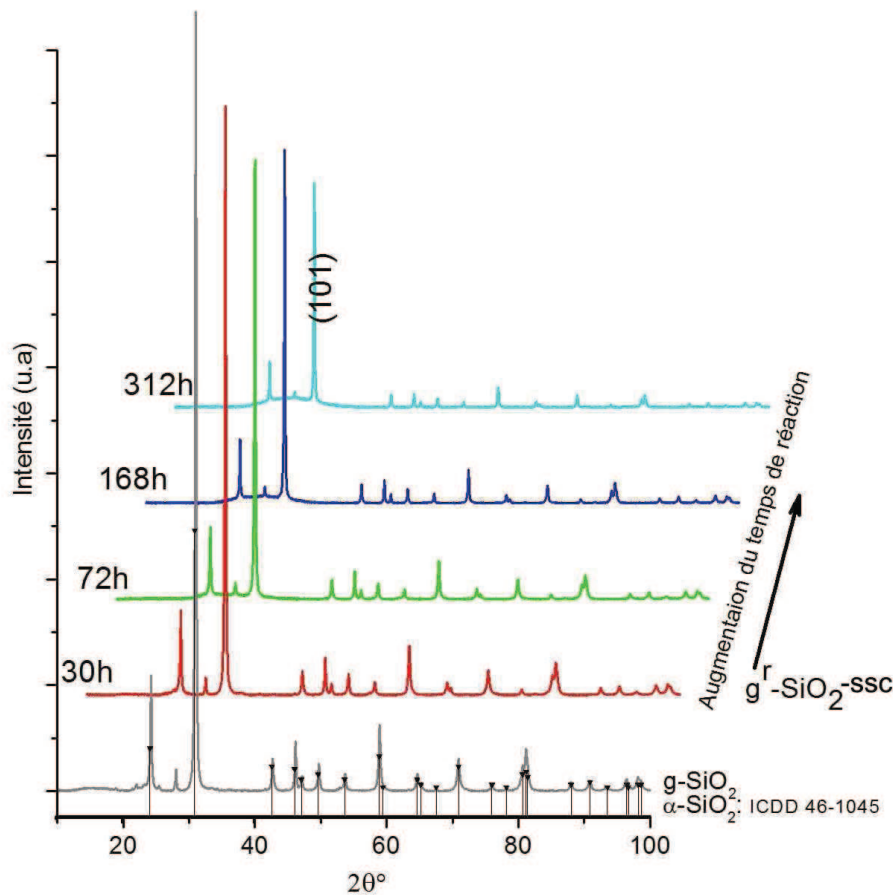


Figure III-43 : Diagrammes de diffraction des rayons X (λ_{Co}) du g -SiO₂ (gris) et des échantillons g^r -SiO₂-ssc (couleurs). Les diagrammes présentés ont subi les traitements suivants : soustraction du bruit de fond, de la $K_{\alpha 2}$ et lissage, à l'aide du logiciel de dépouillement (« Eva » $diffraction^{plus}$, Brucker). Pour des raisons de clarté, les diagrammes sont décalés de 5° horizontalement, et espacés verticalement.

La phase cristallisée présente des pics de diffraction caractéristiques d'une phase de quartz. Avec l'augmentation du temps de réaction, on remarque une décroissance de l'intensité et un affinement des pics de diffraction. D'autre part, l'avancement de la réaction s'accompagne de l'apparition d'un halo situé entre $2\theta = 18^\circ$ à 37° avec un maximum vers $2\theta = 27^\circ$. La figure III-44 montre l'évolution du halo avec l'augmentation du temps de réaction.

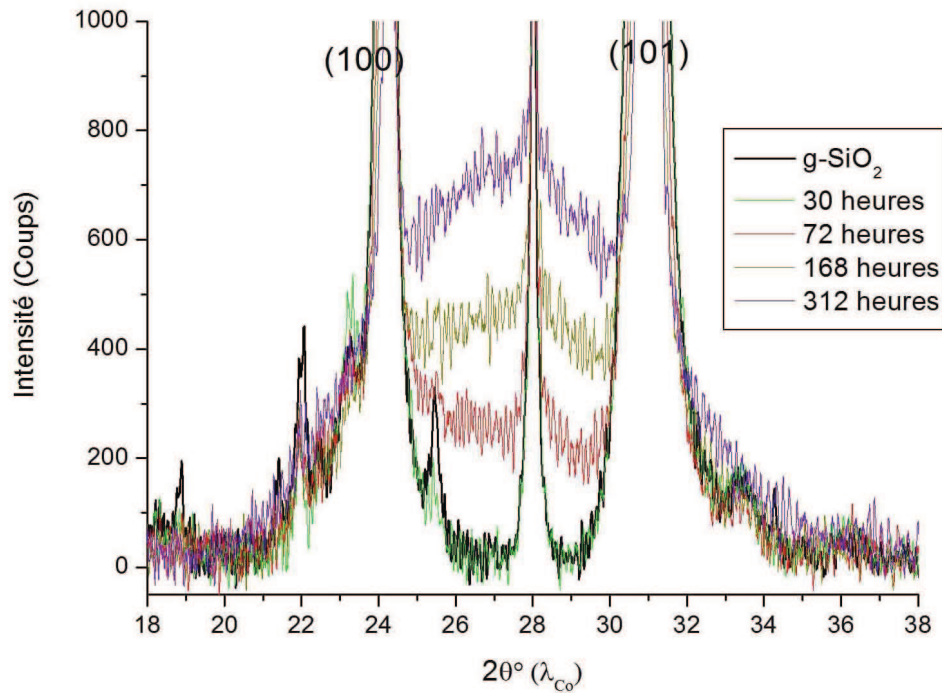


Figure III-44 : Diagrammes de diffraction. Zoom sur le halo.
(Noir) $g\text{-SiO}_2$ (couleur) $g^r\text{-SiO}_2\text{-ssc}$ (30h, 72h, 168h, 312h).

La présence des pics de diffraction dans les diagrammes du $g^r\text{-SiO}_2\text{-ssc}$ indique l'identification d'une phase SiO_2 qui a résisté à la réaction. En utilisant la formule de Scherrer nous avons calculé la taille moyenne des domaines de cohérence en fonction du temps de réaction. L'évolution est présentée sur la figure III-45.

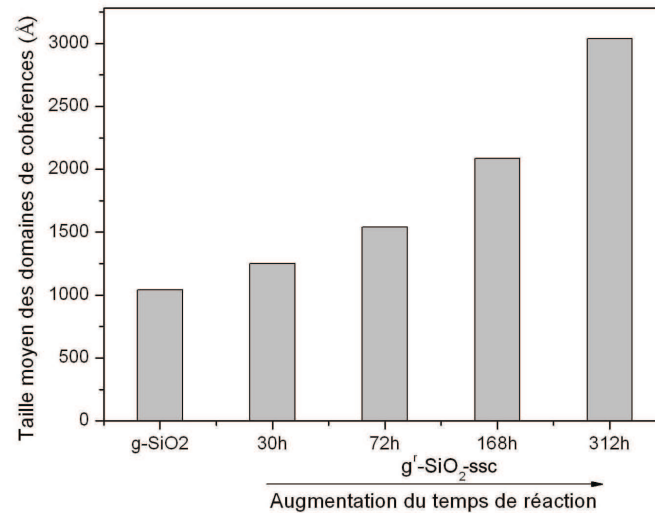


Figure III-45 : Evolution de la taille moyenne des domaines de cohérence en fonction du temps de réaction (heures)

La comparaison entre la taille moyenne des cristallites liées au plan (101) dans le granulat qui a réagi à la RAS durant 312 heures et le granulat dans le système sans cation $g^r\text{-SiO}_2\text{-ssc}$ (312h) est présentée dans le tableau III-7 ci-dessous.

Echantillon	Taille moyenne des domaines de cohérences (Å)
g-SiO ₂ de départ	1042
$g^r\text{-SiO}_2\text{-312h}$	2659
$g^r\text{-SiO}_2\text{-ssc (312h)}$	3039

Tableau III-7 : Comparaison de la taille moyenne des domaines de cohérence

On remarque une augmentation de la taille moyenne des domaines de cohérence après extraction des cations du $g^r\text{-SiO}_2\text{-312h}$.

L'évolution en fonction du temps de réaction des paramètres largeur à mi-hauteur et de la position angulaire du maximum du pic (101) du quartz dans les échantillons $g^r\text{-SiO}_2\text{-ssc}$ est montrée sur la figure III-46.

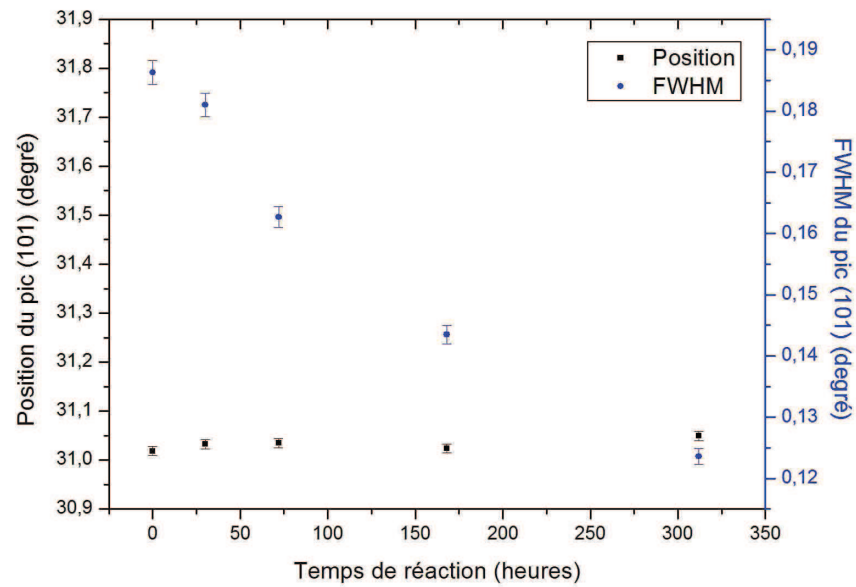


Figure III-46 : Evolution en fonction du temps de réaction du profil du pic (101) du quartz dans g^r - SiO_2 -ssc.

On observe une décroissance de la largeur à mi-hauteur avec la progression de la réaction, en revanche la position du pic semble ne pas varier. Une démarche similaire est appliquée au halo créé par la réaction, les résultats sont donnés sous forme de tableau (tableau III-8)

Temps de réaction	Position du halo (°) ($\pm 0,11$)	FWHM du halo (°) ($\pm 0,08$)
72 h	27,95	10,25
168h	27,75	9,5
312h	27,46	9,15

Tableau III-8 : Evolution dans g^r - SiO_2 -ssc des paramètres position et FWHM du halo

D'après les valeurs rapportées sur le tableau III-8, la phase composant le halo subit des modifications qui sont révélées par le décalage de la position du halo vers les faibles valeurs angulaires (grandes distances réticulaires) et par la diminution de la largeur à mi-hauteur des halos formés lors de la réaction.

Pour récapituler nous pouvons affirmer que la fraction bien cristallisée résiste à la contrainte chimique comme le montre la présence des réflexions de Bragg (même position). Cependant, la diminution de l'intensité et l'affinement des pics de diffraction, indique la vulnérabilité de la phase mal cristallisée et des défauts présents qui favorisent la dépolymérisation du réseau siliceux.

Après avoir étudié la microstructure, la structure à longue distance, des interrogations persistent quant aux changements dans la structure locale de g^r -SiO₂-ssc autour de l'atome de silicium. L'analyse par spectroscopie d'absorption X, semble être la technique la plus appropriée pour sonder le matériau et apporter des informations à moyenne et à courte distance.

II-D-3- Étude de l'ordre à moyenne et à courte distance

Nous allons étudier en premier lieu les spectres XANES qui vont nous permettre de remonter aux informations sur l'organisation structurale des atomes à une distance de l'ordre de 10 Å (Levelut et al. 2001, Khouchaf et al. 2005), la symétrie et l'état d'oxydation de l'atome absorbeur (Li et al. 1994) ainsi que l'ordre à moyenne distance qui règne dans nos échantillons. En deuxième lieu, le dépouillement des spectres EXAFS nous dévoile la nature et le nombre d'atomes voisins autour de l'atome Si absorbeur, ainsi que les distances interatomiques.

Dans les conditions expérimentales décrites au chapitre II, nous avons enregistré les spectres XANES de nos échantillons en utilisant le quartz (α -SiO₂) et le verre de silice (a -SiO₂) comme références.

II-D-3-a- XANES au seuil K du Si des échantillons g^r -SiO₂-ssc

Les spectres XANES des échantillons g^r -SiO₂-ssc après différents temps de réaction sont présentés sur la figure III-47. Les pics sont semblables à ceux des spectres de α -SiO₂ et g -SiO₂. Les positions de la raie blanche (A) et des pics C et E sont identiques à celles du g -SiO₂. Cependant, on remarque une atténuation de l'amplitude des pics de structures fines (B, C, D) avec l'augmentation du temps de réaction.

Ces différentes structures fines étant sensibles à l'ordre à moyenne distance ($\sim <10 \text{ \AA}$). (Dien Li et al. 1994, Real et al. 1997, Levelut et al. 2001), leurs atténuations témoignent d'un désordre qui s'établit à cette échelle. L'accroissement du désordre est particulièrement visible sur le spectre de l'échantillon attaqué pendant 312h qui ressemble à celui de la silice amorphe (figure III-10).

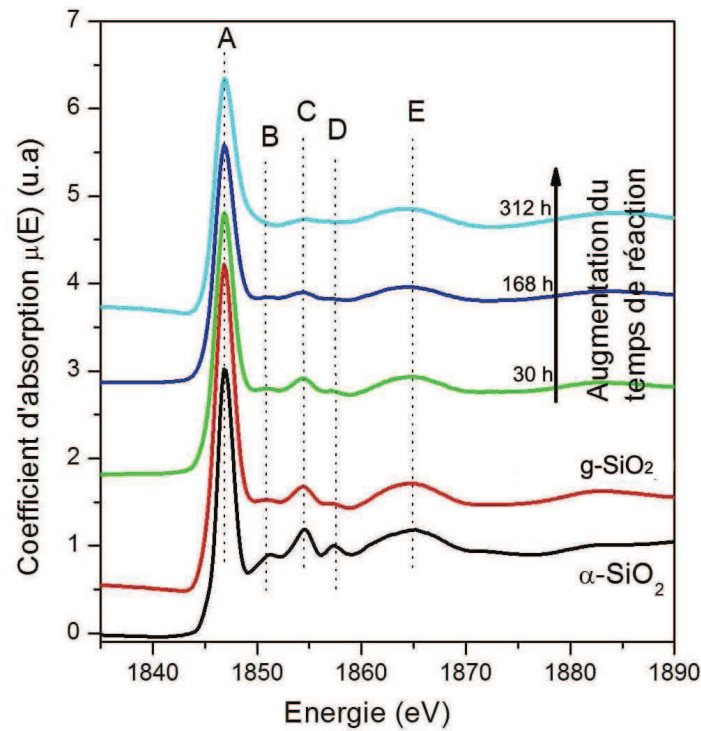


Figure III-47 : Spectres XANES au seuil K du Si du quartz, $g\text{-SiO}_2$ et des échantillons $g^r\text{-SiO}_2\text{-ssc}$ à des temps de réaction différents

II-D-3-b- EXAFS au seuil K du Si des échantillons $g^r\text{-SiO}_2\text{-ssc}$

Les modules de la TF des spectres EXAFS des échantillons $g^r\text{-SiO}_2\text{-ssc}$ à différents temps de réaction (30 heures, 72 heures, 168 heures et 312 heures) et du $g\text{-SiO}_2$ de départ, sont présentés sur la figure III-48.

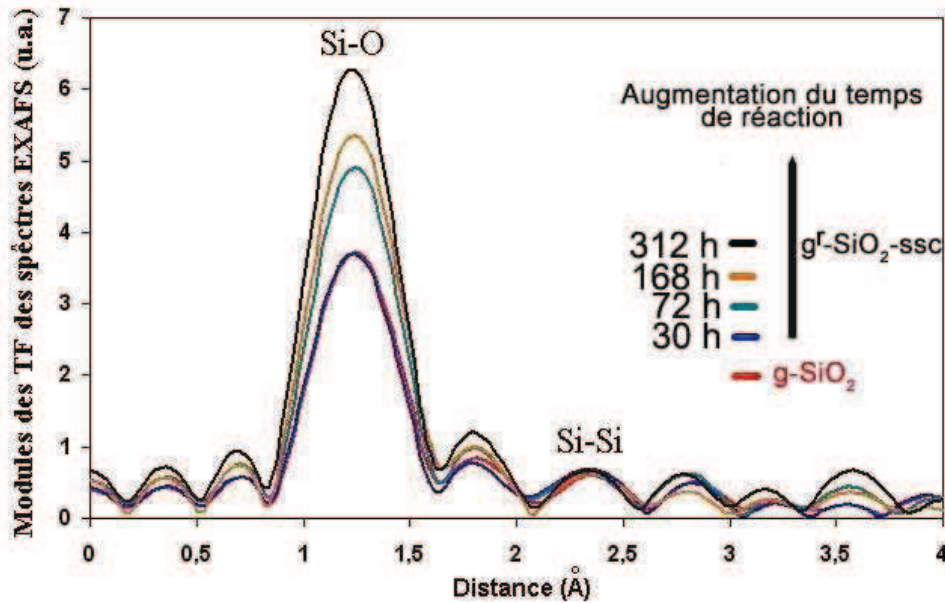


Figure III-48 : Modules de la TF non corrigés de déphasage des spectres EXAFS du $g\text{-SiO}_2$ et $g'\text{-SiO}_2\text{-ssc}$ à différents temps de réaction

Nous nous intéresserons aux amplitudes des deux premières courbes du module de la TF sans correction du déphasage, situées à environ 1,2 et 2,4 Å. Celles-ci témoignent de l'état de l'environnement des atomes de silicium dans la première et la seconde sphère de coordination. Ces sphères représentent respectivement la présence d'atomes d'oxygènes (O) et d'atomes de silicium (Si). Leurs positions n'indiquent quasiment aucun changement dans les distances séparant les premiers et les seconds voisins des atomes de silicium. Grâce au programme de simulation de Michalowicz (1997), ces distances ont pu être déterminées, elles sont égales à $1,60 \pm 0,02$ Å et $3,07 \pm 0,02$ Å respectivement pour les premiers et seconds voisins. Avec l'accroissement du temps d'attaque chimique, l'amplitude des premiers voisins croît de façon importante ce qui indique un accroissement de l'ordre dans cette sphère de coordination.

Seconde partie : Etude de la réactivité de la silice amorphe (a-SiO₂).

Nous avons montré au début de ce chapitre que le matériau g-SiO₂, hétérogène, est le siège de plusieurs mécanismes réactionnels quand il est soumis à la RAS. La silice mal cristallisée et/ou amorphe est la plus vulnérable. Cette observation importante nous a conduits à étudier le comportement de la silice amorphe (a-SiO₂) face à la réaction.

III- Etude de la silice amorphe soumise à la RAS

III-A- Caractérisation des échantillons après attaque chimique

III-A-1- Evolution de la micro- et nanostructure

III-A-1-a- Observation au MEB-PC

Les observations en MEB-PC faites sur la silice amorphe qui a réagi durant 312 heures à la RAS (a^r-SiO₂-312h) sont présentées sur les figures III-49 et 50 ci-dessous :

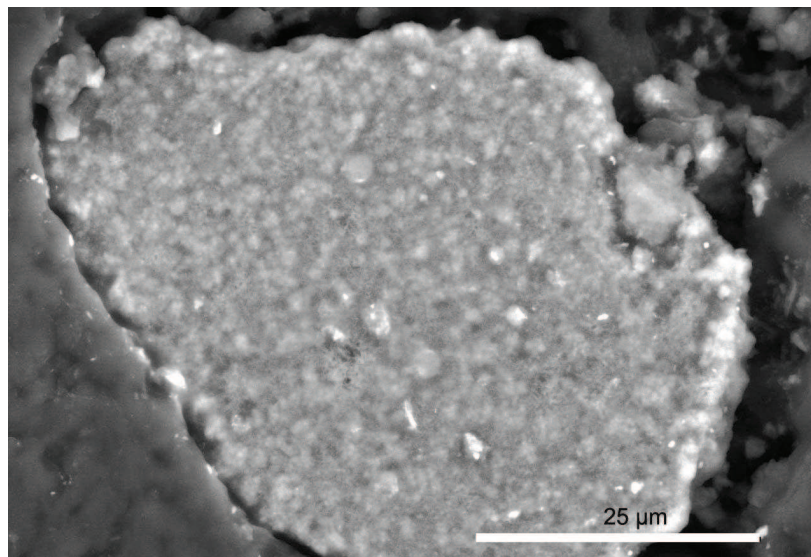


Figure III-49 : Observation au MEB-PC (électrons rétrodiffusés ; e.r) de a^r-SiO₂-312h. Le matériau, initialement sans texture visible, développe des hétérogénéités.

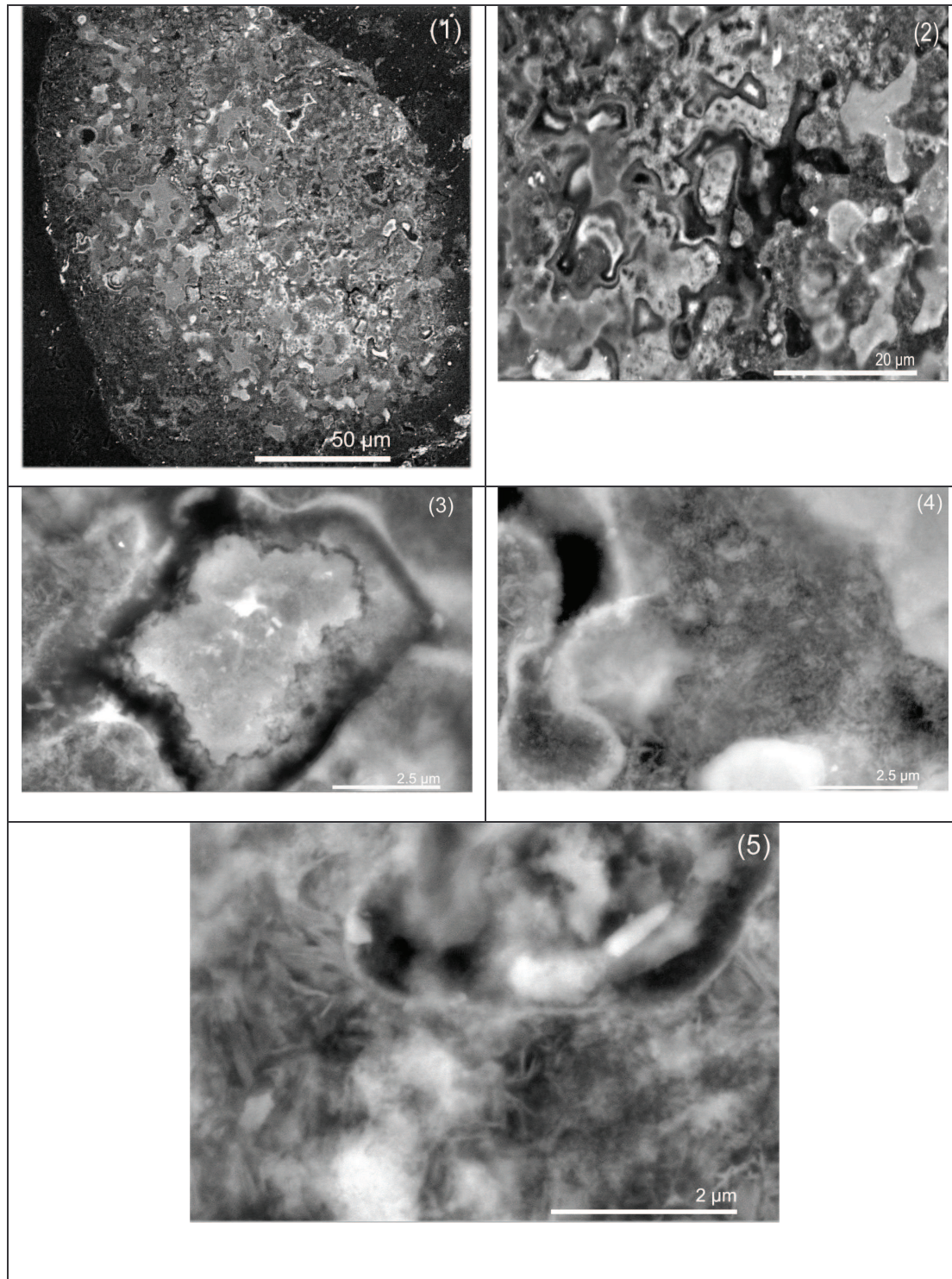


Figure III-50 : Observation au MEB-PC (e.r) de α' -SiO₂-312h. Observation de la texture du produit de réaction à fort grandissement

Les figures III-49 et 50 montrent quelques aspects qui témoignent de la dégradation comme l'apparition d'hétérogénéités et de porosités à différentes échelles. La figure III-50 (5) montre

qu'à forts grossissements apparaissent des structures « floconneuses », avec des régions où l'on distingue des formes fibreuses. Des auréoles sont observables autour des régions dissoutes par la réaction.

III-A-1-b- Analyse EDS en MEB

L'analyse EDS (spectre X et cartographie X) effectuée sur l'échantillon, va nous permettre d'obtenir sa composition élémentaire et de localiser la distribution de ses éléments dans le grain.

La figure III-51 représente le spectre d'émission X de l'échantillon présenté sur la figure III-49.

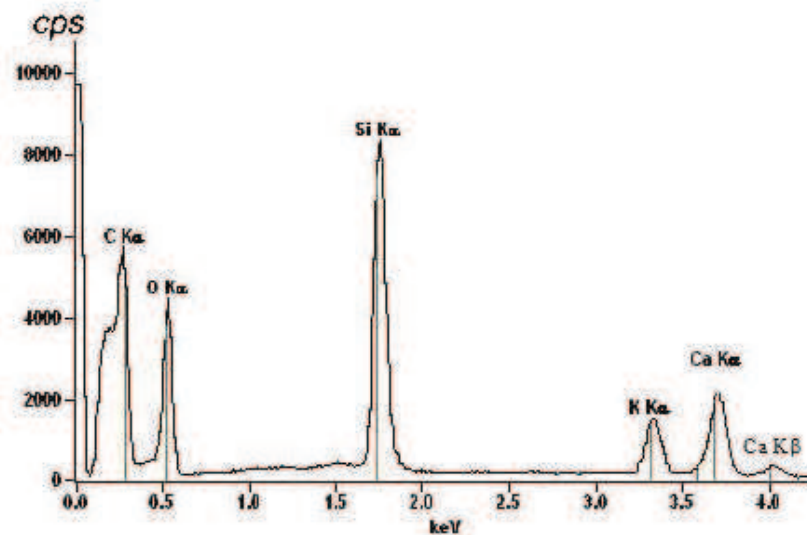
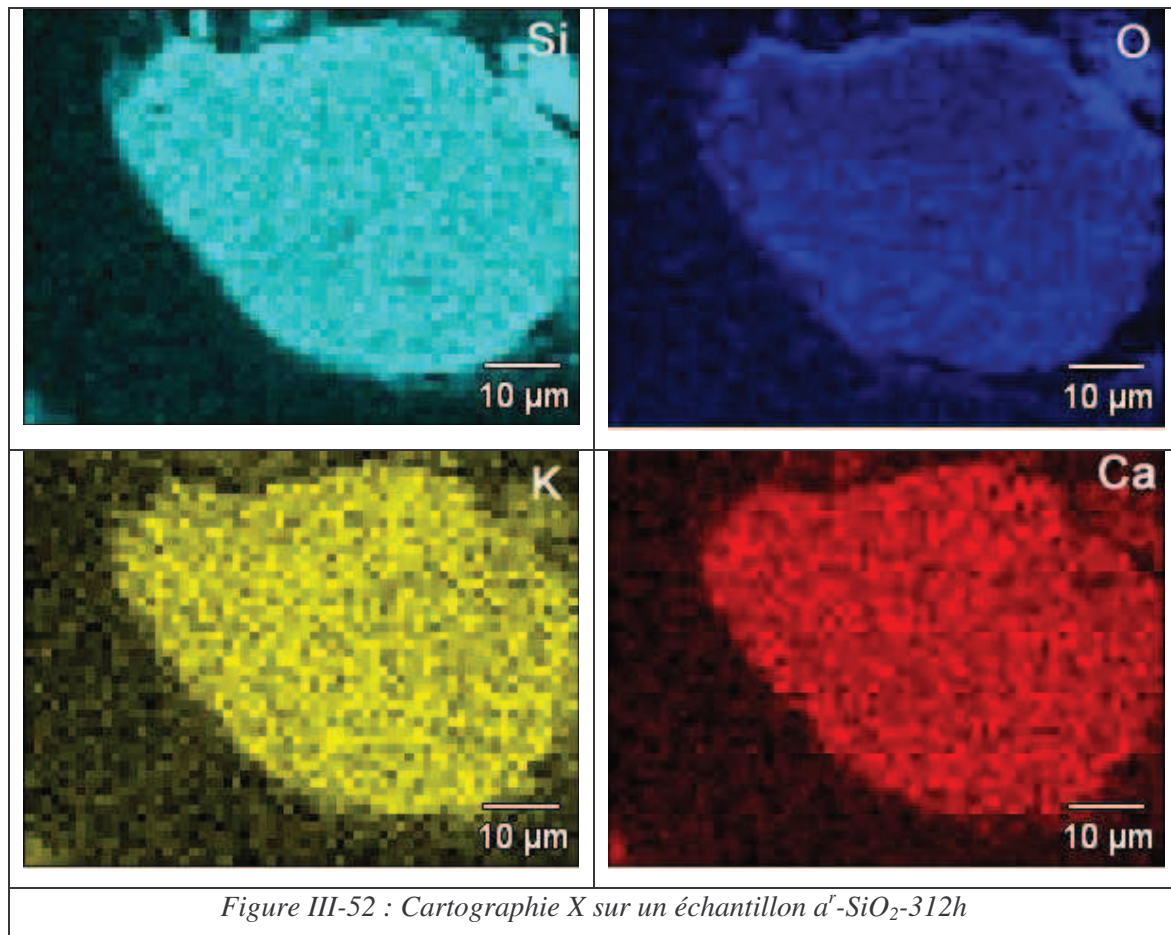


Figure III-51 : Spectre d'analyse X au MEB du grain de la figure III-49.

Le spectre X (figure III-51) montre que l'échantillon contient essentiellement des éléments Si, O, Ca et K. Le carbone provient de l'enrobage.

Les éléments chimiques pertinents, sélectionnés à partir du spectre X obtenu, sont présentés sur la cartographie X figure III-52.



Les cartographies X montrent une distribution relativement homogène des éléments Ca et K dans tout le grain.

III-A-1-c- Nanostructure et nano-analyse au MET

Une lame FIB a été prélevée dans un échantillon de α' -SiO₂-312h (les étapes de prélèvement ainsi que le grain analysé ont été décrits au chapitre II). La figure III-53 présente une vue générale de la lame FIB analysée. Comme dans le cas du g-SiO₂, et compte tenu de la forte réactivité du matériau, l'étude fut conduite en STEM et sur la base de cartographies chimiques.

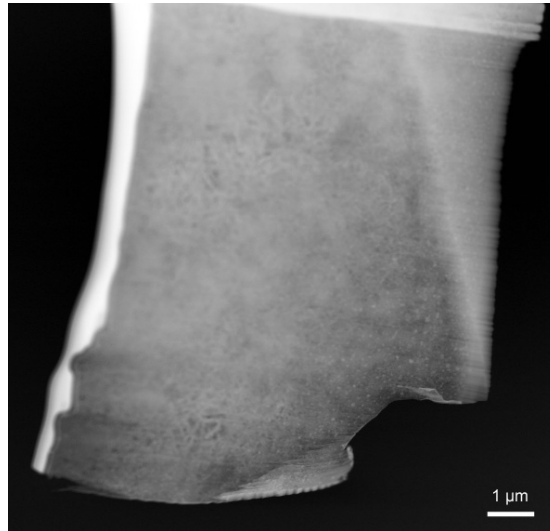


Figure III-53 : Vue générale (STEM champ clair) de la lame FIB prélevée dans l'échantillon α' -SiO₂-312h.

Deux régions de cette lame ont fait l'objet de cartographies chimiques. La figure III-54 présente la première d'entre elles. Les clichés STEM mettent en évidence une structure fibreuse. La zone sur laquelle la cartographie chimique a été réalisée est mise en évidence sur la figure III-54 b. L'analyse chimique globale sur cette zone (environ 2,1µm x 2,1µm, soit 0,44 µm³ en supposant une épaisseur de lame de 100 nm) est présentée en figure III-54c. Elle met en évidence potassium et calcium en plus du silicium et oxygène. On constate également la présence d'aluminium et de chlore en faible quantité, ces deux éléments sont attribués aux artefacts liés à la préparation de l'échantillon. Le signal du cuivre provient de la grille sur laquelle est fixée la lame FIB et ne doit pas être pris en compte, comme celui du gallium (voir figure III-56) qui provient de l'usinage FIB de la lame.

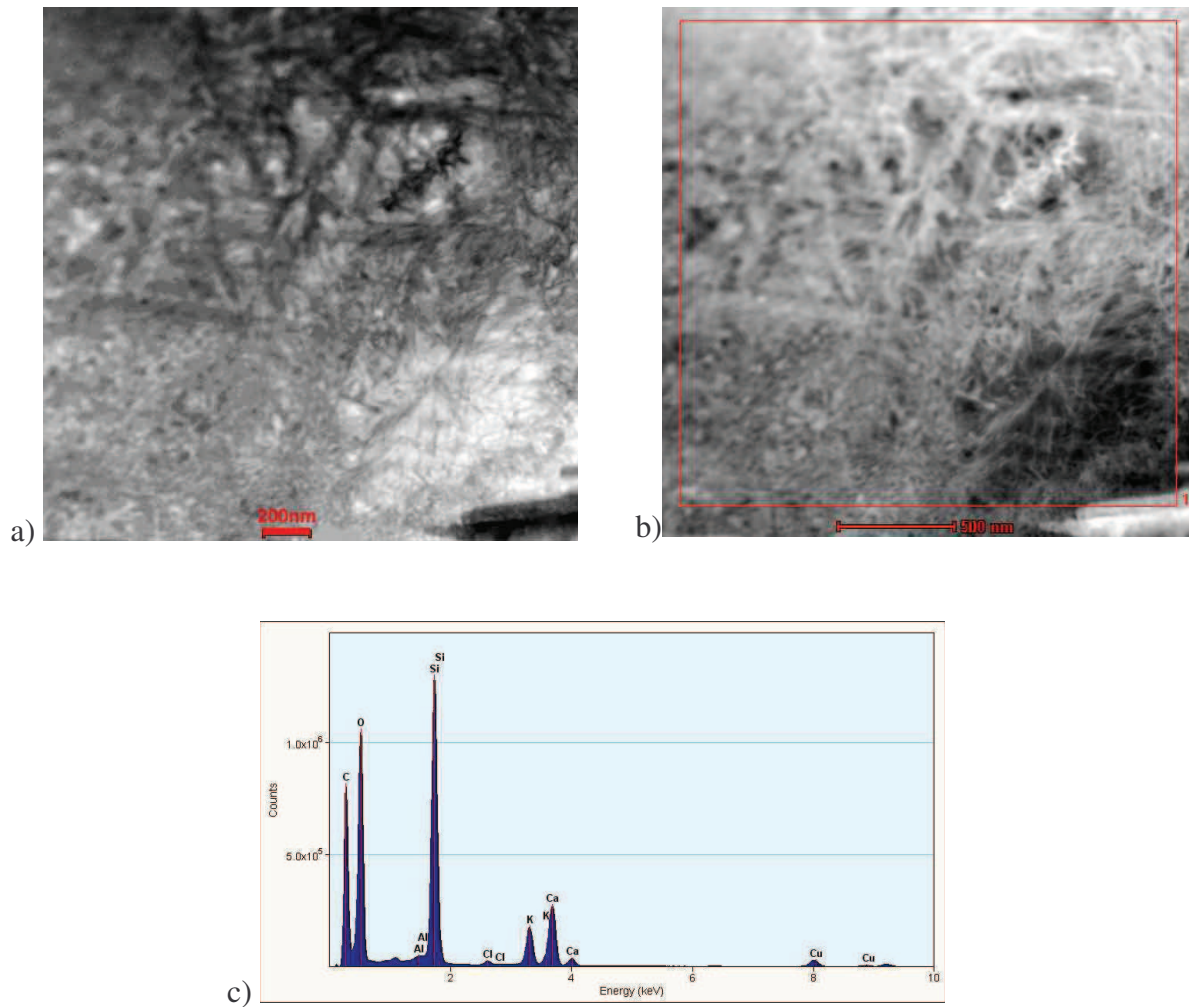


Figure III-54 : Image STEM champ clair (a) et champ sombre (b) de la première zone analysée. Le carré (1) représenté sur le cliché en champ sombre correspond à la zone sur laquelle la cartographie chimique (Figure III-55) a été réalisée. L'analyse chimique globale de cette zone est présentée en (c)

Les cartes chimiques correspondant à ces éléments sont présentées dans la Figure III-55. On constate une très bonne corrélation entre les éléments Si, O, Ca. La corrélation du K est moins convaincante. Il semble que l'on soit majoritairement dans cette zone en présence de produits de réaction. Nous avons réalisé deux analyses intégrées visant à préciser la composition de ces produits. Nous avons choisi (figure III-56a) une zone très mince dans laquelle les images comme les cartes chimiques ne montrent que la présence de fibres, ainsi (figure III-56c) qu'une zone plus épaisse correspondant à une grosse fibre, ou à un paquet de fibres. Dans les deux cas, l'analyse (semi-quantitative) suggère un rapport Ca/Si de l'ordre de 0,48.

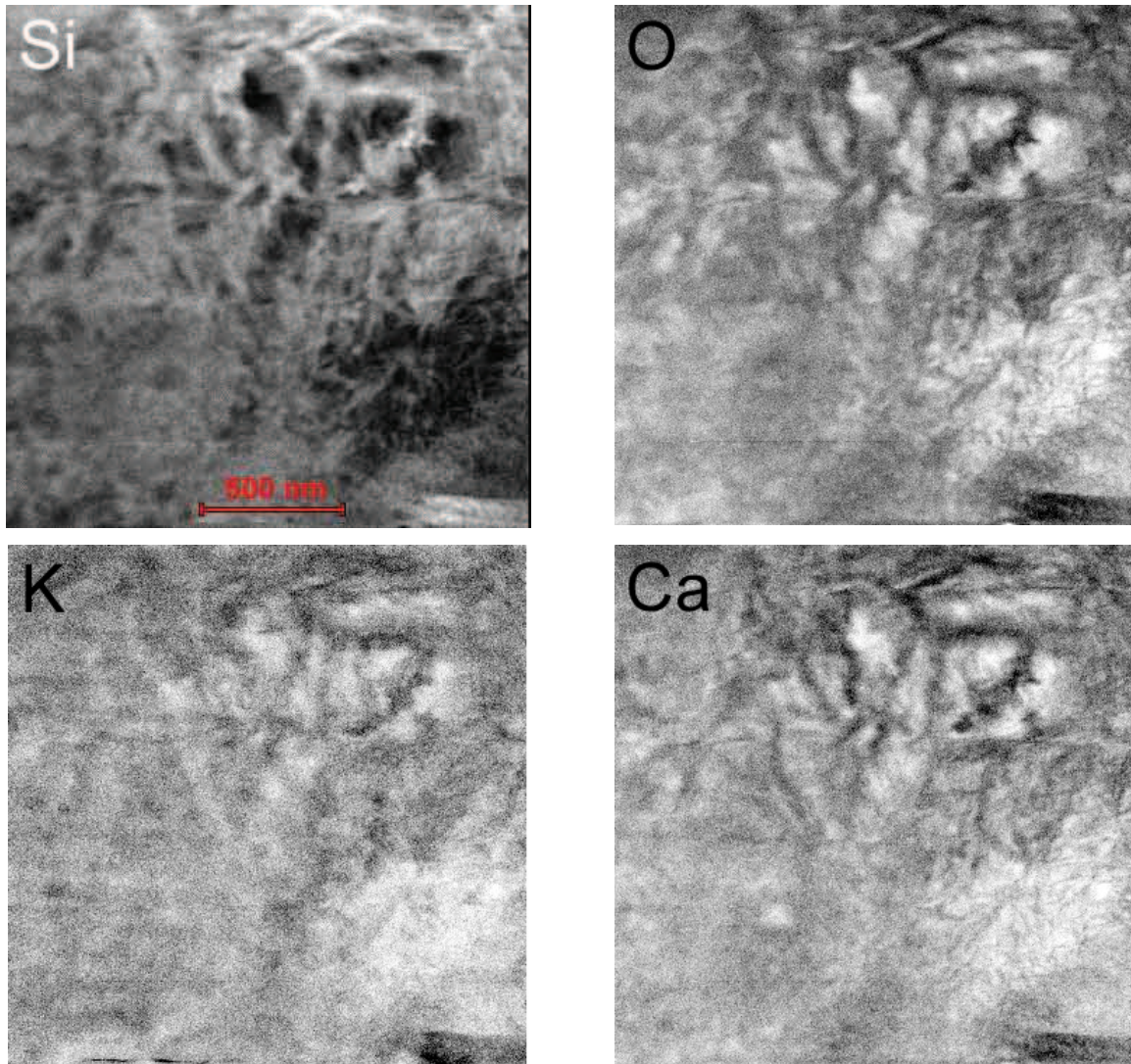


Figure III-55 : Cartographie chimique sur la zone ($2,1 \mu\text{m} \times 2,1 \mu\text{m}$) définie dans la figure précédente. 370x370 spectres ont été enregistrés pour réaliser ces cartographies avec un temps d'acquisition par spectre de 0,5s. Les éléments Si, O, K et Ca sont représentés.

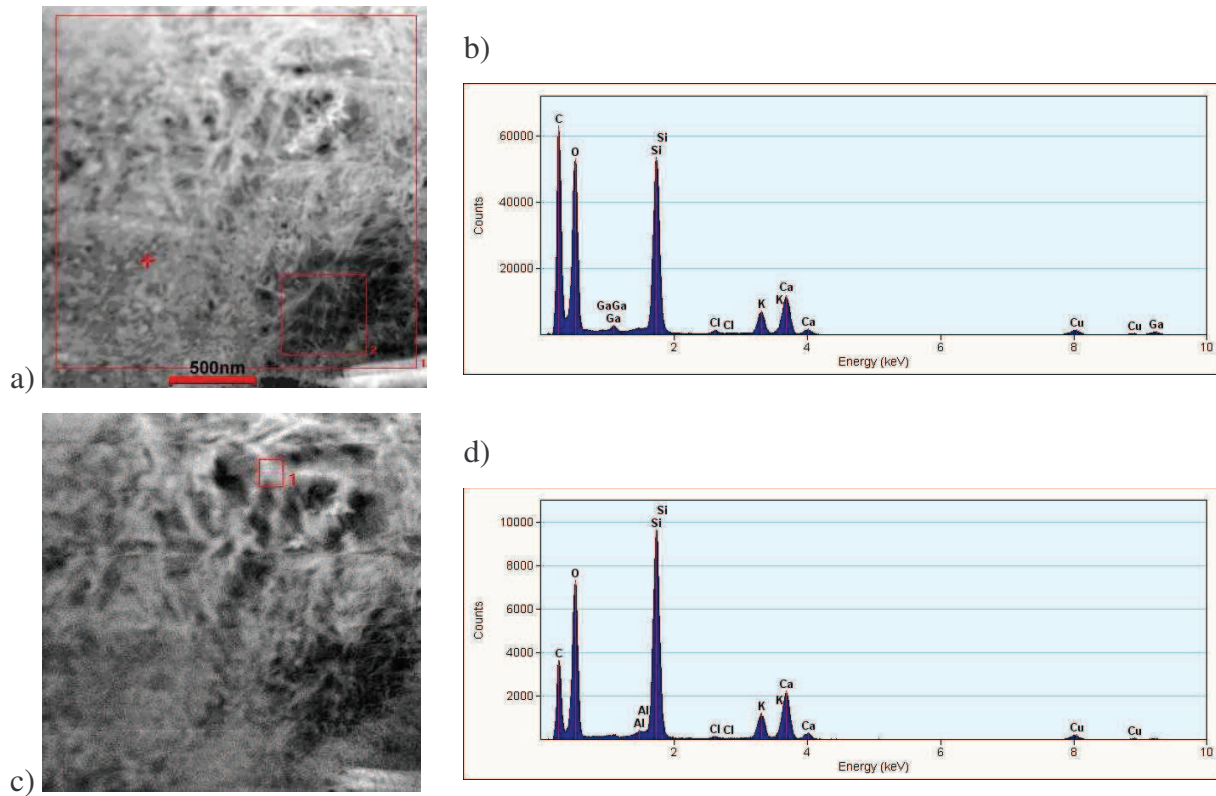


Figure III-56 : a) et c) localisation de deux zones d'intégration des spectres. b) et d) spectres intégrés correspondants.

Une autre cartographie chimique a été réalisée sur la même lame. La zone correspondante est visible sur la figure III-57 tandis que les cartes chimiques sont présentées dans la figure III-58. La microstructure de cette zone montre également une morphologie fibreuse marquée. Les cartes chimiques ne révèlent rien hormis les produits de réaction. Les éléments Si, O et Ca corréleront parfaitement. Le potassium ne montre pas de corrélation avec les autres éléments. Une analyse intégrée a été réalisée sur le petit carré (70 nm × 70 nm) visible sur la figure III-58a. Le rapport Ca/Si y est de 0,47. Une analyse intégrée sur l'ensemble de la zone cartographiée conduit exactement à la même valeur.

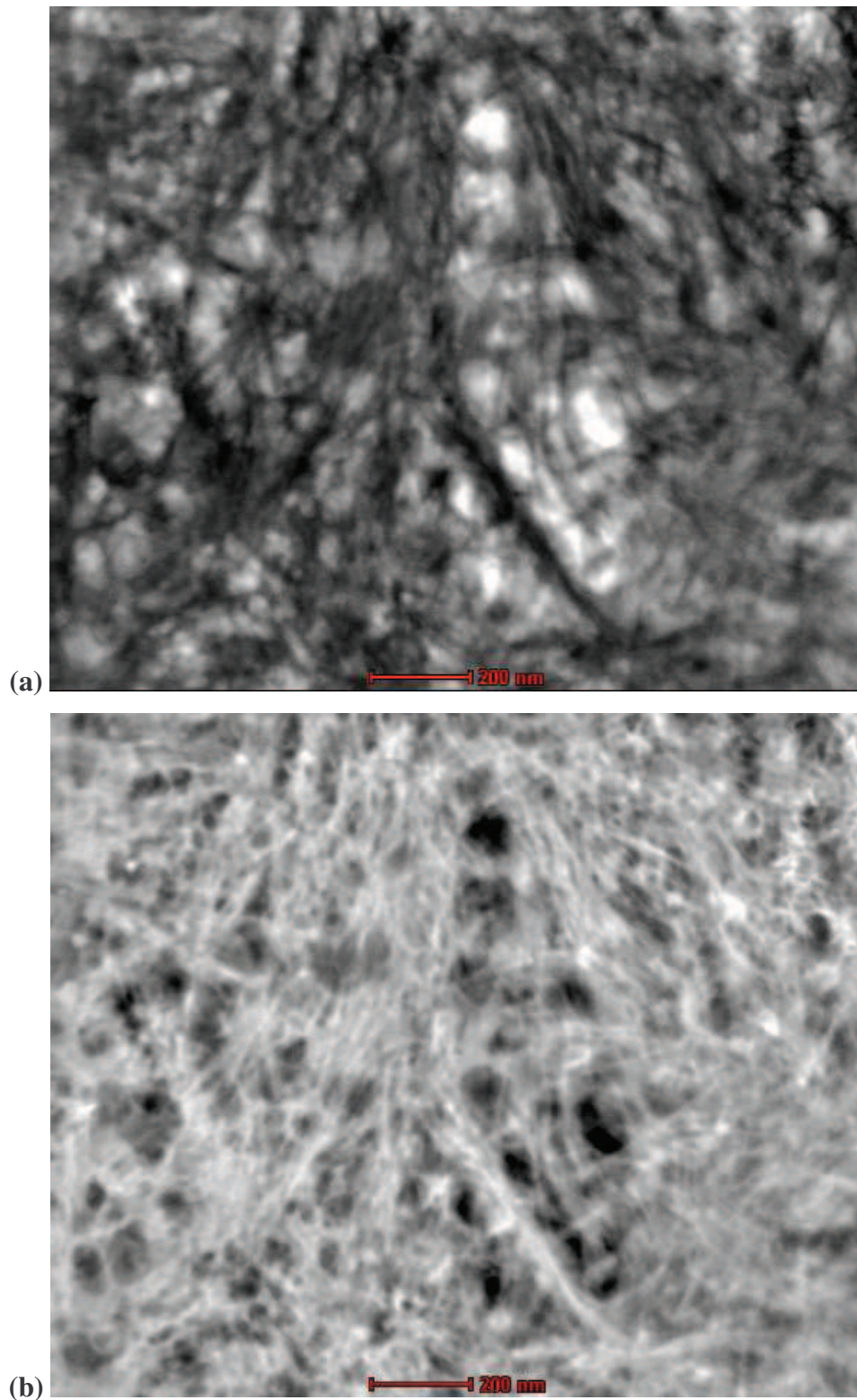


Figure III-57: Image STEM champ clair (a) et champ sombre (b) de la seconde zone analysée.

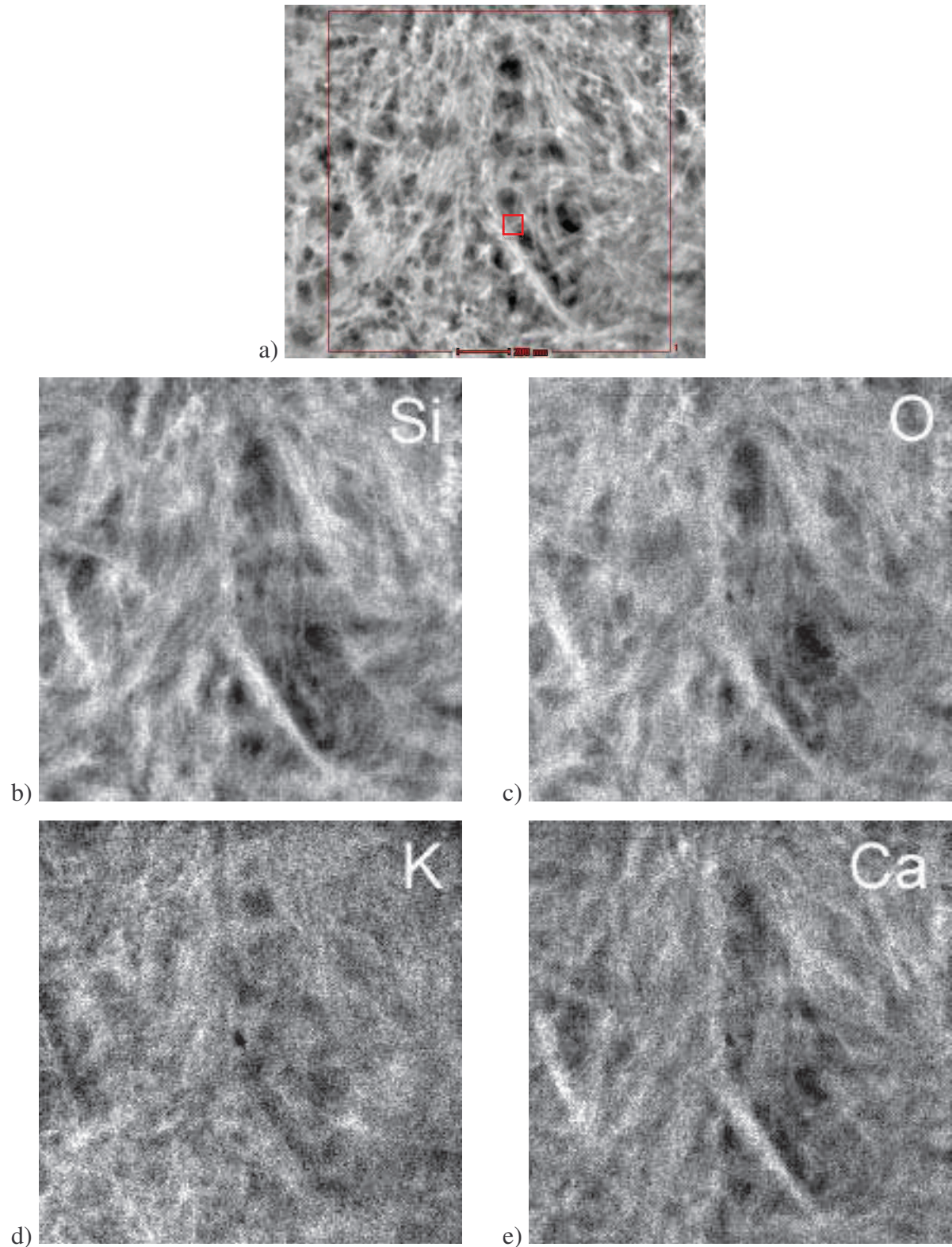


Figure III-58 : Cartographie chimique sur la zone ($1,35 \mu\text{m} \times 1,35 \mu\text{m}$) définie en a). Le grand carré délimite la région cartographiée. Le petit carré correspond à une analyse intégrée (voir texte).

b), c), d) et e) : cartes chimiques des éléments Si, O, K et Ca

Acquisition : 200x200 spectres, taille de sonde 140 nm, temps d'acquisition 0.5s

III-A-2- Etude par diffraction des rayons X

III-A-2-a- Identification des phases

L'analyse par diffraction des rayons X de l'échantillon α' -SiO₂-312h montre la disparition du halo vitreux de la silice amorphe de départ ainsi que l'apparition de pics de diffraction comme le montre la figure III-59 ci-dessous.

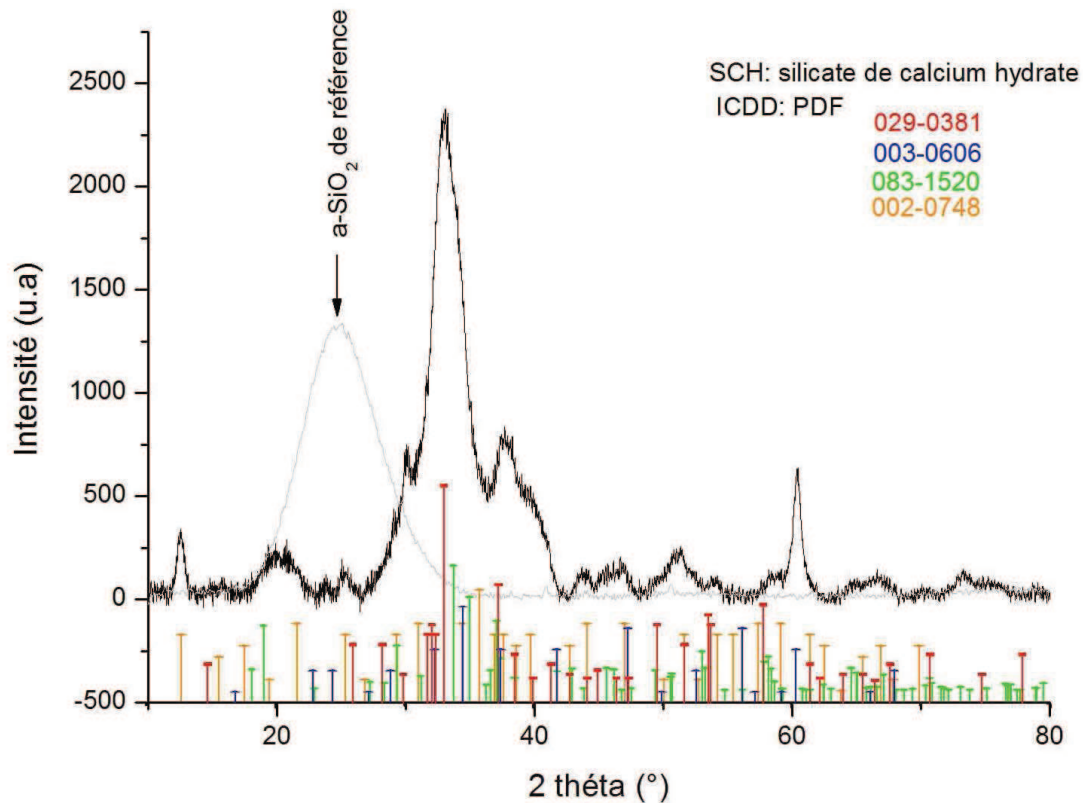


Figure III-59 : Diagramme de DRX (λ_{Co}) de l'échantillon de α' -SiO₂-312h (noir), la silice amorphe de référence (gris) est rappelée pour comparaison. Les phases C-S-H identifiées sont [(Ca₄Si₅O_{13.5})(OH)₂] ICDD : 29-0381, [Ca SiO₃ H₂O] ICDD : 03-0606, [Ca_{2.25}(Si₃O_{7.5}(OH)_{1.5})(H₂O)] ICDD : 83-1520, [Ca₂SiO₄ H₂O] ICDD : 02-0748.

Les pics de diffraction formés sont attribuables à des silicates de calcium hydratés (C-S-H, voir (Xiandong Cong et al. 1996, Minet 2003). Aucune autre phase n'apparaît à ce stade.

III-A-2-b- Evolution de la structure pour des temps de réaction supérieurs à 312 h

Le suivi par DRX de l'évolution de la structure dans la silice soumise à la RAS pour des temps de réaction supérieurs à 312 h est présenté sur la figure III-60.

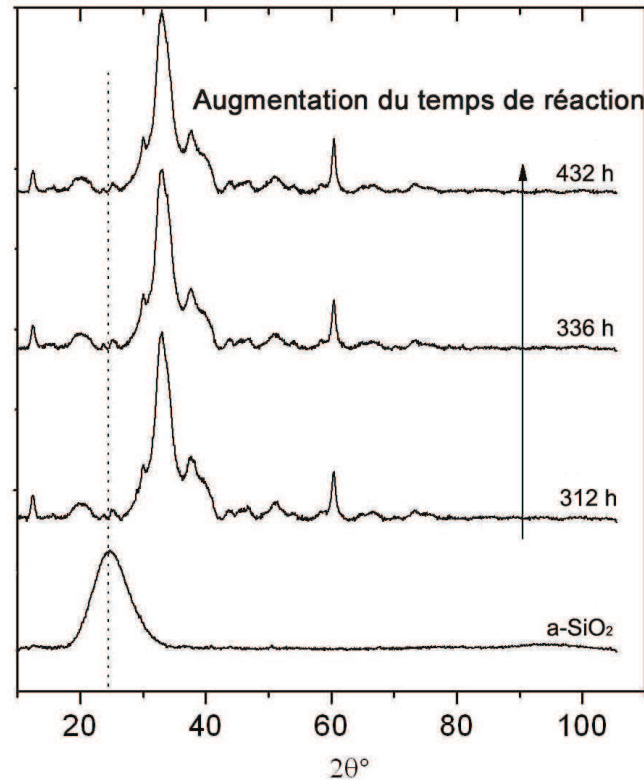


Figure III-60 : Evolution des diagrammes de DRX en fonction du temps de réaction (a) a-SiO₂, (b) a^r-SiO₂ soumis à la RAS (312heures, 336heures, 432 heures) ($\lambda_{Co} = 1.788970 \text{ \AA}$).

Aucune variation n'est observée sur les diagrammes de DRX (figure III-60) au delà de 312h. La microstructure atteinte au bout de 312 h semble correspondre à la fin de l'évolution.

III-A-3- Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)

La figure III-61 montre le spectre infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) de l'échantillon a^r-SiO₂-312h. La région comprise entre 850 cm⁻¹ et 1200 cm⁻¹ est caractéristique des modes de vibration Si-O dans les silicates. Le large domaine de 2800 cm⁻¹ à 3700 cm⁻¹ permet d'observer les modes de vibration OH (Si-OH, H₂O structurale) présent dans le matériau.

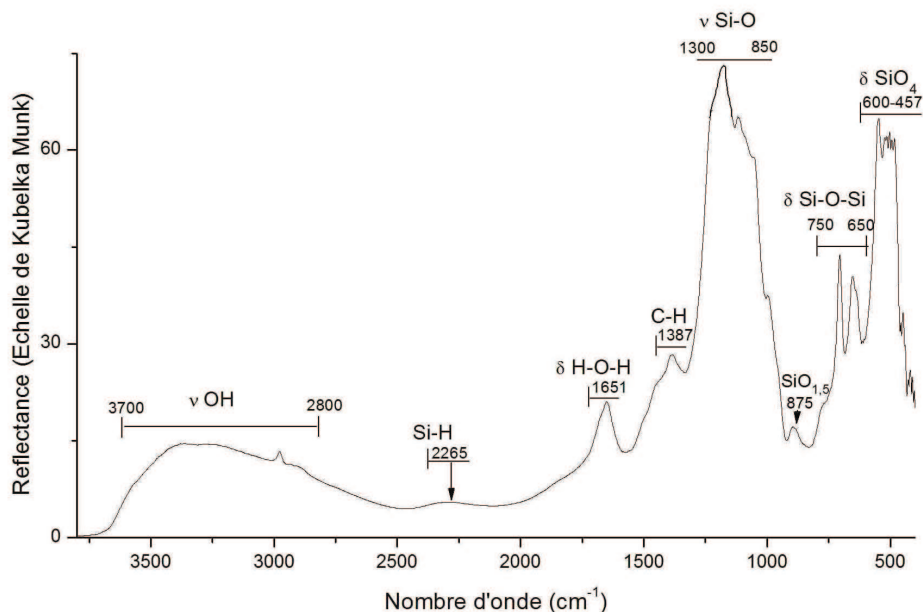


Figure III-61 : Spectre IRTF de α' -SiO₂-312h.

Le spectre témoigne de la présence d'eau moléculaire (large bande vers 3470 cm⁻¹ et vers 1650 cm⁻¹) (Belot et al. 1991, Minet 2003, El Rassy et al. 2005). La faible bande vers 2265 cm⁻¹ est assignée aux liaisons Si-H (Belot et al. 1991). La présence de liaisons C-H (bande vers 1387 cm⁻¹) est observable (Barranco et al. 2004), elle est probablement due à des traces d'éthanol suite au rinçage.

L'analyse IRTF met en évidence une faible bande vers 875 cm⁻¹. Cette bande est observée dans le spectre infrarouge du silicium sesquioxyde (Si₂O₃) (Belot et al. 1991).

III-A-4- Apport de la RMN ²⁹Si MAS

La nature des espèces Q_n est suivie par RMN ²⁹Si MAS.

La figure III-62 montre les spectres RMN de la silice amorphe de départ et de la silice amorphe qui a réagi 312h à la RAS.

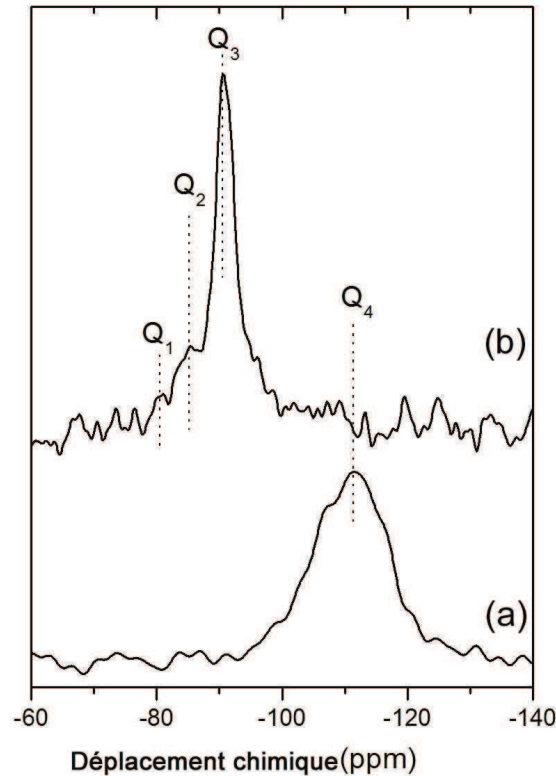


Figure III-62 : Spectre RMN ^{29}Si MAS de (a) silice amorphe de départ, (b) a' - SiO_2 -312h

Le spectre de la silice amorphe de référence présente une large résonance centrée vers -110 ppm reliée aux Q_4 désordonnés (Cong et al. 1996, Brown et al. 2003, Cannas et al. 2005).

Après réaction, la résonance liée aux Q_4 n'est plus perceptible sur le spectre, ce qui conforte la disparition du halo observé dans les diagrammes de DRX (figure III-60). Cependant, on distingue trois nouvelles résonances :

La première, qui est la plus intense vers -91 ppm est reliée aux espèces Q_3 (Bruton et al. 1993 ; X-D. Cong et al. 1993). Le déplacement chimique du pic assigné aux sites Q_3 est différent des Q_3 (OH) détectés dans la silice amorphe hydratée, qui se trouve dans une gamme de déplacement chimique plus élevé (-99 à -102 ppm) (El Rassy et al. 2005, Cannas et al. 2005, Tambelli et al. 2006).

La seconde résonance située à -85 ppm est reliée aux espèces Q_2 (X-D. Cong et al. 1993, 1995, 1996), ces sites sont présents au milieu des chaînes de C-S-H. La dernière résonance est assignée aux espèces Q_1 vers -81 ppm, qui peuvent être présents soit sous forme de dimères de tétraèdres de silicates, soit en fin de chaîne C-S-H (X-D Cong and R. J. Kirkpatrick. 1993, Meducin et al. 2007).

III-A-5- Apport de l'analyse XANES

Le XANES est très sensible à l'ordre à moyenne distance et il permet d'obtenir des informations sur la structure électronique, la valence, et la symétrie de l'atome absorbeur sans se soucier de la nature cristalline ou amorphe du matériau.

Dans le cadre de notre étude, les environnements autour des atomes de Si, Ca et K ont été sondés par la technique micro-absorption X.

III-A-5-a- Seuil K du Si

Pour commencer, nous allons présenter la cartographie X (figure III-63) obtenue par microfaisceau X au synchrotron SLS sur la ligne microfaisceau « LUCIA », qui montre les régions où l'on a fait l'acquisition des spectres XANES dans la particule de silice amorphe qui a réagi.

Les spectres XANES au seuil K du Si, suivant deux modes de détections TEY et FY sont présentés figures III-64 et 65 respectivement. Le spectre XANES de la silice amorphe de départ (α -SiO₂) est utilisé comme référence.

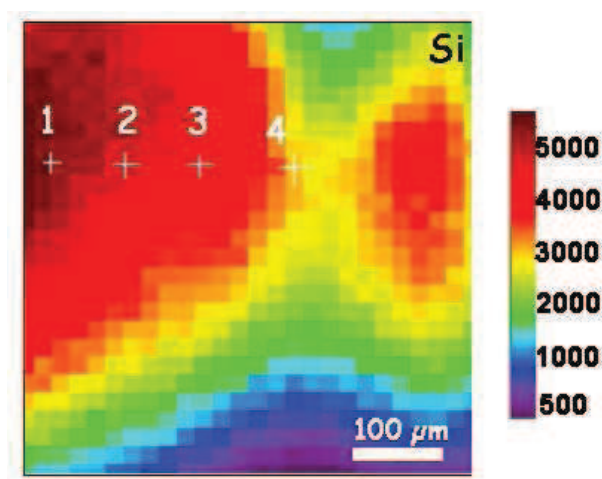


Figure III-63 : Cartographie X au seuil du Si obtenue par microfaisceau synchrotron mettant en évidence les points analysés dans le grain α -SiO₂-312h.

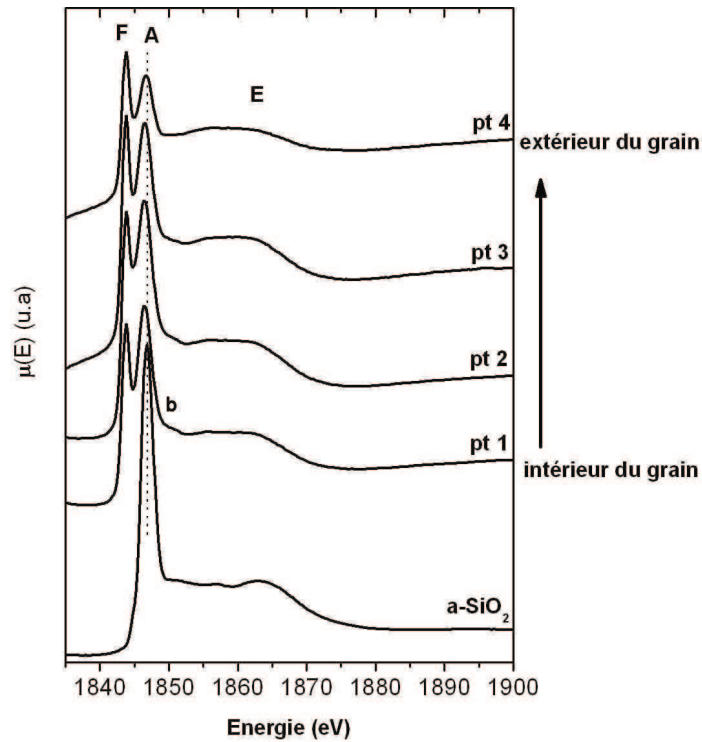


Figure III-64 : Spectres XANES normalisés en mode TEY au seuil K du Si en différents points d'un grain de l'échantillon α' -SiO₂-312h (localisé sur la cartographie) et de a-SiO₂ de référence.

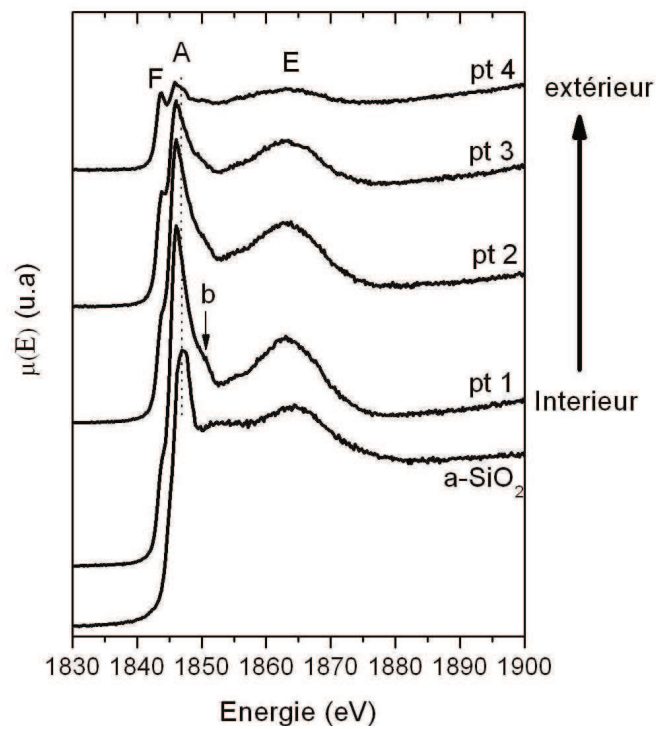


Figure III-65 : Spectres XANES normalisés en mode FY au seuil K du Si en différents points d'un grain de l'échantillon α' -SiO₂-312h et de a-SiO₂ de référence.

La comparaison des spectres XANES obtenus suivant les deux modes de détections (TEY ou fluorescence) figure III-64 et figure III-65 montre que les spectres obtenus en mode fluorescence présentent de la ré-absorption qui a induit un élargissement de la raie blanche ainsi qu'un affaiblissement de l'intensité de l'oscillation principale (Wispelaere et al. 2004). Le signal est plus bruité dans le mode fluorescence.

Les modifications introduites par la réaction, sont bien apparentes dans les deux modes. Elles se traduisent par l'apparition d'un pic (F) vers 1843 eV qui apparait mieux résolu en mode TEY. En suivant l'évolution de ce pic de l'intérieur vers l'extérieur du grain, on constate que son amplitude augmente, comme le montre la figure III-66 qui illustre l'évolution de l'intensité relative du pic F sur l'intensité de la raie blanche (A) en fonction de la position spatiale dans le grain.

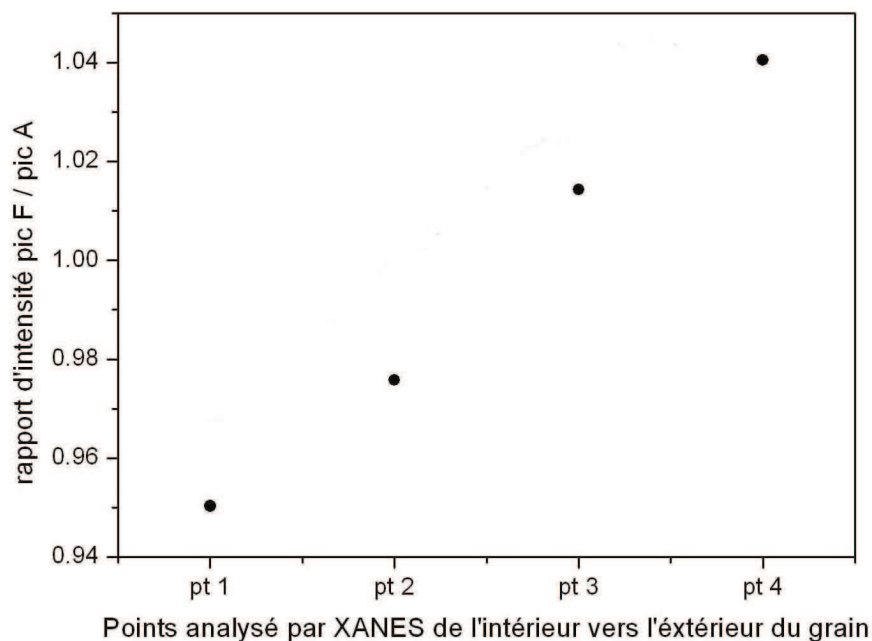


Figure III-66 : Rapport d'intensité du pic F sur le pic A des spectres XANES au seuil K du Si en mode TEY des différents points du grain de α' -SiO₂-312h (de l'intérieur vers l'extérieur du grain).

Les positions des différents pics observés sur les spectres XANES suivant le mode TEY sont résumées dans le tableau III-9 ci-dessous :

	$a\text{-SiO}_2$	$a^r\text{-SiO}_2\text{-312h}$			
		pt 1	pt 2	pt 3	pt 4
pic F		1843,8	1843,8	1843,8	1843,8
raie blanche (A)	1846,8	1846,4	1846,4	1846,4	1846,6
pic b	ND	1850	1850	1850	ND
pic E	1863	1861	1860,8	1860,2	1860,4
I_F/I_A	0	0,85	0,88	0,94	1,10

Tableau III-9 : Positions des pics du spectre XANES en mode TEY de la silice amorphe de référence et de différents points d'un grain de $a^r\text{-SiO}_2\text{-312h}$ et rapport d'intensité du pic F sur le pic A.

(ND = Non défini).

Comme le montre le tableau III-9, l'autre modification observée, concerne le décalage vers les basses énergies de la position de la raie blanche (A) et du pic (E) des spectres obtenus sur l'échantillon $a^r\text{-SiO}_2\text{-312h}$ par rapport à celui de la silice amorphe de référence.

III-A-5-b- Seuil K du Ca

Sur la figure III-67 nous avons représenté les spectres XANES au seuil K du calcium, obtenus sur le même grain représenté sur la cartographie X (figure III-63), en choisissant les deux points extrêmes (intérieur (1) et extérieur (4)).

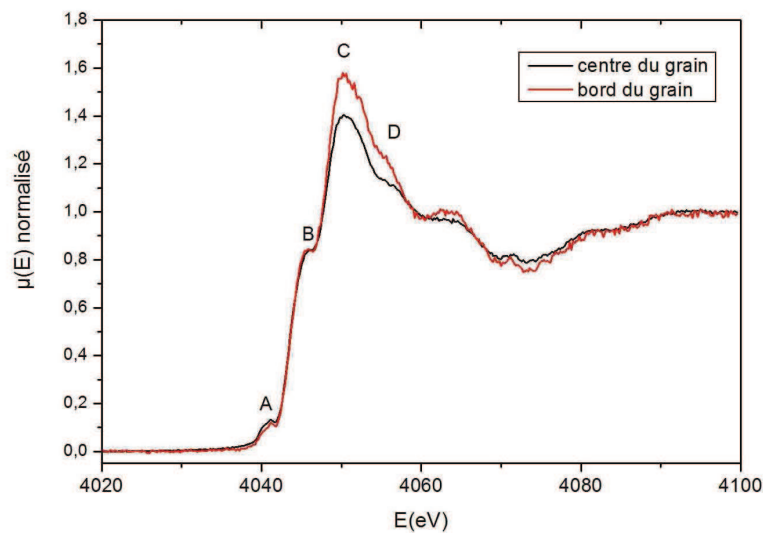


Figure III-67 : Spectres XANES normalisés au seuil K du calcium - mode FY, de l'échantillon $a^r\text{-SiO}_2\text{-312h}$.

On remarque une allure des spectres qui demeure pratiquement identique d'un point à l'autre du grain analysé.

Comme dans le cas du granulat, un pré-seuil est observable vers 4040 eV qui correspond à la transition de type $1s \rightarrow 3d$ (Combes et al. 1991). La résonance apparaît vers 4050 eV (Cormier et Neuville. 2004), ce qui correspond à la transition $1s \rightarrow np$ et un épaulement est observé sur les deux spectres, à 4046 eV.

A la différence des spectres obtenus sur l'échantillon de g-SiO₂ dégradé, les spectres de la silice amorphe qui a réagi dévoilent un épaulement (D) vers 4056 eV.

On distingue une augmentation de l'intensité de la raie blanche (située vers 4050 eV) qui pourrait être due à un enrichissement de la quantité de matière de la phase analysée de l'intérieur vers l'extérieur du grain.

III-A-5-c- Seuil K du Potassium

Le spectre XANES au seuil K du potassium du verre de silice soumis à la RAS pendant 312 heures est présenté sur la figure III-68 ci-dessous :

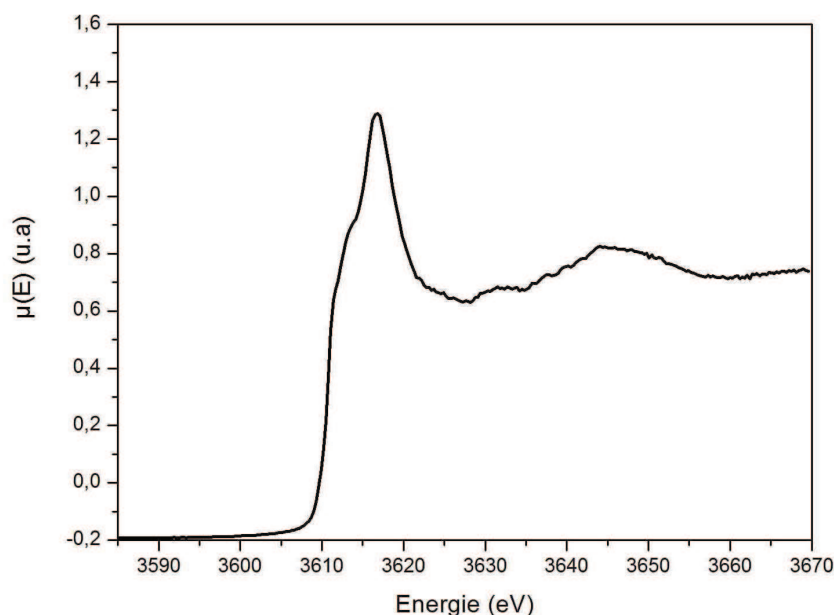


Figure III-68 : Spectre XANES au seuil K du potassium - mode FY, de l'échantillon a'-SiO₂-312h.

Le spectre XANES (figure III-68) ressemble à celui obtenu dans le g^r-SiO₂-312h (figure III-37, p.107), il est dominé par la raie blanche vers 3617 eV et juste avant, on distingue un épaulement vers 3614 eV.

On pourrait suggérer que l'environnement du potassium est le même dans les deux matériaux.

III-A-6- Apport de l'analyse EXAFS au seuil K du Si

Le dépouillement des spectres EXAFS au seuil K du Si est effectué sur les spectres obtenus en mode FY. Les spectres EXAFS en k khi (k) et les modules de la transformée de Fourier des points analysés (voir cartographie figure III-63) sont présentés sur les figures III-69a et 69b respectivement.

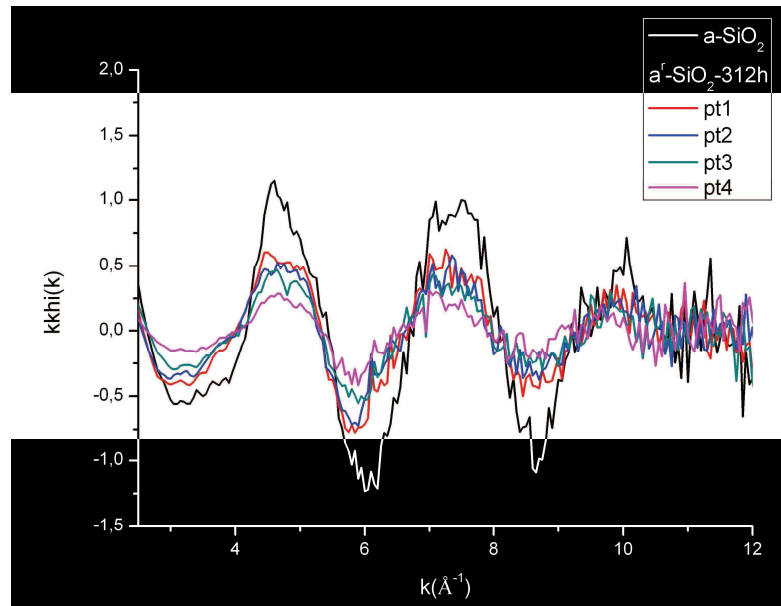


Figure III-69a : Fonctions EXAFS k khi (k) des points 1,2, 3 et 4 (centre du grain vers le bord du grain) analysés dans l'échantillon a^r -SiO₂-312h et de la silice amorphe de référence.

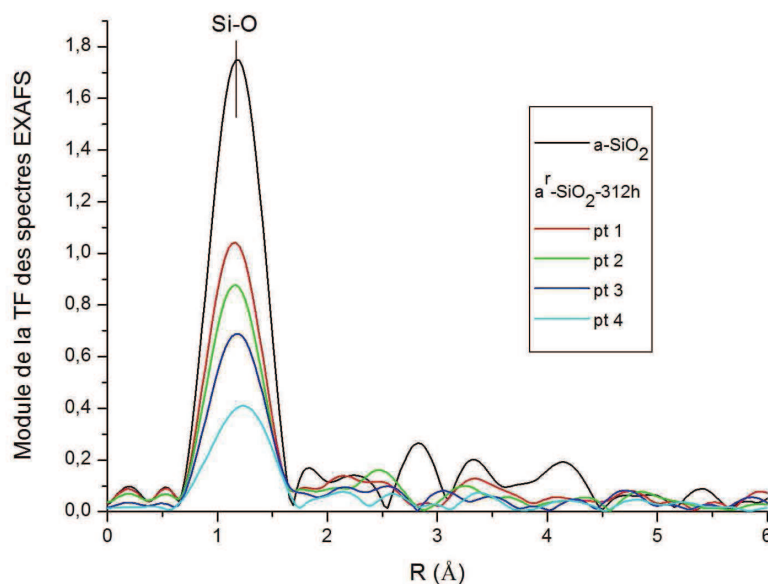


Figure II- 69b : Module de la TF non corrigés des spectres EXAFS au seuil K du Si des points 1,2, 3 et 4 (centre du grain vers le bord du grain) analysés dans a^r -SiO₂-312h.et de la silice amorphe de référence.

L'allure des oscillations EXAFS de l'échantillon est semblable à celle de la silice amorphe de référence. Cependant on remarque que les oscillations EXAFS des différents points sondés de l'échantillon ont subi une modification d'intensité qui s'est accentuée lorsque l'on s'éloigne du centre du grain.

Les modifications les plus significatives observables sur les amplitudes de la TF non corrigée du déphasages sont :

- Une diminution de l'intensité du premier pic lié aux premiers atomes (O) voisins du Si.
- La faible intensité des pics au delà du premier pic lié aux premiers atomes oxygènes ne nous permet pas de distinguer clairement les seconds voisins. Cependant on observe un faible pic qui apparait à la même position que celui des seconds voisins Si dans le quartz.

III-B- Caractérisation des échantillons sans cations (a^r -SiO₂-ssc)

Comme pour le g^r -SiO₂-ssc, nous allons tenter dans cette partie de caractériser l'évolution du réseau de la silice amorphe au cours de la réaction dans une configuration simplifiée où les cations ont été retirés et remplacés par les protons.

III-B-1- La diffraction des rayons X appliquée à un système désordonné

La figure III-70 représente les diagrammes de diffraction des échantillons de silice amorphe après différents temps de réaction. Un récapitulatif des temps de réaction appliqué à la silice amorphe de départ est présenté dans le tableau III-10 ci-dessous.

	a-SiO ₂	a ^r -SiO ₂ -ssc						
Temps de réaction (heures)	0	3	6	15	30	72	168	312

Tableau III-10 : Récapitulatif des échantillons a^r-SiO₂-ssc analysés par DRX

Les diffractogrammes X des échantillons de silice sans cations présentent tous un halo vitreux représentatif du caractère amorphe de ces structures. Leurs profils ressemblent à celui de la silice amorphe de référence (a-SiO₂). Cependant, on distingue un décalage vers les grandes valeurs angulaires de la position angulaire 2θ du maximum du halo avec l'augmentation du temps de réaction.

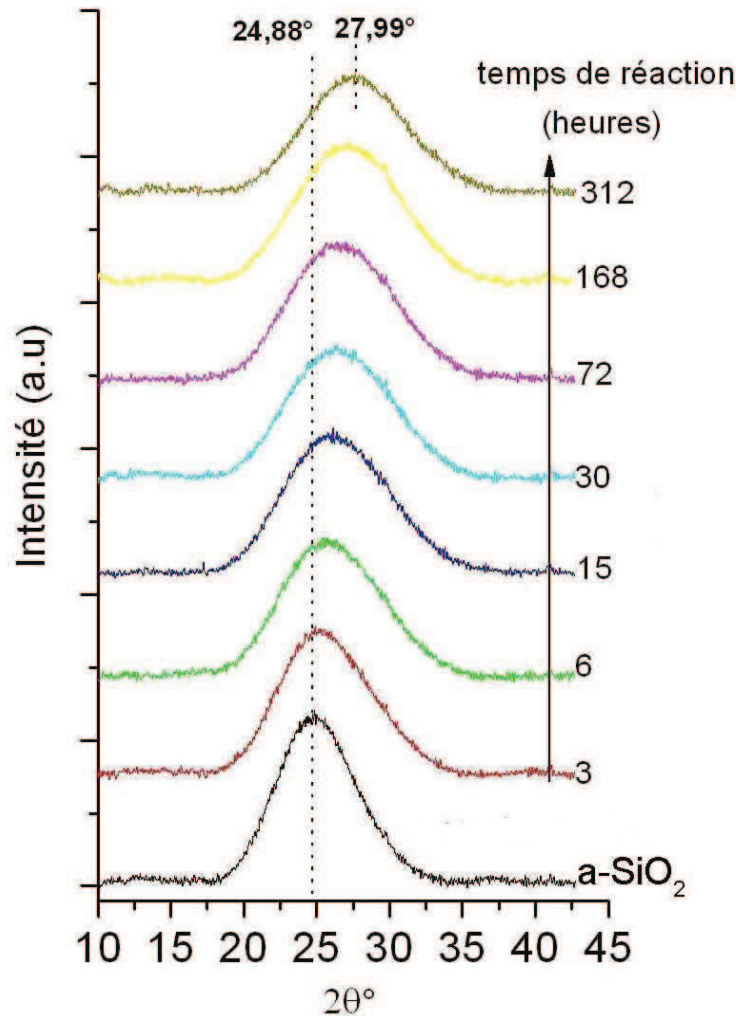


Figure III-70 : Diagrammes de diffraction X (λ_{Co}) de l'échantillon α - SiO_2 -ssc après des temps de réaction différents. Une soustraction de la $K\alpha_2$ et de la contribution du bruit de fond, ainsi qu'un lissage ont été appliqués pour une meilleure lecture des diagrammes

III-B-1-a- La position angulaire du maximum du halo

La position du maximum du halo se trouve initialement vers $2\theta = 24,88^\circ$ dans la silice amorphe de référence, en accord avec les travaux de (Tambeli et al. 2006, Hoek et al. 2002). Elle se décale vers de plus grandes valeurs angulaires avec l'augmentation du temps de réaction, comme l'illustre la Figure III-71.

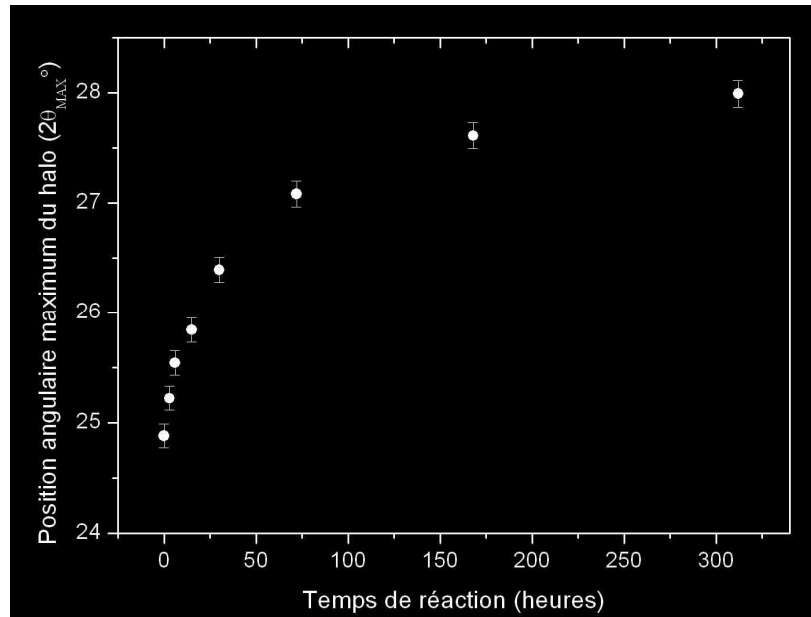


Figure III-71 : Évolution de la position du maximum du halo dans α' -SiO₂-ssc en fonction du temps de réaction.

Le décalage observé de la position angulaire du maximum du halo $\Delta 2\theta_{max}$ de plus de 3° vers les grandes valeurs angulaires est significatif, sachant que la dispersion de la position du halo autour de sa valeur moyenne calculée précédemment est inférieure à 0,43% (~ 0,11°). D'une certaine façon, la position du maximum du halo intervient ici comme un paramètre qui révèle une évolution structurale qui se produit dans la structure de la silice amorphe qui a réagi.

III-B-1-b- La largeur à mi-hauteur (FWHM)

L'autre paramètre qui pourra nous être utile pour tirer des informations structurales de nos échantillons est la largeur à mi-hauteur du halo. L'évolution de la FWHM est présentée sur la figure III-72

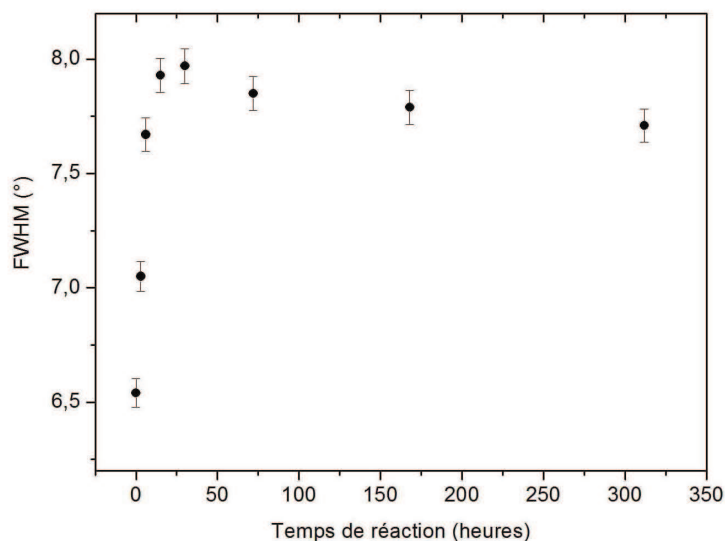


Figure III-72 : Évolution de la FWHM du halo dans $a^f\text{-SiO}_2\text{-ssc}$ en fonction du temps de réaction

On distingue sur le graphe ci-dessus, une évolution de la largeur à mi-hauteur suivant deux régimes : l'un croissant jusqu'à environ 30 heures d'attaque et suivi d'un plateau ou d'un régime légèrement décroissant.

A ce stade de l'étude de la silice amorphe qui a réagi, et à la lumière des résultats donnés par la diffraction des rayons X, deux questions se présentent à nous :

Quelle est la signification du décalage de la position du halo et de l'évolution de la FWHM ?

Est-il le signe d'une modification structurale du réseau du matériau de départ ?

Afin d'apporter des éléments de réponse à ces questions d'une part, et d'autre part de comprendre les modifications apportées au réseau SiO_2 de la silice amorphe soumis à la contrainte chimique nous avons eu recours à d'autres techniques complémentaires telles que la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier, l'analyse thermogravimétrique, la spectroscopie RMN du Si et l'absorption X.

Cette démarche va nous permettre de relier ces paramètres avec un phénomène physique qui intervient dans la structure SiO_2 .

III-B-2- Analyse par spectroscopie IRTF

La silice amorphe de référence et les échantillons $a^f\text{-SiO}_2\text{-ssc}$ sont analysés par spectroscopie Infra Rouge à Transformée de Fourier en réflexion diffuse. Les spectres sont présentés (figure III-73) dans l'échelle commune de Kubelka-Munk (Moradi. 1994) qui est

une échelle phénoménologique ne tenant pas compte des paramètres physiques de nos échantillons (tailles de particule, surface analysée,...).

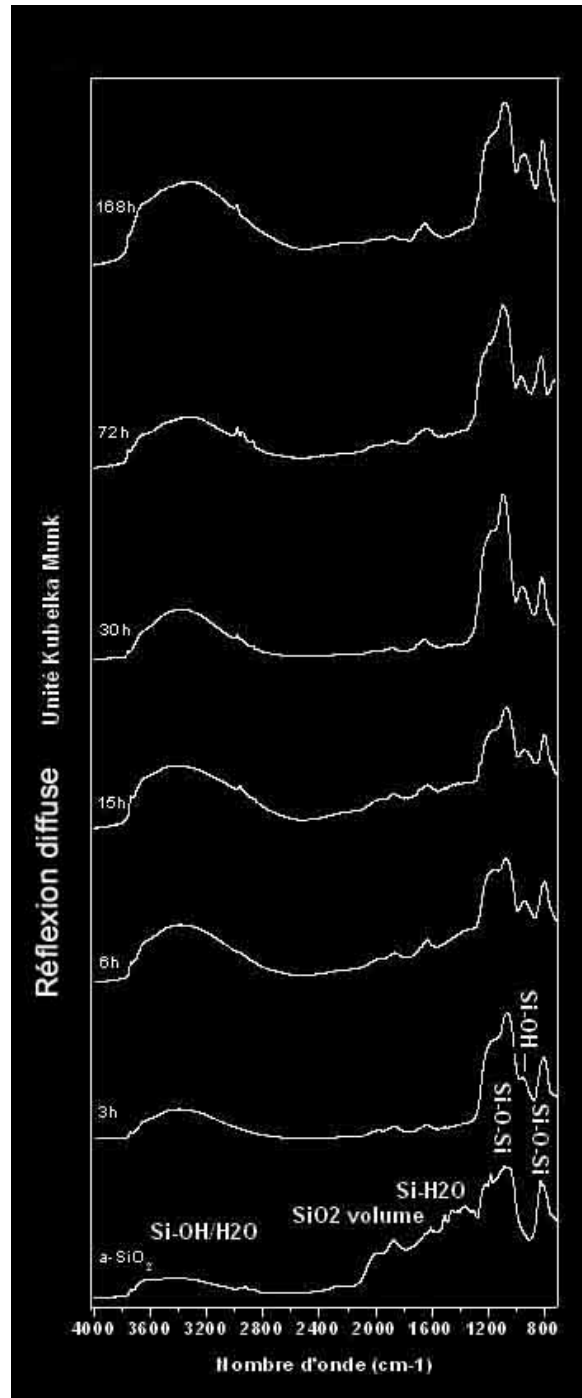


Figure III-73 : Spectres IR-TF de la silice amorphe de référence et de d^r -SiO₂-ssc à différents temps

La figure III-73 montre les spectres IRTF dans la plage [700cm⁻¹, 4000cm⁻¹] des échantillons ar-SiO₂-ssc après différents temps (3 heures, 6 heures...,168 heures) et de la silice amorphe de référence. Les bandes observées peuvent être indexées en accord avec la littérature.

Nous avons identifié les différentes bandes associées au réseau de la silice amorphe : les deux bandes entre 1300 cm⁻¹ et 1000 cm⁻¹ sont associées aux élongations asymétriques et symétriques des liaisons Si-O-Si. La bande centrée vers 800 cm⁻¹ est assignée aux vibrations de flexion des liaisons Si-O-Si (Garnica 2004, Tambeli et al. 2006). La double bande comprise entre 1750cm⁻¹ et 2100cm⁻¹ est attribuée aux liaisons Si-O-Si du volume de la silice (Paquien 2005).

La fréquence des bandes Si-O-Si est un indicateur global du degré de polymérisation du réseau de la silice. En général, les faibles fréquences correspondent à un faible degré de polymérisation (Baltakys et al. 2007). Cela nous permet d'affirmer que l'échantillon qui a réagi 168 heures est plus dépolymérisé, ce que nous allons confirmer par RMN dans la suite.

Les bandes d'absorption correspondant aux groupements de surface sont mis en évidence par la présence de la bande entre 1642 cm⁻¹ à 1660 cm⁻¹ qui est assignée aux vibrations de flexion des molécules d'eau (Tambeli et al. 2006) et par la large bande comprise entre 3000 cm⁻¹ et 3750 cm⁻¹ qui est due aux groupements hydroxyles de surface. Parmi eux, les silanols libres se distinguent nettement par un petit pic assez étroit à 3750 cm⁻¹, qui est présent sur tous nos spectres. Le reste de la large bande d'absorption est dû aux autres types de groupements hydroxyle, à savoir les silanols vicinaux et l'eau physisorbés.

On remarque, cependant sur quelques spectres la présence de pics vers 2965 cm⁻¹ qui dénote la présence de carbone induit par le rinçage avec l'acétone et l'éthanol.

La bande vers 950 cm⁻¹ qui apparaît dans les échantillons qui ont réagi correspond à la vibration d'élongation des groupements silanol Si-OH (Garnica 2004). Cette bande évolue en intensité avec le temps de réaction.

Le suivi de l'évolution de la bande des Si-OH vers 950 cm⁻¹ avec l'augmentation du temps de réaction n'est pas apparent, du fait de la difficulté pour normaliser ces spectres, d'où notre approche qui consiste à suivre l'évolution du rapport d'intensité de la bande vers 950 cm⁻¹ avec la bande structurale située vers 800 cm⁻¹ et qui est liée aux vibrations des liaisons Si-O-Si. Nous avons représenté cette évolution en fonctions du temps de réaction sur la figure. III-74.

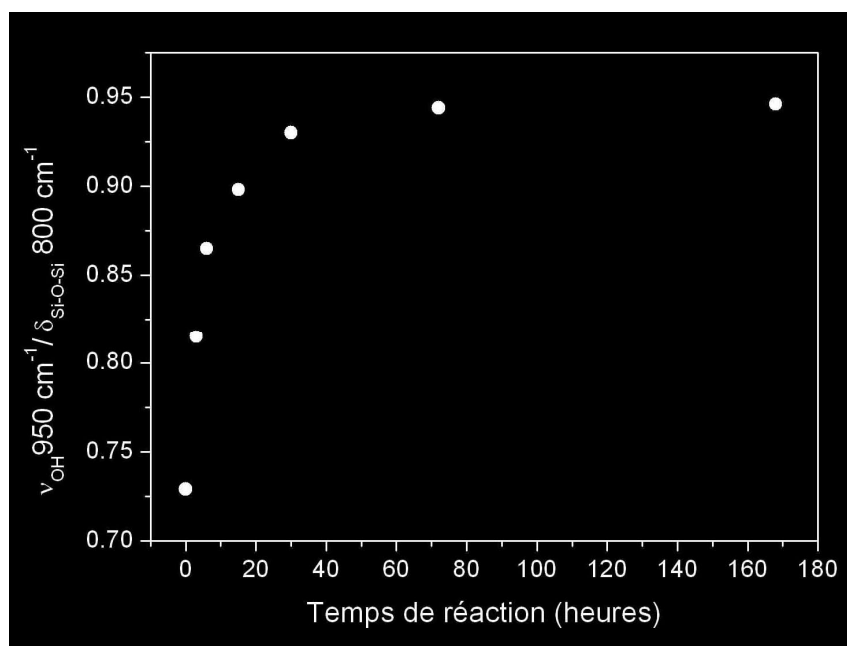


Figure III-74 : Evolution du rapport d'intensité IRTF de la bande Si-OH vers 950 cm^{-1} et la bande Si-O-Si vers 800 cm^{-1} en fonction du temps de réaction.

On observe un rapport d'intensité des bandes vers 950 cm^{-1} sur 800 cm^{-1} qui augmente avec l'augmentation du temps de réaction. Cette évolution croissante exprime une création de plus en plus importante des liaisons Si-OH.

III-B-3- Analyse par thermogravimétrie (ATG)

L'analyse par thermogravimétrie (ATG) présentée sur la figure III-75, conforte le résultat obtenu par IRTF. On constate que la silice amorphe de départ est très faiblement hydratée et que, au cours de la réaction, des molécules d'eau et des ions OH^- se forment. Ces molécules d' H_2O / ions OH^- ne semblent pas provenir de la surface car les échantillons ont subi au préalable un palier thermique jusqu'à 105°C qui permet une déshydratation de la surface des échantillons. Les valeurs de pertes d'eau sont reportées dans le tableau III-11.

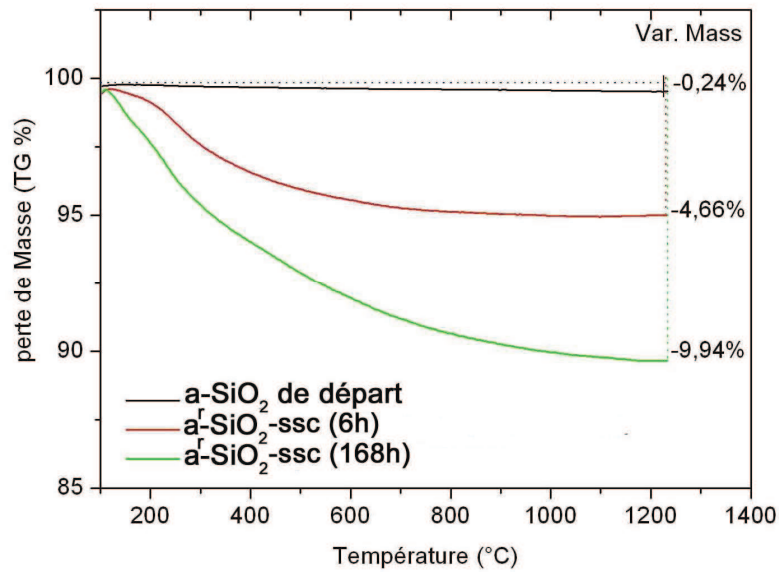


Figure III-75 : Analyse thermogravimétrique de la silice amorphe de départ, de a' -SiO₂-ssc qui a réagi 6 heures et 168 heures

Nom d'échantillon	Variation de la masse (TG %)
a -SiO ₂ de départ	-0.24
a' -SiO ₂ -ssc (6 heures)	-4.66
a' -SiO ₂ -ssc(168 heures)	-9.94

Tableau III-11 : perte de masse (ATG) des échantillons a' -SiO₂-ssc.

A ce stade de l'étude de la réactivité de la silice amorphe soumise à la contrainte chimique, nous pouvons affirmer que la réaction induit la formation des liaisons Si-OH.

Que devient le réseau SiO₂ de départ, composé essentiellement de Q₄ (un tétraèdre, composé d'un atome de silicium lié à quatre atomes d'oxygènes, qui est lié à quatre tétraèdres) ?

L'analyse par spectroscopie RMN (²⁹Si MAS et CP MAS), s'avère être un bon moyen d'investigation pour répondre à cette question.

III-B-4- Analyse par spectroscopie RMN

III-B-4-a- Analyse par Si CP-MAS

L'avantage d'utiliser la CP MAS est la nette augmentation de la sensibilité des noyaux rares tels que le ^{29}Si et une amélioration de la résolution des raies. Cette technique reste seulement qualitative, cependant elle nous apporte des informations sur le type et la position des sites présents dans nos échantillons.

Les spectres RMN en CP MAS de la silice amorphe de référence et des échantillons α' - SiO_2 -ssc (6 heures, 30 heures et 168 heures) sont présentés sur la figure III-76 ci-dessous :

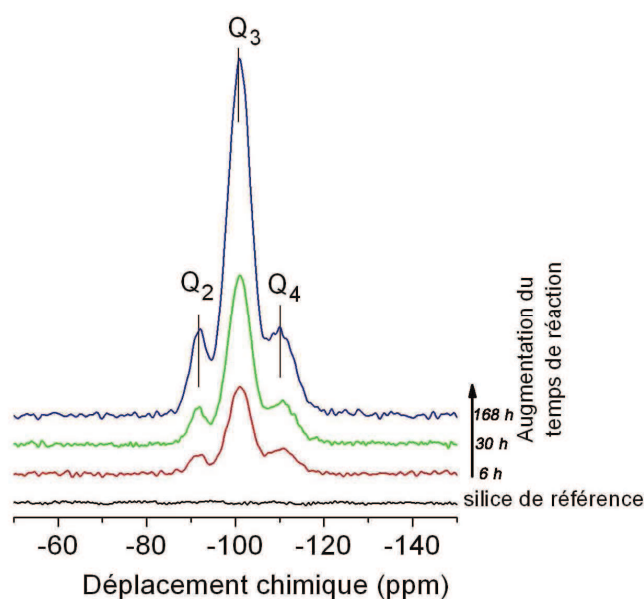


Figure III-76 : Spectres RMN ^{29}Si CP-MAS des échantillons α' - SiO_2 -ssc (couleur) comparés à la silice amorphe de référence (noir)

La figure III-76 montre l'absence de signal de la silice amorphe de référence, ce qui signifie une absence d'ions OH^- et/ou d'eau qui pourraient jouer le rôle de réservoir de protons. Cette observation confirme le résultat obtenu par l'analyse thermogravimétrique.

Trois bandes sont présentes dans les échantillons qui ont réagi. Elles sont situées vers -110 ppm, -101 ppm et -91 ppm. Ces bandes sont identifiées en s'appuyant sur la littérature (Kamijo. 1993, Meneau et al. 2001, Tambeli et al. 2006). Elles sont reliées aux espèces Q₄, Q₃ et Q₂ respectivement.

Les spectres CP-MAS présentés sur la figure III-76 montrent une augmentation de l'amplitude de la bande (Q₄) vers -110 ppm, avec le temps de réaction. Ceci ne peut avoir lieu

que suite à un transfert d'aimantation des protons de l'eau ou des ions hydroxyles liés aux sites du silicium.

En guise de confirmation, nous avons fait l'acquisition des spectres CP MAS de l'échantillon α - SiO_2 -ssc (168h) (contenant des OH) en faisant varier le temps de contact (temps du transfert de la magnétisation du spin abondant (^1H) vers le spin rare (^{29}Si)) de 1 à 10 millisecondes (figure III-77). Nous avons pu ainsi constater pour des temps de contact plus courts (nous ne laissons pas le temps au proton voisin de transférer son aimantation au silicium formant l'espèce Q_4), ainsi nous n'avons pas beaucoup de signal des sites Q_4 . Avec l'augmentation du temps de contact, les réponses des sites Q_4 aussi bien que celles des sites Q_3 et Q_2 croissent. A partir d'un temps de contact de 8 millisecondes, nous avons observé une certaine stabilité des intensités relatives Q_n/Q_4 avec $n = 3, 2$. La figure III-78 illustre l'évolution de l'intensité relative des bandes Q_n/Q_4 ($n=3, 2$) en fonction du temps de contact.

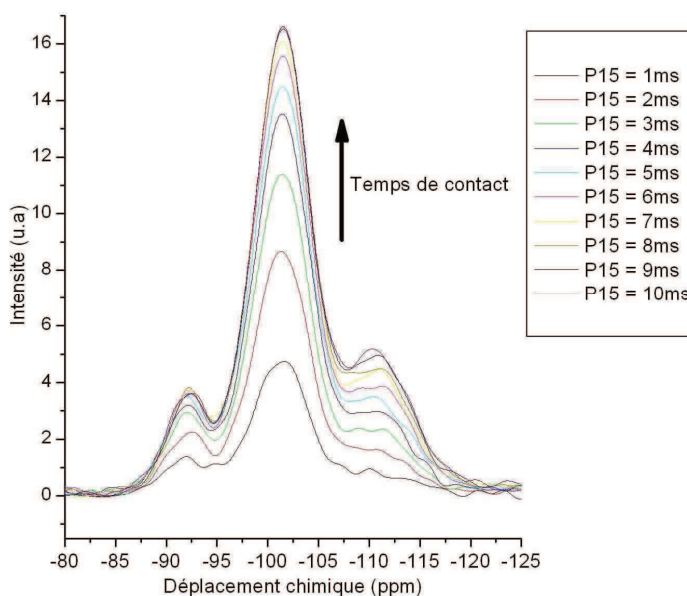


Figure III-77 : Variation du spectre CP MAS en fonction du temps de contact P15

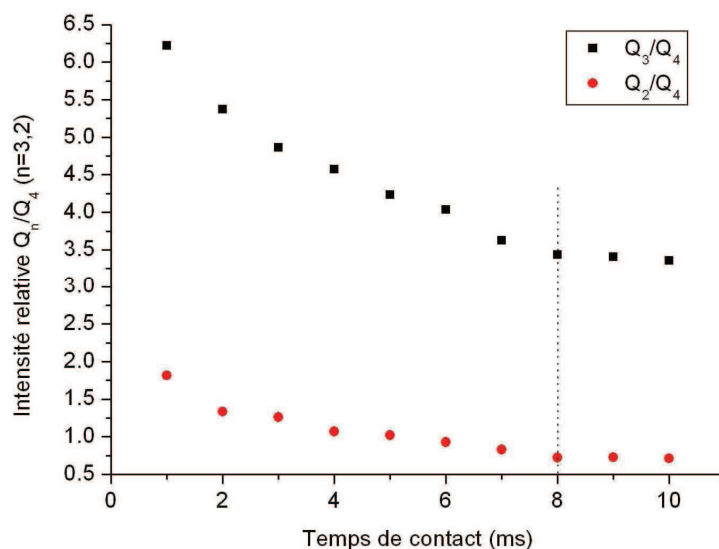


Figure III-78 : Courbes représentant l'évolution de l'intensité relatives des pics liés aux sites, Q_3 et Q_2 sur Q_4 en fonction du temps de contact (ms)

Ce résultat montre qu'un temps de contact de 8 millisecondes est un bon compromis pour réaliser nos analyses.

III-B-4-b- Analyse par ^{29}Si MAS

Les spectres CP MAS de la figure III-76 montrent la présence de trois bandes relatives aux sites Q_4 , Q_3 et Q_2 de l'atome de silicium avec des déplacements chimiques de -110 ppm, -101 ppm et -91 ppm, (Kamiya et al. 1998, Cannas et al. 2005, EL Rassy et al. 2005, Tambeli et al. 2006, Soares et al. 2006).

L'analyse RMN ^{29}Si MAS présentée sur la figure III-79 confirme cette observation. Cependant avec cette technique d'analyse, nous avons accès à des informations quantitatives de la population de ces sites dans nos échantillons.

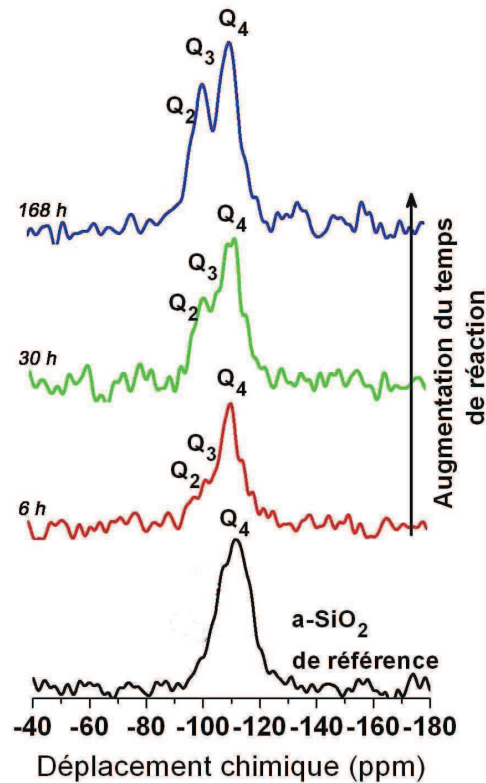


Figure III-79 : Spectres RMN ^{29}Si MAS des échantillons $\text{a}^r\text{-SiO}_2\text{-ssc}$ (couleur) comparés à la silice amorphe de référence (noir)

Le spectre RMN ^{29}Si MAS de la silice amorphe présente un pic large lié au Q_4 (vers -110 ppm). Celui-ci rend compte du désordre régnant dans la structure en mettant en évidence la large distribution angulaire des tétraèdres SiO_4 dans la silice amorphe.

Avec la réaction, nous voyons apparaître des bandes liées au Q_3 et Q_2 qui croissent en intensité avec l'augmentation du temps de réaction.

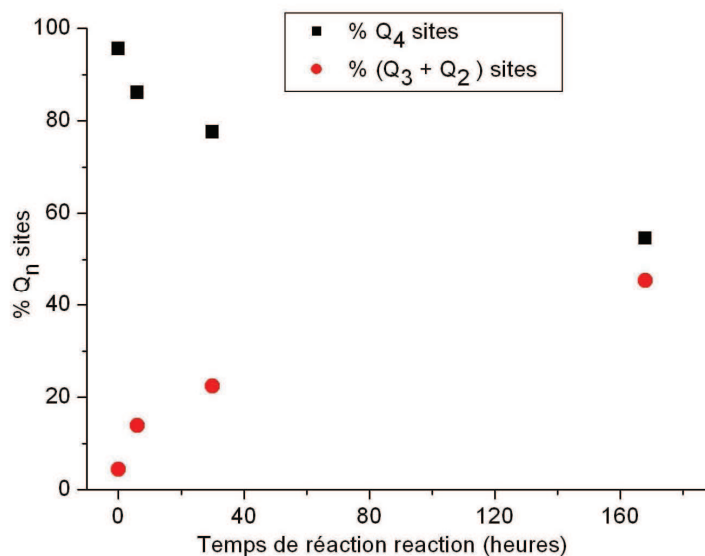


Figure III-80 : Graphe représentant l'évolution des espèces chimiques Q_4 , (Q_3+Q_2) dans les échantillons α' - SiO_2 -ssc.

La quantification des sites Q_n avec $n=4, 3, 2$ est présentée sur le graphe de la figure III-80. Nous constatons une diminution du nombre de sites Q_4 et la formation de sites Q_3 et Q_2 avec l'avancement dans la réaction. Après 168 heures de réaction on dénombre 41 % de Q_4 qui ont réagi, induisant ainsi la formation de 32 % de Q_3 et 9 % de Q_2 .

III-B-5- Apport de la spectroscopie d'absorption X

III-B-5-a- L'analyse XANES au seuil K du Si

Une étude structurale locale de l'ordre à moyenne distance a été faite, au moyen de la spectroscopie d'absorption X.

Les figures III-81a et 81b montrent les spectres XANES au seuil K du Si suivant les deux modes de détection TEY et FY.

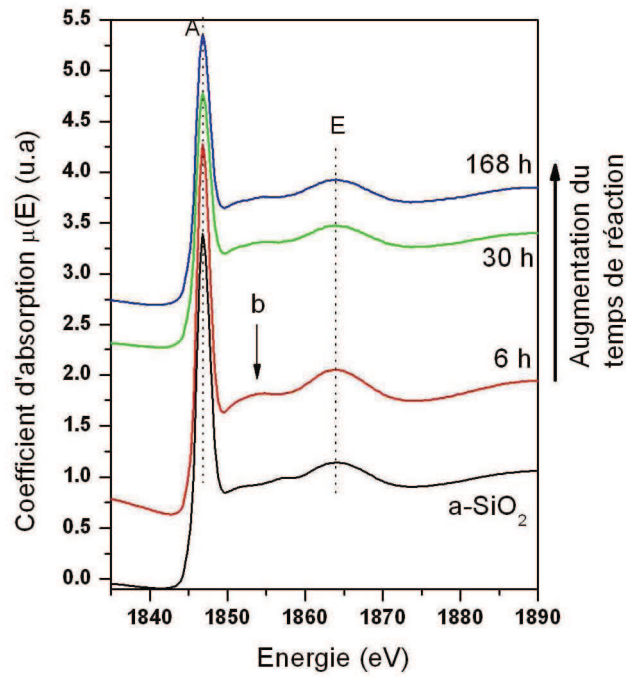


Figure III-81.a : Spectres XANES au seuil K du Si en mode TEY de l'échantillon a' -SiO₂-ssc à différents temps avec celui de la silice amorphe (a-SiO₂).

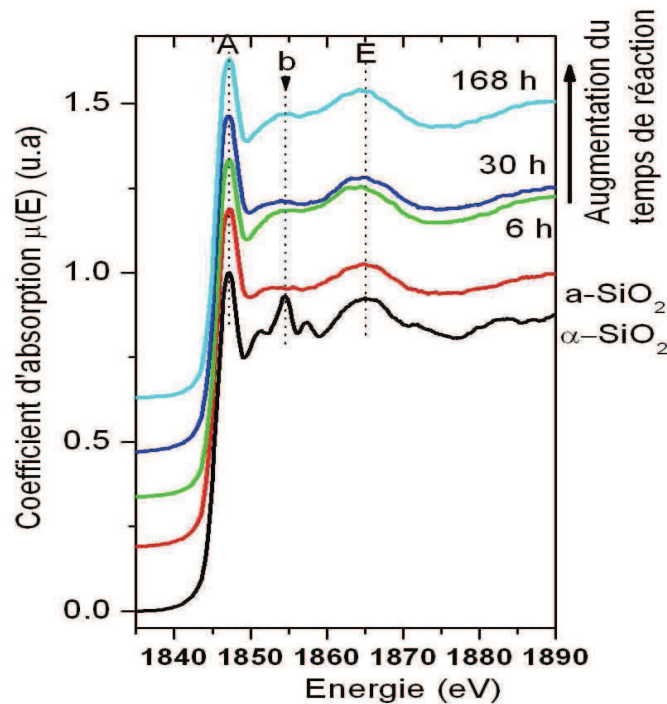


Figure III-81.b : Spectres XANES au seuil K du Si en mode FY de l'échantillon a' -SiO₂-ssc à différents temps avec celui du quartz (α -SiO₂) et de la silice amorphe (a-SiO₂).

Les spectres de la figure III-81a et 81b présentent une raie blanche (A) et un large pic (E) qui se trouve à la même position pour les échantillons et le verre de silice de référence, signe d'un environnement tétraédrique qui est préservé autour des atomes de silicium. Cependant, on distingue un épaulement qui apparaît vers 1852eV sur les spectres des échantillons $a^{\text{f}}\text{-SiO}_2\text{-ssc}$. Cet épaulement (noté b) est plus prononcé en mode de détection par fluorescence (FY). Il évolue avec l'augmentation du temps de réaction dans les échantillons $a^{\text{f}}\text{-SiO}_2\text{-ssc}$ et coïncide avec la position du pic b du quartz (figure III-81b).

Il est également intéressant de remarquer la disparition du pic à 1843,8 eV observé dans le système en présence des cations.

III-B-5-b- L'analyse EXAFS au seuil K du Si

Les résultats de dépouillement des spectres d'absorption au seuil K du Si des échantillons $a^{\text{f}}\text{-SiO}_2\text{-ssc}$ ne révèlent pas de changements notables de l'environnement des premiers voisins du Si par rapport au $g^{\text{f}}\text{-SiO}_2\text{-ssc}$. Une augmentation de l'amplitude de la 1^{ère} sphère de coordination, avec l'augmentation du temps de réaction est constatée dans les deux matériaux. N'ayant pas de diminution du nombre d'atomes par couches impliquée dans ces amplitudes, confirmé par les résultats du XANES, cette augmentation de l'intensité de la première amplitude dans le module de la TF n'est autre qu'un accroissement d'ordre qui serait lié à une relaxation au niveau du tétraèdre.

La contribution des atomes seconds voisins dans $a^{\text{f}}\text{-SiO}_2\text{-ssc}$ n'est pas exploitable à cause du degré de désordre qui règne dans cette structure.

Troisième partie : réactivité du quartz (α -SiO₂)

Cette partie sera consacrée à montrer que la silice bien cristallisée dont le quartz est l'archétype, résiste bien à la RAS. (Mehta et Monteiro. 1993) avaient classé les silices par ordre décroissant de leur réactivité, en commençant par l'opale, puis l'obsidienne, cristobalite tridymite, calcédoine, silex (roche sédimentaire), roches volcaniques cryptocristallines (andésites et rhyolites) et quartz contraints ou métamorphique. En effet, une silice cristalline de type quartz non contraint à réseau compact est plus résistante à l'attaque qu'une silice à structure ouverte comme la silice amorphe ou l'opale (Kurtis et al. 1998, Broekmans 2004). Dans cette partie nous allons tenter de donner des repères cinétiques qui montrent la faible vitesse de réaction du quartz, et également les phases formées.

IV- Étude du quartz soumis à la RAS

IV-A- Etude par DRX des phases formées

Nous avons fait subir au quartz une attaque chimique de type RAS pendant 312 heures, suivant le protocole exposé dans le 2^{ème} chapitre.

Nous avons récupéré le produit de la réaction et l'avons caractérisé par DRX. L'identification de phase effectuée avec le logiciel EVA est présentée sur la figure III-82.

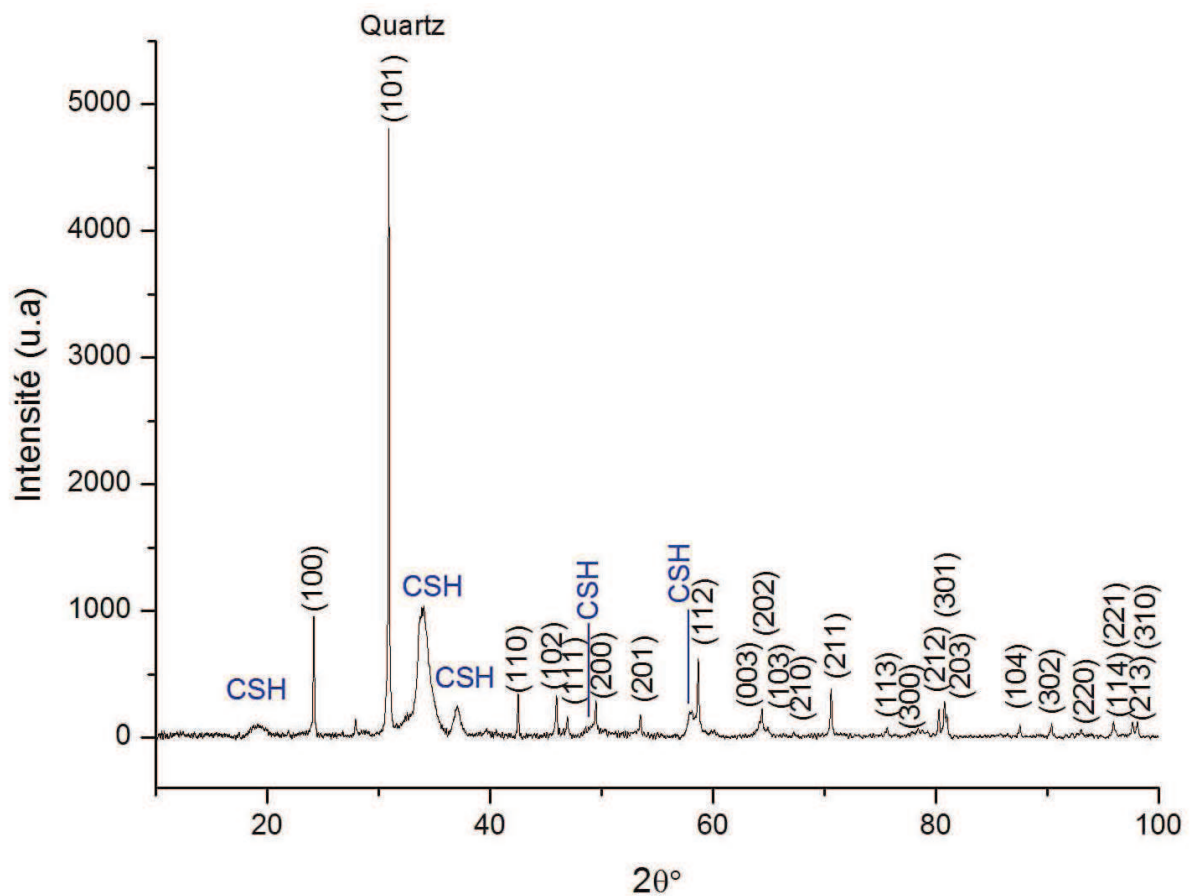


Figure III-82 : Diagramme de diffraction des rayons X (λ_{Co}) du quartz soumis à la RAS durant 312 heures. Les phases présentes sont identifiées grâce au logiciel EVA : [quartz (PDF : 46-1045) ; CSH type tobermotite (PDF : 20-0544 ; 06-0013 ; 06-0005 ; 03-0239)]

Le diagramme de DRX du quartz qui a réagi 312 heures à la RAS indique la présence de quelques pics, liés à un mélange de phases de silicates de calcium hydratés. L'indexation de

ces pics de diffraction nous a permis d'identifier les phases suivantes : tobermorite (PDF : 20-0544), (PDF : 06-0013), (PDF : 03-0239), tobermorite 14Å (PDF : 06-0005), la composition chimique de ces phases est rapportée dans l'annexe III. Il est à noter que le type de CSH formé dans le quartz est différent de celui qui est formé dans le granulat naturel et dans la silice amorphe.

IV-B- Paramètre cinétique de la formation de la phase C-S-H

Dans l'optique d'avoir un repère cinétique sur l'apparition des C-S-H dans le quartz et de situer sa réactivité par rapport aux autres échantillons (granulat naturel et verre de silice), nous avons mesuré la surface intégrale du pic lié à la phase C-S-H dans l'intervalle angulaire [30°-36°] des trois composés (figure III-83).

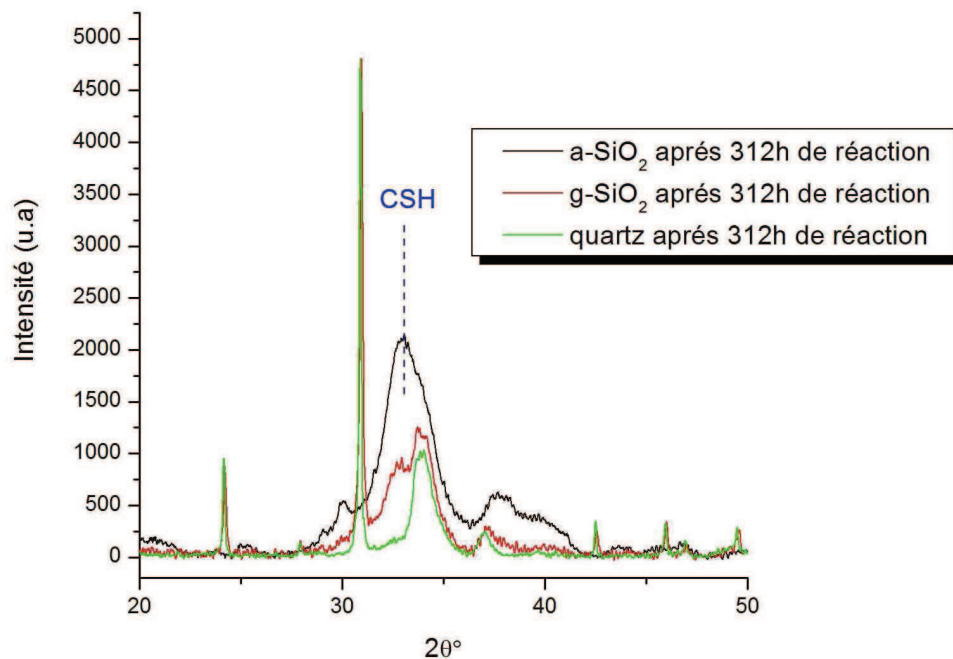


Figure III-83 : Diagrammes de DRX (λ_{Co}) qui montrent le pic des CSH identifié sur les échantillons (quartz, g-SiO₂, a-SiO₂) soumis à la RAS durant 312 heures.

A l'issue de notre calcul illustré sur la figure III-84, nous pouvons constater la faible intensité intégrée du pic lié aux C-S-H dans le quartz. Elle représente 54% de celle du granulat et 22,9% de celle du verre de silice.

Nous pouvons considérer ce résultat comme révélateur de la faible cinétique de formation de la phase CSH dans le quartz en comparaison avec le granulats naturel et la silice amorphe.

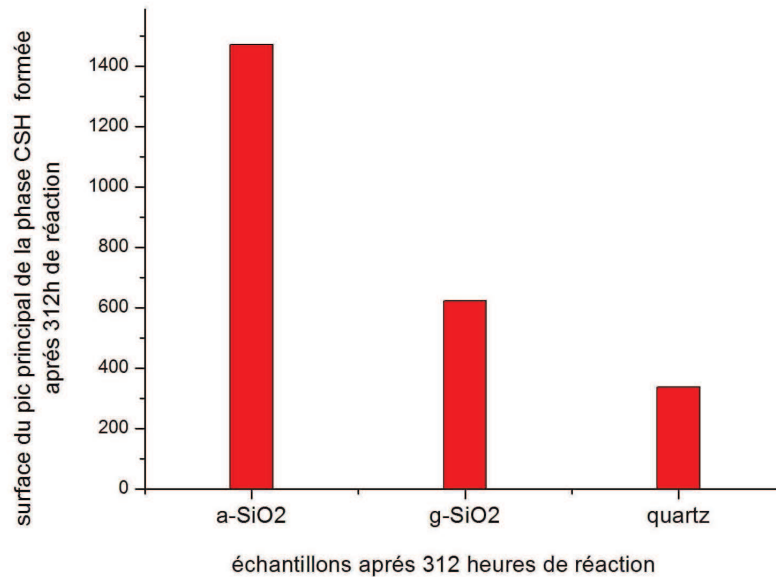


Figure III-84 : Graphique qui montre l'intensité intégrée du pic lié au C-S-H sur les trois échantillons (quartz, g-SiO₂, a-SiO₂) soumis à la RAS durant 312 heures (le calcul des surfaces est effectué sous le logiciel EVA).

D'autre part, on distingue clairement sur le diagramme de DRX du quartz qui a réagi 312 heures à la RAS (figure III-82) la présence de la totalité des pics de diffraction de la phase quartz.

Nous avons suivi l'évolution de cette phase SiO₂, en isolant le squelette granulaire des produits de réaction.

IV-C- Paramètre cinétique de la dégradation de la phase quartz

La figure III-85 représente les diagrammes de DRX du quartz de départ et après attaque par la RAS durant 72 heures et 168 heures après lessivage des cations.

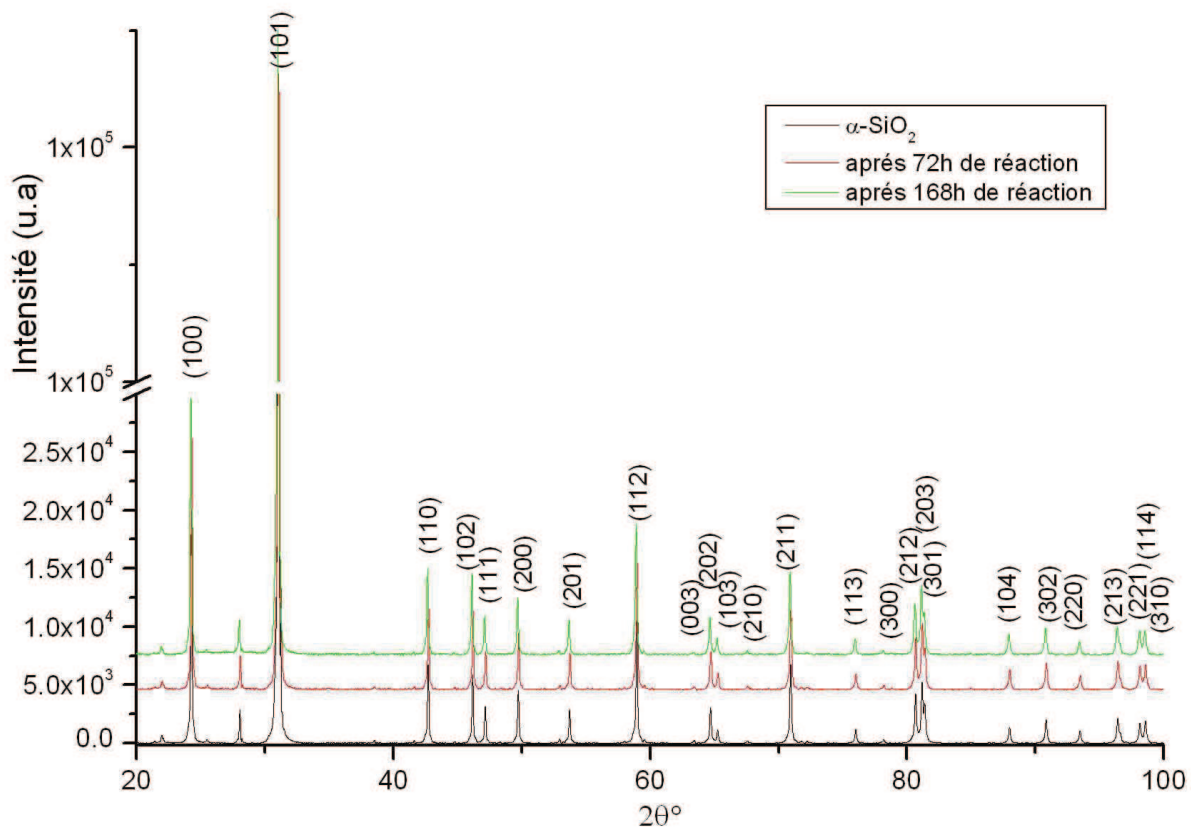


Figure III-85 : Diagramme de DRX (λ_{Co}) du α -SiO₂ de départ et α -SiO₂ qui a réagi 72 heures et 168 heures à la RAS après lessivage des cations (un décalage vertical est appliqué pour la lisibilité des diagrammes)

Les profils (largeur à mi-hauteur et position) des pics de diffraction du quartz semblent être préservés lors de la réaction. La seule modification réside en la diminution de l'intensité des pics avec l'augmentation du temps de réaction, et en la formation d'un faible halo qui se situe entre 20° et 38° sur le diagramme de DRX de l'échantillon de quartz qui a réagi 168 heures.

Ce halo représente une empreinte de la réaction qui n'apparaît qu'après 168h de réaction, et constitue la réponse de la partie mal cristallisée engendrée par la RAS.

Un comportement similaire est observé dans le granulats naturels g-SiO₂, une comparaison du halo créé après 168 heures de réaction dans le α -SiO₂ et g-SiO₂ est présentée sur la figure III-86.

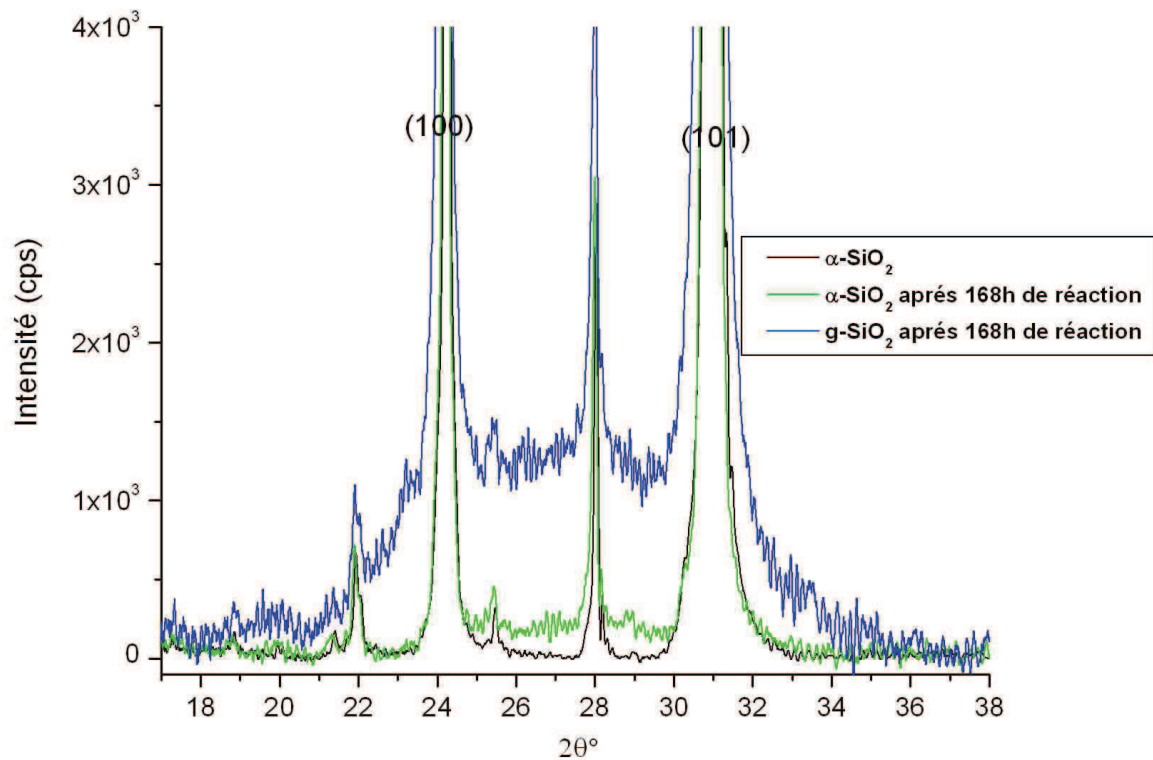


Figure III-86 : Diagramme de DRX (λ_{Co}) d'une région angulaire $[17^\circ, 38^\circ]$ mettant en évidence le halo formé par la RAS dans le α - SiO_2 et g - SiO_2 après 168 heures de réaction (Système sans cations)

Le calcul de la surface du halo sous le logiciel EVA de Brucker est donné dans le tableau III-13 ci-dessous. La surface du halo peut être utilisée comme un indicateur de la vitesse relative de réaction (cinétique de réaction).

Echantillons après 168 heures de réaction	Surface du halo (Cps \times deg.)
α - SiO_2	184
g - SiO_2	2419

Tableau III-13 : Surface du halo calculé sous EVA

On remarque que pour un même temps de réaction (168h), la surface du halo formé dans le quartz ne représente que 7 % de celui formé dans le g - SiO_2 .

Chapitre IV :

Discussion des Résultats

I. Réactivité du verre de silice :

I.1 : Les modifications induites dans la silice amorphe soumis à la RAS dans le système sans cations (l’empreinte de la réaction) :

- L'évolution du halo :

La diffraction des rayons X se révèle être un moyen très utile pour fournir des informations concernant la réactivité et l'évolution de la silice amorphe soumis à la RAS. Les diagrammes de DRX du verre de silice soumis à la contrainte chimique à différents temps de réaction montrent la présence d'un halo dans l'intervalle angulaire $[17^\circ, 35^\circ]$ (λ_{Co}) qui ressemble à celui de la silice amorphe de référence (figure IV-1).

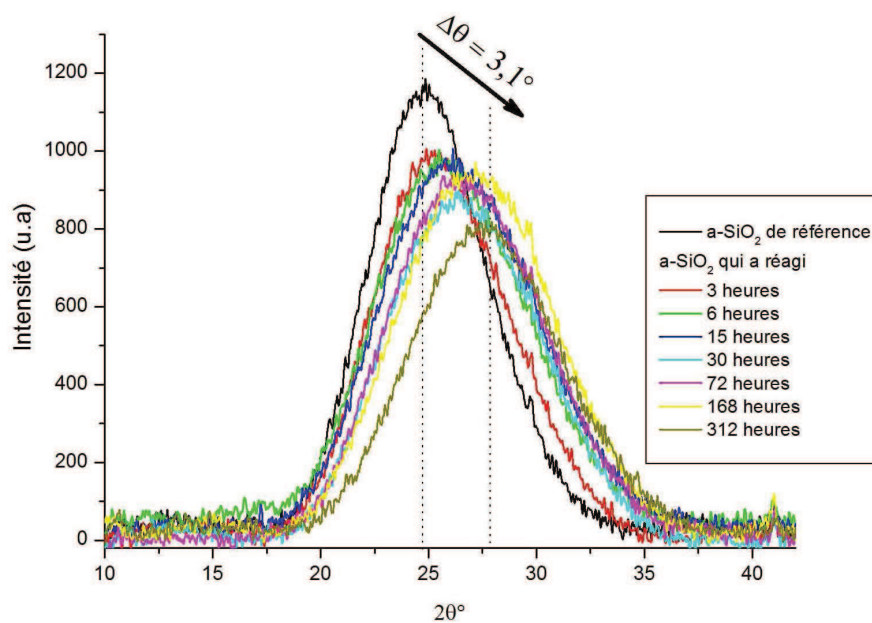


Figure IV-1 : Diagrammes de diffraction des rayons X ($\lambda_{Co} = 1.788970 \text{ \AA}$) de la silice amorphe de référence et des échantillons $a\text{-SiO}_2\text{-ssc}$ durant différents temps : 3h, 6h, 15h, 30h, 72h, 168h et 312h.

Le profil du halo évolue au cours de la réaction. La position angulaire du maximum du halo ($\Delta 2\theta_{max}$, figure III-71) se décale de $3,1^\circ$ vers les grandes valeurs angulaires, tandis que l'évolution de la FWHM (figure III-72) suit deux cinétiques, une croissance rapide jusqu'à 30 heures de réaction, suivi d'une évolution lente au delà de 30 heures.

Himmel et al. (1987, 1990) ont attribué le décalage du premier pic de diffraction de la courbe d'intensité des rayons X de gel de silice à l'ordre à moyenne distance (MRO) composé de huit anneaux de sextuplés de siloxane. Un modèle fondé sur $\text{HSiO}_{3/2}$ et $\text{CH}_3\text{SiO}_{3/2}$ simule bien la courbe de la fonction de distribution radiale du gel de silice. En outre, dans l'étude de Meneau et al. (2001) sur l'ordre à courte et moyenne distance dans les verres $x\text{K}_2\text{O}-(1-x)\text{SiO}_2$, on a observé un déplacement vers les grandes valeurs du vecteur d'onde q ($q = \frac{4\pi}{\lambda} \sin \theta$) (\AA^{-1}) dans le diagramme de diffusions au grand angle (WAXS) du verre de $(\text{K}_2\text{O}-\text{SiO}_2)$ avec l'augmentation de la quantité de K_2O , comme le montre la figure VI-2.

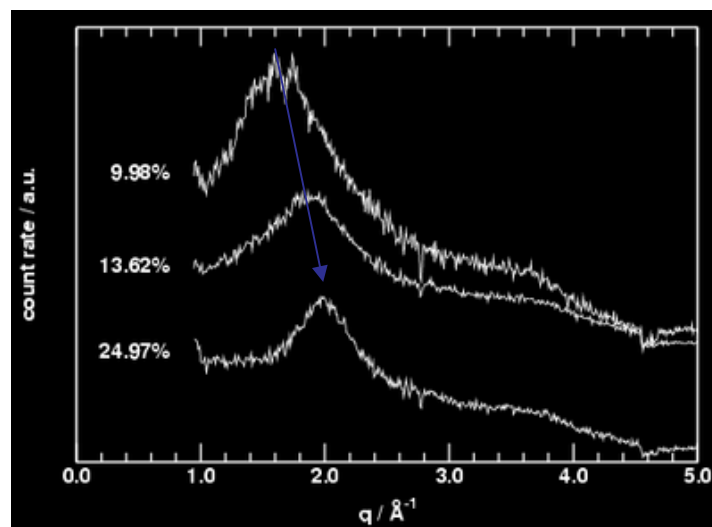


Figure IV-2 : Diagramme de diffusion des rayons X aux grands angles (WAXS) de verres $x\text{K}_2\text{O}-(1-x)\text{SiO}_2$ avec x variant de $5\% < x < 35\%$. D'après Meneau et al. (2001).

L'auteur attribue cette augmentation de la position du maximum du halo à la création d'oxygènes non pontants avec l'augmentation de la quantité de K_2O , l'introduction de K_2O compense l'effet de rembourrage causé par l'ion K^+ seul, en introduisant des électrons par l'intermédiaire de l'oxygène. D'autre part, la création d'oxygènes non liés permet de réduire l'état de contrainte, ce qui, au final, permet à l'ensemble de la structure de relaxer.

- Apport de la RMN du Si et de l'IR-TF dans l'interprétation.

L'analyse RMN ^{29}Si MAS a montré que l'évolution observée par la technique de diffraction des rayons X est accompagnée par la création de nouvelles espèces chimiques. La

quantification de ces espèces Qn dans les échantillons a^r-SiO₂-ssc (0h, 6h, 30h, 168h) nous a permis de calculer la fraction d'oxygènes non pontants (Non Bridging Oxygènes, NBO) sur le nombre total d'oxygènes (NBO + oxygènes liés (BO)). A titre d'exemple, un Q₃ contient 3 oxygènes liés, et 1 oxygène non pontant. Ce qui fait un total de 2,5 oxygènes par tétraèdre, et donc la fraction [NBO/(NBO + BO)] est égale à 1/2,5. Pour un Q₂ [NBO/(NBO + BO)] = 2/3, et un Q₄ bien sur n'a pas d'oxygènes non pontants. Le tableau IV-1 résume les résultats obtenus :

échantillons	Q4 (δ ppm)	Q4 (%)	Q3 (δ ppm)	Q3 (%)	Q2 (δ ppm)	Q2 (%)	[NBO/(NBO + BO)]
a-SiO ₂	-111,21	95,56	-100,16	4,44	-	-	0,01
-	-	-	-	-	-	-	-
a ^r -SiO ₂ -ssc- (6h)	-110,59	86,11	-100,99	13,89	-91,54	nq*	0,05
-	-	-	-	-	-	-	-
a ^r -SiO ₂ -ssc (30h)	-110,59	77,58	-100,94	22,42	-91,62	nq*	0,09
-	-	-	-	-	-	-	-
a ^r -SiO ₂ -ssc (168h)	-110,40	54,57	-100,86	36,83	-91,75	8,60	0,20

*nq : non quantifié.

Tableau IV-1 : Récapitulatif des positions, pourcentages des Qn dans les échantillons de verre de silice attaqué dans le système sans cations, et la fraction (NBO/BO+NBO).

La silice amorphe de départ est composé essentiellement de Q₄ (large pic) centré vers -111 ppm. L'analyse thermogravimétrique (figure III-75 et tableau III-11) ainsi que la RMN ²⁹Si CP-MAS (figure III-76) montrent que la silice amorphe de départ ne contient pratiquement pas d'eau. Initialement, la proportion d'oxygènes non pontants est d'environ 1% de la population totale d'oxygène contenue dans la silice de départ.

Avec la progression de la réaction (6h, 30h et 168h) on induit, comme le montre l'analyse RMN (figure III-80) une décroissance du nombre de site Q₄ qui correspond à la formation de sites Q₃ et Q₂. Après 168h de réaction on dénombre 41 % de Q₄ qui ont réagi induisant la formation de 32 % de Q₃ et 9 % de Q₂. On remarque clairement que la formation des espèces Q₃ domine le processus. La formation d'espèces de types Q₃ et Q₂ s'accompagne d'une augmentation du nombre d'oxygènes non pontants, qui atteint 20% de la population totale d'oxygènes après 168h de réaction.

D'après Tambelli et al. (2004) qui ont étudié la structure de gel de silice naturelle de différentes origines soumis à la réaction alcali-silice, la structure locale de ces gels est dominée par des groupes Q_3 , en accord avec nos résultats.

Dans notre étude par RMN la formation de sites Q_3 et Q_2 dans la silice amorphe avec l'augmentation du temps de réaction est confirmée par les résultats de l'IRTF (figure III-73) qui montrent la formation d'espèces Si-OH (bande vers 950 cm^{-1}).

La cinétique de formation de liaisons Si-OH dans la silice amorphe qui a réagi à la contrainte chimique, évaluée par l'intermédiaire de l'évolution du rapport d'intensité de la bande liée au Si-OH vers 950 cm^{-1} sur l'intensité de la bande de structure Si-O-Si vers 800 cm^{-1}

($\frac{V_{OH\ 950\text{ cm}^{-1}}}{\delta_{Si-O-Si\ 800\text{ cm}^{-1}}}$) a été corrélée à la variation de la position du maximum du halo en DRX.

Ces deux paramètres montrent une cinétique qui croît rapidement jusqu'à 30h de réaction, suivie d'une cinétique plus lente (figure IV-3) ci-dessous.

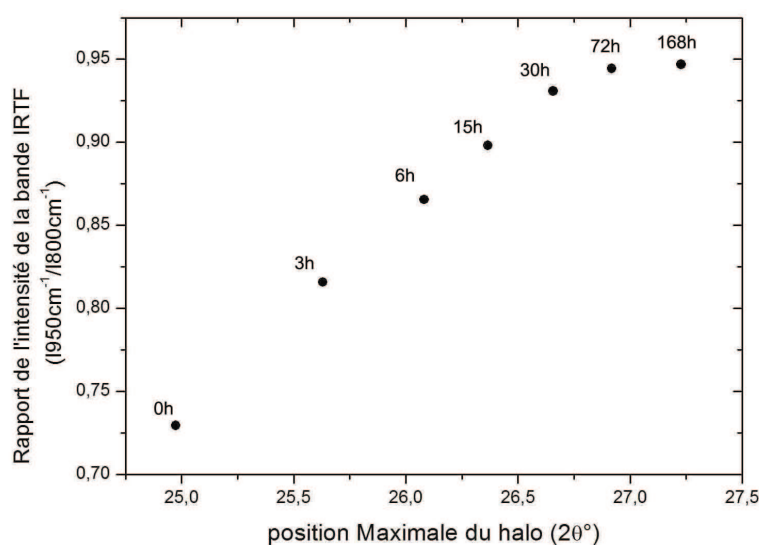


Figure IV-3 : Corrélation des deux paramètres d'ordre : le rapport $\frac{V_{OH\ 950\text{ cm}^{-1}}}{\delta_{Si-O-Si\ 800\text{ cm}^{-1}}}$ en fonction de la position maximale du halo (DRX).

Notre caractérisation précise également quelques aspects de la cinétique de réaction dans le verre de silice. Le nombre d'espèces Q_3 et Q_2 augmente rapidement au début de réaction, mais au delà de 30 h, la vitesse de réaction diminue de manière significative. Cette cinétique corrèle bien avec l'évolution de la position maximale et la largeur à mi-hauteur du halo

observées par diffraction des rayons X, ainsi qu'à la formation d'espèces Si-OH mise en évidence par IRTF.

- Signature de modifications locales

D'autre part, les spectres XANES en mode TEY montrent un environnement tétraédrique inchangé de l'atome de silicium après la réaction, en accord avec les résultats RMN qui montrent la présence que des sites type Q_n (Si dans un environnement tétraédrique). L'analyse XANES met également en évidence la diminution d'intensité de la raie blanche (1846,8 eV) et l'apparition d'un faible pic vers 1853 eV sur le spectre du a^r -SiO₂-ssc (figure IV-4).

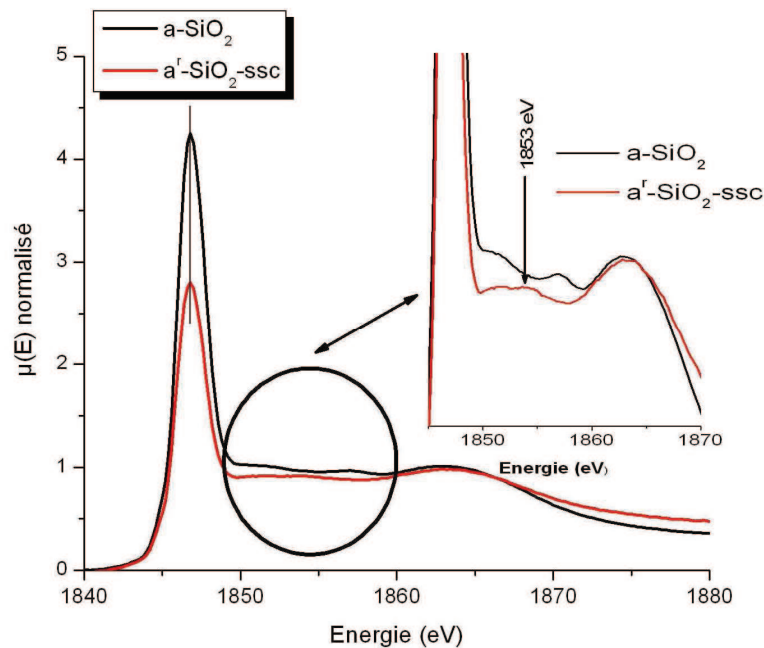


Figure IV-4 : Spectres XANES en mode TEY au seuil K du Si de la silice amorphe de référence et de la silice amorphe qui a réagi à la RAS dans le système sans cations

Ce pic vers 1853 eV serait dû à des changements qui s'opèrent à moyenne distance dans la structure de la silice amorphe. Une observation similaire est rapportée par Kamijo et al. (1993) dans leur étude du système K₂O-SiO₂. L'auteur a relié l'apparition de ce pic à la coupure de liaisons siloxanes.

Nous n'avons pas détecté de changement des seconds voisins, car leur mise en évidence par l'EXAFS est difficile à cause du degré de désordre assez élevé qui règne dans le matériau. Cependant, au niveau des premiers voisins, un ordre s'établit avec la progression de la réaction. Ceci peut être expliqué par une meilleure symétrie des tétraèdres SiO_2 qui est atteinte suite à une relaxation de la structure induite par la coupure des liens Si-O-Si (Yoshida et al. 2001, Khouchaf et al. 2004).

- *Synthèse des mécanismes qui s'opèrent dans la silice amorphe à partir des mesures sur le système sans cations :*

À la lumière des résultats obtenus, le mécanisme réactionnel débute par la coupure des liaisons Si-O-Si, induisant une dépolymérisation du réseau SiO_2 de départ qui est composé essentiellement d'espèces chimiques de type Q_4 . Conjointement à cela, on observe une relaxation des tétraèdres SiO_4 suite à la coupure de ponts siloxanes, ce qui correspond à l'augmentation de l'ordre montré par l'analyse EXAFS à courte échelle, sans pour autant qu'il y ait une diminution ou une augmentation du nombre de 1^{ers} voisins oxygènes autour du silicium.

La dépolymérisation du réseau amorphe est dominée par la formation d'espèces Q_3 ($\equiv\text{Si-O}^\cdot/\text{OH}$) (figure IV-5), et en moindre quantité, par des espèces Q_2 . Cette dépolymérisation conduit à une diminution de la taille des domaines par rapport à la silice amorphe de référence, qui affecte l'ordre à moyenne distance révélé par le XANES.

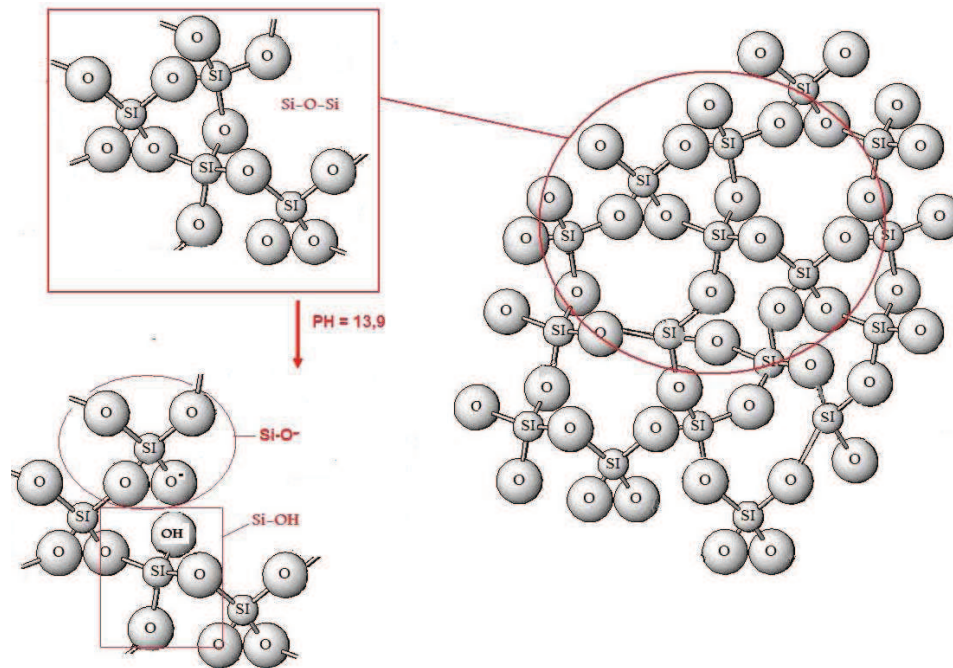


Figure IV-5 : Schéma de la silice amorphe qui montre la coupure de ponts siloxanes pour former les sites Q_3

Des informations intéressantes sur les facteurs contrôlant la réaction sont donc accessibles au travers de l'évolution de ces paramètres dans le temps. La structure désordonnée de la silice amorphe offre des sites favorables pour que la réaction s'amorce. L'attaque de ces sites (type Q_4) induit la formation des sites Q_3 . Ces derniers apparaissent plus stables et ne se transforment pas facilement en sites Q_2 .

L'analyse thermogravimétrique révèle cette distribution des niveaux énergétiques des sites. Elle montre que l'augmentation du temps de réaction conduit à des liaisons Si-OH plus stables qui deviennent de plus en plus difficiles à extraire.

I.2 Les modifications induites dans la silice amorphe en présence des cations

- Phases formées et phase consommée après 312h de réaction.

Après avoir mis en évidence les traces de la réaction dans la structure du verre de silice, en étudiant les échantillons débarrassés des cations (Ca^{2+} , K^+), l'étape suivante consiste à étudier les échantillons après l'attaque et en présence des produits de réaction.

La présence d'éléments chimiques Ca et K contribue à la formation de plusieurs phases semi-cristallines que nous avons identifiées comme étant des silicates de calcium hydratés (CSH) (figure III-59). L'identification des pics de diffraction est délicate car les CSH sont des matériaux mal cristallisés et de stœchiométries très proches d'une phase à l'autre (Richardson 2008, Meller et al. 2009).

De ce fait, plusieurs phases peuvent correspondre à un même pic, de plus, la taille des domaines qui diffractent est très petite, de l'ordre de 38Å pour le verre de silice soumis à la RAS durant 312 heures, ce qui explique la présence de pics assez larges.

A ce stade de réaction (312h), le diagramme de DRX ne dévoile pas de pic de diffraction lié à la phase portlandite, traduisant une consommation totale de cette phase par la réaction. L'hétérogénéité de l'attaque conduit à différents rapport Ca/Si, les mesures par microanalyse X au MEB indiquent des valeurs inférieures à 0,6 qui dépendent de la zone analysée.

En nous appuyant sur la classification de Taylor (1964) qui résume les phases CSH formées suivant les conditions de température et du rapport C/S (figure IV-6). On peut considérer que la phase formée dans le verre de silice qui a réagi 312h à la RAS à une stœchiométrie de type $\text{Ca}(\text{H}_3\text{SiO}_4)_2$ et / ou type Tobermorite 14Å.

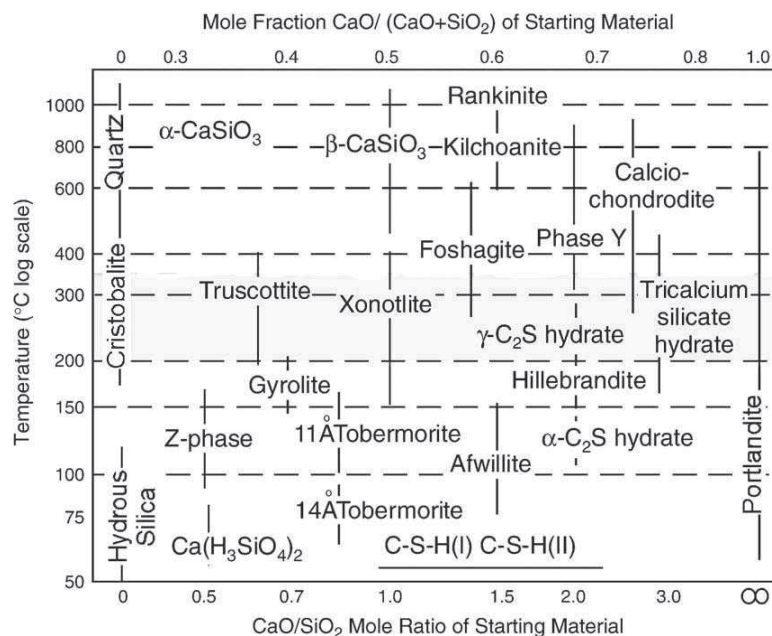


Figure. IV-6. Les phases $\text{CaO-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ formées dans la gamme de 50 à 1000 °C et à différents rapport C/S. Ce n'est pas un diagramme d'équilibre mais représente tout simplement les conditions dans lesquelles chaque phase pouvait être obtenue, d'après Taylor (1964.)

Le diagramme de diffraction des rayons X de la silice amorphe soumis 312 heures à la RAS suggère la présence de C-S-H correspondant aux cartes ICDD PDF ; 029-0381 ; 003-0606 ; 083-1520 ; 002-0748. Cette différence par rapport au schéma de Taylor peut être due à la différence du taux d'hydratation du matériau de départ.

De plus, la consommation totale de la phase $\text{Ca}(\text{OH})_2$ par la réaction implique la formation de phases relativement stables comme le montrent les diagrammes de diffraction pour des temps supérieurs à 312 heures (figure 60, §III).

- Migration des cations K^+ et Ca^{++}

La nano-analyse effectuée sur la silice amorphe ayant réagi à la RAS durant 312h, montre par l'intermédiaire de cartographie X au MET que le potassium est présent à l'intérieur de la particule de silice, et que le Ca a finalement diffusé dans la particule à ce stade de réaction. En revanche, on distingue clairement une concentration plus élevée du calcium en périphérie de la particule de silice dégradée, mettant en évidence l'auréole de réaction (voir zone figure IV-7).

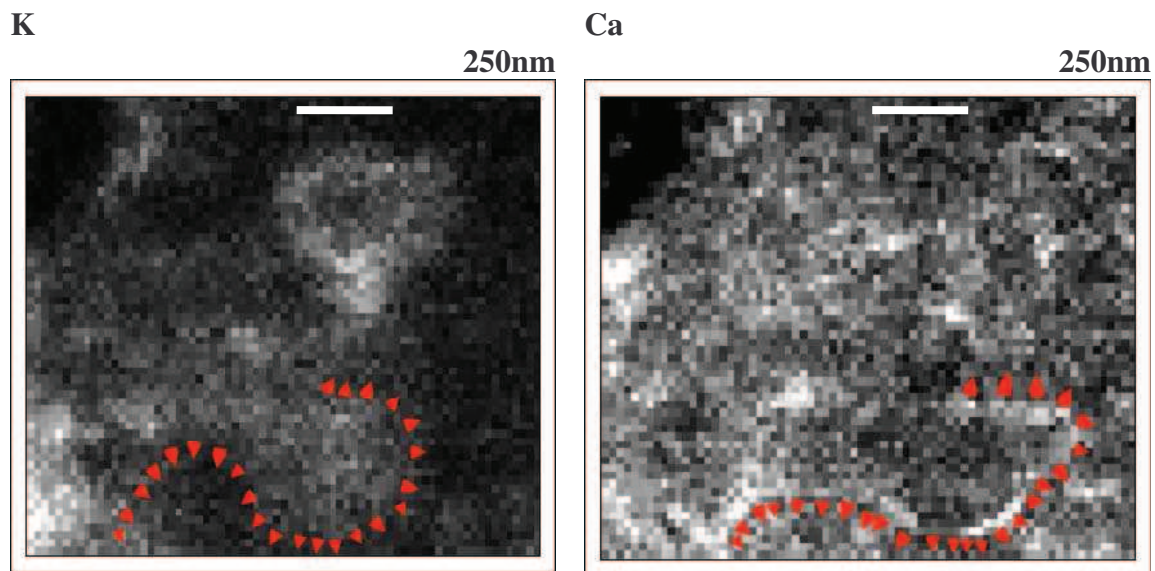


Figure IV-7 : Cartographies X au MET des éléments K et Ca d'une zone de la lame FIB de l'échantillon de verre de silice soumis à la RAS 312h, montrant l'auréole de réaction (le contour de la particule de verre de silice est schématisé par des triangles rouges sur les deux cartographies pour une meilleure visualisation).

En effet, dans notre étude nous avons mis en évidence l'auréole de réaction à l'échelle d'une centaine de nanomètres. D'autres auteurs tels que Rivard et al. (2002) ont observé l'auréole de réaction au MEB sur des granulats attaqués dans les bétons à une échelle plus importante (0,5mm), ou bien Brouxel (1993) qui montre que 75% des variations chimiques se déroulent durant la RAS dans l'auréole de réaction.

La localisation du Ca en périphérie des particules de silice amorphe et la diffusion du K sont expliquées en accord avec les auteurs (Chatterji et al. 1986,1988, 2000) par la différence de rayon hydraulique entre le Ca^{2+} et le K^+ (4,2Å et 3,1Å respectivement).

Le comportement du calcium dévoilé à cette échelle indique qu'il n'intervient dans la réaction qu'après que les ions hydroxyles et alcalins aient enclenché le processus de dépolymérisation.

- Environnement du Si

L'analyse par absorption X au seuil K du Si nous apporte des informations sur les changements à courte et à moyenne distance induits par la présence de cations au cours de la réaction.

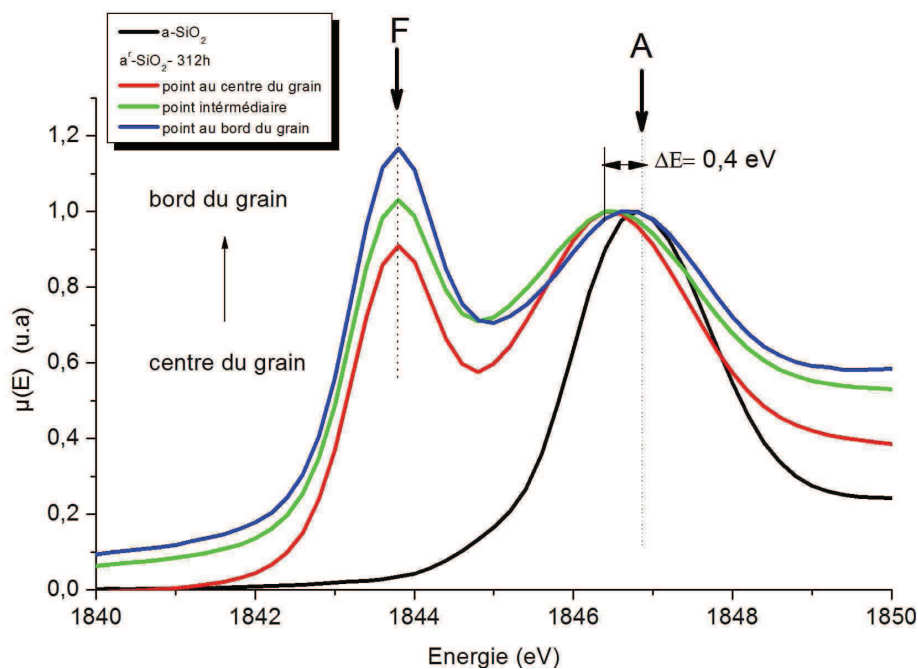


Figure IV-8a : Spectres XANES en mode TEY au seuil K du Si de la silice amorphe de départ et de la silice amorphe soumise à la RAS ($\text{a}'\text{-SiO}_2\text{-312h}$), différentes positions d'un grain sont présentées : les spectres sont normalisés au maximum de la raie blanche.

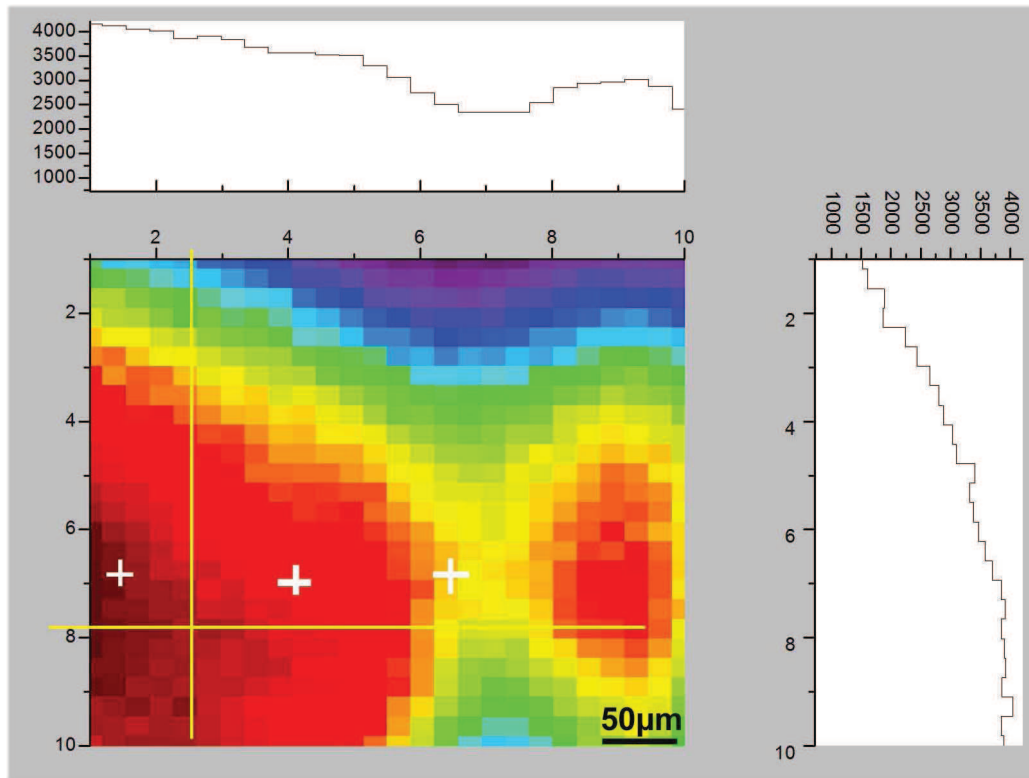


Figure IV-8b : Cartographie X au rayonnement synchrotron des différents points sondés du d' -SiO₂-312, et le profil de concentration de l'élément Si (échelle relative aux couleurs).

1 Pré-pic (F) :

Les spectres XANES au seuil K du Si (figure III-64 et 65) de la silice amorphe qui a réagi 312h à la RAS, présentent un pré-pic (F) vers 1843,8 eV, qui n'est pas observable sur le spectre de la silice amorphe de référence. L'intensité du pré-pic augmente du centre vers le bord du grain sondé comme le montre la figure IV-8a. Nous avons rappelé les points sondés sur la cartographie X de la figure IV-8b.

Plusieurs auteurs (Dorssen et al. 1995, Kohn et al. 1998, Barranco et al. 2004, Kim et al. 2007) ont rapporté un dédoublement de la raie blanche sur les spectres XANES au seuil K du silicium. Ils l'ont relié à différents processus physiques. Citons l'étude de Kohn et al. (1998) qui ont observé un épaulement avant la raie blanche qui apparaît sur le spectre XANES de verres de silice avec la substitution de l'oxygène par de l'azote pour former des verres oxynitrides. Les auteurs ont relié cette épaulement à la présence de tétraèdres SiO_{4-x}N_x avec (x= 1, 2, 3). L'étude de Kim, du monoxyde de silicium SiO, matériau de départ dans la

fabrication des nanofils de silicium condensés sur trois différents substrats : (i) la surface d'un tube de quartz, (ii) un substrat de silicium poreux et (iii) une pastille de Si(100), a montré que les spectres XANES au seuil K du Si dans le SiO présentent les caractéristiques spectrales du Si dans les états d'oxydations 0, 4 et dans des états intermédiaires.

Barranco (2004) dans son étude de la structure de films minces de silicium déposé, sous différents rapport du flux d'Oxygène / précurseur $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$, a observé un pré-pic vers 1844,8 eV sur les spectres XANES au seuil K du Si qu'il a relié à la présence de liaisons Si-C.

Une autre étude, qui nous intéresse plus particulièrement est celle de A. M. Flank et al. (1991), où le spectre XANES de $\text{SiO}_{1,5}$ (figure IV-9) présente un pré pic vers 1843,8 eV (même position que dans nos échantillons). L'auteur a relié ce pré-pic (pic 2) à un état d'oxydation Si^{3+} .

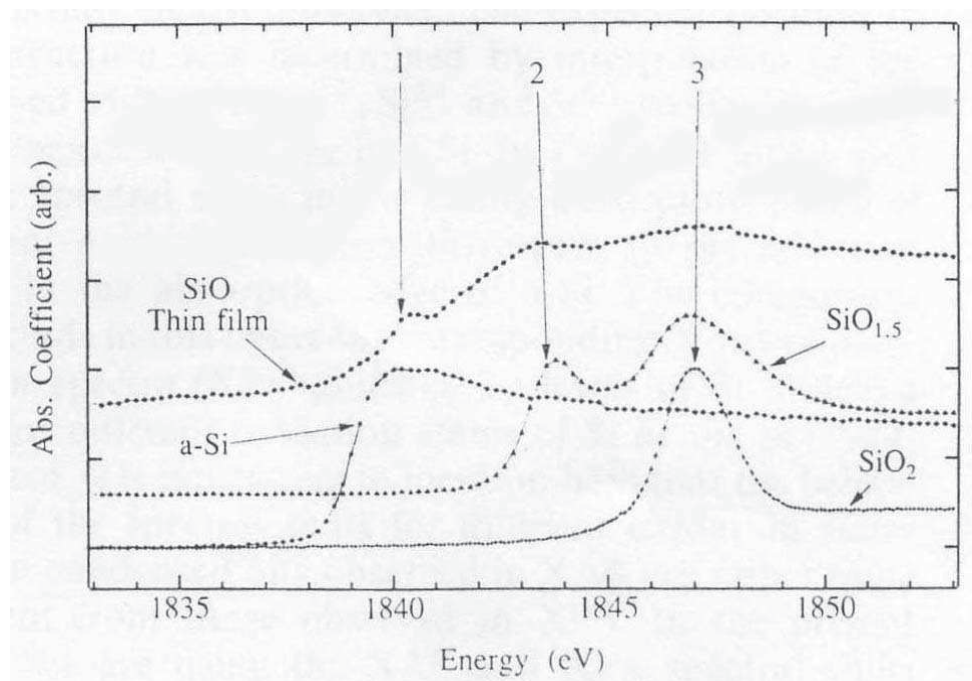


Figure IV-9 : Spectres XANES au seuil K du Si de composés: film mince de SiO, a-Si, $\text{SiO}_{1,5}$, SiO_2 , Flank et al.(1991).

D'après ces différentes études, le pré pic qui apparaît sur les spectres XANES au seuil K du Si est attribué à différents phénomènes Dans le cadre de notre étude de la silice amorphe soumise à la RAS durant 312h, préparé suivant les conditions citées au chapitre II et à ce stade de notre connaissance du matériau, un environnement avec moins de quatre oxygènes

autour du Si semble peu envisageable. En revanche l'hypothèse d'une distorsion du tétraèdre nous semble la plus probable.

Nous pouvons donc schématiser les possibilités plausibles de l'environnement du Si dans les échantillons de silice amorphe attaqué par la RAS durant 312 heures (figure IV-10).

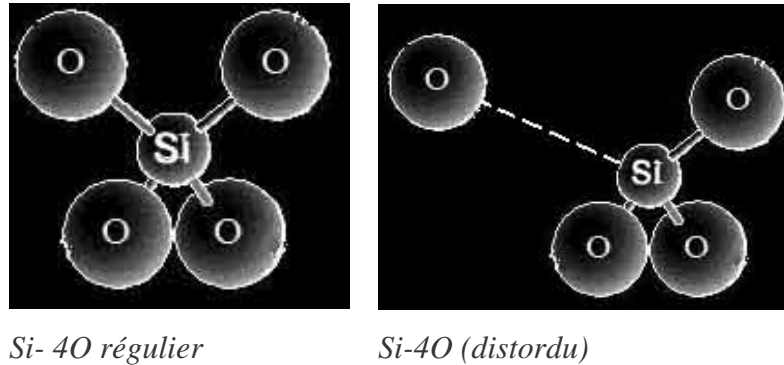


Figure IV-10 : Schématisation des différents environnements de Si dans la silice amorphe dégradé.

La comparaison des deux modes de détection TEY et FY (figure III-64 et 65), montre une meilleure résolution du pré pic en mode TEY qu'en mode FY, indiquant un renforcement de ce processus à la surface.

L'augmentation de l'intensité du pré pic en allant de l'intérieur du grain vers l'extérieur est synonyme d'une dégradation plus avancée à l'extérieur du grain qu'à l'intérieur. La population de Si se trouvant dans un environnement distordu est plus importante au bord du grain qu'au centre.

2 Décalage vers les basses énergies de la position de la raie blanche :

En plus de l'apparition du pré pic vers 1843,8eV, nous avons observé un décalage vers les basses énergies de la position de la raie blanche de l'échantillon par rapport à la silice amorphe de référence de $\Delta E = 0,4$ eV. Sharp et al. (1996) ont montré un lien entre la position de la raie blanche et la distance Si-O. En utilisant des calculs de diffusion multiples ces auteurs avaient simulé des spectres XANES du quartz et avait mis en évidence un décalage vers les grandes énergies de la position de la raie blanche, quand la distance Si-O diminue. D'autre part d'après Henderson (2002) la position de la raie blanche du spectre XANES au seuil K du Si se trouve décalée vers les grandes énergies avec l'augmentation de la

polymérisation (Li et al. 1995, Poe et al, 1997) et avec le changement de la coordination de l'atome de silicium (d'une coordination 4 vers une coordination 6).

Bender et al. (2002) a également suggéré que la position de la raie blanche constitue une empreinte du type d'espèces Q_n , avec un décalage vers les basses énergies lorsque l'on passe d'espèces Q_4 vers des Q_0 . (c'est-à-dire une dépolymérisation). C'est le cas de nos échantillons.

Dans notre étude, la silice amorphe soumise à la réaction alcali-silice présente un changement structural au niveau des connectivités des tétraèdres SiO_2 . Comme nous l'avons montré sur le spectre RMN du Si (figure III-62), le réseau $a-SiO_2$ de départ composé principalement de Q_4 vers-111 ppm, a totalement réagi après 312h de réaction.

Cette dépolymérisation totale des espèces Q_4 constituant la structure de départ justifie l'évolution du halo observée par DRX de la silice amorphe de départ qui disparaît après réaction (figure IV-11).

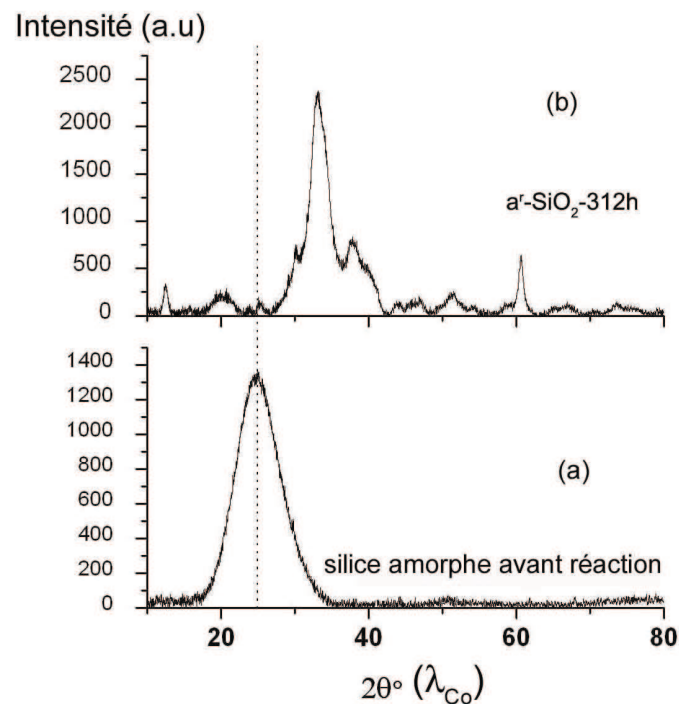


Figure IV-11: Diagrammes de DRX de $a-SiO_2$ avant réaction (a) et $a'-SiO_2-312h$ (b).

La création d'espèces chimiques Q_3 , Q_2 et Q_1 suggèrent un phénomène de dépolymérisation. La présence de cations introduit un décalage de la position des espèces Q_3 et Q_2 vers les déplacements chimiques plus positifs (tableau IV-2). D'après Jones et al. (2001) cet écart du déplacement chimique est un indicateur de changements dans les paramètres structuraux tels

que la distance et/ ou les angles des liaisons dans la 1^{ère} et 2^{ème} sphères de coordination autour de l'atome Si.

	Q ₄	Q ₃	Q ₂	Q ₁
a-SiO ₂ de référence	-111,2 ppm	-100,1 ppm	-	-
a ^r -SiO ₂ -ssc (312h)	-110,6 ppm	-100,9 ppm	-91,5 ppm	-
a ^r -SiO ₂ -312h	Non identifié	-90,6 ppm	-85,4 ppm -83,5 ppm	-81 ppm

Tableau IV-2 : Tableau récapitulatif des positions des sites Q_n (n=4, 3, 2 et 1) dans les échantillons de silice amorphe.

3 Effet des cations

Les spectres XANES au seuil K du Si (figure IV-12) de la silice amorphe de référence et des échantillons de silice amorphe qui ont réagi à la RAS sans et avec les cations dévoilent des modifications à moyenne et courte distance induites par la présence des cations Ca⁺⁺ et K⁺ sur la structure.

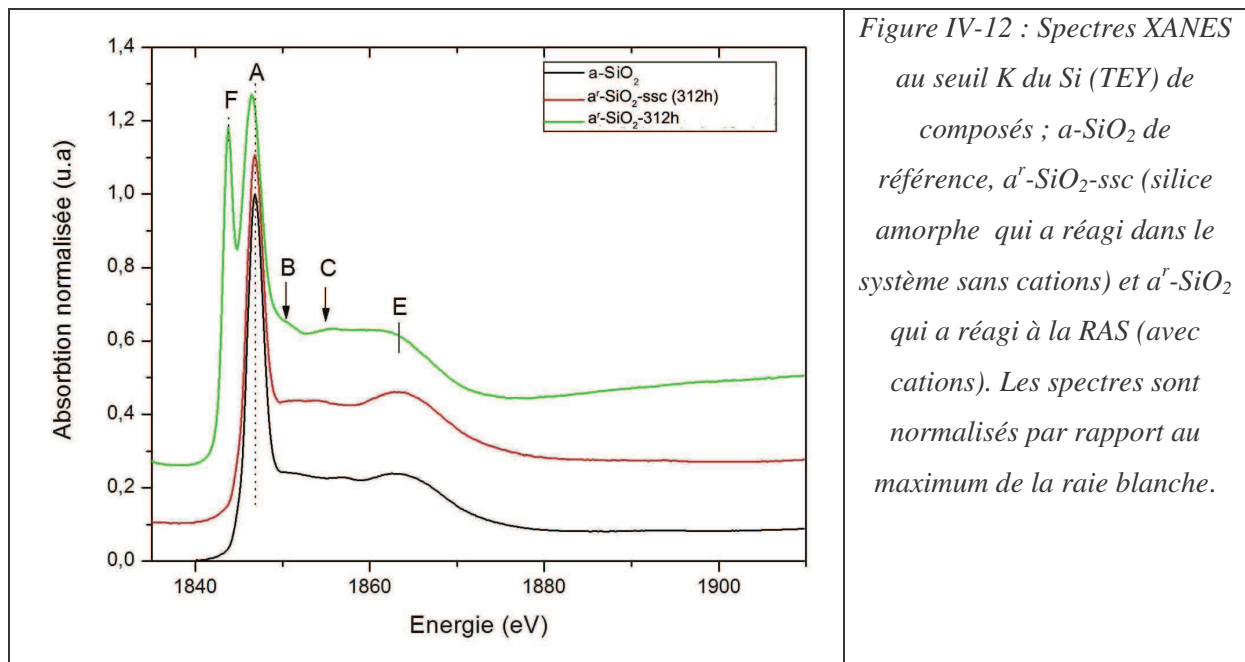


Figure IV-12 : Spectres XANES au seuil K du Si (TEY) de composés ; a-SiO₂ de référence, a^r-SiO₂-ssc (silice amorphe qui a réagi dans le système sans cations) et a^r-SiO₂ qui a réagi à la RAS (avec cations). Les spectres sont normalisés par rapport au maximum de la raie blanche.

Les changements apparents qui ressortent en présence des cations sont les suivants :

- a. Présence de deux épaulements B et C vers 1850 eV et 1855,8 eV.
- b. Le pré pic qui apparaît vers 1843,8 eV.
- c. Le décalage de la position de la raie blanche vers les basses énergies.

Les deux derniers changements ayant été discutés auparavant, nous allons nous intéresser au pic B et C.

Des études ont rapporté une résonance similaire, citons : Li et al. (1995) qui ont observé une résonance B similaire dans les verres de silicophosphate. Ils ont attribué ce pic à la présence d'une coordinence octaédrique. Cependant, l'analyse RMN (figure III-62) n'indique pas la présence de Si dans ce type d'environnement. Ainsi cette hypothèse est rejetée. Plus récemment, Cabaret et al. (2001) ont observé aussi une résonance similaire à 3,2 eV après le seuil dans les verres borosilicates. D'après ces auteurs l'origine de cette résonance est due au processus de diffusion multiples incluant des atomes qui sont localisés à une distance radiale au delà de 3,3 Å par rapport à l'atome de Si (qui correspond spécifiquement à des atomes d'oxygènes entre 3,5 Å et 3,7 Å), ce qui a conduit l'auteur à conclure que le pic B est une signature de changements de l'ordre à moyenne distance dans la structure du verre. Ce résultat est en accord avec l'étude de Levelut et al. (2001) qui suggère aussi une origine du pic B due à des modifications de l'ordre à moyenne distance, mais dans cette dernière étude, les changements s'opèrent à des distances supérieures à 4,3 Å par rapport à l'atome de Si.

Quant au pic C vers 1855eV, les calculs ab-initio du XANES au seuil K du Si (Davoli et al. 1992, Cabaret et al. 2001, Sidoine De Wispelaere et al. 2004, Khouchaf et al. 2005) suggèrent que ce pic est associé à l'ordre à moyenne distance au niveau du sous-réseau au delà des oxygènes (vers 4-5Å) de l'atome de silicium.

Dans l'étude de Henderson (2002), l'auteur présente des spectres XANES au seuil K du Si de composés modèles vitreux tels que CaSiO_3 , K_2SiO_3 et Na_2SiO_3 (figure IV-13). On remarque que les trois spectres présentent l'épaulement noté B, mais le pic C n'est présent que dans le spectre du haut contenant du calcium (CaSiO_3).

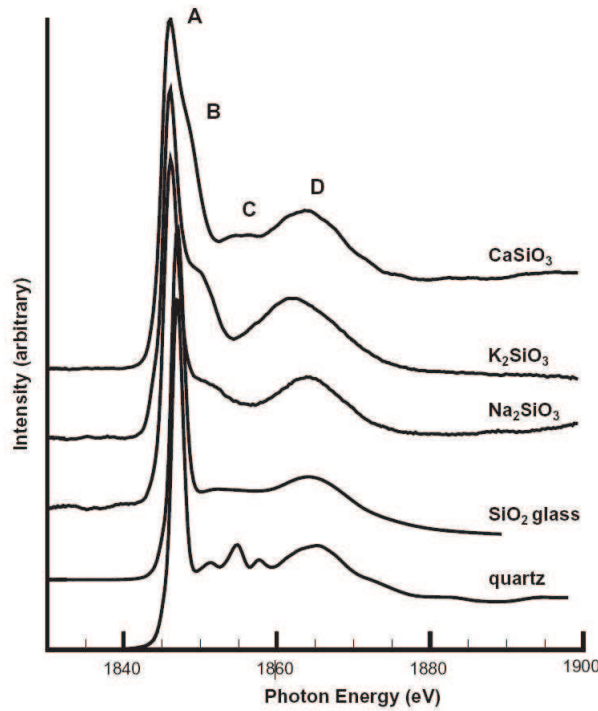


Figure IV-13 : Spectres XANES au seuil K du Si du quartz, verre de silice et verre de silice contenant des alcalins/alcalino-terreux avec 0,01 % de TiO_2 , d'après Henderson (2002).

Le pic B, d'après Henderson, serait lié à la présence d'atomes alcalins/ alcalino-terreux. Ceci pourrait justifier l'absence de ce pic sur notre spectre XANES de silice amorphe qui a réagi dans le système sans cations. (Cabaret et al. 2001) avait suggéré que l'émergence du pic B serait lié à l'ajout d'une couche externe d'atomes d'oxygènes, et l'intensité de ce pic serait sensible à la position de ces atomes d'oxygènes.

Nous pouvons suggérer que la présence de Ca^{++} et/ K^+ induit des modifications de l'ordre à moyenne distance dans la silice amorphe qui a réagi à la RAS. Le K^+ intervient comme compensateur de charge dans la structure du produit de réaction. Les cartographies X obtenues au MET (Figure III-55, 58) viennent également nous confirmer que la localisation de l'élément potassium n'est pas en corrélation avec le Si et Ca, et donc que celui-ci ne rentre pas dans la structure des feuillets de silicates de calcium hydratés. Cette constatation est renforcée par la DRX qui n'indique pas de phases avec le K. Quant au calcium, il intervient comme modificateur de réseau, la présence d'atomes alcalino-terreux dans la structure induit une modification du volume des espèces Q, qui se répercute sur les atomes d'oxygènes responsable de la résonance B (Doweider 1999, Cabaret et al. 2001).

4- Modifications de l'environnement local autour de l'atome Si

L'analyse EXAFS va nous aider à vérifier les hypothèses émises précédemment et nous permettra de rendre compte de la réalité des modifications structurales à l'échelle du tétraèdre SiO_4 .

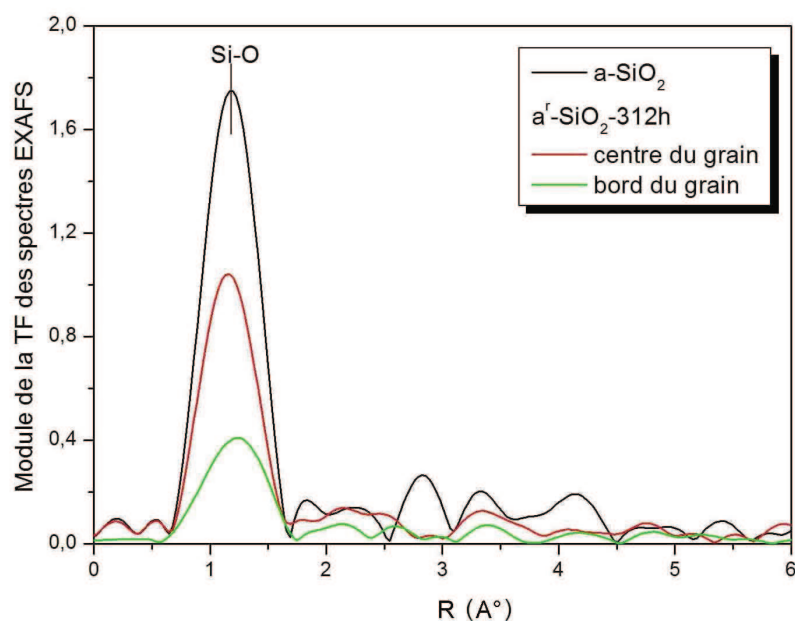


Figure IV-14 : Module de la transformée de Fourier non corrigé de déphasages des spectres EXAFS au seuil K du Si de l'échantillon $a^f\text{-SiO}_2\text{-312h}$ (centre du grain et bord du grain) comparé avec celui de la silice amorphe de référence.

L'EXAFS nous permet de constater (figure IV-14) une diminution de l'intensité de la 1^{ère} distribution de la TF liée à la première sphère de coordination autour de l'atome Si des spectres EXAFS de l'échantillon $a^f\text{-SiO}_2\text{-312h}$ en comparaison avec celui de la silice de référence.

L'autre point révélé par l'EXAFS consiste en un léger décalage vers les plus grandes distances du pic lié à la 1^{ère} sphère de coordination du module de la TF au bord du grain par rapport à l'intérieur du grain. Ce décalage pourrait être dû à une distorsion au niveau du tétraèdre SiO_2 qui se produit suite à une augmentation de la distance Si-O dans les nouvelles phases formées.

Ce résultat corrobore ainsi l'hypothèse que nous avons émise pour expliquer l'origine du pré pic vers 1843,8eV observé sur les spectres XANES de l'échantillon $a^f\text{-SiO}_2\text{-312h}$.

II. Réactivité du granulat g-SiO₂ :

II.1 : Les modifications induites par la RAS dans le granulat dans le système sans cation (l’empreinte de la réaction)

La caractérisation du g-SiO₂ de départ par microscopie électronique et par spectroscopie de perte d’énergie d’électrons (EELS) a révélé une hétérogénéité structurale, qui engendre un déroulement de réaction différent dans chaque domaine (cristallisé, mal cristallisé). L’observation au MEB de la morphologie du granulat après différents temps de réaction, met en évidence une création de pores et de fissures qui nous indiquent une dissolution de la silice réactive contenue dans le granulat. D’autre part, les diagrammes de DRX de g-SiO₂ soumis à la contrainte chimique montrent la formation d’un halo discernable dans l’intervalle angulaire [18°, 37°] (λ_{Co}) au delà de 30 heures de réaction (figure III-44).

Notre approche consistait à suivre le comportement durant différents temps de réaction de la partie bien cristallisée par l’intermédiaire de l’analyse fine du pic de diffraction correspondant à la famille de plans réticulaires (101) le plus dense, ainsi que la partie mal cristallisée et/ou amorphe qui engendre le halo.

L’affinement des pics (diminution des largeurs à mi-hauteur) de diffraction des rayons X et en particulier du pic (101) (figure III-46) et réciproquement, l’augmentation de la surface intégrale du halo (tableau III-8) avec l’augmentation du temps de réaction nous révèlent un phénomène de transfert de phase. Ce processus de transfert de phase n’affecte que des domaines mal cristallisés (plus vulnérables), qui contribuent au départ à l’intensité et à la largeur à mi-hauteur du pic de diffraction. Ces résultats sont en accord avec d’autres études (Verstraete et al. 2004, Khouchaf et al. 2005) traitant du processus d’amorphisation du silex par la réaction alcali-silice.

Avec l’application de la contrainte chimique, les domaines bien cristallisés résistent car ils sont plus stables, mais les domaines (désordonnés, défauts) sont plus affectés par l’altération et contribuent au halo. Ce transfert est bien mis en évidence sur la figure IV-15 qui montre la diminution de l’intensité intégrale (surface) du pic (101) et parallèlement, l’accroissement de l’intensité intégrale du halo avec l’augmentation de la durée de réaction.

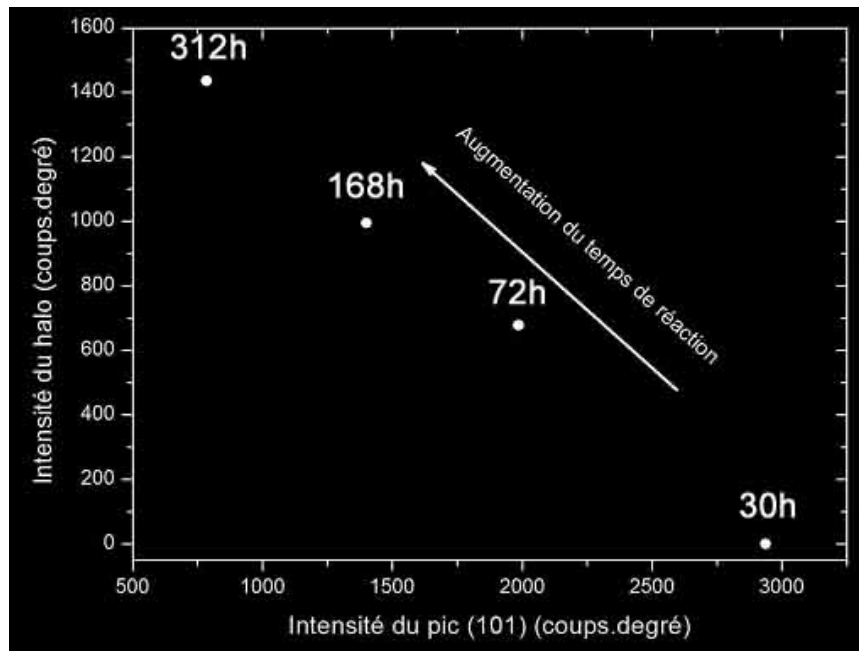


Figure IV-15 : Tracé de l'intensité intégrale du halo en fonction de l'intensité intégrale du pic (101) obtenue dans les mêmes conditions d'analyses, dans les échantillons g^r -SiO₂-ssc (30h, 72h, 168h et 312h). On observe qu'avec l'augmentation du temps de réaction l'intensité (surface net) du pic (101) diminue, parallèlement l'intensité du halo augmente.

D'autre part, la taille moyenne des cristallites calculée par la méthode de Scherrer sur le plan (101), (figure III-45) croit avec le temps de réaction. Ce résultat nous permet de supposer que la réaction induit un phénomène de dissolution des défauts qui au départ, délimitent la taille apparente des cristallites.

L'autre point révélé par l'analyse fine du halo est le décalage vers les faibles angles et la diminution de la FWHM (tableau III-8) du halo formé avec l'augmentation du temps de réaction.

Plusieurs travaux ont rapporté la présence de « halos » sur les diagrammes de DRX suite à différents traitements : i) thermiques (Hoek et al. 2002, Garnica et al. 2004), ii) sollicitations mécaniques (Marcellan et al. 2003), iii) irradiations (Boccanfuso. 2001), iv) broyages haute énergie (Hoek et al. 2002), etc.

Dans cette dernière étude de Hoek et al. (2002), des particules nanocristallines de quartz d'une taille caractéristique de moins de 5nm ont été obtenues par broyage haute énergie.

Le traitement thermique appliqué à l'échantillon composé de particules nano-cristallisés (figure IV-16) va induire la réapparition du pic (101) du quartz, ce qui révèle qu'une quantité

limitée d'ordre cristallin peut être restaurée. Quant au halo, la largeur à mi hauteur diminue ce qui suggère une relaxation du désordre (en termes de distribution angulaires) sous traitement thermique.

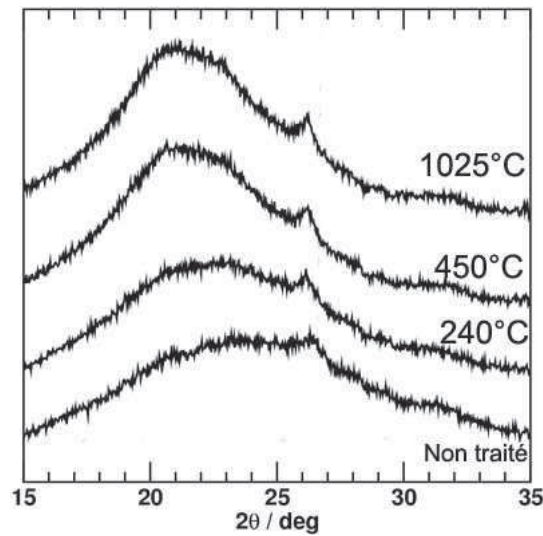


Figure IV-16 : Diagramme de diffraction X ($\lambda_{Cu} = 1.540562 \text{ \AA}$) du quartz broyé 128 heures après différents temps de traitement thermique (Hoek et al. 2002).

L'information capitale de cette étude est que le broyage haute énergie du quartz polycristallin va avoir pour effet de créer des états hors équilibre, moins stables que la silice amorphe. À cela s'ajoute une réduction de la taille des régions susceptibles de constituer les conditions de Bragg. Les nano-domaines ainsi formés sont de taille moyenne inférieure à 5 nm. L'application d'un traitement thermique relaxe la structure jusqu'à avoir une structure désordonnée similaire à celle de la silice amorphe.

En se basant sur cette étude, et en effectuant une comparaison des profils des halos avec ceux de nos échantillons ($a\text{-SiO}_2$ et $g\text{-SiO}_2$) qui ont réagi à la contrainte chimique dans le système sans cations, des similitudes sont révélées, comme l'illustre la figure IV-17.

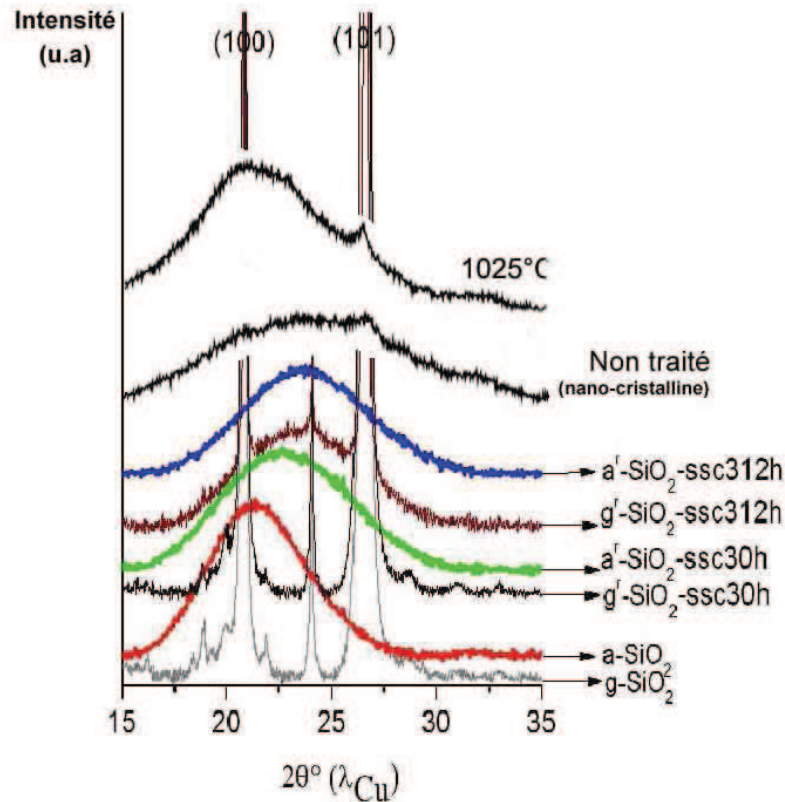


Figure IV-17: Superposition des diagrammes de DRX ($\lambda_{Cu} = 1.540562 \text{ \AA}$) des échantillons $g^r\text{-SiO}_2\text{-ssc}$, $a^r\text{-SiO}_2\text{-ssc}$ avec du quartz broyé 128 heures non traité et après traitement thermique à 1025°C [tiré de l'étude de Hoek et al., 2002].

La comparaison des profils des halos de notre étude et de celle de Hoek, va nous aider à comprendre le type de silice qui est à l'origine des halos observés sur les diffractogrammes de nos échantillons.

Nous pouvons voir sur la figure IV-17 que le halo de la silice amorphe de référence ($a\text{-SiO}_2$) ressemble à celui obtenu pour l'échantillon de quartz broyé 128h après traitement thermique à 1025°C dans l'étude de Hoek et al., excepté la recristallisation du pic (101) du quartz. De même, les halos de nos échantillons $g^r\text{-SiO}_2\text{-ssc}$ et $a^r\text{-SiO}_2\text{-ssc}$ après 312h de réaction, ressemblent au halo formé par une silice de taille nanométrique (non traitée thermiquement) (Hoek et al., 2002).

A la lumière de cette association, nous pouvons suggérer d'une part, que le broyage forme des phases « hors équilibre », qui constitue un bon parallèle avec les phases formées dans nos matériaux $g^r\text{-SiO}_2\text{-ssc}$ et $a^r\text{-SiO}_2\text{-ssc}$, qui nous l'avons vu au MET sont instables et

réactives. D'autre part, la bonne corrélation des halos de nos échantillons g^r -SiO₂-ssc (312h) et a^r -SiO₂-ssc (312h) avec le halo formé par des nanoparticules de silice suggère un lien entre le profil du halo et la distribution de taille des domaines de la silice.

Pour récapituler les résultats obtenus par la diffraction des rayons X nous pouvons affirmer que la phase SiO₂ bien cristallisée résiste à la contrainte chimique comme le montre la présence des réflexions de Bragg (même position). Cependant la diminution de l'intensité et l'affinement des pics de diffraction, indique la vulnérabilité de la phase mal cristallisée et des défauts présents qui favorisent la dépolymérisation du réseau siliceux qui génère ainsi plusieurs espèces chimiques. L'existence de ces espèces est mise en évidence grâce à la spectroscopie RMN du ²⁹Si MAS Verstraete (2005) présent sur la figure IV-18.

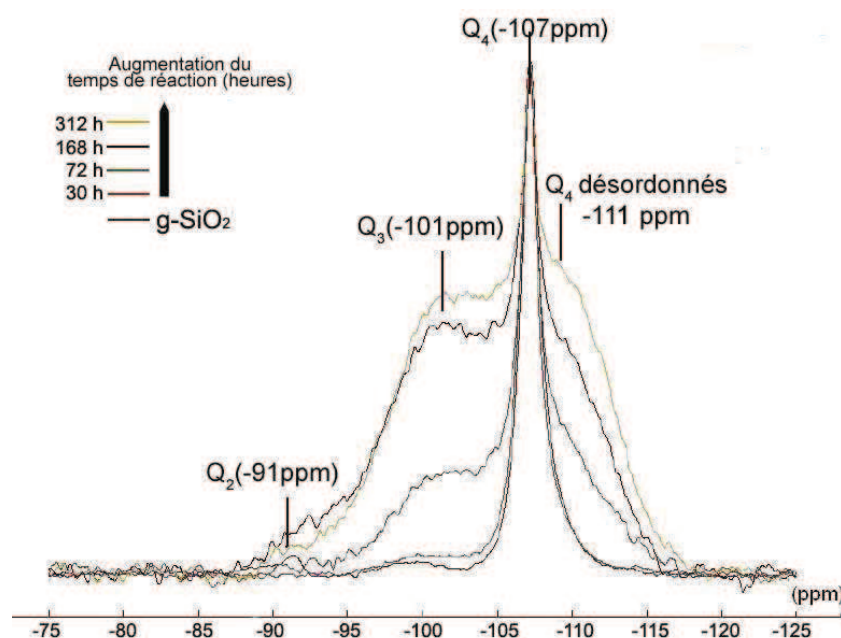


Figure IV-18 : ²⁹Si MAS du g -SiO₂ et des échantillons g^r -SiO₂-ssc à différentes échéance, Verstraete (2005).

La dépolymérisation du réseau siliceux du g -SiO₂ est démontrée clairement par l'analyse par spectroscopie RMN du ²⁹Si MAS présentée sur la figure IV-18. On observe la création de sites Q₃ qui correspond au déplacement chimique de -101 ppm et Q₂ (vers -91 ppm) au fur et à mesure que la réaction progresse. Ce qui suppose la rupture des liaisons siloxanes Si-O-Si qui composent le squelette du réseau siliceux du g -SiO₂ de départ (tétraèdres SiO₂ avec des espèces de type Q₄ vers -107 ppm).

On remarque aussi l'apparition d'une bande vers -111 ppm que nous avons reliée aux espèces Q₄ type verre de silice. L'apparition, ainsi que l'évolution de cette bande avec le temps de réaction dans g^f-SiO₂-ssc, justifie la formation du halo observé sur les diagrammes de diffraction des rayons X.

L'analyse des spectres XANES sur le système d'échantillons sans cation (figure III-47), a montré l'impact de la RAS sur l'organisation de la structure dans un g-SiO₂ naturel. La position invariante de la raie blanche (A) et du large pic E, nous indique que l'environnement des atomes de silicium reste tétraédrique, comme dans le granulats de départ. En outre, nous constatons que les pics de structure fine B, C et D voient leur amplitude s'atténuer avec l'augmentation du temps d'attaque. Cette atténuation indique une perte d'ordre à moyenne distance dans les échantillons. Ce résultat est en accord avec l'apparition de sites Q₄ type silice amorphe observé par RMN, justifiant ainsi le désordre engendré dans la structure qui apparaît dans le halo observé sur les diagrammes de DRX du g^f-SiO₂-ssc à différents temps.

II.2 Réactivité de g-SiO₂ en présence des cations

Au début de la réaction (30h) le rapport Ca/Si mesuré par microanalyse X au MEB est de 1,96, ce rapport diminue en dessous de 0,6 avec l'augmentation du temps de réaction (après 312h). Parallèlement, à 30h de réaction les pics de DRX liés à la phase portlandite sont présents, et disparaissent après 312h de réaction.

L'absence des pics liés à la phase portlandite, après 312h de RAS suggère la consommation de cette phase pour former la phase C-S-H.

Plusieurs travaux ont étudié ce rapport C/S. Nous pouvons citer (Greenberg 1954, Fuji et al., 1981, Taylor 1990) et plus récemment l'étude de Minet (2003) dans laquelle l'auteur a rapporté que ce rapport C/S est un indicateur qui permet de distinguer trois domaines de coexistence de trois phases, qui sont :

- Ca/ Si = 0,6 : domaine de coexistence de gel de silice et des C-S-H
- 0,66 < Ca/Si < 1,7 : C-S-H seul
- Ca/Si = 1,7: domaine de coexistence de C-S-H et de la portlandite Ca(OH)₂.

En effet, au début de réaction (30h) nous avons la présence de la phase portlandite et C-S-H, tandis qu'à 312h de réaction, nous sommes dans le domaine d'existence des C-S-H avec la silice, en accord avec nos résultats obtenus par diffraction des rayons X.

Sachant que les C-S-H présentent des compositions variables à l'échelle micro- et nanométrique, cette hétérogénéité chimique pourrait expliquer le faible rapport C/S mesuré dans nos échantillons après 312h de RAS. Toutefois nos mesures concordent avec les gels synthétiques et naturels produits de la RAS étudiés par Lombardi et al. (1996) qui présentent des valeurs dans la même gamme que les nôtres. Ils se regroupent autour de valeurs du rapport C/S proches de 0,5 pour les gels synthétiques et C/S = 0,43 pour les gels naturels.

Comparaisons des phases CSH créés dans les trois matériaux

L'analyse fine des CSH créés dans les différents échantillons soumis à la RAS (figure IV-19) montre que le quartz produit une phase principale de type tobermorite ($(Ca,K, NaH_3O)(Si,Al)O_3 \cdot H_2O$) (PDF : 020-0544), la silice amorphe produit une phase principale de type 'calcium silicate hydroxyde' ($Ca_4Si_5O_{13,5}(OH)_2$) (PDF : 029-0381). Quant au granulat, on constate la présence des deux phases principales citées précédemment.

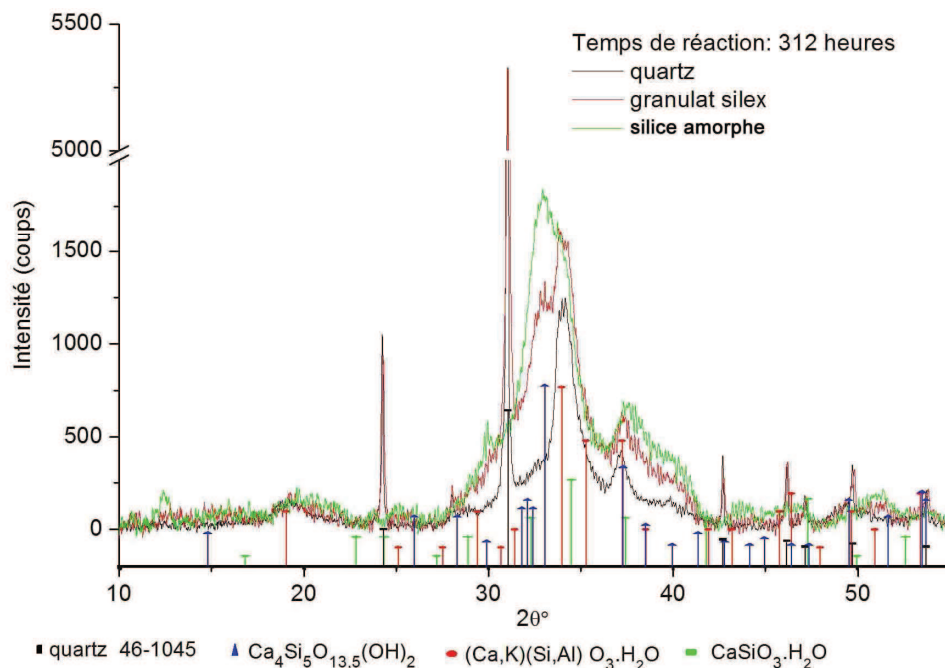


Figure IV-19 : Diagrammes de DRX (λ_{Co}) des échantillons α - SiO_2 , g- SiO_2 et a- SiO_2 soumis à la RAS pendant 312h, et les phases associées.

Ce résultat montre que le degré de cristallinité du matériau de départ, est un paramètre qui influe sur le type de CSH formé.

Evolution de la distribution du Ca et K dans g-SiO₂ au début et fin de réaction

La diffusion du Ca dans le réseau après 312h de réaction est mise en évidence par l'intermédiaire des cartographies MEB et synchrotron. Nous avons rappelé ici (figure IV-20) les cartographies X réalisées au synchrotron des éléments Si, Ca et K des échantillons g^r-SiO₂ durant 30h et 312h respectivement.

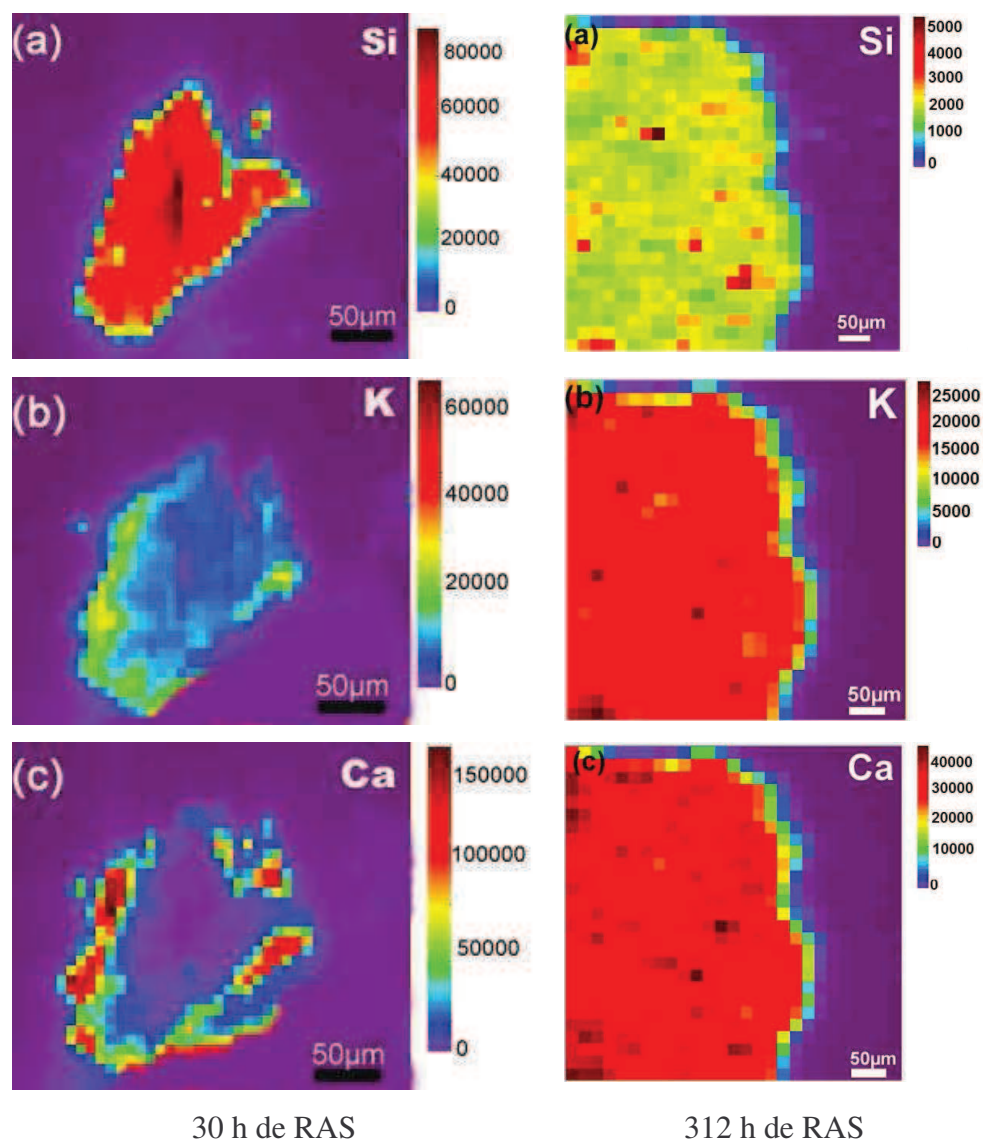


Figure IV-20 : Cartographie X des éléments Si, K et Ca du granulat après 30h et 312h de RAS obtenues en micro-fluorescence X au synchrotron.

Au début de réaction (30h) le potassium semble diffuser dans le grain, tandis que le calcium reste en périphérie. En effet, des études menées par Chattergi et al. (1986, 1988) suggèrent que la diffusion plus lente du Ca^{++} dans le grain en comparaison avec le K^+ résulte de la différence de rayon hydraulique (rayon ionique auquel s'ajoute celui des molécules d'eau) des cations K^+ et Ca^{++} (3,1Å et 4,2Å respectivement).

Après 312 heures de réaction les cartographies X montrent que le calcium diffuse dans le réseau vers le centre du grain, ce qui nous laisse supposer que la coupure des liaisons Si-O-Si initiée par le KOH, et la dépolymérisation de la structure aident à la formation de chemins de diffusion.

La présence sur ces cartographies (figure IV- 20) de régions où la densité du silicium est plus importante, correspond à des régions moins dégradées. Ces observations confortent les résultats obtenus par diffraction des rayons X, qui montrent la présence du pic (101) du quartz (figure III-30), et par RMN (figure III-34) où la bande liée au Q_4 est toujours présente dans l'échantillon à un stade avancé de la réaction. De même les spectres XANES du silicium montrent également la présence de la raie blanche à 1846 eV. Ce résultat est donc confirmé à différentes échelles.

L'analyse RMN du g^f - SiO_2 -312h montre que le réseau est constitué essentiellement de sites Q_3 et Q_2 . Notons néanmoins la présence d'une faible quantité d'espèces Q_4 et Q_1 . Ce résultat diffère de ce qui a été rapporté dans la littérature (Haga et al. 2002, Méducin et al. 2007), où le modèle utilisé pour décrire la structure des CSH est la tobermorite, dont le spectre RMN du Si est majoritairement constitué de sites Q_2 et Q_1 . Ces sites constituent la base de la structure en feuillets caractéristique de ces composées.

Dans notre étude du g - SiO_2 , il faut tenir compte de deux parties qui coexistent après réaction :

- la partie cristalline qui n'a pas / ou peu réagi. Cette partie a pu être observée par MEB, et est confirmée par le pic (101) du quartz présent dans nos diagrammes de DRX. De même la détection par RMN du Si des sites Q_4 ainsi qu'une part des Q_3 correspondent à cette partie.
- L'autre partie est le produit de réaction proprement dit, en l'occurrence la phase CSH. Les sites Q_2 , Q_1 et une partie des sites Q_3 détectés par RMN correspondent aux espèces chimiques qui définissent cette structure. Ce résultat est en accord avec les auteurs (Cong et Kirkpatrick. 1996, Kirkpatrick et al. 1997, Maeshima et al. 2003) qui ont étudié des silicates de calcium hydratés (naturel et/ou synthétique) qui révèlent la présence de sites Q_3 avec des Q_2 et Q_1 .

Modifications de l'environnement du Si dans le g-SiO₂ soumis à la RAS

Les spectres XANES au seuil K du Si du g^r-SiO₂-312h (figure IV-21) montrent un pré pic (F) vers 1843,8eV identique à celui observé dans la silice amorphe qui a réagi 312h à la RAS. Ceci pourrait être relié à une distorsion importante du tétraèdre SiO₄. Cet environnement est plus abondant au bord du grain qu'au centre.

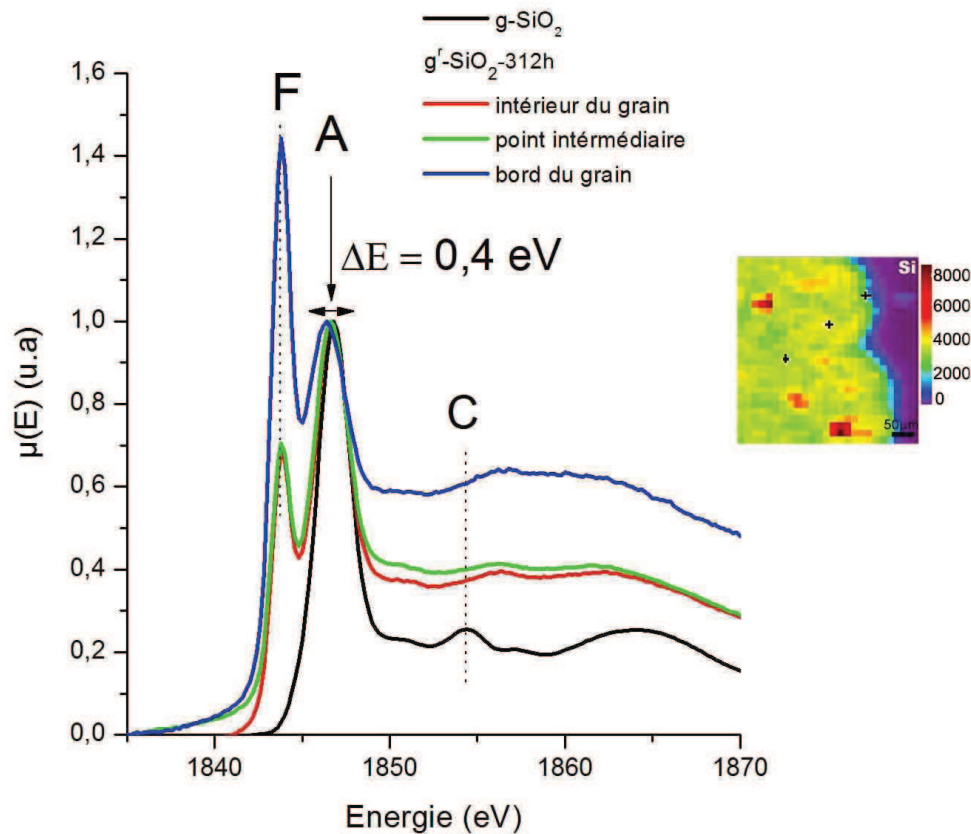


Figure IV-21 : Spectres XANES au seuil K du Si en mode TEY du g-SiO₂ de départ et de différentes positions du g^r-SiO₂-312, sur le côté la cartographie X associée au grain qui montre les différents points sondés.

Un décalage vers les basses énergies de la raie blanche (A) similaire à ce qui a été observé sur la silice amorphe dégradé, est un indicateur de la dépolymérisation du réseau du g-SiO₂. L'amplitude du pic de structure fine (C) a diminué dans le granulats dégradé, ce qui suppose une diminution de l'ordre à moyenne distance en comparaison avec le g-SiO₂ de départ.

L'analyse EXAFS va nous aider à vérifier les hypothèses émises sur la nature physique du pré pic ainsi que le décalage vers les basses énergies de la raie blanche.

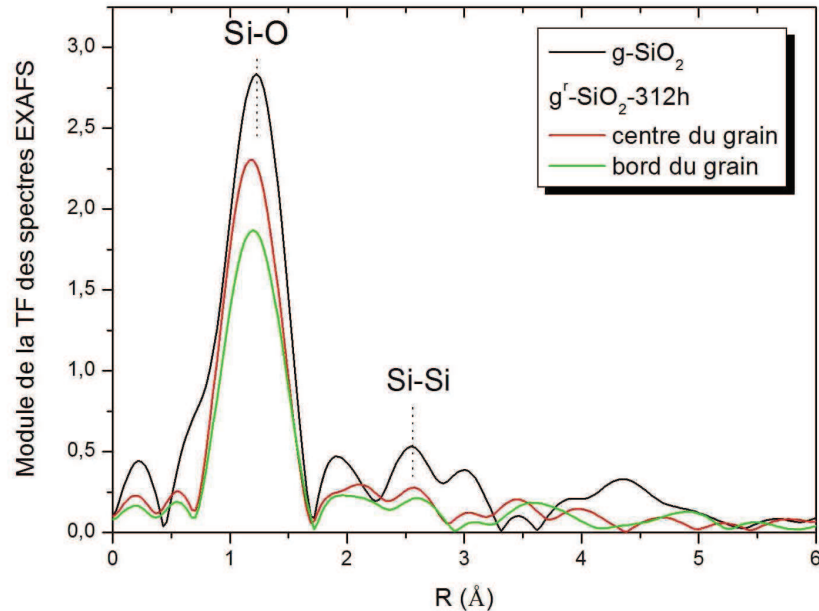


Figure IV-22 : Module de la transformée de Fourier des spectres EXAFS au seuil K du Si (non corrigé de déphasages) de l'échantillon g^r -SiO₂-312h (centre du grain et bord du grain) comparé avec celui de g -SiO₂ de référence

La figure IV-22 illustre les modules de la TF des spectres EXAFS à différents points d'un grain de l'échantillon g^r -SiO₂-312h. Elle montre :

- une diminution de l'intensité de la première amplitude liée aux atomes oxygènes de la première sphère de coordination. Cette diminution d'intensité est observable suivant l'ordre :

$$I_{g^r\text{-SiO}_2\text{-SAC point au bord du grain}} < I_{g^r\text{-SiO}_2\text{-SAC pt au centre du grain}} < I_{g\text{-SiO}_2}$$

- La seconde distribution liée aux atomes seconds voisins Si dans notre échantillon semble subir des modifications. D'une part, une diminution de l'intensité et d'autre part un léger décalage vers les grandes distances. Il est à noter l'absence de K et/ou de Ca dans l'environnement local du Si.

En nous basant sur ces résultats nous pouvons affirmer que :

- La décroissance de l'intensité de la première amplitude de la TF des spectres EXAFS du g^r -SiO₂-312h est liée à un désordre important au niveau du tétraèdre. Ce résultat s'accorde avec la présence du pré pic sur les spectres XANES des échantillons.

- La tendance que présente l'intensité de la première amplitude liée aux atomes premiers voisins oxygènes montre que plus on s'approche du bord du grain plus l'intensité diminue, ce qui correspondrait à davantage de désordre des tétraèdres SiO_4 et confirme ainsi la dégradation du granulat $g\text{-SiO}_2$ qui commence par le bord du grain vers le centre.
- Si on s'intéresse à la deuxième amplitude entre $2,3 \text{ \AA} - 2,8 \text{ \AA}$ de la TF des deux points sondés dans le grain dégradé, celle-ci apparait ne pas avoir subi de grandes modifications par comparaison avec l'amplitude des seconds voisins Si dans le granulat non attaqué. A part une diminution d'intensité qui serait due au désordre plus prononcé dans l'échantillon.
- Les résultats EXAFS permettent de dire que les atomes K et/ou Ca ne sont pas présents dans l'environnement local ($\leq 3,2 \text{ \AA}$) autour de l'atome de Si.

Environnement du K :

Pour identifier le rôle et le comportement du potassium durant la réaction dans les deux échantillons étudiés, nous avons relié les différents résultats obtenus au chapitre III

Les spectres XANES au seuil K du potassium (figure IV-23) ne révèlent pas de différence significative de l'environnement autour du potassium dans les deux types d'échantillons.

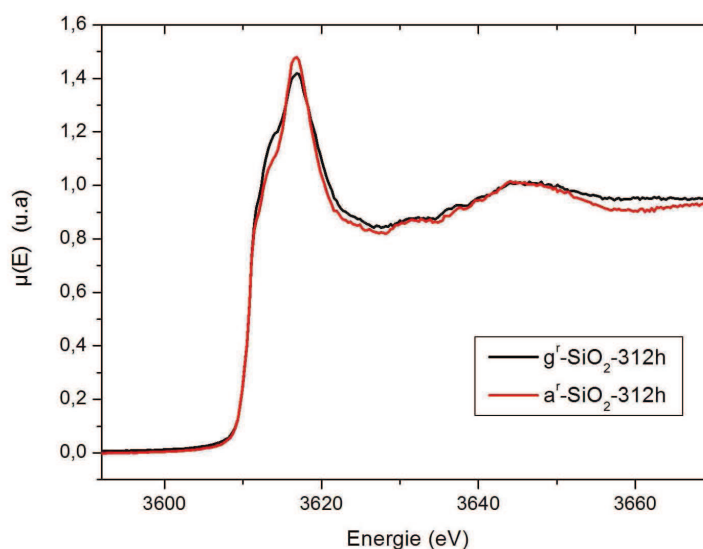


Figure IV-23 : Spectres XANES au seuil K du potassium des échantillons $g^f\text{-SiO}_2\text{-312h}$ et $a^f\text{-SiO}_2\text{-312h}$.

L'invariance de la forme du signal XANES suggère que l'environnement local du potassium dans les deux échantillons demeure relativement identique.

- Dans le g - SiO_2 soumis à la RAS

Nous avons montré par l'intermédiaire des cartographies X au MEB (figure III-13 et 21) et synchrotrons (figure III-14 et 20) que le potassium diffuse en premier dans le grain. Après 312h de réaction, le potassium a totalement diffusé dans tout le grain. Cependant, des zones riches en K localisées de manière hétérogène sont révélées. En faisant une corrélation des observations au MEB du grain avec les cartographies X des éléments Si et K nous pouvons affirmer que ces zones riches en potassium sont autour de régions qui correspondent à du SiO_2 qui résiste mieux à la réaction.

D'autre part les cartographies X au MET de l'élément potassium mettent en évidence cette hétérogénéité. On distingue clairement des zones nanométriques plus riches en K (figure IV-24)

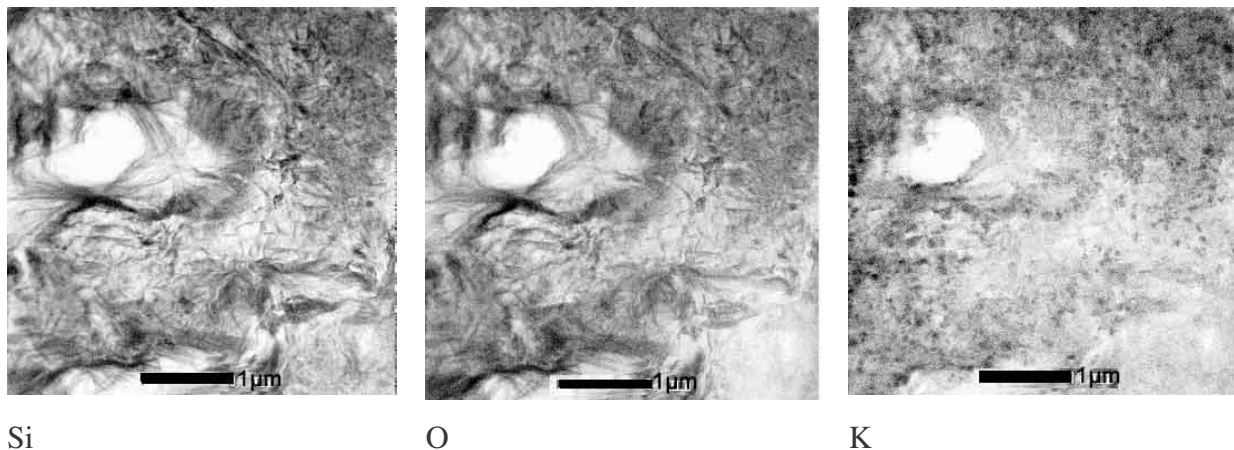


Figure IV-24 : Cartographie EDX au MET des éléments Si, O et K du g' - SiO_2 -312h.

-Dans la silice amorphe soumis à la RAS :

Contrairement à ce qui se déroule dans le granulat, la silice amorphe soumise à la RAS présente des cartographies X au MEB (figure III-52), et au MET (figure III-55) qui montrent que le potassium est localisé de manière homogène sur tout le grain de a^r - SiO_2 -312h.

En appliquant à la silice amorphe une attaque par KOH seul pendant une longue durée (312h), le matériau a totalement été dissout, même à des faibles temps d'attaque (~ 1 heure). Ce résultat confirme la facilité de diffusion du potassium dans la silice amorphe, et de manière

indirect, nous renseigne sur le rôle de ralentisseur de la réaction joué par le calcium. Ce dernier point est en accord avec les travaux réalisés par (Khouchaf et al. 2004) sur le silex naturel, qui ont observé au MEBE une dégradation plus élevée du granulats de silex attaqué avec du K seul, ainsi qu'une absence de halo dans les diagrammes de DRX. Ce qui n'est pas le cas en présence de calcium.

La structure désordonnée de la silice amorphe se révèle être une structure plus ouverte, qui facilite la diffusion de l'ion alcalin K.

Etat structural du potassium dans la structure des produits de réaction :

Après 312h de réaction, la diffraction des rayons X des échantillons ne dévoile pas des pics de diffraction liés à une phase cristalline avec le potassium. De plus, les cartographies X obtenues au MET ne montrent pas une corrélation de l'élément K avec les autres éléments Si, Ca.

Le travail mené par Mo et Fournier. (2007) sur l'analyse macro- et microstructurale du produit de réaction formé dans le granulats de silice soumis à la RAS en présence de KOH avait montré que celui-ci ne forme pas de phase cristalline. D'autre part, l'étude de Venezia et al. (2001) montre que les ions Na (rayon ionique : 0,99Å), K (1,37Å) et Cs (1,67Å) sont trop importants pour pouvoir s'incorporer sans déstabiliser la petite maille du quartz.

En s'appuyant sur ces observations, nous pouvons suggérer que le K, toujours présent à l'analyse, n'est qu'un témoin du piégeage des solutions de précipitation dans la texture des produits de la réaction. Cette hypothèse est en accord avec l'étude de Lombardi et al. (1996).

Le KOH qui au départ de la réaction représente le réservoir d'ions hydroxyles qui participent à la coupure des liaisons Si-O-Si, débute ainsi l'étape d'initiation de la RAS. Dans l'étude de Sen et Youngman. (2003) sur les connectivités Q_n dans les verres binaires K_2O-SiO_2 avec plus de 83,5 mol% SiO_2 , l'auteur a constaté que pour des concentrations de l'ordre de 7,5 mol% de K_2O , des nano-domaines riches en espèces Q_3 ainsi que des oxygènes non liés se forment dans une matrice riche en espèces Q_4 . Ceci devrait avoir un grand impact sur les propriétés de transport. Par exemples, ces nano-domaines peuvent être des voies préférentielles pour la diffusion des ions.

En admettant que le processus s'opère de la manière exposée précédemment, le potassium ne reste pas passif. On suppose au contraire qu'il intervient comme compensateur de charge,

sachant que la formation de site Q_3 induit la création d'oxygènes non liés, comme illustré sur la figure IV-25 :

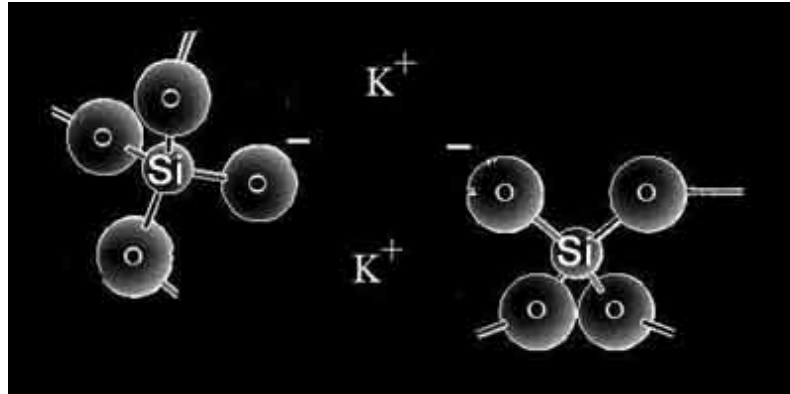


Figure IV-25 : Schématisation du rôle de compensateur de charge de l'ion alcalin K^+ .

Les travaux menés par Kamijo et Umesaki. (1993) sur la détermination de la structure locale de différents composition vitreuse du système K_2O-SiO_2 suggèrent que l'introduction du KOH conduit à la désorganisation du réseau SiO_4 et à la formation d'oxygènes non liés qui induisent l'établissement d'une structure sous forme de chaînes de tétraèdres SiO_4 , ce qui corrobore notre hypothèse.

Le comportement proposé du K, proposé est valide pour les deux échantillons.

Environnement du Ca

Nous allons discuter dans ce paragraphe l'environnement du Ca révélé par la technique XANES des deux échantillons g- SiO_2 et a- SiO_2 dégradés par la RAS pendant 312h. Afin d'interpréter nos spectres, nous avons utilisé la technique d'empreinte basée sur une comparaison de nos spectres avec des spectres de référence issus de la littérature.

La figure IV-26 ci-dessus présente les spectres XANES au seuil K du Ca de références cristallines issus des travaux de Cormier et Neuville. (2004) qui mettent en avant l'environnement autour du Ca (nombre de voisins, structure).

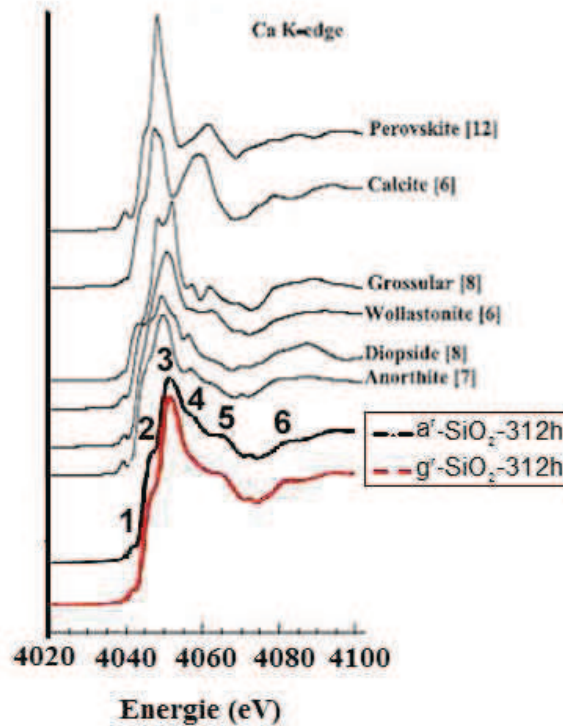


Figure IV-26 : XANES au seuil K du Ca de quelques références minérales cristallines : Perovskite (CaTiO_3), calcite (CaCO_3), grossular ($\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$), wollastonite (CaSiO_3), diopside ($\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$), anorthite ($\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$), le nombre de coordination du Ca est donné pour chaque composé. (L. Cormier et D. R. Neuville. 2004), comparé avec les spectres XANES de nos échantillons

Nous pouvons constater en considérant les pics notés 1, 2, 3, 5, des similitudes entre les spectres de nos échantillons qui ont réagi à la RAS avec celui de la Wollastonite (CaSiO_3). Dans la Wollastonite le Ca est localisé dans un polyèdre distordu avec six oxygènes comme voisins localisés à une distance moyenne Ca - O de 2.38 Å.

Une autre étude, celle de Sowrey et al. (2004) dans laquelle l'auteur donne un compte rendu sur l'analyse des spectres XANES au seuil K du calcium de modèles (bien caractérisés, cristallins), présente une corrélation entre le nombre de coordinations du Ca, les distances Ca-O et la position du seuil d'absorption des spectres XANES de ces composés de référence. Nous allons utiliser ces corrélations comme base de données pour l'interprétation de nos spectres XANES.

Sur la figure IV-27 nous avons représenté les spectres XANES des composés modèles avec les spectres de nos échantillons. Tous sont normalisés à 1 au maximum du pic juste après seuil.

L'auteur propose une corrélation entre le nombre de coordination du Ca avec le point où le spectre XANES des composés étudiés décroît au dessous de l'unité. Ces résultats sont illustrés sur le graphique (figure IV-28).

Si on se réfère à cette étude, le calcium se trouve dans une coordination comprise entre 6 et 7, dans les deux échantillons étudiés.

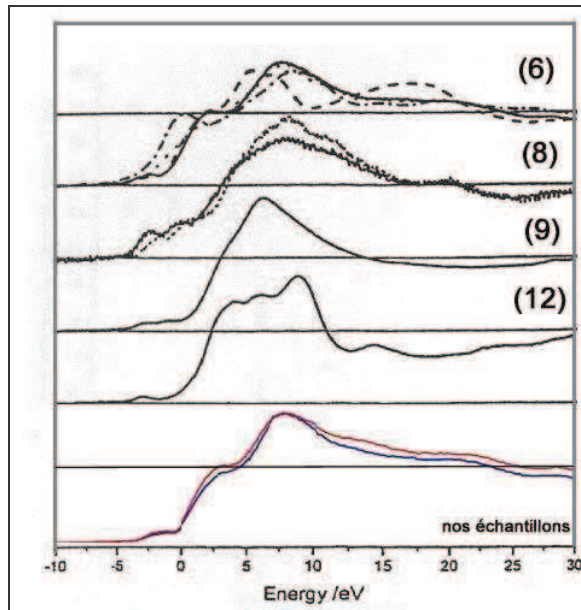


Figure IV-27 : Spectres XANES au seuil K du calcium de nos échantillons (g^r -SiO₂-312h (courbe bleu) et a^r -SiO₂-312h (courbe rouge)) avec les spectres des composés modèles de différentes coordinances autour du Ca, de (haut) en (bas) : coordination six : Okenite (trait plein), Calcium carbonate (tiret), calcium hydroxyde, (points), calcium oxyde (tiret-point), coordination huit : Calcium molybdate (trait plain), Calcium tungstate (points), coordination neuf : Calcium nitrate, coordination douze: CaAl₁₂O₁₉ (Sowrey et al.2004)

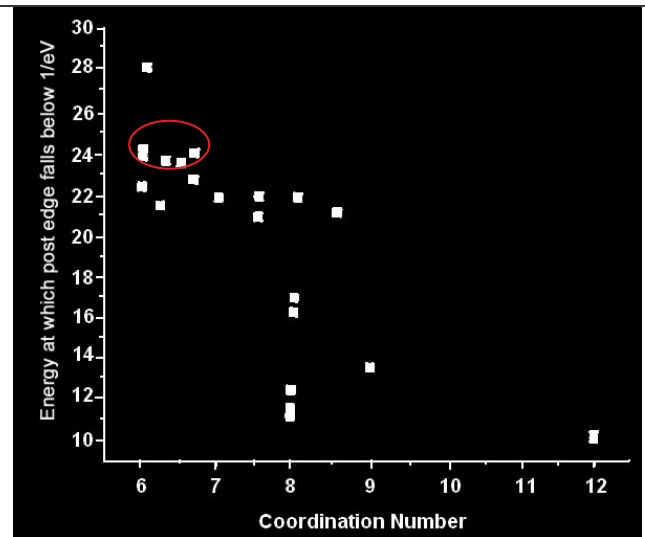


Figure IV-28 : Corrélation entre le nombre de coordination et le point où l'enveloppe immédiate après seuil des spectres XANES décroît au dessous de l'unité (Sowrey et al.2004). Le cercle rouge correspond à nos échantillons.

Conclusion & perspectives

Conclusion & perspectives

Conclusion & perspectives

Les liens qui unissent la structure et les propriétés physiques, chimiques, mécaniques et électroniques des matériaux sont très importants. Le degré d'ordre, les défauts cristallins, l'hétérogénéité structurale ou chimique (matériaux polyphasiques), s'avèrent être des paramètres très pertinents dans l'étude de la réactivité des matériaux.

Dans ce travail nous avons contribué à montrer l'implication du désordre structural et de la cristallinité dans le processus de vieillissement de certaines phases SiO_2 sous contrainte chimique. L'étude de la réactivité de trois matériaux différents : silice amorphe, granulats (silex), quartz est éclairante. Le quartz réagit très lentement, la silice amorphe très vite et le granulats de manière intermédiaire. Une analyse plus fine montre que la fraction mal cristallisée, voire amorphe, du granulats réagit préférentiellement. L'affinement, avec l'augmentation du temps de réaction, des pics de diffraction du granulats qui correspondent à une amélioration du degré de cristallinité moyen de la phase cristalline résiduelle, et les structures XANES empreinte de l'évolution de l'ordre atomique autour du silicium, le montre bien. C'est un résultat important pour la prédiction de la tenue des divers matériaux à la RAS. Ce résultat justifie également l'étude de la réactivité de la silice amorphe afin d'appréhender les mécanismes réactionnels qui opèrent dans la phase mal cristallisée et/ou amorphe du granulats SiO_2 naturel.

La RAS suppose une mise en présence du réseau de la silice et des cations K^+ et Ca^{++} . Nous voyons là une première différence entre les matériaux puisque le granulats montre au MEB-PC la présence de pores, de fissures qui favorisent clairement la réactivité. Mais l'ordre cristallin a également son importance. Les cartographies chimiques réalisées à différentes échelles et avec plusieurs techniques (MEB-PC/EDS, Synchrotron, MET) sont concordantes. L'étude des échantillons de silex faiblement attaqués montre que le potassium diffuse le premier dans le grain tandis que le calcium reste en périphérie. La diffusion des espèces au sein du réseau de la silice est donc une étape limitante. Cette étape dépend de manière critique de l'état structural puisque l'on observe que, contrairement au quartz, la silice amorphe se laisse pénétrer facilement par les ions Ca^{++} . Nous voyons là une des raisons fondamentale de la plus grande sensibilité à la RAS des phases pas ou mal cristallisées.

Nous avons montré que la phase portlandite $\text{Ca}(\text{OH})_2$ se forme en début de réaction avant de céder la place à des silicates de calcium hydratés dont la composition chimique et le degré de cristallinité sont assez variables. Ces paramètres sont certainement très fortement contraints par des facteurs cinétiques comme le montre la différence de nature des produits formés en début et en fin de réaction, ou dans le cas du quartz comparé à la silice amorphe.

Conclusion & perspectives

Pour comprendre le plus finement possible la manière dont réagit la silice, nous avons utilisé une méthode qui consiste à lessiver les cations. Nous cherchons alors une empreinte de la réaction dans le réseau SiO_2 en cours de modification. Parallèlement à l'affinement des pics de diffraction de la phase cristalline résiduelle, la DRX montre l'apparition d'un halo que nous attribuons au matériau en cours de dégradation. La signature de DRX et les observations en MET montrent qu'il s'agit d'un matériau nanostructuré et très réactif. Plusieurs techniques nous indiquent que ce matériau résulte d'une dépolymérisation du réseau initial de la silice. Les spectres XANES au seuil K du Si ainsi que la RMN ^{29}Si MAS montrent que les tétraèdres de la silice amorphe de départ sont très affectés par la réaction. Le micro-XANES révèle la présence d'un mélange d'environnement autour de l'atome de silicium, l'un qui consiste en un silicium avec quatre oxygènes premiers voisins et l'autre avec moins de quatre atomes d'oxygènes, cependant cette dernière hypothèse est peu probable. On pourrait en déduire donc un environnement qui comporterait des tétraèdres SiO_4 distordus. Une augmentation de la contribution de cet environnement distordu autour du silicium en allant du centre du grain vers le bord est observable. L'EXAFS confirme ce résultat à l'échelle courte distance tout en montrant l'absence des éléments K et/ou Ca comme voisin proche du silicium dans un environnement ordonné. Une dépolymérisation du réseau SiO_2 est prouvée par les résultats RMN qui montrent la formation d'espèces Q_3 et Q_2 après la dépolymérisation totale de l'espèce Q_4 prédominante dans la structure de départ. Le déplacement de la position angulaire du maximum du halo observée en DRX ainsi que l'augmentation des Q_3 qui est confirmée par IRTF (qui montre une évolution similaire du nombre de liaisons Si-OH formées), constitue une bonne empreinte pour suivre la RAS dans la silice amorphe. Il est important de souligner ici que cette dépolymérisation du réseau permet une diffusion ultérieure plus facile des cations (surtout Ca^{++}) qui permet à la réaction de se poursuivre (la répartition des cations dans les échantillons fortement attaqués en témoigne).

A ce jour, aucune méthode proposée par les spécialistes du génie civil n'est capable de stopper la progression de ce phénomène dans les ouvrages. Le coût reste très élevé sur le plan économique. Ce travail de thèse représente la suite de deux autres travaux précédents (Thèses J. Verstraete 2005 et F. Boinski 2008), sur le rôle dominant de l'état structural des phases SiO_2 (au travers une étude systématique de la réactivité de certaines phases SiO_2), constituants les granulats dans les maladies du béton. L'approche rayonnement synchrotron et investigations atomiques et locales est une démarche unique dans ce domaine au niveau

Conclusion & perspectives

international et devrait se poursuivre. Les résultats d'absorption X obtenus sur de tels matériaux hétérogènes et complexes font et feront l'objet d'investigations. Si nous avons pu établir une relation entre l'énergie seuil d'absorption et la dépolymérisation du réseau SiO_2 qui constitue une nouvelle étape dans la compréhension des mécanismes impliqués à l'échelle atomique dans la pathologie du béton, l'interprétation des structures XANES font l'objet de plusieurs travaux sur des matériaux modèles à ce jour. Seules ces approches seront-elles capables de proposer des interprétations fiables dans le cas de matériaux complexes?

Au delà du matériau composite béton, c'est la poursuite de l'étude de la réactivité (vieillessement) des matériaux qui est concernée.

Références

- Aquino. W, Lange. D.A, Olek. J, The influence of metakaolin and silica fume on the chemistry of alkali-silica reaction products. *Cem. Concr. Res.* 23, p. 485-493 (2001).
- Baltakys. K, Jauberthie. R, Siauciunas. R, Kaminskas. R, Influence of modification of SiO₂ on the formation of calcium silicate hydrate. *Mater. Sci.-Poland* 25, No. 3 (2007).
- Barranco. A, Cotrino. J, Yubero. F, Girardeau. T, Camelio. S, González-Elipé. A. R, A structural study of organo-silicon polymeric thin films deposited by remote microwave plasma enhanced chemical vapour deposition. *Surf. Coat. Tech.* 180-181, p. 244-249 (2004).
- Belot. V, Corriu. R. J. P, Leclercq. D, Lefèvre. P, Mutin. P. H, Vioux. A, Flank. A.-M, Sol-gel route to silicon suboxides. Preparation and characterization of silicon sesquioxide. *J. Non-Cryst. Solids* 127, p. 207-214 (1991).
- Bender . S, Franke. R, Hartmann. E, Lansmann. E, Jansen. M, Hormes. J, X-ray absorption and photoemission electron spectroscopic investigation of crystalline and amorphous barium silicates. *J. Non-Cryst. Solids* 298, p. 99-108 (2002).
- Boccanfuso. M, Relation entre le gonflement et la création de défauts dans les cristaux ioniques irradiés par des ions lourds rapides. Thèse de Doctorat de l'Université de Caen, Spécialité Milieux denses et Matériaux (2001).
- Boinski. F, Khouchaf. L, Verstraete. J, Tuilier. M. H. Etude de la contribution de la diffusion simple et multiple à l'amplitude des atomes voisins du silicium dans SiO₂: application à un granulat soumis à la réaction alcali-silice. *J. Phys. IV* 118, p. 277-281 (2004).
- Boinski. F, Analyse et caractérisation d'une silice réactive soumise a un processus de dégradation chimique : approche ponctuelle et locale. Thèse de Doctorat de l'Université de Haute Alsace (Mulhouse) – Spécialité : Milieux Denses et Matériaux (2008).
- Broekmans. Maarten A.T.M, Structural properties of quartz and their potential role for ASR. *Mater. Charact.* 53, p. 129-140 (2004).
- Brouxel. M, The alkali-aggregate reaction rim: Na₂O, SiO₂, K₂O and CaO chemical distribution. *Cem. Concr. Res.* 23, p. 309-320 (1993).
- Brown. L. D, Ray. A. S, Thomas. P. S, ²⁹Si and ²⁷Al NMR study of amorphous and paracrystalline opals from Australia. *J. Non-Cryst. Solids* 332, p. 242-248 (2003).
- Bruton. C.J, Phillips. B.L, Meike. A, Martin. S, Viani. B. E, Cement minerals at elevated temperature: thermodynamic and structural characteristics. Conf. fall meeting of the Materials Research Society (MRS), Boston, MA (United States), CONF-931108--82 (1993).

Bibliographies

Cabaret. D, Le Grand. M, Ramos. A, Flank. A.-M, Rossano. S, Galois. L, Calas. G, Ghaleb. D, Medium range structure of borosilicate glasses from Si K-edge XANES: a combined approach based on multiple scattering and molecular dynamics calculations. *J. Non-Cryst. Solids* 289, p. 1-8 (2001).

Cannas. C, Casu. M, Musinu. A, Piccaluga. G, ²⁹Si CPMAS NMR and near-IR study of sol-gel microporous silica with tunable surface area. *J. Non-Cryst. Solids* 351, p. 3476-3482 (2005).

Caussin. P, Nusinovici. J, Beard. D.W, *Adv. X-Ray Analysis*. 31, p. 432-430 (1988).

Chaboy. J, Benfatto. M, Davoli. I, Theoretical analysis of x-ray absorption spectra at the silicon K and L_{2,3} edges of crystalline and amorphous SiO₂. *Phys. Rev. B* 52, p 10014-10020 (1995).

Chatterji. S, Jensen. A. D, Thaulow. N, Christensen. P, Studies of alkali-silica reaction Part 3, Mechanisms by which NaCl and Ca(OH)₂ affect the reaction. *Cem. Concr. Res.* 16, p. 246-254 (1986).

Chatterji. S, Thaulow. N, Jensen. A. D, Study of alkali-silica reaction, Part 6. Practical implications of a proposed reaction mechanism. *Cem. Concr. Res.* 18, p. 363-366 (1988).

Chatterji. S, Thaulow. N, Some fundamentals of alkali-silica reaction. *Proc. of the 11th Int. Conf. on Alkali-Aggregate Reaction in concrete*, Québec, p. 21-29 (2000).

Chatterji. S, Chemistry of alkali-silica reaction and testing of aggregates. *Cement Concr. Compos.* 27, p. 788-795 (2005)

Chen. J. J, Jeffrey. J. J, Taylor. H. F. W, Jennings. H. M, Solubility and structure of calcium hydrate. *Cem. Concr. Res.* 34, p. 1499-1519 (2004).

Combes. J. -M, Brown. Jr. G. E, Waychunas. G. A, X-ray absorption study of the local Ca environment in silicate glasses. *X-ray Absorption Fine Structure*, Proc. of the 6th Int. Conf. on XAFS, York, p. 312-314 (1991).

Cong. X.-D, Kirkpatrick. R. J, Diamond. S, ²⁹Si MAS NMR spectroscopic investigation of alkali silica reaction product gels. *Cem. Concr. Res.* 23, p. 811-823 (1993).

Cong. X, Kirkpatrick. R. J, ¹H-²⁹Si CPMAS NMR study of the structure of calcium silicate hydrate. *Adv. Cement Res.* 7, No. 27, p. 103-111 (1995).

Cong. X, Kirkpatrick. R. J, ²⁹Si MAS NMR study of the structure of calcium silicate hydrate. *Adv. Cement Based Mater.* 3, p.144-156 (1996).

Cormier. L, Neuville. D. R, Ca and Na environments in Na₂O-CaO-Al₂O₃-SiO₂ glasses: influence of cation mixing and cation-network interactions. *Chem. Geol.* 213, p. 103-113 (2004).

Couty. R, Réflexions sur la réaction alcali-silice et les problèmes en suspens. Quels sont les résultats de la recherche qui peuvent faire l'objet d'un consensus ?, Journée scientifique AFGC-DRAST sur l'alcali-réaction, ESCPI, 21 octobre (1999).

Bibliographies

Davoli. I, Paris. E, Stizza. S, Benfatto. M, Fanfoni. M, Gargano. A, Bianconi. A, Seifert. F, Structure of densified vitreous silica: silicon and oxygen XANES spectra and multiple scattering calculations. *Phys. Chem. Min.* 19, p. 171-195 (1992).

Dent Glasser L.S, Kataoka. N, The chemistry of alkali-aggregate reaction. Paper S252/23, 5e Conf. Int. sur l'alcali-réaction, Cape Town (1981).

Diamond. S, Proc. of the 8th Int. Congress on the Chemistry of Cement, Rio de Janeiro, Brasil, p.122-147 (1986).

Dorssen. G.E. Van, Derst. G, Greaves. G.N, Smith. A. D, Roper. M, Silicon oxide structures measured at the surfaces of silicon and silicate glass: a reflectivity study. *Nucl. Instrum. & Methods in Phys. Res. B* 97, p. 426-429 (1995).

Doweidar. H, Density-structure correlations in CaO-SiO₂, Na₂O-CaO-SiO₂ and K₂O-CaO-SiO₂ glasses. *Phys. Chem. of Glasses* 40(2), p. 85 (1999).

Dron. R, Brivot. F, Thermodynamic and kinetic approach to the alkali-silica reaction. *Cem. Concr. Res.* 22, p. 941-948 (1992).

Dron. R, Brivot. F, Thermodynamic and kinetic approach to the alkali-silica reaction. *Cem. Concr. Res.* 23, p. 93-103 (1993).

Dron. R, Brivot. F, Chaussadent. T, Mécanisme de la réaction alcali-silice. *Bulletin des LPC*, no 214, réf 4175, p. 61-68 (1998).

El Rassy. H, Pierre. A. C, NMR and IR spectroscopy of silica aerogels with different hydrophobic characteristics. *J. Non-Cryst. Solids* 351, p. 1603-1610 (2005).

Elliott S.R, Medium-range structural order in covalent amorphous solids. *Nature* 354, p. 445 - 452 (1991).

Flank. A. M, Karnatak. R. C, Blancard. C, Esteva. J. M, Lagarde. P, Connerade. J. P, Probing matrix isolated SiO molecular clusters by X-ray absorption spectroscopy. *Z. Phys.D- Atoms, Molecules and Clusters* 21, p. 357-366 (1991).

Flank. A.-M, Cauchon. G, Lagarde. P, Bac. S, Janousch. M, Wetter. R, Debuisson. J.-M, Idir. M, Langlois. F, Moreno. T, Vantelon. D, LUCIA, a microfocus soft XAS beamline. *Nucl. Instrum. & Methods in Phys. Res. B* 246, p. 269-274 (2006).

Fuji and Kondo, heterogeneous equilibrium of calcium silicate hydrate in water at 30°C. *J. Chem. Soc.* 2, p. 645 (1981).

Garnica-Romo. M. G, Yañez-Limón. J. M, Villicaña. M, Pérez-Robles. J. F, Zamorano-Ulloa. R, González-Hernandez. J, Structural evolution of sol-gel SiO₂ heated glasses containing silver particules. *J. Phys. Chem. Solids* 65, p. 1045-1052 (2004).

Greenberg. Sidney.A, Calcium silicate hydrate. *J. Chem. Phys.* 58, p. 362 - 367 (1954).

Bibliographies

Guinier. A, Théorie et Technique de la Radiocristallographie, 3^{ème} édition, Dunod Paris (1956).

Guinebretière. R, Diffraction des rayons X sur échantillons polycristallins. Hermès Science Publications Paris (2002).

Gutteridge. W A, Hobbs. D W, Some chemical and physical properties of Beltane Opal Rock and its gelatinous alkali silica reaction product. *Cem. Concr. Res.* 10, p. 183-193 (1980).

Haga. K, Shibata. M, Hironaga. M, Tanaka. S, Nagasaki. S, Silicate anion structural change in calcium silicate hydrate gel on dissolution of hydrated cement. *J. Nucl. Sci. Technology* 39, No 5, p.540-547 (2002).

Hamoudi. A; Khouchaf. L; Depecker. C; Revel. B; Montagne. L; Cordier. P, Microstructural evolution of amorphous silica following alkali-silica reaction. *J. Non-Cryst. Solids* 354, p. 5074-5078 (2008).

Henderson. C.M.B, Gressey. G, Redfern. S.A.T, Geological applications of Synchrotron Radiation. *International Journal radiation applications and instrumentation. Part C, Radiat. Phys. Chem.* 45, p. 459-481 (1995).

Henderson. Grant. S, Chapitre 7. The applications of synchrotrons radiation to the study of amorphous materials. *Structure of silica review*, p. 1-20 (2002).

Himmel. B, Gerber. Th, Burger. H, X-ray diffraction investigations of silica gel structures. *J. Non-Cryst. Solids* 91, p. 122-136 (1987).

Himmel. B, Gerber. Th, Bürger. H, WAXS- and SAXS-investigations of structure formation in alcoholic SiO₂ solutions. *J. Non-Cryst. Solids* 119, p. 1-13 (1990).

Hoek. Van, Winter. R, Amorphous silica and intergranular structure of nanocrystalline silica. *Phys. Chem. Glasses* 43C, p. 80 (2002).

Jones. T. N, A new interpretation of alkali-silica reaction and expansion mechanism. *Concrete Chemistry and Industry.* p. 40-44 (1988).

Jones. A. R, Winter. R, Greaves. G. N, Smith. I. H, MAS NMR study of soda-lime-silicate glasses with variable degree of polymerisation. *J. Non-Cryst. Solids* 293-295, p. 87-92 (2001).

Kamijo. N, Umesaki. N, Laboratory Soft X-ray XAFS: the local structure of K₂O-SiO₂ glasses. *Jpn. J. Appl. Phys.* 32, Suppl. 32-2, p. 658-660 (1993).

Kamiya.K, Dohkai. T, Wada. M, Hashimoto. T, Matsuoka. J, Nasu. H, X-ray diffraction of silica gels made by sol-gel method under different conditions. *J. Non-Cryst. Solids* 240, p. 202-211 (1998).

Khouchaf. L, Étude par spectroscopie d'absorption et d'émission des rayons X de nanostructures insérées dans des matériaux microporeux cristallisés. Thèse de doctorat de l'Université de Haute Alsace de Mulhouse (1996).

Bibliographies

-
- Khouchaf. L, Verstraete. J, Prado. R. J, Tuillier. M. H, XANES, EXAFS and RMN contributions to follow the structural evolution induced by alkali-silica reaction in SiO₂ aggregate. *Phys. Scripta T115*, p. 552-555 (2005).
- Khouchaf. L, Boinski. F, Tuillier. M. H, Flank. A.-M, Characterization of heterogeneous SiO₂ materials by scanning electron microscope and micro fluorescence XAS techniques. *Nucl. Instrum. & Methods in Phys. Res. B 252*, p. 333-338 (2006).
- Khouchaf. L, Verstraete. J, Multi-technique and multi-scale approach applied to study the structural behaviour of heterogeneous materials: natural SiO₂ case. *J. Mater. Sci.* 42, p. 2455-2462 (2007).
- Khouchaf. L, Hamoudi. A, Cordier. P, Evidence of depolymerisation of amorphous silica at medium- and short-range order: XANES, NMR and CP-SEM contributions. *J. Hazard. Mater.* 168, p. 1188–1191 (2009).
- Kim. P.-S. G, Tang. Y.-H, Sham. T.-K, Lee. S. T, Condensation of silicon nanowires from silicon monoxide by thermal evaporation- an X-ray absorption spectroscopy investigation. *Can. J. Chem.* 85, p. 695-701 (2007).
- Kirkpatrick. R. J, Yarger. J. L, McMillan. P. F, P; Yu, Cong. X.-D, Raman spectroscopy of C-S-H tobermorite, and jennite. *Adv. Cement Based Mater.* 5, p. 93-99 (1997).
- Klug. H. P, Alexander. L. E, X-Ray Diffraction procedures for polycrystalline and amorphous materials. Second printing, John Wiley & Son, Inc. (1959).
- Klur. I, Etude par RMN de la structure des silicates de calcium hydratés. Thèse de doctorat de l'université de Paris 6- spécialité : Sciences des Matériaux (1996).
- Kodama. K, Nishino. T, Observation around the cracked region due to alkali-aggregate reaction by analytical electron microscope. *Proc. 7th Int. Conf. on Concrete Alkali Aggregate Reactions*, Ottawa, Canada, p. 398-401 (1986).
- Kohn. S, Hoffbauer. W, Jansen. M, Franke. R, Bender. S, Evidence for the formation of SiON glasses. *J. Non-Cryst. Solids* 224, p. 232-243 (1998).
- Kurtis. K.E, Rodrigues. F.A, Monteiro. P.J.M, Brown. J.T, Meyer-Ilse. W, The Alkali-Silica Reaction: I) Surface Charge Measurements and II) In-Situ Observations by X-ray Microscopy, *Proc. of the second Int. Conf. on Concrete under severe conditions: Environment and Loading*, CONESEC, Tromsø, Norway, June (1998).
- Larive. C, Laplaud. A, Coussy. O, The role of water in alkali-silica reaction. *Proc. of the 11th Int. Conf. on Alkali-silica Reaction in concrete*, Québec, p. 61-69 (2000).
- Lauriat. J. P, http://perso.wanadoo.fr/jean-pierre_lauriat/Diffraction01/chap10A.pdf (2003).
- Levelut. C, Cabaret. D, Benoit. M, Jund. P, Flank. A.-M, Multiple scattering calculations of the XANES Si K-edge in amorphous silica. *J. Non-Cryst. Solids*, p. 100-104 (2001).

Bibliographies

-
- Li. D, Bancroft. G.M, Kasrai. M, Fleet. M.E, Feng. X.H, Tan. K.H, Yang. B.X, High resolution Si K and L_{2,3}-edge XANES of alpha quartz and stishovite. *Solid State Commun.* 87, p. 613-617 (1993).
- Li. D, Bancroft. G. M, Kasrai. M, Fleet. M. E, Secco. R. A, Feng. X. H, Tan. K. H, Yang. B. X, X-ray absorption spectroscopy of silicon dioxide (SiO₂) polymorphs: the structural characterization of opal. *Am. Mineralogist.* 79, p. 622-632 (1994).
- Li. D, Fleet. M. E, Bancroft. G. M, Kasrai. M, Pan. Y, Local structure of Si and P in SiO₂-P₂O₅ and Na₂O-SiO₂-P₂O₅ glasses: a XANES study. *J. Non-Cryst. Solids* 188, p. 181-189 (1995).
- Liou. S.-C. Chen. S.-Y, Lee. H.-Y, Bow. J.-S, Structural characterization of nano-sized calcium deficient apatite powders. *Biomaterials* 25, p. 189-196 (2004)
- Lombardi. J, Perruchot. A, Massard. P, Larive. C, Etude comparée de gels silico-calciques produits des réactions alcalis-granulats dans les bétons et de gels synthétiques types. *Cem. Concr. Res.* 26, p. 623-631 (1996).
- Maeshima. T, Noma. H, Sakiyama. M, Mitsuda. T, Natural 1.1 and 1.4 nm tobermorites from Fuka, Okayama, Japan: Chemical analysis, cell dimensions, ²⁹Si NMR and thermal behavior. *Cem. Concr. Res.* 33, p. 1515-1523 (2003).
- Marcellan. A, Bunsell. AR, Piques. R, Colomban. Ph, Micro-mechanisms, mechanical behaviour and probabilistic fracture analysis of PA 66 fibres. *J. Mater. Sci.* 38, n°10, p. 2117-2123 (2003).
- Massiot. D, Fayon. F, Capron. M, King. I, Le Calvé. S, Alonso. B, Durand. J. O, Bujoli. B, Gan. Z, Hoatson. G, Modelling one and two-dimensional solid-state NMR spectra. *Magn. Reson. Chem.* 40, p. 70-76 (2002).
- Méducin. F, Bresson. B, Lequeux. N, de Noirfontaine. M.-N, Zanni. H, Calcium silicate hydrates investigated by solid-state high resolution ¹H and ²⁹Si nuclear magnetic resonance. *Cem. Concr. Res.* 37, p. 631-638 (2007).
- Meller. N, Kyritsis. K, Hall. C, The mineralogy of the CaO-Al₂O₃-SiO₂-H₂O (CASH) hydroceramic system from 200 to 350°C. *Cem. Concr. Res.* 39, p. 45-53 (2009).
- Megaw. H.D, Kelsey. C .H, *Nature* 177, p. 390 (1956).
- Mehta. P. K, Monteiro. P. J. M, *Concrete: Structure, Properties, and Materials.* Prentice Hall, New Jersey (1993).
- Meneau.F, Winter. R, Greaves. GN, Vaills. Y, WAXS and NMR studies of intermediate and short range order in K₂O-SiO₂ glasses. *J. Non-Cryst. Solids* 293, p. 693 (2001).
- Merlino S, Bonaccorsi. E, Armbruster. T, The real structure of tobermorite 11Å: normal and anomalous forms, OD character and polytypic modifications. *Eur. J. Miner.* 13, p. 577-590 (2001).

Bibliographies

-
- Michaud. V, Thèse de Doctorat, Université de Bourgogne, Dijon (1995).
- Michalowicz. A, EXAFS pour le MAC : a new version of an EXAFS data analysis code for macintosh. J. Phys. France 7, p. 235-236 (1997).
- Minet. J, Synthèse et caractérisation de silicates de calcium hydratés hybrides. Thèse de doctorat de l'université de Paris XI, Orsay-Discipline : Chimie Inorganique (2003).
- Mo. S.-D, Ching. W.Y, X-ray absorption near-edge structure in alpha quartz and stishovite: Ab initio calculation with core hole interaction. Appl. Phys. Lett. 78, p. 3809-3811 (2001).
- Mo. Xiangyin, Fournier.B, Investigation of structural properties associated with alkali-silica reaction by means of macro-and micro-structural analysis. Mater. Charact. 58, p. 179-189 (2007).
- Monteiro. P. J. M, Shomglin. Wenk. K, H. R, Hasparyk. N. P, Effect of aggregate deformation on alkali-silica reaction. ACI Mater. Journal 98, p. 179-183 (2001).
- Moradi. K, Depecker. C, Corset. J, Diffuse Reflectance Infrared Spectroscopy: Experimental Study of Nonabsorbing Materials and Comparison with Theories. Appl. Spectrosc. 48, p. 1491-1497 (1994).
- Muthupari. S, fleet. M.E, XANES of sixfold silicon in $\text{MoO}_3\text{-SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5$ glasses. J. Non-Cryst. Solids 238, p. 259-265 (1998).
- Oberti. R, Quartieri. S, Dalconi. M. C, Boscherini. F, Iezzi. G, Boiocchi. M, Distinct local environments for Ca along the non-ideal pyrope-grossular solid solution: A new model based on crystallographic and EXAFS analysis. Chem. Geol. 225, p. 347-359 (2006).
- Ohta. T, XAFS: Study of the local structure around an X-ray absorbing atom, (2002) http://conference.kek.jp/JASS02/PDF_PPT/19_ohta.ppt.
- Paquien, J-N, Etude des propriétés rhéologiques et de l'état de dispersion de suspensions PDMS/silice. Thèse de doctorat de l'Institut national des sciences appliquées de Lyon-spécialité : matériaux polymères et composites, (2003).
- Poe. B, Seifert. F, Sharp. T, Wu. Z, ELNES spectroscopy of mixed Si coordination minerals. Phys. Chem. Min. 24, p. 477-478 (1997).
- Poole. A.B, Alkali-silica reactivity mechanisms of gel formation and expansion, 9th Int. Conf. on AAR. Londres, UK, p. 782-787 (1992).
- Prezzi. M, Monteiro. J. M, Sposito. G, The alkali-silica reaction, Part 1: Use of the double-layer theory to explain the behaviour of reaction-products gels. ACI Mater. Journal Technical Paper, 94M2 (1997).
- Ramyar. K, Topal. A, Andic. O, Effects of aggregate size and angularity on alkali-silica reaction. Cem. Concr. Res. 35, p. 2165- 2169 (2005).

Bibliographies

-
- Ravel. B, Newville. M, ATHENA, ARTEMIS, HEPHAESTUS: Data analysis for X-ray absorption spectroscopy using IFEFFIT. *J. Synchrotron Rad.* 12 (4), p. 537-541 (2005).
- Real. C, Alcalá. M. D, Muñoz-Páez. A, Criado. J. M, XAFS analysis of the potassium-silica interaction in rice husks. *Nucl. Instrum. & Methods in Phys. Res. B* 133, p. 68-72 (1997).
- Richardson. I. G, Tobermorite/jennite- and tobermorite/calcium hydroxide-based models for the structure of C-S-H: applicability to hardened pastes of tricalcium silicate, β -dicalcium silicate, Portland cement, and blends of Portland cement with blast-furnace slag, metakaolin, or silica fume. *Cem. Concr. Res.* 34, p. 1733-1777 (2004).
- Richardson. I. G, The calcium silicate hydrates. *Cem. Concr. Res.* 38, p. 137-158 (2008).
- Rivard. P, Olivier. J. P, Balivry. G, Characterization of the ASR rim Application of the Potstone. *Cem. Concr. Res.* 32, p. 1259-1267 (2002).
- Rodrigues. F.A, Monteiro. P.J.M, Sposito. G, The alkali-silica reaction: the effect of monovalent and bivalent cations on the surface charge of opal. *Cem. Concr. Res.* 31, p. 1549-1552 (2001).
- Ruste. J, Bresse. J.-F, Les nouvelles techniques de micro et nano-analyse. Association nationale de la recherche technique, groupement 8 « Microanalyse et Microscopie Electronique à Balayage », paris (1995).
- Sharp. T, Wu. Z, Seifert. F, Poe. B, Doerr. M, Paris. E, Distinction between six and fourfold coordinated silicon in SiO_2 polymorphs via electron loss near edge structure (ELNES) spectroscopy. *Phys. Chem. Min.* 23, p. 17-24 (1996).
- Siauciunas. R, Baltakys. K, Formation of gyrolite during hydrothermal synthesis in the mixtures of CaO and amorphous SiO_2 or quartz. *Cem. Concr. Res.* 34, p. 2029-2036 (2004).
- Soares. C. M. F, dos Santos. O. A. A, de Castro. H. F, Itako. J. E, de Moraes. F. F, Zanin. G. M, NMR characterization of the role of silane precursors on the catalytic activation of sol-gel encapsulated lipase. *J. Non-Cryst. Solids* 352, p. 3469-3477 (2006).
- Sowrey. F. E, Skipper. L. J, Pickup. D. M, Drake. K. O, Lin. Z, Smith. M. E, Newport. R. J, Systematic empirical analysis of calcium-oxygen coordination environment by calcium K-edge XANES. *J. phys. Chem.* 6, p. 188-192 (2004).
- Sprung. S, Influence on the alkali-aggregate reaction in concrete. *Proc. of the Symposium on Alkali-Aggregate Reaction- Preventive Measures, Islande*, p. 231-244 (1975).
- Stanton. T.E, *Proc. of the Am. Soc. of Civil Engineers* 66, p.1781 (1940).
- Tambelli. C. E, Schneider. J. F, Hasparyk. N. P, Monteiro. P. J. M, Study of the structure of alkali-silica reaction gel by high-resolution NMR spectroscopy. *J. Non-Cryst. Solids* 352, p. 3429-3436 (2006).
- Taylor. H.F.W, The calcium silicate hydrates. *The Chemistry of Cement 1*, Academic Press, London, p. 168-232 (1964)

Bibliographies

Taylor. H.F.W. Cement Chemistry, Academic Press: London (1990).

Venezia. A. M, Parola. V. La, Longo. A, Martorana, Effect of alkali on the amorphous to crystalline phase transition of silica. *J. Solid State Chem.* 161, p. 373-378 (2001).

Verstraete. J, Khouchaf. L, Bulteel. D, Garcia-Diaz. E, Flank. A. M, Tuilier. M. H, Amorphisation mechanism of flint aggregate during the alkali-silica reaction: X-ray diffraction and X ray-absorption XANES contribution. *Cem. Concr. Res.* 34, P. 581-586 (2004).

Verstraete. J, Approche multi-technique et multi-échelle des propriétés structurales des matériaux hétérogènes : application à un granulats siliceux naturel. Thèse de doctorat de l'université de haute Alsace de Mulhouse-Mention : Science de l'ingénieur, (2005).

Vivian. H.E, Studies in cement aggregate reaction. Commonwealth Scientific and Industrial Research Organization, Australia, Melbourne, Bulletin 256, p. 13-20 (1950).

Wispelaere. S.-De, Cabaret. D, Levelut. C, Rossano. S, Flank. A.-M, Parent. P, Farges. F, Na-, Al-, and Si K-edge XANES study of sodium silicate and sodium aluminosilicate glasses: influence of the glass surface. *Chem. Geol.* 213, p. 63-70 (2004).

Wright. A.C, Neutron Scattering From Vitreous Silica. V. The structure of vitreous silica. What have we learned from 60 years of diffraction studies?. *J. Non-Cryst. Solids* 179, p.84-115 (1994).

Yoshida. T, Tanabe. T, Yoshida. H, Ii. T, X-ray absorption and VUV spectroscopic studies of silica glasses irradiated in a nuclear reactor. *J. Electron Spectrosc. Related Phen.* 119, p. 221-227 (2001).

Yuan Xianglong, Cormack A. N, Local structure of MD-modeled vitreous silica and sodium silicate glasses. Materials Research Society, Ed. By C.A. Angell, Boston (1996).

Sen. S, Youngman. R. E, NMR study of Q-speciation and connectivity in K_2O-SiO_2 glasses with high silica content. *J. Non-Cryst. Solids* 331, p. 100-107 (2003).

Zachariasen. W. H, The atomic arrangement in glass. *J. Am. Chem. Soc.* 54(10), p. 3841-3851 (1932).

Zhang. C, Wang. A, Tang. M., Wu. B, Zhang. N, Influence of aggregate size and aggregate size grading on ASR expansion. *Cem. Concr. Res.* 29, p. 1393-1396 (1999).

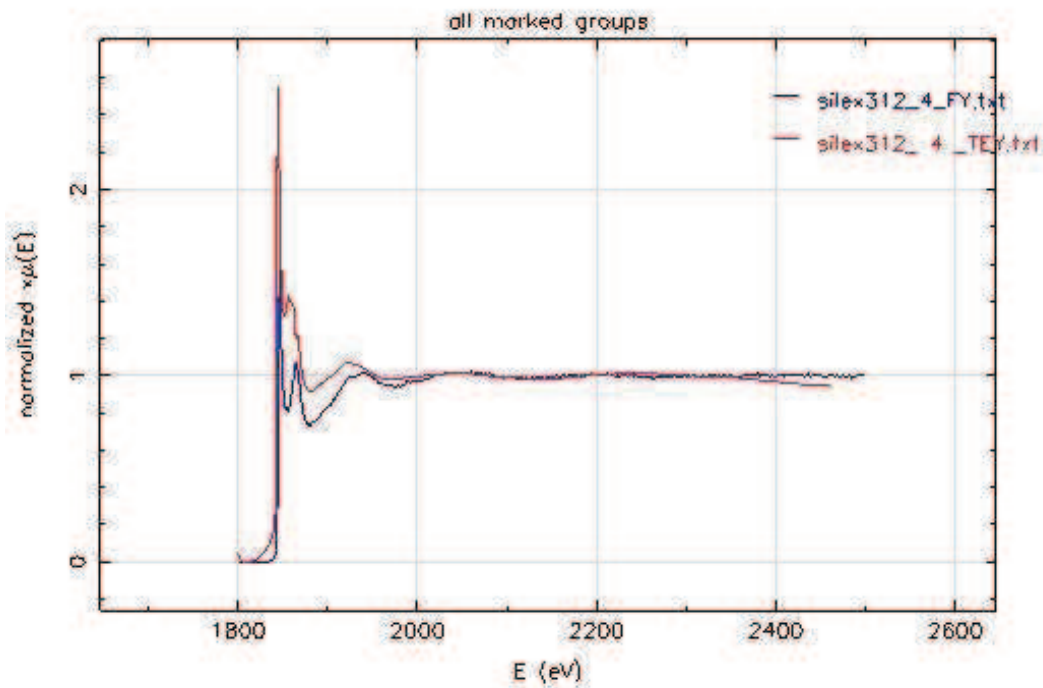
Annexe

Annexes

*Annexe**Annexe I :*

Tableau récapitulatives de la tailles des domaines cohérents des échantillons g-SiO₂ et α-SiO₂ de référence et qui ont réagit à la RAS (SSC et SAC).

Echantillon	Obs. Max (°)	FWHM (°)	Largeur expérimentale (°)	Taille des Domaines (Å)
Quartz	31,023	0,134	0,105	3668
Quartz qui a réagi 312h à la RAS	31,011	0,135		3545
g-SiO ₂	31,016	0,207		1042
g ^r -SiO ₂ -ssc30h	31,031	0,190		1251
g ^r -SiO ₂ -ssc72h	31,033	0,174		1541
g ^r -SiO ₂ -ssc168h	31,022	0,156		2085
g ^r -SiO ₂ -ssc312h	31,048	0,140		3039
g ^r -SiO ₂ -312h	31,063	0,145		2659
g ^r -SiO ₂ -336h	31,058	0,143		2799
g ^r -SiO ₂ -408h	31,042	0,139		3128
g ^r -SiO ₂ -432h	30,999	0,134		3667

Annexe II :

Les spectres ci-dessus montrent l'enregistrement au même point du spectre d'absorption en mode TEY et en mode FY. On peut voir clairement l'effet du « self absorption » sur l'atténuation du signal FY qui peut induire des erreurs sur l'estimation des nombres de voisins.

*Annexe**Annexe III :*

Tableau d'indexation des phases :

PDF : 45-1046	Quartz alpha synthétique : (α -SiO ₂)
PDF : 29-0381	Calcium silicate hydroxyde: (Ca ₄ Si ₅ O _{13.5}) (OH) ₂
PDF : 20-0544	Calcium-silicate hydrate-Tobermorite: (Ca,K, NaH ₃ O) (Si,Al) O ₃ H ₂ O
PDF : 03-0606	Calcium silicate hydrate: Ca SiO ₃ H ₂ O
PDF : 83-1520	Calcium hydroxyde hydrate silicate-Tobermorite : Ca _{2.25} (Si ₃ O _{7.5} (OH) _{1.5})(H ₂ O)
PDF : 02-0748	Calcium silicate hydrate : Ca ₂ SiO ₄ H ₂ O
PDF : 03-0239	Calcium silicate hydrate-Tobermorite : 4CaO 5SiO ₂ 5H ₂ O
PDF : 06-0005	Calcium silicate hydrate-Tobermorite 14 Å : (CaO) _x SiO ₂ z H ₂ O
PDF : 06-0013	Calcium silicate hydrate-Tobermorite: xCaO SiO ₂ z H ₂ O
PDF : 72-156	Portlandite: Ca(OH) ₂

Résumé

Ce travail a porté sur l'étude de la réactivité de plusieurs formes de la silice, et permet de montrer l'influence de l'ordre et de la cristallinité sur les processus de vieillissement par la réaction alcali-silice. Dans cette objectif, la réactivité de trois matériaux différents : granulats (silex), quartz et silice amorphe a été suivie par différentes techniques d'investigations.

Le quartz réagit très lentement, le verre très vite et le granulat de manière intermédiaire. Une analyse plus fine montre que la fraction mal cristallisée, voire amorphe, du granulat réagit préférentiellement.

Le caractère désordonné des matériaux suggère l'utilisation de techniques sensibles à l'ordre local : nous avons employé, la spectroscopie d'absorption X (XANES et EXAFS) complétée par la RMN du solide.

Les cartographies chimiques obtenues par microscopie électronique (en balayage et en transmission) ou au synchrotron montrent que le potassium K^+ diffuse le premier et que le calcium Ca^{++} pénètre difficilement la structure cristalline de la silice. A l'échelle locale la RMN du silicium montre la dépolymérisation du réseau permet la diffusion des cations Ca^{++} . Le micro-XANES révèle des modifications autour des atomes de silicium à différentes échelles. D'autre part, l'EXAFS montre l'absence du Ca et/ou K au niveau de la deuxième couche de voisins de l'atome de silicium absorber dans un environnement ordonné.

Mots clés : Silice amorphe, quartz, silex, réaction alcali-silice, matériaux hétérophase, réactivité, ordre local (XANES, EXAFS, RMN, MET), diffusion des cations, rôle des OH, dépolymérisation, silicates de calcium hydratés

Abstract

This work is devoted to the study of the reactivity of silica-based materials, and shows of the influence of ordering and crystallinity on the sensitivity to the alkali silica reaction. In this perspective, the reactivity of three different materials: silica glass, aggregates (Flint) and quartz was followed by various techniques.

Quartz reacts very slowly whereas the silica glass reacts very quickly, the aggregate exhibiting an intermediate behavior. A closer analysis shows that the amorphous or poorly crystalline fraction of the aggregate reacts preferentially.

The role played by these poorly crystalline fractions suggests the use of techniques sensitive to short and medium range order such as: X-ray absorption spectroscopy (XANES and EXAFS) and solid state NMR.

Chemical maps obtained by electron microscopy (scanning or in transmission) or at the synchrotron, show that the potassium K^+ is the first to diffuse and that penetration of calcium Ca^{++} is more sluggish in crystalline silica. Locally, silicon NMR analysis shows that depolymerization of the crystalline lattice allows further penetration of calcium. The micro-XANES reveals the presence of several modifications around silicon atoms at different scales. On the other hand, the EXAFS shows the absence of Ca or K in the second layer of neighbouring silicon atom absorber.

Keywords: Amorphous silica, quartz, flint, alkali-silica reaction, heterophasic materials, reactivity, local order (XANES, EXAFS, NMR, TEM), diffusion of cations, the role of OH, depolymerization, hydrated calcium silicates.