

Sciences pour le génie civil

SI 14



Fabienne Farcas, Gérard Platret

**Méthodes physico-chimiques
pour la caractérisation de matériaux
du génie civil et le suivi de leur vieillissement**

Les collections du LCPC

Le libre accès à l'information scientifique est essentiel pour favoriser la circulation du savoir et pour contribuer à l'innovation et au développement socio-économique. Pour que les résultats des recherches soient plus largement diffusés, lus et utilisés, l'Université Gustave Eiffel a fait le choix de numériser et de mettre à disposition en téléchargement gratuit, l'intégralité des ouvrages publiés dans les collections du LCPC de 1969 à 2014, du fait de son caractère patrimonial.

La collection « techniques et méthodes des laboratoires des ponts et chaussées »

Issus de l'expertise du réseau scientifique et technique (RST), les ouvrages publiés dans la collection « techniques et méthodes des laboratoires des ponts et chaussées » ont été conçus et rédigés en vue des applications sur le terrain par les professionnels du BTP. La collection se décline en deux séries : guide technique et méthode d'essai.

- La série « guide technique » réunit des synthèses de connaissances, fruits de groupes de travail nationaux associant partenaires publics et privés. Ces guides n'ont pas de valeur normative mais servent de support au développement des techniques.
- La série « méthode d'essai » réunit des méthodes à caractère normatif ou de recommandations. Les méthodes font l'objet d'une qualification par le service qualité du LCPC.

La collection « études et recherches des laboratoires des ponts et chaussées »

La collection ERLPC « études et recherches des laboratoires des ponts et chaussées » se décline en 8 séries thématiques : construction routière, environnement et génie urbain, géotechnique et science de la terre, mécanique et mathématiques appliquées, ouvrage d'art, physique chimie, sécurité et exploitation routières, sciences de l'ingénieur. Des mémoires de thèses ou d'habilitation à la direction de recherche, des résultats d'études générales et d'expérimentations en laboratoire et *in situ* ont été notamment publiés dans cette collection.

La collection « rapport de recherche du laboratoire central des ponts et chaussées »


De 1969 à 1990, les travaux de recherche les plus significatifs du LCPC ont été publiés dans la collection « rapport de recherche du laboratoire central des ponts et chaussées ». Cette collection historique a ensuite laissé la place à la collection « études et recherches des laboratoires des ponts et chaussées ».


La collection « actes des journées scientifiques du laboratoire central des ponts et chaussées »


Les ouvrages de la collection « actes des journées scientifiques du laboratoire central des ponts et chaussées » regroupent les communications présentées par les intervenants à l'occasion de manifestations scientifiques organisées ou co-organisées par le LCPC.

Les ouvrages des collections du LCPC sont diffusés sous la licence Creative Commons CC BY-NC-ND. Cette licence ne permet que la redistribution non commerciale de copies identiques à l'original. Dans ce cadre, les documents peuvent être copiés, distribués et communiqués par tous moyens et sous tous formats.



 Attribution — Vous devez créditer l'œuvre et intégrer un lien vers la licence. Vous devez indiquer ces informations par tous les moyens possibles mais vous ne pouvez pas suggérer que l'Université Gustave Eiffel vous soutient ou soutient la façon dont vous avez utilisé son œuvre.

 Pas d'utilisation commerciale — Vous n'êtes pas autorisé à faire un usage commercial de cette œuvre, tout ou partie du matériel la composant.

 Pas de modifications — Dans le cas où vous effectuez une adaptation, que vous transformez, ou créez à partir du matériel composant l'œuvre originale (par exemple, une traduction, etc.), vous n'êtes pas autorisé à distribuer ou mettre à disposition l'œuvre modifiée.

Méthodes physico-chimiques pour la caractérisation de matériaux du génie civil et le suivi de leur vieillissement

Fabienne Farcas, Gérard Platret

Août 2007



Laboratoire central des ponts et chaussées
58, bd Lefebvre, F 75732 Paris Cedex 15

Fabienne Farcas

Docteur en chimie analytique
Responsable du groupe « Revêtement organique »
Division Physico-chimie des matériaux
Laboratoire central des ponts et chaussées

Gérard Platret

Docteur en chimie physique
Responsable du groupe « Études minéralogiques »
Division Physico-chimie des matériaux
Laboratoire central des ponts et chaussées

Cet ouvrage correspond à une synthèse des rapports d'habilitation à diriger des recherches de :

- Fabienne Farcas « Application des techniques d'analyses physico-chimiques à l'étude des matériaux du génie civil »,
- Gérard Platret « Application des techniques d'analyse à l'étude des matériaux utilisés dans les ouvrages d'art ».

Pour commander cet ouvrage :

Laboratoire central des ponts et chaussées
DISTC – Section Diffusion
58, boulevard Lefebvre, F 75732 Paris Cedex 15
Téléphone : 01 40 43 50 20 – Télécopie : 01 40 43 54 95
Ou serveur Internet LCPC : <http://www.lcpc.fr>

Prix : 35 € HT

Ce document est propriété du Laboratoire central des ponts et chaussées
et ne peut être reproduit, même partiellement, sans l'autorisation de son Directeur général
(ou de ses représentants autorisés)

© 2007 – LCPC

ISSN 1167-4865

Avant-propos

*Qu'on me donne un point d'appui
et je soulèverai le monde*

Archimède

Les ouvrages de génie civil couvrent aujourd'hui une panoplie extrêmement large : ponts en maçonnerie, en béton armé ou précontraint souvent adjuvantés, ponts suspendus ou à haubans avec torons métalliques, chaussées en béton ou en enrobés bitumineux, bassins de rétention avec géomembranes, remblais avec géotextiles, etc. Tous ces types d'ouvrages, souvent polymorphes, tant sur le plan macroscopique (exemple : acier/béton) que microscopique (exemple : ciment/polymères), sont constitués d'un vaste panel de matériaux : granulats, liants hydrauliques ou bitumineux, acier, polymères, adjuvants, résines de collage ou de réparation, peintures anticorrosion, etc. Leur durabilité dépend, non seulement d'un dimensionnement initial correct, mais également du choix, de la qualité et de l'intercompatibilité des matériaux utilisés.

L'objectif de ce rapport d'études et de recherche des laboratoires des ponts et chaussées est de présenter un vaste éventail de méthodes physico-chimiques de caractérisation et de suivi au cours du temps de la majorité des matériaux minéraux et organiques de génie civil. Ces techniques, déjà connues ou développées spécifiquement, peuvent être utilisées, en amont pour la recherche de matériaux adéquats, ou pour la certification NF ou CE de certains d'entre eux, et en aval pour l'expertise d'ouvrages ou de parties d'ouvrages endommagées.

Ce rapport est articulé en trois grands chapitres. La première partie traite de la structure chimique des liants hydrocarbonés et de leur évolution dans le temps : bitumes purs et mécanismes de vieillissement, bitumes spéciaux résistant à l'orniérage et au gel, bitumes modifiés par des acides polyphosphoriques leur conférant des propriétés mécaniques plus élevées, bitumes modifiés par divers polymères dont certains issus du recyclage. La seconde partie est consacrée à l'étude des peintures anticorrosion d'ouvrages métalliques et des produits spéciaux organiques de réparation des structures en béton. La troisième partie décrit les méthodes d'analyse des principaux matériaux cimentaires : liants hydrauliques, adjuvants « classiques » ou de « nouvelle génération », et inhibiteurs de corrosion des aciers d'ouvrages en béton.

Le grand mérite des auteurs, Fabienne Farcas et Gérard Platret, du service Physico-chimie des matériaux (PCM) au Laboratoire des ponts et chaussées (LCPC) se situe à deux niveaux : non seulement ils décrivent, à l'aide de multiples exemples concrets, et ce de manière qualitative et quantitative, les nombreuses méthodes physico-chimiques utilisées pour chaque type de matériaux ou d'ouvrages, mais ils affinent également leurs conclusions faites à la suite d'essais réalisés à l'aide d'une seule méthode d'analyse (par exemple la spectrométrie infrarouge), par celles d'une autre ou de plusieurs autres méthode(s) d'analyse (par exemple l'ATG). Ce « jeu de construction », dont chaque brique est souvent une méthode d'analyse ou une

simulation en laboratoire, permet alors un « édifice » de certitudes dans les conclusions, qu'une seule brique n'aurait sans doute pas permis d'élaborer. L'apport du LCPC, et du service PCM en particulier, ne s'arrête pas aux portes du laboratoire, ni même aux frontières du territoire. Il acquiert une dimension internationale, tant au niveau de la comparaison des techniques développées dans les organismes de recherches connexes étrangers, qu'au sein de collaborations internationales, initiées ou en cours ; la richesse de la bibliographie est là pour en témoigner. Ce rapport de recherche, sûr et riche, est donc bien un ouvrage de référence pour les ingénieurs, les chercheurs, les professions concernées, les maîtres d'œuvre et les maîtres d'ouvrage, pour la compréhension des propriétés d'usage des matériaux.

Philippe Briquet

Chef de la section Caractérisation et études des matériaux
Service Physico-chimie des matériaux
Laboratoire central des ponts et chaussées

Sommaire

Avant-propos	3
Résumé	7
Abstract	8
Introduction	9
I- Liants bitumineux	11
I- 1 - Bitumes purs	12
I- 1- 1- Structure chimique des bitumes purs	13
I- 1- 2- Vieillissement des bitumes purs	24
I- 2- Bitumes « spéciaux »	31
I- 2- 1- Structure chimique des bitumes « spéciaux »	32
I- 2- 2- Étude de l'effet de vieillissements artificiels sur la structure chimique des bitumes « spéciaux »	37
I- 2- 3- Conclusions	38
I- 3- Les bitumes modifiés par des acides polyphosphoriques (BmAPP)	38
I- 3- 1- Matériaux de base et caractéristiques usuelles des mélanges	39
I- 3- 2- Analyses chimiques et structurales	39
I- 3- 3- Proposition d'un modèle réactionnel	42
I- 3- 4- Conclusions	42
I- 4- Bitumes polymères (BmP)	43
I- 5- Conclusions	45
II- Les matériaux polymères	47
II- 1- Les peintures anticorrosion	47
II- 1- 1- Le dosage du zinc dans les peintures anticorrosion	47
II- 1- 2- Étude du vieillissement de systèmes de peinture anticorrosion	48
II- 2- Les géomembranes	60
II- 3- Les bandes de signalisation routière	61
II- 4- Les produits spéciaux	63
II- 4- 1- Détermination par DSC de la température de transition vitreuse d'une résine époxyde	64
II- 4- 2- Dosage des fonctions soufrées dans les résines époxydes	66
II- 5- Conclusion	68
III- Les matériaux cimentaires	69
III- 1- Les Adjuvants	70
III- 1- 1- Évolution des superplastifiants « classiques » dans les pâtes de ciment durcies	71
III- 1- 2 - Caractérisation des adjuvants de « nouvelle génération »	76
III- 1- 3 - Analyse thermique des adjuvants	86
III- 1- 4- Conclusion	88

III- 2- Les liants hydrauliques	89
III- 2- 1- Identification des composants des ciments anhydres	90
III- 2- 2- Suivi de l'hydratation des ciments	96
III- 2- 3- Analyse des produits d'un coulis d'injection pour gaines de précontrainte.	100
III- 3- Caractérisation des laitiers vitrifiés de hauts-fourneaux.	102
III- 4- Effet de la température sur les pâtes de ciment	104
III- 5- Carbonatation des bétons	105
III- 5- 1- Diagnostic de carbonatation	105
III- 5- 2- Détermination de la zone de carbonatation	106
III- 6- Réaction alcali-silice	112
III- 7- Protection des aciers du béton par un inhibiteur de corrosion minéral	113
III- 7- 1- Stabilité du monofluorophosphate en fonction du pH	115
III- 7- 2- Interactions du monofluorophosphate de sodium avec certains constituants des bétons	116
III- 7- 3- Interactions avec les phases solides contenant du calcium	117
III- 7- 4- Influence des chlorures sur la formation de l'apatite	119
III- 7- 5- Détermination de la quantité de MFP dans une pâte de ciment durcie	120
III- 7- 6- Profil de pénétration du MFP dans des pâtes de ciment durcies carbonatées ou non	121
III- 7- 7- Conclusions	123
Conclusion générale	125
Bibliographie	126

Résumé

Méthodes physico-chimiques pour la caractérisation de matériaux du génie civil et le suivi de leur vieillissement

Fabienne Farcas, Gérard Platret

Ce document fait le point des résultats des recherches sur la connaissance de la structure chimique de matériaux du génie civil et la compréhension des phénomènes de vieillissement.

Les travaux présentés portent sur une utilisation originale de techniques analytiques classiques et une interprétation complémentaire au comportement des matériaux. Ces études contribuent à développer la notion de relation entre la structure et les propriétés physiques et mécaniques de ces matériaux.

Trois axes sont traités.

Les liants hydrocarbonés : les études décrites abordent l'identification physico-chimique de différents types de bitumes, par chromatographie sur baguettes de silice, spectrométrie IRTF, GPC « ultra-rapide » et DSC. Une analyse de la fluorescence est réalisée par spectrométrie de fluorescence UV en mode EES. Les asphaltènes sont analysés par DRX. Ces mêmes techniques sont utilisées pour l'étude du vieillissement des liants à l'enrobage et *in situ*.

Les matériaux polymères : une première partie décrit comment la spectrométrie IRTF en mode ATR et la thermogravimétrie permettent de disposer d'indicateurs de vieillissement chimiques de systèmes de peintures anticorrosion. Une deuxième partie aborde la caractérisation des produits de réparation des bétons.

Les matériaux cimentaires : Une étude des interactions entre le ciment et leurs adjuvants organiques par CLHP et CES, et l'apport de techniques d'analyse à la caractérisation des superplastifiants de « nouvelle génération » sont présentés. Les applications de la spectrométrie IRTF, de la DRX et des analyses thermiques à l'analyse de la composition des ciments et ses évolutions sont également abordées. Une étude dont l'objectif est de vérifier la diffusion d'un inhibiteur de corrosion minéral, le monofluorophosphate de sodium, à travers une matrice cimentaire saine ou carbonatée grâce à un dosage par chromatographie ionique est décrite.

Mots clés : Liants hydrocarbonés, liants hydrauliques, chromatographie, infra-rouge à transformée de Fourier, diffraction des rayons X, analyse thermique.

Abstract

Physicochemical methods for characterizing civil engineering materials and their ageing following

Fabienne Farcas, Gérard Platret

This document states the research results on the knowledge of the chemical structure of civil engineering materials and the comprehension of the ageing phenomena. The work presented concerns an original use of traditional analytical techniques and a complementary interpretation to the behaviour of materials. These studies contribute to develop the concept of relationship between the structure and the physical and mechanical properties of these materials.

Three axes are treated.

Bituminous binders: the described studies deal with the physicochemical identification of various kinds of bitumens, by chromatography on silica rods, IRTF spectrometry, « high-speed » GPC and DSC. A fluorescence analysis is carried out by spectrometry of UV fluorescence in SEE mode. Asphaltenes are analysed by XRD. These same techniques are used for the study of the binders ageing in plant and *in situ*.

Polymeric materials: a first part describes how FTIR spectrometry in ATR mode and thermogravimetry make it possible to have chemical indicators of ageing of systems of anti-corrosive paintings. A second part approaches the characterisation of special products for concretes repair.

Cementitious materials: A study of the interactions between cement and their organic admixtures by HPLC and SEC, and the contribution of analytical techniques to characterise of the « new generation » of superplasticizers is presented. The applications of FTIR spectrometry, the XRD and the thermal analyses to analyse the cement compositions and its evolutions are also approached. A study whose goal is to check the diffusion of a mineral corrosion inhibitor, the sodium monofluorophosphate, through a healthy or a carbonated cementitious matrix basing on a determination by ionic chromatography is described.

Key words: Bitumen binders, Hydraulic binders, Chromatography, Fourier Transform Infra-Red spectrometry, X-rays Diffraction, Thermal analysis.

Introduction

Une structure d'ouvrage, qu'elle soit chaussée ou ouvrage d'art, doit être correctement calculée et réalisée pour que sa durabilité soit maximale. Mais, au-delà du calcul et de la mise en œuvre de cette structure, la durabilité dépend beaucoup du choix et de la qualité des matériaux qui la composent.

Du domaine de la route à celui des ouvrages d'art, les matériaux organiques et minéraux utilisés sont très divers (bitumes, peintures, ciments, etc.), mais l'étude de leur structure chimique et de leur composition fait généralement appel aux mêmes techniques d'analyses. Ces techniques sont également très employées pour des expertises comme dans le cadre des essais sur les marques de certification NF (ou autres) de certains produits (adjuvants, produits de cure et produits spéciaux), activités dans lesquelles le service de Physico-chimie des matériaux (PCM) du Laboratoire central des ponts et chaussées (LCPC) est fortement impliqué.

Sans chercher à être exhaustif, ce document expose une partie des travaux de recherche menés dans le service PCM en présentant la structure chimique de matériaux de base en génie civil et de leurs additifs, à travers différentes méthodes d'analyse chimique qui utilisent des équipements classiques des laboratoires de chimie analytique (chromatographies liquides, spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier, spectrométrie UV-visible, potentiométrie, analyses thermiques, DRX, etc.). L'originalité de ce travail réside essentiellement dans l'adaptation des méthodes et des conditions d'analyse, l'extension de leur domaine d'application, et l'interprétation des résultats, en liaison avec la nature du matériau à analyser et la problématique posée.

■ **Le premier chapitre** de ce document décrit comment les études sur la connaissance de la structure chimique des liants hydrocarbonés et de son évolution au cours du temps contribuent à la compréhension de leurs propriétés mécaniques. La première partie de ce chapitre expose les recherches menées sur les bitumes purs et les mécanismes impliqués dans leur vieillissement.

La deuxième partie porte sur l'étude de la structure chimique de bitumes dits « spéciaux », conçus pour lutter contre l'orniérage. L'objectif de cette étude est de comprendre les origines du comportement particulier de ces bitumes, notamment le bon comportement aux températures hivernales malgré un fort durcissement après avoir subi les essais de vieillissement normalisés.

Une troisième partie décrit une étude menée sur la structure chimique d'autres types de bitume, les bitumes modifiés par des acides polyphosphoriques (APP), dont le but est de déterminer la nature des liaisons chimiques qui se forment entre les bitumes et les APP, ces liaisons étant sans doute à l'origine de l'amélioration des propriétés de certains liants.

Enfin, une quatrième partie décrit une étude réalisée sur la caractérisation par analyse thermique des bitumes modifiés par des polyéthylènes (PE). Bien que la modification des bitumes par ces polymères ne soit pas majoritaire (on trouve essentiellement des bitumes modifiés par des polymères styrène/butadiène/styrène ou éthylène/vinyle/acétate) il paraissait intéressant de décrire cette étude qui entre s'intègre dans la problématique de la récupération des déchets. Par contre, afin de ne pas alourdir le texte, les études menées au service PCM, sur les autres types de bitumes modifiés par des polymères (BmP) ne sont pas traitées dans cet ouvrage.

Devant l'augmentation du trafic routier, les performances des bitumes sont continuellement améliorées par la mise au point de nouveaux procédés de fabrication ou par l'ajout d'additifs (polymères, acides).

■ **Le deuxième chapitre** est consacré aux matériaux polymères couramment utilisés dans le génie civil, à l'exception des géomembranes et des géotextiles.

Une première partie aborde les revêtements pour la protection des aciers de certains ouvrages (peintures anticorrosion), notamment dans le but de déterminer des indicateurs de vieillissement à l'aide de la spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) en mode réflexion totale atténuée (ATR) ainsi que par des analyses thermogravimétriques (ATG) et analyses thermogravimétriques différentielles (ATD). Une seconde partie traite de l'analyse de produits spéciaux organiques utilisés pour la réparation des structures en bétons. Une méthode de suivi de la réticulation d'une résine époxyde par calorimétrie différentielle à flux de chaleur et une méthode de dosage des fonctions soufrées parfois présentes dans les durcisseurs des résines constituées de deux composants sont décrites.

■ **Le troisième chapitre** est consacré aux matériaux cimentaires. Devant les exigences des utilisateurs, les matériaux à base de ciment sont continuellement en évolution. Les performances de ces matériaux sont améliorées grâce à une optimisation de leur formulation (teneur en eau, ajout de produits minéraux et/ou organiques).

Tout d'abord, une étude des interactions entre les ciments et les adjuvants, notamment par l'adaptation de méthodes d'analyses chromatographiques initialement destinées au dosage de superplastifiants dans des bétons durcis est décrite. Pour comprendre le mode d'action des nouveaux superplastifiants, il était nécessaire de les caractériser et de les identifier. Dans cet objectif, une partie de ce paragraphe décrit l'apport de différentes techniques d'analyses chimiques et physico-chimiques à la caractérisation de ces adjuvants dits de « nouvelle génération ».

Ensuite, afin d'étendre le domaine d'application de la spectrométrie IRTF, habituellement utilisée pour l'étude des composés organiques, à l'analyse des composants des ciments et à l'étude de leur hydratation. Les techniques classiques d'analyses des ciments et de suivi leur évolution sont également décrites (diffraction des rayons X, DSC, ATG, etc.).

Enfin, une dernière partie porte sur les inhibiteurs de corrosion utilisés pour la protection des aciers dans les bétons. Ces produits, appliqués à la surface des bétons, doivent diffuser jusqu'aux armatures pour les protéger. L'étude décrite a pour objectif de vérifier la diffusion d'un inhibiteur de corrosion minéral, le monofluorophosphate de sodium, à travers une matrice cimentaire saine ou carbonatée.

I- Liants bitumineux

Pour le technicien de la route, il ne fait plus aucun doute que bon nombre de déboires rencontrés, tant à la mise en œuvre que pendant la durée de vie de l'enrobé, sont liés aux caractéristiques physico-chimiques et physico-mécaniques des bitumes et plus généralement au complexe bitumineux utilisé. Les problèmes de désenrobage ou d'arrachement des granulats sous l'effet de sollicitations mécaniques sont liés aux caractéristiques de surface des bitumes et des granulats ; la durabilité de l'enrobé dépend de la capacité du liant à résister à l'oxydation, au durcissement, à la fissuration à basse température ou au fluage à haute température.

Ces dégradations ne sont pas systématiques ni de même amplitude pour tous les enrobés. Pour tenter d'expliquer les différences entre les échantillons incriminés, on cherche à définir les caractéristiques chimiques et physico-chimiques aussi précises que possible des liants et à formuler les lois d'évolution de ces caractéristiques avec le temps. Il convient de préciser que tout ce travail n'a d'intérêt que si l'on sait établir *in fine* les relations avec les comportements des enrobés. Si la démarche est facile à appréhender, l'obtention de tels résultats présente de nombreuses difficultés qui tiennent à :

- la nature du bitume : en effet, compte tenu du grand nombre de molécules, il est illusoire de chercher à identifier la totalité des composés présents. L'identification chimique d'un bitume passe alors par la détermination qualitative et quantitative de ses constituants principaux ou groupes génériques (saturés, aromatiques, résines et asphaltènes). Par ailleurs, il est tout aussi impératif de savoir apprécier la façon dont les molécules vont s'associer pour former un édifice spatial tridimensionnel appelé structure et qui donne au bitume ses propriétés physiques et mécaniques ;
- la nature complexe de l'enrobé : le bitume sert de colle à des granulats de forme, de nature et de taille différentes ; l'air et l'eau peuvent y circuler à peu près librement. Bien que présent en faible quantité (4 à 5 %) dans ce milieu très hétérogène, le bitume est soumis à des sollicitations mécaniques, chimiques et physiques aussi diverses que combinées ; comment évoluent alors les caractéristiques mesurées en laboratoire sur le produit pur ?

Confronté à l'impossibilité de caractériser complètement un bitume, on est amené à se donner un modèle de structure colloïdale [1], dont les paramètres semblent suffisamment précis pour décrire ou expliquer certains problèmes rencontrés au moment de la mise en œuvre comme une fois en place sur la route. Dans cet esprit, les recherches menées sur les liants bitumineux sont orientées, d'une part, vers une meilleure connaissance de la structure chimique des bitumes dont les performances sont continuellement améliorées par l'utilisation de nouveaux procédés de fabrication et/ou par l'ajout de divers composés et, d'autre part, vers une meilleure compréhension des phénomènes impliqués dans les différents vieillissements que subissent les bitumes.

Si les études abordées ici concernent essentiellement l'analyse chimique des matériaux, c'est toujours en gardant en mémoire les résultats des essais mécaniques que l'on cherche à développer des utilisations originales de techniques analytiques dont disponibles au LCPC et à apporter une interprétation complémentaire aux résultats obtenus. Les techniques analytiques utilisées pour l'étude des liants routiers sont :

- la diffractométrie des rayons X (DRX),
- la calorimétrie différentielle à flux de chaleur (Differential Scanning Calorimetry : DSC en anglais ou analyse enthalpique différentielle AED en français),
- le fractionnement par chromatographie sur baguettes de silice (IATROSCAN),
- la chromatographie de perméation sur gel (GPC),
- la fluorescence UV en excitation émission synchrone (EES),
- la spectrométrie d'émission atomique par plasma à couplage inductif (ICP-AES),
- la spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF).

C'est à travers ces techniques d'analyse et, en considérant les liants étudiés suivant un ordre de complexité croissante de leur structure chimique, que les études sur les bitumes sont décrites. Pour chaque type de liant routier, la structure chimique du liant puis son évolution au cours du vieillissement sont présentés.

Une première partie traite de l'étude de bitumes purs.

Une deuxième partie aborde de l'étude de bitumes dits « spéciaux », spécialement conçus pour lutter contre l'orniérage des couches de roulement.

Enfin, une troisième partie décrit les recherches réalisées sur la structure chimique de bitumes modifiés par des acides polyphosphoriques.

I- 1- Bitumes purs

La recherche sur les bitumes au LCPC est facilitée par une collaboration avec le Groupement professionnel des bitumes (GPB) qui permet de travailler sur un grand nombre de bitumes français de différentes classes, régulièrement analysés dans le cadre du suivi de la production française. Outre l'importante base de données dont nous disposons, cette collaboration représente un moyen de suivre l'évolution des propriétés physiques et chimiques des bitumes français en menant des études qui dépassent les caractérisations usuelles.

Parallèlement, grâce à l'intérêt que la section des Liants routiers a porté au « Strategic Highway Research Programme » (SHRP), vaste programme américain qui a débuté en 1988 et dont l'objectif était de mieux comprendre la nature complexe des bitumes, nous avons eu la possibilité d'élargir notre échantillonnage par l'étude de huit bitumes américains d'origines et de fabrications différentes.

Le travail décrit a également été réalisé dans le cadre d'une collaboration avec le centre de recherche ELF Solaize et les universités de Lille et de Lyon.

La diversité des échantillons a permis, d'une part, de situer les caractéristiques (consistance, comportement rhéologique et structure chimique) des bitumes américains par rapport aux bitumes français et, d'autre part, d'essayer de mieux comprendre les différences induites par la nature des liants.

I- 1- 1- Structure chimique des bitumes purs

Les spécifications européennes, fondées sur les essais normalisés de détermination de la pénétrabilité à 25 °C, de détermination de point de ramollissement par mesure de la température de bille et anneau (TBA), et de mesure de viscosité, permettent un classement des bitumes en fonction de leur propriétés d'usage. Ces mêmes critères ont amené à positionner les bitumes américains étudiés dans quatre classes définies par les spécifications européennes (norme NF EN 12591) (tableau 1) [2, 3]

Tableau 1 - Classes des huit bitumes américains du SHRP

Classes	50/70	70/100	100/150	160/220
Usages	Enrobage à chaud	Enrobage à chaud Enduisage Emulsion	Enduisage Emulsion	Enduisage Emulsion

Dans le but de cerner les relations entre les caractéristiques physico-chimiques et les propriétés mécaniques des liants, il est nécessaire de chercher à mieux connaître la structure chimique de bitumes appartenant à ces différentes classes.

Comme nous l'avons vu en introduction de ce chapitre, l'étude physico-chimique des bitumes est fondée sur un modèle de structure colloïdale. Dans ce modèle, les asphaltènes (fraction non soluble dans les solvants n-alcanes) associés sous forme d'agglomérats et de micelles sont dispersés dans les maltènes (fraction soluble dans les solvants n-alcanes) grâce à des molécules appelées « résines » (molécules aromatiques et polaires qui assurent la compatibilité entre les asphaltènes et les molécules naphthéno-aromatiques des maltènes) [1]. L'adaptation de certaines méthodes d'analyse permet de mettre en évidence la structure colloïdale proposée. Ces adaptations concernent aussi bien la préparation des échantillons à analyser que les conditions d'analyse.

Considérés comme responsables du comportement mécanique des bitumes, les asphaltènes sont systématiquement quantifiés au moyen d'une précipitation au n-heptane selon une norme française [4]. Bien que cette donnée n'entre pas dans les critères de spécifications des bitumes, elle fait habituellement partie de leur carte d'identité. L'analyse des bitumes de la production française de 1994 et des bitumes américains du SHRP a permis de confirmer qu'il n'existe pas de corrélation directe entre la teneur en asphaltènes et la consistance des bitumes. C'est donc en considérant également cette famille en terme de qualité, et en progressant dans la connaissance de la composition chimique, que nous pouvons espérer mieux comprendre les relations qui existent entre la structure et la consistance des bitumes.

I- 1- 1- 1- Structure des asphaltènes par DRX

Selon YEN [5], les asphaltènes sont des mélanges de molécules ayant des structures similaires mais des masses moléculaires très variables. L'étude avait pour objectif de mettre en évidence ces structures et de les caractériser à l'aide d'analyses par DRX. Cette technique permet de classer, à travers les asphaltènes, des bitumes routiers selon un critère d'aromaticité.

Cette étude est fondée sur la méthode développée par YEN [6] et reprise par l'Institut français du pétrole [7].

La diffractométrie des rayons X donne des courbes d'intensité en fonction de l'angle de diffraction et l'exploitation de la forme et de la position des pics permet d'obtenir un certain nombre de paramètres structuraux.

Les courbes expérimentales obtenues sont caractéristiques de corps amorphes et présentent deux bandes plus ou moins imbriquées. La première est caractéristique des chaînes aliphatiques et la seconde de la fraction aromatique.

Chaque courbe expérimentale est la somme de la diffusion cohérente, représentative de la structure et des effets de l'adsorption, de la polarisation, et de la diffusion incohérente ou effet Compton. À partir de ces courbes et après une « déconvolution » des deux bandes, il a été possible de déterminer [8] :

- le facteur d'aromaticité,
- la distance entre les feuillet aromatiques,
- la distance inter-chaîne aliphatique,
- l'épaisseur de l'unité structurale perpendiculaire aux feuillet,
- le nombre moyen de feuillet aromatiques par unité structurale.

Les résultats de cette étude ont fait l'objet d'un compte-rendu de recherche [8] et de la mise au point d'une méthode LCPC permettant de classer les échantillons d'asphaltènes selon le critère d'aromaticité, critère qui joue un rôle important dans la compréhension de la stabilité colloïdale et de la vitesse d'oxydation des bitumes.

I- 1- 1- 2- Détermination de la teneur en paraffines par DSC

Les paraffines, ou matières cristallisables, présentes en plus ou moins grande quantité, sont en partie responsables de la fragilité à froid des bitumes. La teneur en matières cristallisables d'un bitume peut être déterminée par extraction selon une méthode normalisée (NF T 66-015) longue et d'application difficile. La mise au point d'une méthode rapide et sans extraction était donc intéressante.

Des études antérieures [2, 9] ont montré que le dosage des paraffines des bitumes pouvait être effectué par une analyse calorimétrique différentielle. Ces dernières présentent un phénomène de fusion avec une enthalpie moyenne de fusion de l'ordre de 200 J/g. Par contre, aucun des articles parus avant 1994 ne décrivait le mode opératoire à utiliser. La mise au point d'un mode opératoire LCPC compatible avec les résultats déjà publiés était nécessaire.

Les premières analyses ont montré que les conditions de prélèvement du bitume pour obtenir la prise d'essai à analyser étaient primordiales. En particulier, le bitume étant un matériau hétérogène, par rapport à la masse de quelques milligrammes de la prise d'essai, celui-ci doit être homogénéisé avant tout prélèvement par brassage après chauffage à 100 °C. Ensuite, une recristallisation de 24 heures à température ambiante est nécessaire au bitume pour qu'il retrouve un état d'équilibre physico-chimique complet.

Le cycle thermique initial d'analyse se décompose en quatre phases :

- 1- un palier isotherme de 5 min à 25 °C qui permet la stabilisation de l'appareillage,
- 2- une descente linéaire de 25 °C à -100 °C à 5 °C/min,
- 3- un palier isotherme de 10 min à -100 °C qui permet la stabilisation thermique de l'échantillon et de l'appareillage,
- 4- une montée linéaire de -100 °C à 150 °C à 10 °/min.

Les résultats, obtenus sur une série de 13 bitumes, sont satisfaisants avec de bons critères de répétabilité (coefficient de variation : 3,3 % pour une teneur) et de reproductibilité de la méthode d'analyse (coefficient de variation : 23 % pour l'étude d'un bitume par cinq laboratoires) [10]. Mais ces résultats sont différents de ceux obtenus par extraction [10].

La confrontation de ce mode opératoire à celui utilisé par un autre organisme a conduit à modifier le cycle thermique d'analyse :

- 1- un palier isotherme de 5 min à 25 °C qui permet la stabilisation de l'appareillage,
- 2- une descente linéaire de 25 °C à -100 °C à 10 °C/min,
- 3- un palier isotherme de 5 min à -100 °C qui permet la stabilisation thermique de l'échantillon et de l'appareillage,
- 4- une montée linéaire de -100 °C à 150 °C à 10 °C/min.

Le cycle thermique retenu est présenté sur la figure 1, mentionnée dans un mode opératoire [11, 12].

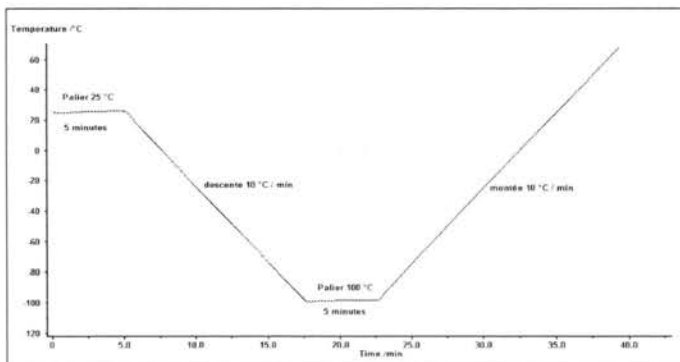


Fig. 1 - Cycle thermique retenu pour la détermination de la fraction cristallisable d'un bitume [11].

Dans ces conditions opératoires, l'étude de sept bitumes, réalisée conjointement, au cours d'un essai croisé interlaboratoires, avec ELF et CARD, a mis en évidence une grande diversité de matières cristallisables qui rend difficile la définition de bornes fixes d'intégration du pic de fusion correspondant (fig. 2) car le début du pic de fusion est parfois difficile à déterminer selon la forme de la courbe après la transition vitreuse (fig. 2).

Le calcul de la teneur en matières cristallisables est effectué comme suit :

$$\text{Paraffines (\%)} = \Delta H \text{ (J/g)} / \Delta H_m \text{ (J/g)} \times 100 \text{ (1)}$$

avec

ΔH est l'enthalpie expérimentale mesurée (J/g),

$\Delta H_m = 200 \text{ J/g}$ est l'enthalpie moyenne de fusion des paraffines cristallisables.

Les résultats obtenus par les trois laboratoires qui ont participé à l'essai croisé sur sept bitumes sont regroupés dans le tableau 2 [13] et correspondent à la moyenne de trois mesures pour chaque bitume.

En conclusion, le mode opératoire permettant de doser les fractions cristallisables dans les bitumes par DSC a été validé par un essai croisé. Cependant, la corrélation avec les résultats de l'essai AFNOR n'est pas établie de façon satisfaisante car ces deux méthodes ne dosent pas les mêmes espèces chimiques.

Tableau 2 - Résultats obtenus par les trois laboratoires participants à l'essai croisé

Echantillons	% matières cristallisables Laboratoire 1 [13]	% matières cristallisables Laboratoire 2 [13]	% matières cristallisables LCPC
Bitume 8586	6,2	6,3	6,2
Bitume 85166	5,8	5,3	5,8
Bitume 85197	8,0	7,0	7,8
Bitume 85239	6,6	6,0	6,3
Bitume 87601	8,1	7,5	7,4
Bitume 89071	6,5	/	6,9
Bitume 8539	5,8	5,8	5,7

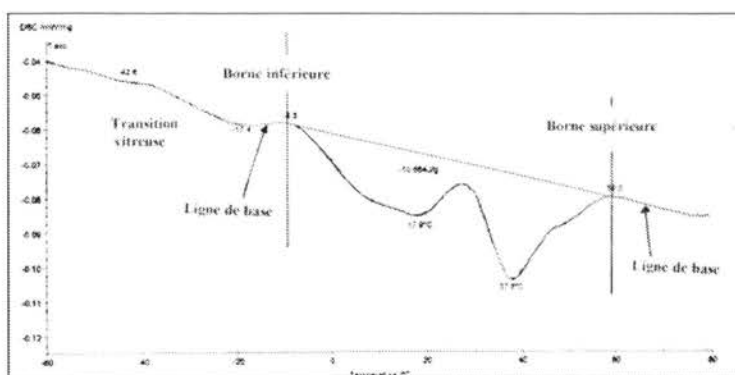


Fig. 2 - Détail de la détermination des bornes d'intégration du pic de fusion des fractions cristallisables d'un bitume.

I- 1- 1- 3- Séparation des bitumes en familles génériques par IATROSCAN

Pour mieux connaître la composition chimique des bitumes, on fait appel à la chromatographie sur baguettes de silice (IATROSCAN) qui est aujourd'hui une méthode très utilisée. Cette technique permet de séparer les bitumes en quatre fractions de polarité différente (saturés, aromatiques, résines et asphaltènes) appelées familles génériques. Grâce à la mise au point d'un mode opératoire par un groupe de travail réunissant les entreprises utilisatrices de bitumes, l'analyse des bitumes par IATROSCAN peut être réalisée sans qu'une séparation préalable par précipitation des asphaltènes soit nécessaire. La quantification des quatre familles permet de calculer la valeur de l'indice d'instabilité colloïdale (Ic) :

$$Ic = \frac{(\% \text{asphaltènes}) + (\% \text{saturés})}{(\% \text{résines}) + (\% \text{aromatiques})} \quad (2)$$

Cet indice reflète l'état de dispersion des asphaltènes dans le milieu intermicellaire. Il est important de noter que les asphaltènes ainsi définis incluent des résines polaires

et ne correspondent donc pas aux asphaltènes obtenus par précipitation au n-heptane. Plus la valeur de l'Ic est élevée, plus la stabilité colloïdale du bitume est faible et plus le bitume est dit structuré. Ainsi, cette méthode d'analyse permet de classer les bitumes en fonction de leur état de dispersion (tableau 3).

Tableau 3 - Consistance des bitumes en fonction de la valeur de l'indice d'instabilité colloïdale

Type de bitume	Sol	Gel-sol	Gel
Ic	$0,1 \geq Ic$	$0,1 \leq Ic \leq 0,5$	$Ic \geq 0,5$

Un bitume de type sol aura un comportement plutôt visqueux alors qu'un bitume de type gel aura un comportement plutôt élastique. L'analyse d'un grand nombre de bitumes a révélé une corrélation directe entre la valeur de l'Ic et la largeur du spectre de relaxation défini à partir du module complexe. Il existe donc une influence entre la valeur de l'Ic et le comportement rhéologique des bitumes [2, 3]. Toutefois, aucune relation avec les propriétés des enrobés en fatigue et en orniérage n'a été trouvée.

Cette technique, qui ne prend en compte que la concentration des familles génériques des bitumes, indépendamment de tout critère de qualité, n'explique pas totalement le comportement mécanique des bitumes. Il est reconnu que la consistance des dépend également des interactions qui existent entre les molécules d'asphaltènes et les autres molécules qui interviennent dans l'équilibre micellaire. Pour rendre compte de ces interactions, on fait appel à une technique plus adaptée : la chromatographie de perméation sur gel (GPC).

1- 1- 1- 4- Répartition en tailles moléculaires des bitumes par GPC

La GPC est classiquement utilisée pour séparer les molécules d'un mélange en fonction de leur taille. Toutefois, lorsque cette technique est appliquée à l'analyse de solutions contenant des espèces susceptibles de se dissocier (ce qui est le cas des asphaltènes), le chromatogramme que l'on obtient ne s'interprète plus aussi facilement en terme de distribution en taille moléculaire. En effet, au cours de la séparation chromatographique, l'équilibre entre les micelles et les molécules individuelles est constamment déplacé. Les associations moléculaires ont tendance à se rompre et les molécules dissociées vont alors se déplacer dans la colonne à la vitesse des molécules isolées [14]. En se basant sur la propriété de dissociation des micelles d'asphaltènes en fonction de la concentration et du débit de l'éluant, pour mieux connaître la structure colloïdale des bitumes, d'une part, un modèle cinétique simple de dissociation des micelles d'asphaltènes a été développé, avec l'aide de Jean-Noël Roux (Laboratoire des Matériaux et structures du génie civil : Unité mixte de recherche CNRS/ENPC/LCPC), et, d'autre part, une application particulière de la GPC développée au LCPC par B. Brûlé [15] a été utilisée.

L'étude de la cinétique de dissociation des bitumes par GPC a fait partie d'un projet commun avec l'IFP ; c'est pourquoi cette étude a tout d'abord été menée sur un résidu sous vide provenant de Safaniya en Arabie Saoudite, fourni par l'IFP, avant d'appliquer notre modèle cinétique aux bitumes routiers. L'étude des interactions moléculaires a été appréhendée par l'étude de l'équilibre de dissociation des micelles d'asphaltènes. Pour simplifier le système considéré, les asphaltènes ont été isolés par précipitation au n-heptane. En solution diluée, les associations moléculaires étant en équilibre avec les molécules isolées, l'équilibre qui s'établit

entre les associations moléculaires et les molécules isolées a été caractérisé par deux paramètres :

- le temps caractéristique de dissociation (τ),
- la concentration en espèces dissociables dans la solution (C).

Pour une concentration donnée, il a été montré que les associations moléculaires présentes dans la solution d'asphaltènes « Safaniya » injectée ont d'autant plus le temps de se dissocier que la vitesse d'analyse est faible. L'évaluation de la quantité d'espèces dissociables en fonction du débit représente donc un moyen d'accéder à la vitesse de dissociation des micelles d'asphaltènes.

Pour quantifier la teneur en espèces dissociables contenues dans les solutions d'asphaltènes et caractériser les paramètres caractéristiques de la cinétique de dissociation de ces associations moléculaires d'asphaltènes, un modèle cinétique simple qui tient compte des phénomènes de dissociation dans la colonne chromatographique a été développé. Ce modèle est fondé sur quatre hypothèses :

- 1- la solution injectée ne contient que deux sortes de composés :
 - des associations moléculaires d'une seule taille,
 - des molécules isolées d'une seule taille ;
- 2- l'équilibre de dissociation des micelles est totalement déplacé dans le sens de la formation de molécules ;
- 3- parmi les facteurs qui influent sur l'équilibre de dissociation, seule la dissociation due à la séparation chromatographique est prise en compte (l'étalement de la bande échantillon est négligée) ;
- 4- la quantité de micelles est suffisante pour que, tout au long de la colonne, l'équilibre micellaire soit entièrement déplacé dans le sens de la dissociation des micelles.

En tenant compte des phénomènes de dissociation dans la colonne et en supposant que la cinétique de dissociation des associations moléculaires est lente et du premier ordre, la résolution des équations cinétiques a permis d'établir l'expression de la concentration de chacune des espèces à chaque instant de l'analyse chromatographique. La démarche du modèle ainsi que l'établissement du chromatogramme théorique sont explicités sur la figure 3.

La détermination des paramètres caractéristiques λ et C a été réalisée en cherchant à évaluer la variation de l'aire du massif chromatographique des espèces dissociables, au volume d'exclusion de la colonne, en fonction du débit de l'éluant. Afin d'éliminer la contribution des molécules qui ne participent pas à l'équilibre de dissociation, la différence d'aire entre deux débits a systématiquement été considérée. En supposant que toutes les espèces dissociables sont éluées à un même volume et qu'elles se dissocient toutes avec le même temps caractéristique ($1/\lambda$), on obtient l'expression de la variation de l'aire du massif des espèces dissociables :

$$\Gamma_{(D)} = A_0 \left(-\exp\left(-\lambda \frac{V_c}{D}\right) - \exp\left(-\lambda \frac{V_c}{D_{ref.}}\right) \right) \quad (3)$$

avec

- $\Gamma_{(D)}$: Variation de l'aire du massif des espèces dissociables entre deux débits
- A_0 : Aire du massif correspondant au massif des espèces dissociables

$\frac{1}{\lambda} = \tau$: Temps caractéristique de la cinétique de dissociation des espèces

dissociables

V_e : Volume d'éluant en mL

D : Débit de l'éluant

$D_{ref.}$: Débit de référence de l'éluant

Variation de la concentration des molécules isolées :

$$C'_1(x, t) = C'_1(x - u_1 t, 0) + C_2^0 (e^{-\lambda t_{min}} - e^{-\lambda t_{max}})$$

avec :

$C'_1(x, t)$: concentration des molécules isolées, éluées au volume de perméation total de la colonne, rapportée au volume interstitiel de la colonne

C_2^0 : concentration initiale des molécules impliquées dans les associations moléculaires rapportée au volume interstitiel de la colonne

u_1 : vitesse des molécules isolées à l'intérieur d'une colonne chromatographique

$\frac{1}{\lambda} = \tau$: temps caractéristique de la cinétique de dissociation des espèces dissociables

Variation de la concentration des molécules constitutives des associations :

$$C'_2(x, t) = C'_2(x - u_2 t, 0) e^{-\lambda t}$$

avec :

$C'_2(x, t)$: concentration des molécules impliquées dans les associations moléculaires rapportée au volume interstitiel de la colonne

u_2 : vitesse des molécules impliquées dans les associations moléculaires à l'intérieur d'une colonne chromatographique

$\frac{1}{\lambda} = \tau$: temps caractéristique de la cinétique de dissociation des espèces dissociables

Chromatogramme théorique établi à partir des équations ci-dessus :

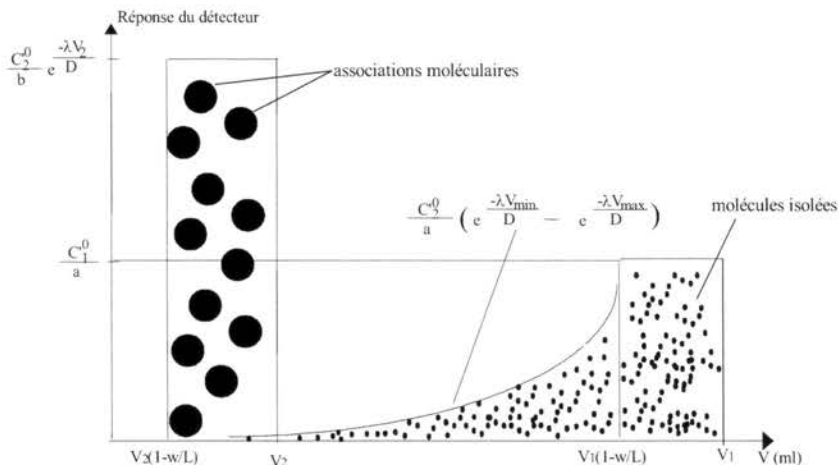


Fig. 3 - Image chromatographique théorique d'une solution micellaire.

Les courbes de variations théoriques et expérimentales de l'aire des espèces dissociables d'une solution d'asphaltènes « Safaniya » en fonction du débit représentées sur la figure 4 montrent que le modèle cinétique envisagé représente assez bien la cinétique de dissociation des espèces dissociables d'asphaltènes en solution.

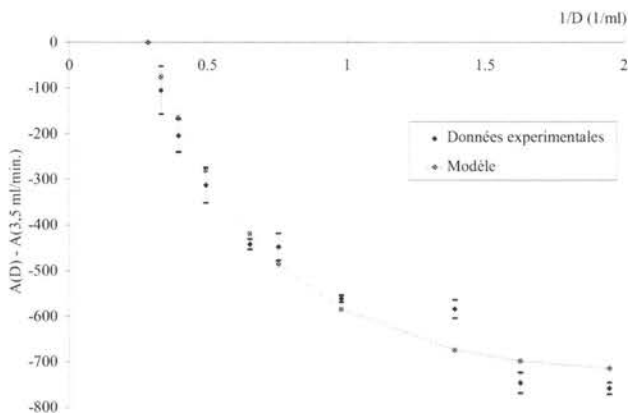


Fig. 4 - Variation de l'aire du massif des espèces dissociables en fonction de l'inverse du débit pour une solution d'asphaltènes « Safaniya » à 1 % dans le THF.

Le modèle cinétique proposé est simple, et malgré ses imperfections, il peut être considéré comme cohérent pour décrire la cinétique de dissociation des espèces dissociables d'asphaltènes d'un bitume donné en solution à 1 % dans le THF. Toutefois, l'hypothèse qu'il n'y a que deux types d'entités monodisperses dans les solutions injectées n'est vraisemblablement pas vérifiée dans le cas de solutions d'asphaltènes. Il est donc fort probable que les temps caractéristiques de dissociation de certaines associations soient inaccessibles à l'expérience : les espèces pour lesquelles la vitesse de dissociation est instantanée et celles dont les vitesses de dissociation sont très faibles.

Ce modèle cinétique de dissociation d'associations moléculaires, développé pour mieux comprendre la structure colloïdale des bitumes, a uniquement été appliqué à l'étude du vieillissement des bitumes routiers, comme nous le verrons plus loin. Cependant, il pourrait être intéressant d'appliquer ce modèle à l'étude d'autres types de solutions micellaires, éventuellement hors du domaine du génie civil.

La seconde application de la GPC utilisée pour étudier la structure colloïdale des bitumes a été développée au LCPC par Brûlé [16] et est également basée sur le phénomène de dissociation des associations moléculaires présentes dans les bitumes. Cette application de la GPC permet d'approcher l'image de leur structure colloïdale (fig. 5). Pour cela, afin de limiter la rupture des liaisons intermoléculaires par solvation, les bitumes sont analysés à des concentrations et à des débits d'éluant élevés.

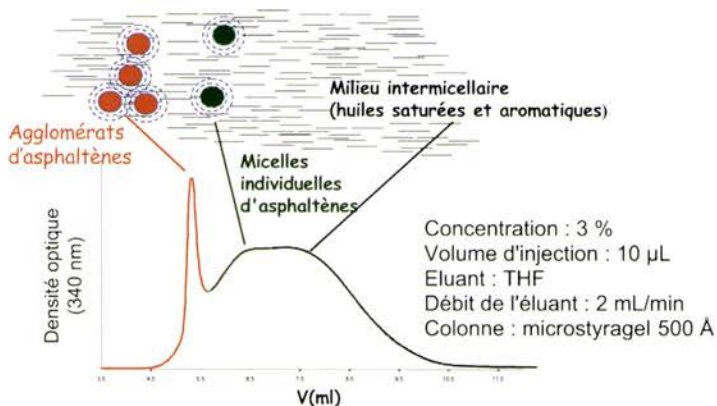


Fig. 5 - Chromatogramme d'un bitume routier dans des conditions de GPC « ultra-rapide » et sa structure colloïdale [16].

Ainsi, dans les conditions de GPC dite « ultra-rapide », la présence d'une population de très fortes tailles est le signe d'un bitume constitué d'entités fortement associées. Cette population est détectée sur le chromatogramme par la présence d'un pic que l'on appelle pic d'interaction au volume d'exclusion de la colonne et dont la surface dépend de la concentration en agglomérats.

La GPC « ultra-rapide » appliquée aux bitumes français comme aux bitumes américains a permis de définir un classement en trois types de structure selon que le bitume est constitué de une, deux ou trois populations. Compte tenu de la diversité et du grand nombre d'échantillons, cette technique a montré que des bitumes appartenant à une même classe ne présentent pas les mêmes quantités d'associations moléculaires. De plus, il s'avère que les informations données par cette méthode n'ont qu'une valeur comparative et le classement obtenu a toujours été en accord avec d'autres, comme le classement par les modules complexes. La GPC « ultra-rapide » est donc suffisamment précise pour classer les bitumes du point de vue de leur structure mais ce n'est qu'en association avec d'autres paramètres que l'on peut dégager des tendances sur le comportement du liant dans l'enrobé. Une étude a montré que la rhéologie des bitumes était conditionnée à la fois par leur teneur en asphaltènes et par l'intensité des interactions existant au sein du bitume [16]. En effet, la quantité d'asphaltènes n'étant pas directement liée à la surface du pic d'interaction, une régression multiple à deux variables a permis d'établir une relation linéaire entre l'écart type du spectre de relaxation, la teneur en asphaltènes et l'intensité d'absorption de la population qui élué sous le pic d'interaction selon le modèle suivant :

$$K_{\sigma} = \frac{0,899I}{200} + 0,0348 (\% \text{asphaltènes}) + 2,08 \quad (4)$$

avec : K_{σ} l'écart-type des spectres de relaxation
Le coefficient de corrélation étant égal à 0,952.

Afin de mieux comprendre la structure et les restructurations moléculaires responsables de la consistance des bitumes, nous avons fait appel à la fluorescence

UV, technique qui permet de connaître les composés aromatiques et de suivre leur évolution lors du vieillissement du liant.

Détermination de l'aromaticité par Fluorescence d'Émission–Excitation Synchrone (EES)

La spectrométrie de fluorescence UV en mode EES a tout d'abord été développée dans le cadre de recherches menées sur les charbons [17] avant d'être appliquée aux bitumes routiers [18]. L'intérêt de l'utilisation du mode EES, dans le cas des bitumes qui sont des mélanges complexes, réside dans la simplification des spectres puisque chaque molécule n'est représentée que par une seule bande. Les informations ainsi obtenues permettent de dégager des tendances majoritaires.

L'analyse des huit bitumes du SHRP [2, 3, 19, 20] a montré que tous les bitumes avaient une empreinte spectrale comparable comprise entre 250 nm et 600 nm avec un maximum à 398 nm (fig. 6). En référence à des molécules répertoriées dans la littérature [21], il s'avère que la condensation des cycles aromatiques des bitumes n'excède pas 5 noyaux.

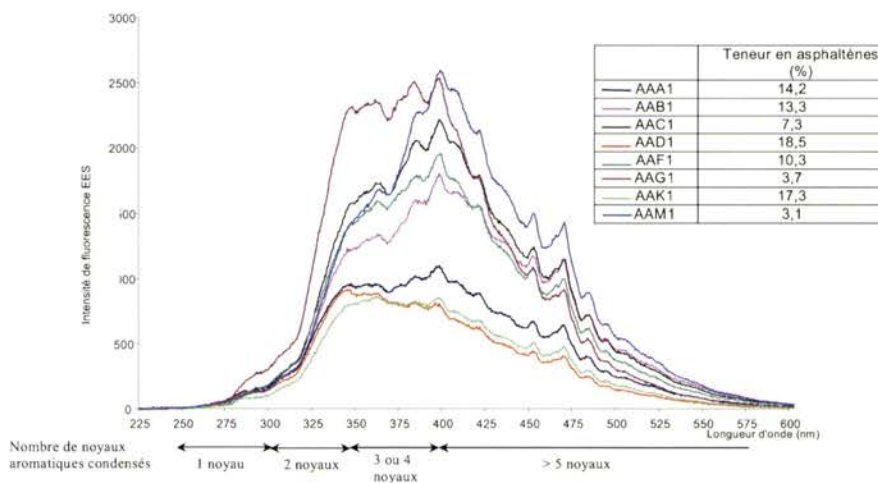


Fig. 6 - Spectre de fluorescence UV EES de huit bitumes du SHRP.

Toutefois, selon leur teneur en asphaltènes, les bitumes ont un spectre de fluorescence plus ou moins intense. La diminution de l'intensité de fluorescence avec l'augmentation du pourcentage d'asphaltènes s'explique par un effet d'extinction dû à des interactions intermoléculaires entre les molécules d'asphaltènes [19]. De même, sans trouver une relation strictement linéaire (le coefficient de corrélation linéaire R^2 n'est que de 0,8893), on note que l'intensité de fluorescence d'un bitume est d'autant plus faible que la valeur de son I_c est élevée (fig. 7). Toutefois, cette analyse ne concerne que les bitumes du SHRP, bien que la diversité de l'échantillonnage tende à montrer que cette relation est indépendante de l'origine et du mode de fabrication des bitumes.

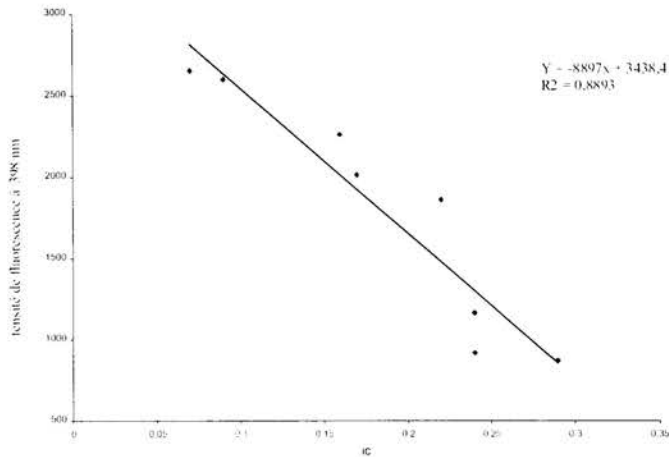


Fig. 7 - Relation entre l'état de dispersion et l'intensité maximale de fluorescence de huit bitumes du SHRP.

L'influence de la quantité d'asphaltènes sur l'intensité de fluorescence des bitumes conduit à s'intéresser à l'étude de la fluorescence de chacune des trois phases constitutives de la structure colloïdale des bitumes (agglomérats, micelles, molécules) [19, 20]. Pour cela, les trois fractions obtenues par la GPC « ultra-rapide » ont été prélevées et analysées par fluorescence UV EES [19, 20].

Si le couplage GPC-Fluorescence UV est fréquemment utilisé dans le domaine des bitumes, aucune recherche n'a encore été menée sur l'association de la GPC « ultra-rapide » et la fluorescence en mode excitation émission synchrone.

L'association de la fluorescence UV EES et de la GPC, appliquée à un bitume français et deux bitumes italiens, montre que :

la fluorescence de la population qui émerge sous le pic d'interaction est pratiquement nulle et que le spectre de la deuxième population correspond à la fluorescence des composés à 3-4 et 5 noyaux condensés,

la troisième population, qui correspond aux molécules de faibles tailles moléculaires, a une fluorescence dans la zone des noyaux aromatiques peu condensés.

Par cette analyse fractionnée, il a été montré que la réponse spectrale de la fluorescence est en accord avec la distribution des tailles moléculaires.

L'application de ce travail aux bitumes du SHRP [2, 3, 20] a mis en évidence que, dans la majorité des cas, plus le pic d'interaction d'un bitume est important, plus son intensité de fluorescence est faible. Bien que les conditions d'utilisation de la GPC et de la fluorescence UV soient différentes, ce résultat est en accord avec les conclusions de J. F. Branthaver du SHRP, qui a montré une extinction de la fluorescence UV des fractions de fortes masses moléculaires des bitumes [22].

I- 1- 1- 5- Conclusions

L'analyse de ces bitumes américains par différentes techniques analytiques a permis de mieux comprendre la structure chimique des bitumes et de progresser dans la compréhension de ses implications dans leur consistance. Toutefois la structure chimique des bitumes évolue dans le temps. Souvent à l'origine de certaines dégradations des chaussées (fissuration, désenrobage), les modifications de structure chimique se traduisent par des modifications des propriétés mécaniques et rhéologiques des liants. C'est pourquoi, afin d'apporter une aide à l'amélioration de la durabilité des chaussées, il est important de mieux connaître les phénomènes qui engendrent les évolutions du comportement des liants.

I- 1- 2- Vieillessement des bitumes purs

On distingue deux processus de vieillissement des bitumes :

un vieillissement physique, qui se traduit par une augmentation de la viscosité sans modification apparente des constituants ;

un vieillissement chimique, plus important et plus complexe, qui correspond à des réactions d'oxydation, de cyclisation et d'aromatisation. Il conduit également à un durcissement du bitume, généralement à l'origine de sa fragilisation, qui se traduit par des phénomènes de fissuration de la chaussée.

Au cours de son utilisation comme liant routier, le bitume subit deux étapes de vieillissement :

- ① pendant l'enrobage où le liant, chauffé à une température de 160-170 °C, est réparti en film mince sur les granulats en présence d'air et subit donc un choc thermique qui provoque une oxydation violente et rapide entraînant un vieillissement essentiellement chimique ;
- ② une fois en place sur la route, où le vieillissement, beaucoup plus lent qu'à l'enrobage, est dû à des oxydations à basse température et en présence des rayons UV du soleil ; les mécanismes d'oxydation sont supposés être radicalaires, catalysés entre autres, par les métaux de transition (nickel et vanadium) contenus dans les bitumes.

L'étude des effets du vieillissement sur la structure des bitumes avec des durées raisonnables nécessite de disposer d'essais de vieillissement accéléré en laboratoire. Le vieillissement au moment de l'enrobage est correctement simulé par un essai normalisé, le RTFOT [23]. De nombreuses recherches, menées notamment dans le cadre du programme de recherche du SHRP, ont permis la mise au point d'un mode opératoire pour l'essai de simulation du vieillissement des bitumes sur route « pressure aging vessel » (PAV) aujourd'hui normalisé [24]. Un essai de simulation du vieillissement des bitumes pur sur route sous pression d'oxygène élevée a été mis au point au LCPC [14].

Ces recherches sur le vieillissement des bitumes ont été menées en abordant, d'une part, le suivi de l'évolution des paramètres mécaniques (pénétrabilité et TBA) et, d'autre part, l'évolution des caractéristiques chimiques, décrites dans le paragraphe précédent, par IATROSCAN, GPC « ultra-rapide » et fluorescence UV en mode EES. Dans cette partie des recherches sur les bitumes, une technique supplémentaire d'analyse a été utilisée : la spectroscopie infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF) qui trouve son intérêt dans l'évaluation de l'évolution des fonctions chimiques lors du

vieillissement des bitumes. En effet, la surchauffe à l'enrobage comme le vieillissement sur route sont des facteurs responsables de la création de sites réactifs (fonctions polaires, etc.). Ces sites sont à l'origine de l'agglomération des molécules et modifient la structure colloïdale des bitumes en accentuant leur caractère gel.

La première partie de ce chapitre portera sur la description de l'évolution de la structure colloïdale des bitumes sous l'effet du choc thermique subi au moment de l'enrobage.

La seconde partie sera consacrée à la description de l'essai de simulation du vieillissement des bitumes sur route par la « bombe à oxygène », mis au point au LCPC et validé par l'étude de bitumes vieillis sur site (cas de l'autoroute A8) [14].

1- 1- 2- 1- Vieillissement des bitumes à l'enrobage

Rappelons que la principale cause de vieillissement chimique des bitumes est l'oxydation par l'oxygène de l'air qui provoque un durcissement du bitume. En effet, le choc thermique subi par le bitume au moment de l'enrobage conduit à une diminution des valeurs de pénétrabilité et une augmentation des valeurs de TBA. En général, si on se réfère aux spécifications européennes sur les bitumes purs [25], ce vieillissement se traduit par la chute d'une classe de pénétrabilité. Dans un souci de maîtrise de la qualité des bitumes routiers, les tables de spécifications comportent des indices de vieillissement qui indiquent les bornes de durcissement des bitumes acceptées, en fonction de leur grade.

Les mesures de pénétrabilité et de TBA réalisées sur les bitumes américains du SHRP, avant et après RTFOT, sont peu différentes de celles obtenues pour des bitumes français de même classe [2, 3].

Les analyses chimiques menées sur trois bitumes français de classe 35/50, mettent en évidence une évolution de l'équilibre colloïdal [14, 26, 27] :

- l'analyse par IATROSCAN met en évidence une augmentation de la teneur en asphaltènes et en résines ainsi qu'une diminution des aromatiques, la teneur en saturés restant inchangée,
- l'analyse par GPC montre une augmentation du pic d'interaction, donc une augmentation des agglomérats d'asphaltènes,
- l'analyse par spectrométrie IRTF révèle une oxydation par formation de fonctions carbonyles (augmentation de la bande d'absorption à $1\ 700\ \text{cm}^{-1}$) et sulfoxydes (augmentation de la bande d'absorption à $1\ 032\ \text{cm}^{-1}$).

Les valeurs des intensités relatives de fluorescence UV des huit bitumes américains du SHRP avant et après RTFOT, montrent que le vieillissement artificiel par RTFOT se traduit par une baisse générale de l'intensité de fluorescence. Toutefois, les pentes des variations relatives sont différentes selon le bitume. Si les mono et bicyclics sont diversement touchés, pour tous les bitumes considérés, c'est l'intensité de la fluorescence des molécules constituées de structures aromatiques les plus condensées qui est la plus affectée par le vieillissement artificiel. De même, on constate que le bitume le plus riche en petits noyaux aromatiques vieillit de façon plus homogène sur toute l'étendue du spectre [2, 3, 19].

Cette étude du vieillissement par fluorescence UV EES tend à montrer que le vieillissement des bitumes se traduit par une rupture et/ou une recombinaison des gros noyaux aromatiques pour former des composés moins fluorescents.

Quelles que soient l'origine et la classe des bitumes, le durcissement qu'ils subissent au cours du vieillissement trouve son origine dans une oxydation. La spectrométrie IRTF montre que l'oxydation des bitumes correspond majoritairement à une augmentation des fonctions carbonyle et sulfoxyde.

La formation de fonctions oxygénées favorise l'association de molécules par des liaisons hydrogène qui se traduit par une augmentation de la valeur de l'Ic, calculée grâce à une séparation en familles génériques par la méthode IATROSCAN, ainsi que par une augmentation du pic d'interaction évaluée par GPC « ultra-rapide ». Parallèlement, une rupture et/ou une recombinaison des gros noyaux aromatiques est mise en évidence par fluorescence UV EES.

Si le bitume subit un phénomène d'oxydation important au moment de l'enrobage, il continue de vieillir une fois en place sur la route. Dans la durée de vie des bitumes, cette deuxième étape de vieillissement représente une part importante des recherches sur les bitumes purs.

I- 1- 2- 2- Vieillessement des bitumes sur route

L'étude du vieillissement des bitumes sur route a pu être réalisée grâce à une expérimentation mise en place en 1986 sur l'autoroute A8. Trois planches expérimentales ont permis d'analyser chaque année pendant 7 ans trois bitumes de classe 35/50 provenant de raffineries françaises différentes. C'est en se basant sur cette expérimentation qu'une étude, dont l'objectif était de mettre au point une méthode de laboratoire simulant le vieillissement des bitumes sur route, a été réalisée [14]. Ce travail est décrit ci-après.

Afin de pouvoir prédire la durabilité des chaussées, il est nécessaire de connaître les phénomènes qui engendrent les évolutions du comportement des liants. Pour cela, il faut pouvoir suivre les effets du vieillissement sur les caractéristiques de bitumes. De telles études menées sur des liants vieillis sur route demandent de nombreuses années de recherches et d'expérimentations. Il est donc nécessaire de disposer d'un essai de laboratoire permettant de simuler, en l'accélégrant, le vieillissement des bitumes sur route.

Les températures des chaussées excédant rarement 50 à 60 °C en France [28], la reproduction des effets du vieillissement en place des bitumes nécessite donc un essai qui privilégie l'oxydation à basse température. Les réactions d'oxydation étant accélérées par l'augmentation de la pression en oxygène, l'adaptation aux bitumes une méthode normalisée pour l'oxydation des graisses, l'essai de la « bombe à oxygène » [29] a été choisi.

Nous avons cherché à reproduire la cinétique de durcissement de deux bitumes français routiers représentatifs de la classe 35/50. Pour cela, l'évolution du comportement du bitume par des essais usuels qui tendent à caractériser sa consistance à différentes températures a été suivie :

- la mesure du point de ramollissement (TBA),
- la mesure de la pénétrabilité à 25 °C.

Le durcissement des bitumes observé au cours de leur vieillissement résulte principalement de phénomènes d'oxydation. Mais les modifications des structures chimiques et colloïdales doivent être également correctement simulées par l'essai de vieillissement de laboratoire. Pour cela, les modifications structurales ont été suivies par IATROSCAN et par GPC. En effet, ces deux techniques de caractérisation sont particulièrement intéressantes pour évaluer l'action de l'oxydation sur les bitumes.

La mise au point des conditions opératoires a été faite sur un bitume de classe 35/50 (bitume E). La validation de la méthode de vieillissement artificiel par la « bombe à oxygène » a ensuite été réalisée en comparant les évolutions de consistance et de structure de deux bitumes de classe 35/50 (bitumes E et T) vieillis en laboratoire pendant sept ans sur l'autoroute A8. Afin de limiter le nombre de manipulations des bitumes et les durées d'essai, les bitumes n'ont pas subi, préalablement, d'essai de vieillissement simulant l'enrobage.

La méthode d'oxydation en laboratoire, mise au point, consiste à placer les bitumes, en film mince (4 mm) dans des coupelles de verre. Les bitumes sont alors oxydés en vase clos sous une pression d'oxygène de $2 \pm 0,05$ MPa (fig. 8). L'influence de la température et de la durée de l'oxydation sur la consistance et la structure chimique des bitumes ont ainsi été étudiées.

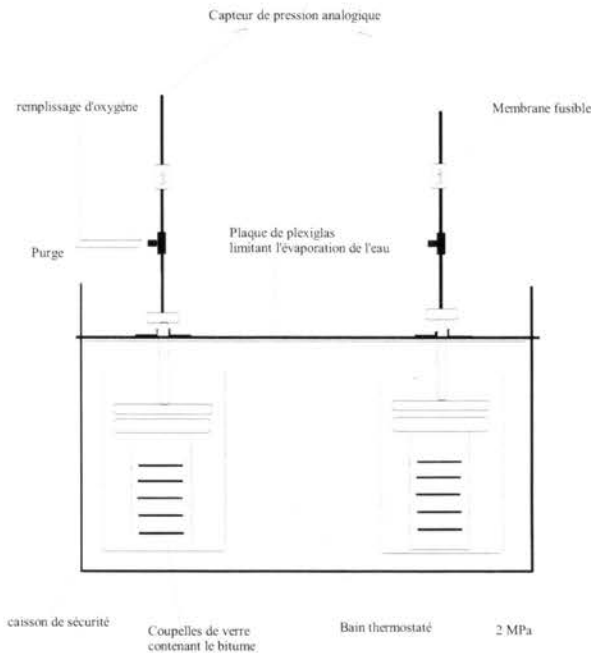


Fig. 8 - Schéma du montage de l'essai de vieillissement des bitumes par oxydation sous pression d'oxygène.

Afin de rester le plus proche possible des températures de vieillissement réelles, nous nous sommes rapprochés des températures moyennes de service en réalisant l'essai d'oxydation à 50 °C et 70 °C. La figure 9 présente la diminution de pénétrabilité et l'augmentation de la TBA obtenues. On note un durcissement lié à l'augmentation de la température de l'essai.

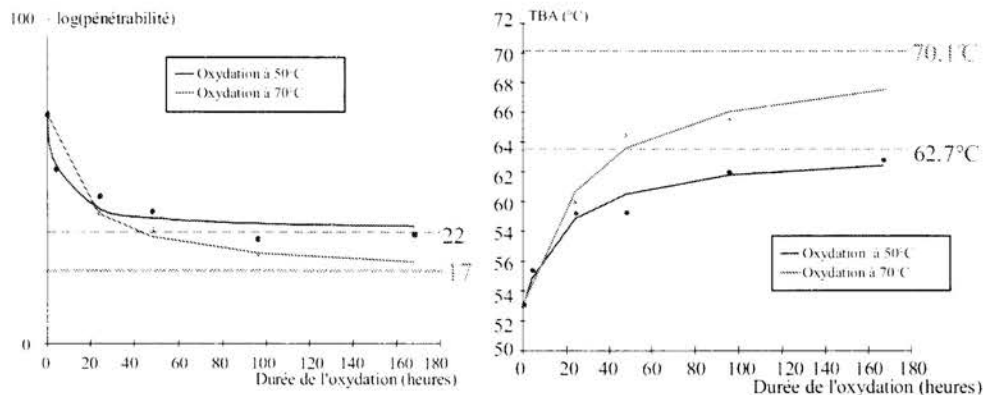


Fig. 9 - Variation de la pénétrabilité à 25°C et de la température de ramollissement du bitume E en fonction de la durée de l'oxydation à 50 °C et 70 °C sous une pression d'oxygène de 2 MPa.

Le suivi de l'influence de la durée et de la température de l'essai sur les propriétés structurales du bitume a montré une augmentation :

- de l'indice d'instabilité colloïdale, calculé d'après la séparation du bitume en familles génériques par chromatographie sur baguettes de silice (IATROSCAN),
- des associations moléculaires mises en évidence par GPC « ultra-rapide » qui révèle une structuration du bitume croissante avec la durée de l'essai.

L'application du modèle cinétique (équation 3) aux résultats des analyses par GPC à différents débits de solutions d'asphaltènes d'un même bitume soumis à différentes durées d'oxydation, montre que le vieillissement artificiel par la bombe à oxygène modifie l'équilibre de dissociation des molécules d'asphaltènes et donc la nature des interactions entre les molécules qui forment des associations. En effet, si les temps de dissociation des associations moléculaires contenues dans les asphaltènes extraits d'un bitume neuf ou oxydé 96 heures à 70 °C se sont avérés identiques (de l'ordre de deux minutes), une diminution de la concentration en espèces dissociables dans la solution analysée après oxydation (20 % pour le bitume neuf et 13 % pour ce même bitume vieilli) a été observée. Cette diminution de la quantité d'espèces dissociables, qui semble contradictoire avec les résultats obtenus par GPC « ultra-rapide », peut signifier que les associations moléculaires formées par oxydation ont des temps de dissociation en dehors de notre domaine expérimental. Ceci met en évidence la formation de liaisons intermoléculaires de nature différente et/ou l'existence de réactions de polycondensation qui conduisent à la formation d'édifices moléculaires de grandes tailles.

Afin de valider l'essai de vieillissement accéléré, les modifications obtenues après un vieillissement en laboratoire avec celles obtenues sur route ont été comparées.

Les diagrammes de variation de la pénétrabilité en fonction de la TBA de deux bitumes du chantier expérimental de l'autoroute A8 vieilliss artificiellement (fig. 10) montrent que les points obtenus par oxydation en laboratoire à 50 °C et 70 °C suivent de façon satisfaisante le modèle représenté par une fonction hyperbolique proposée par Brown [30], pour décrire le vieillissement *in situ*.

La comparaison des vieillissements des deux bitumes représentés sur la figure 10 montre que, pour une même durée et une même température d'essai d'oxydation artificielle, les deux bitumes considérés n'atteignent pas la même consistance. Ces résultats amènent à conclure que ces deux bitumes de même classe présentent des susceptibilités au vieillissement très différentes [14, 26, 27, 31]. Les mêmes conclusions sont obtenues pour ces bitumes vieillis par RTFOT suivi de 20 heures de PAV (fig. 10).

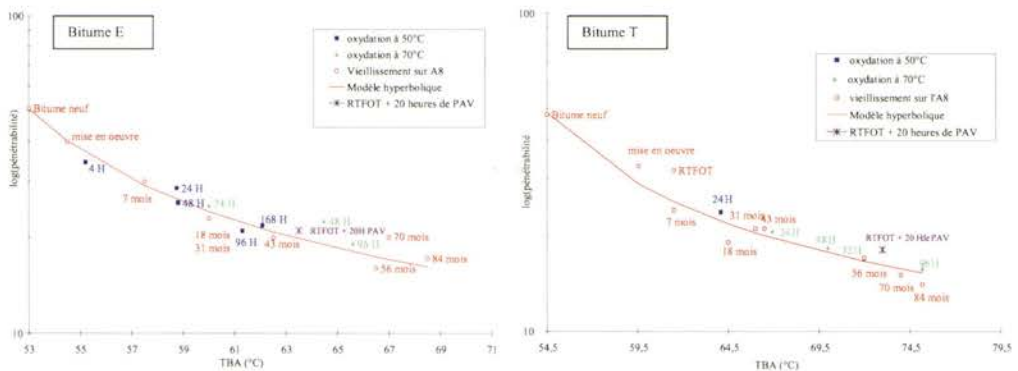


Fig. 10 - Variation du logarithme de la pénétrabilité en fonction du point de ramollissement de deux bitumes de même classe vieilliss sur route et en laboratoire.

La comparaison de la variation des valeurs d'Ic obtenues sur route et en laboratoire (fig. 11) montre qu'une oxydation à 70 °C sous une pression d'oxygène de 2 MPa permet, pour les deux bitumes étudiés, de simuler un état de structure correspondant à différents âges de vieillissement *in situ*. On retrouve ici une différence de réactivité entre les bitumes, sans doute à l'origine de la différence de durcissement mise en évidence précédemment.

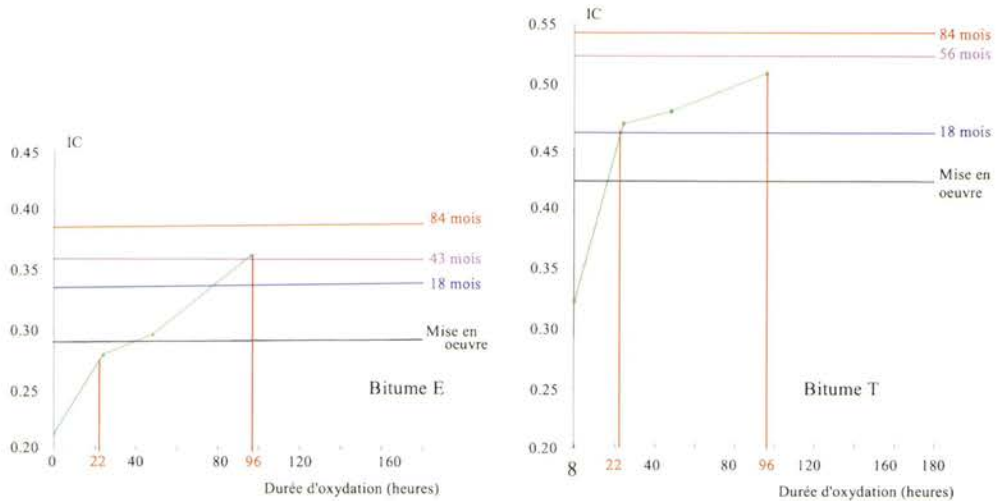


Fig. 11 : Évolution de l'indice d'instabilité colloïdale de deux bitumes de classe 35/50 vieillissés sur route et artificiellement à 70 °C sous une pression d'oxygène de 2 MPa.

Les barres horizontales donnent la valeur de l'IC pour différents temps de vieillissement sur route.

La variation du pourcentage de la surface du premier pic chromatographique montre que l'augmentation des associations moléculaires induites par une température d'oxydation de 70 °C sous 2 MPa d'oxygène n'est pas suffisante pour simuler un vieillissement sur route.

La quasi-superposition des courbes d'évolution de la quantité de micelles en fonction du débit de l'analyse chromatographique de solutions d'asphaltènes d'un même bitume vieilli 84 mois sur site et 96 heures à 70 °C (fig. 12) montre que l'essai de vieillissement artificiel aboutit à la formation d'interactions moléculaires de même nature, que le bitume soit vieilli artificiellement en laboratoire ou réellement sur route.

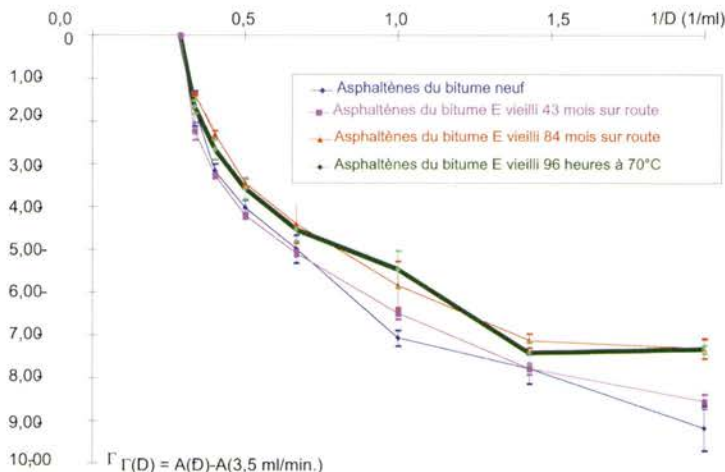


Fig. 12 - Évolution de l'aire du massif des micelles en fonction de l'inverse du débit pour les asphaltènes d'un bitume neuf, vieilli sur route et en laboratoire.

I- 1- 2- 3- Conclusions

En supposant que le vieillissement des bitumes sur route soit essentiellement dû à un phénomène d'oxydation, il a été montré qu'un essai réalisé à des températures de 50 °C et 70 °C sous une pression d'oxygène de 2 MPa, pendant des temps variables, permettait de simuler correctement la cinétique d'évolution de la consistance de deux bitumes français de classe 35/50 classiques présentant des susceptibilités différentes au vieillissement et des caractéristiques chimiques différentes. Cependant, dans les mêmes conditions d'essais, l'âge simulé est différent selon le bitume.

Tous les facteurs de vieillissement (trafic, intempéries, rayonnement UV, etc.) n'étant pas pris en compte, la simulation des modifications structurales s'est avérée plus difficile. Les températures d'essai que nous avons testées sont apparues comme trop faibles pour reproduire la structure d'un bitume vieilli. L'amélioration de la simulation des modifications structurales peut être envisagée en réalisant l'essai à des températures plus élevées et/ou en procédant à un essai de RTFOT avant l'essai de vieillissement par la bombe à oxygène.

Toutefois cette étude a permis de montrer que dans le domaine expérimental exploité par GPC, après l'essai de vieillissement à la bombe à oxygène pendant 96 heures à 70 °C sous une pression d'oxygène de 2MPa, la cinétique de dissociation des espèces dissociables d'asphaltènes en solution est proche de celle du même bitume vieilli 84 mois sur route.

Actuellement, l'essai de vieillissement artificiel américain (PAV), qui fait l'objet d'un projet de norme européenne NF EN 14769 [24], n'est validé que sur des critères de comportement physique sans que les modifications structurales soient prises en compte. L'étude du vieillissement par la bombe à oxygène conduit à des résultats comparables, du point de vue des caractéristiques mécaniques à ceux obtenus après un vieillissement par RTFOT suivi de 20 heures de PAV. L'analyse des caractéristiques physico-chimiques, menée en parallèle, a permis de rendre compte des modifications de la structure chimique des bitumes et de mieux comprendre les phénomènes impliqués dans leur vieillissement.

I- 2- Bitumes « spéciaux »

En concurrence avec les bitumes polymères, pour certaines de leurs applications, les fabricants de bitume ont mis au point des bitumes dits « spéciaux » ou « antiorniérants ». En se basant sur des critères de consistance (pénétrabilité et TBA), les spécifications européennes [25] laissent craindre une fissuration prématurée de la chaussée car ces liants durcissent beaucoup lors du vieillissement. Cependant, les observations effectuées sur certaines routes fabriquées avec ce type de liant montrent un bon comportement de l'enrobé aux températures hivernales [32]. Afin de comprendre le comportement particulier de ces nouveaux bitumes, fabriqués selon des procédés industriels spécifiques (utilisation de catalyseurs), le LCPC a démarré, en 1998, un thème de recherche « Microstructure et propriétés des liants bitumineux » comprenant le sujet « Durabilité des bitumes spéciaux de type susceptibilité améliorée. « Cette recherche, menée en collaboration avec l'ERA¹

¹ Équipe de recherche associée.

d'Aix-en-Provence et la division MSC² du LCPC Nantes, a été réalisée dans le cadre d'une convention entre la Direction des Routes, le SETRA³ et le GPB. Cette recherche entre dans la continuité de nos études sur la structure chimique des liants bitumineux qui évolue constamment avec les procédés de fabrication. C'est donc à l'aide des mêmes techniques analytiques que pour les bitumes « classiques » (qui satisfont les critères de la normalisation européenne), que la structure chimique des bitumes « spéciaux » et leur évolution avec le vieillissement sont présentées ci-après. De plus, afin de distinguer les différents bitumes étudiés, il a paru intéressant de déterminer :

- leur teneur en métaux (Ni et V), ces éléments constituant, d'une part un critère d'identification de l'origine du pétrole brut dont ils sont issus, et étant par ailleurs susceptibles de catalyser certaines réactions d'oxydation,
- leur teneur en soufre, la formation de liaisons entre plusieurs atomes de soufre pouvant conférer au bitume une certaine élasticité, caractéristique des bitumes « anti-ornières »,
- leur teneur en phosphore, l'ajout d'acides phosphoriques améliorant les propriétés mécaniques des bitumes.

Dans le but de mieux cerner les particularités de la structure chimique des bitumes « spéciaux », quatre bitumes « spéciaux » et un bitume « classique » de même classe (35/50), considéré dans ce travail comme un bitume de référence, ont été étudiés parallèlement. L'évaluation et la comparaison des effets du vieillissement sur la structure chimique des bitumes « spéciaux » ont été menées en considérant différents stades de vieillissement.

I- 2- 1- Structure chimique des bitumes « spéciaux »

Les bitumes « spéciaux » ont la particularité, à classe égale, d'être plus riches en asphaltènes que les bitumes « classiques ». Bien que la teneur en asphaltènes et le comportement mécanique des bitumes ne soient pas directement liés, les bitumes très riches en asphaltènes sont généralement fragiles et présentent plus de risques de fissuration de la chaussée. Les bitumes « spéciaux », avec un comportement rhéologique qui s'apparente à celui des bitumes polymères, s'avèrent particulièrement performants à hautes températures. C'est donc en étudiant la structure chimique de ces liants qu'il sera possible de comprendre leurs propriétés physiques inattendues.

I- 2- 1- 1- Analyse élémentaire par spectrométrie ICP-AES

La détermination des teneurs en Ni, V, S et P représente un moyen de distinguer les bitumes en fonction de leur origine, voire de leur mode de fabrication. Le dosage de ces éléments est réalisé selon une méthode d'analyse élémentaire par ICP-AES, mise au point au LCPC, qui permet d'analyser les bitumes par une simple mise en émulsion [33].

² Matériaux et structure de chaussées.

³ Service d'études techniques des routes et autoroutes.

Les valeurs des teneurs en Ni, V, caractéristiques de l'origine du pétrole brut, (tableau 4), mettent en évidence que les bitumes étudiés sont fabriqués à partir de trois pétroles d'origines différentes :

- les bitumes « spéciaux » A et B proviennent de pétroles similaires,
- les bitumes « spéciaux » C et D sont fabriqués à partir de pétroles d'origine proche,
- le bitume « classique » R provient d'une troisième source de pétrole.

De plus, si l'on considère que les bitumes « spéciaux », A et B, sont issus du même procédé de fabrication que le bitume « classique », et qu'ils n'ont subi aucun ajout, leur faible teneur en nickel et en vanadium laisse supposer qu'ils sont moins sensibles au vieillissement.

Les teneurs en soufre s'avèrent comparables pour les cinq bitumes (tableau 4). Les performances « anti-orniévantes » des bitumes « spéciaux » ne peuvent donc pas être attribuées à un ajout de soufre qui, par un processus de vulcanisation, leur conférerait un module plus élevé.

Tableau 4 - Teneurs, Ni, V, S et P de quatre bitumes « spéciaux » (A, B, C, D) et d'un bitume « classique » (R) déterminées par ICP-AES

	Ni	V	S*	P
Longueur d'onde des bandes d'émission	231,60 nm	290,88 nm	181,98 nm	214,91 nm
Bitume R	67,7 ppm	234,0 ppm	3,0 %	Non détecté
Bitume A	18,1 ppm	76,4 ppm	3,6 %	Non détecté
Bitume B	14,8 ppm	70,1 ppm	3,2 %	Non détecté
Bitume C	32,0 ppm	116,0 ppm	4,4 %	0,4 ppm
Bitume D	31,4 ppm	234,0 ppm	3,0 %	Non détecté

* Les teneurs en soufre sont exprimées en pourcentages massiques.

I- 2- 1- 2- Détermination de l'état de structuration par IATROSCAN

Les fortes teneurs en asphaltènes déterminées pour les bitumes « spéciaux », conduisent à des valeurs d'Ic élevées (tableau 5). Ces valeurs d'Ic indiquent que les bitumes « spéciaux » sont très structurés, proches de bitumes de type gel, dont le comportement attendu est essentiellement élastique. Le bitume « classique » est un bitume intermédiaire de type gel-sol, ce qui correspond à un comportement visco-élastique.

Tableau 5 - Séparation en familles génériques par IATROSCAN et teneurs en asphaltènes précipités au n-heptane

Bitume	Saturés (%)	Aromatiques (%)	Résines (%)	Asphaltènes (%)	Ic	Asphaltènes précipités au n-heptane (%)
R	7	48	30	15	0,28	10,2
A	8	49	24	20	0,39	19,3
B	9	43	26	21	0,44	19,5
C	6	43	25	26	0,48	22,6
D	8	42	28	23	0,45	18,7

Généralement, les bitumes très structurés sont des bitumes oxydés riches en fonctions oxygénées. Le dosage de ces fonctions représente ici un moyen de juger si les bitumes « spéciaux » sont fabriqués selon des procédés qui s'apparentent à du soufflage⁴.

Afin d'évaluer l'état d'oxydation des bitumes, la spectrométrie IRTF représente une technique d'analyse privilégiée pour doser et déterminer la nature des fonctions présentes dans un composé.

I- 2- 1- 3- Détermination de l'état d'oxydation par spectrométrie IRTF

Les analyses par spectrométrie IRTF montrent que les bitumes, toutes classes confondues, comportent les mêmes fonctions chimiques (fig. 13). Ces spectres sont simples et révèlent que les bitumes sont majoritairement constitués d'hydrocarbures aliphatiques et aromatiques. Leur fonctionnalité tient essentiellement à la présence de fonctions carbonyle (C=O) et sulfoxyde (S=O), révélatrices de l'état d'oxydation du liant. L'évaluation de leur teneur représente un moyen de distinguer les bitumes entre eux et, comme nous le verrons plus loin, d'évaluer leur susceptibilité au vieillissement.

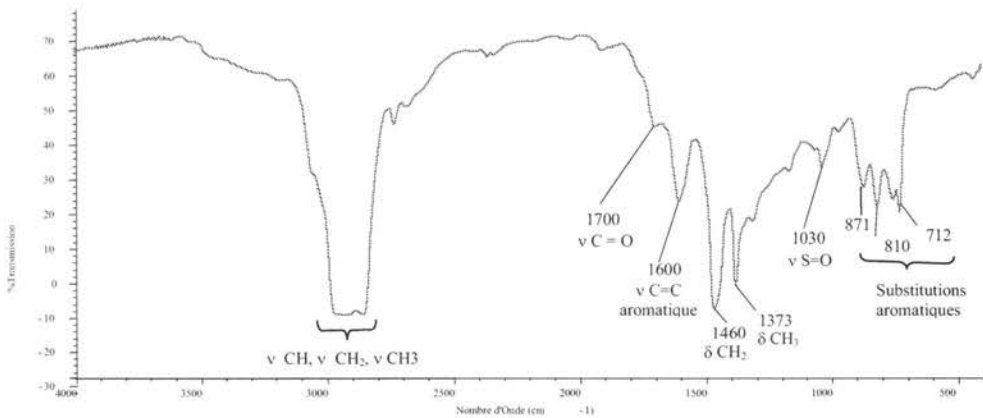


Fig. 13 - Spectre IRTF d'un bitume français de classe 35/50 étalé sur une lamelle de NaCl.

Les teneurs en fonctions sulfoxyde, évaluées par mesure de l'aire des bandes d'absorption à $1\,030\text{ cm}^{-1}$, sont comparables pour les cinq bitumes analysés. Ces fonctions ne constituent donc pas un critère de différenciation.

Parallèlement, l'aire de la bande d'absorption à $1\,700\text{ cm}^{-1}$ montre que les bitumes « spéciaux » contiennent une grande quantité de fonctions carbonyle, bien que différente pour chaque bitume.

⁴ Injection d'air dans une base bitumineuse portée à des températures comprises entre 250 et 300 °C.

Les analyses par spectrométrie IRTF ont permis de montrer que la structuration des bitumes « spéciaux » peut être attribuée à une forte teneur en carbonyle. Cette conclusion permet donc d'envisager que leur fabrication comprend une étape de « soufflage ». Les fonctions oxygénées des bitumes sont à l'origine d'associations moléculaires et engendrent des édifices complexes qui définissent la structure colloïdale des bitumes. Les teneurs en fonctions carbonyle mises en évidence par IRTF induisent des différences de structure colloïdale entre les bitumes, que l'on cherche à visualiser par GPC « ultra-rapide ».

I- 2- 1- 4- Détermination de la structure colloïdale par GPC « ultra-rapide »

Les chromatogrammes (fig. 14), ainsi que les résultats de quantification de chacune des populations (tableau 6), réalisée à l'aide d'un programme qui permet une déconvolution des chromatogrammes en trois gaussiennes, confirment la forte structuration des bitumes « spéciaux ». Il est important de noter que tous les bitumes « spéciaux » ne présentent pas la même structure (le bitume D est environ trois fois moins structuré). Ils ne sont donc pas tous fabriqués selon le même processus.

Tableau 6 - Teneurs en associations moléculaires et en molécules isolées du bitume « classique » et des quatre bitumes « spéciaux »

Bitume	Agglomérats (%)	Micelles (%)	Molécules (%)
R	0,5	8,5	91,1
A	7,2	10,3	82,5
B	5,9	11,7	82,4
C	6,9	21,8	71,4
D	2,0	29,5	74,6

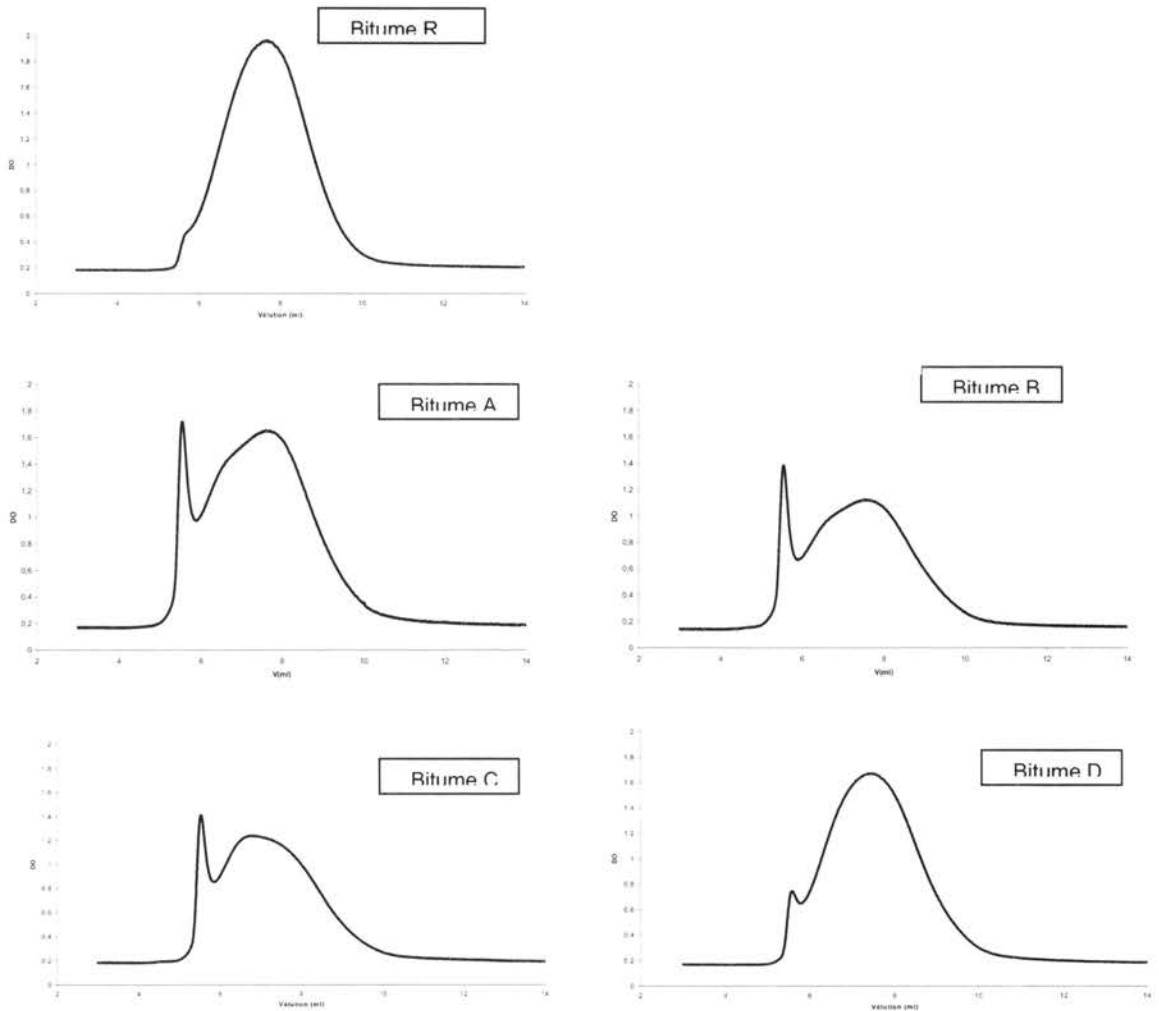


Fig. 14 - Chromatogrammes des bitumes « classiques » et « spéciaux » analysés par GPC« ultra-rapide ».

Colonne : Microstyragel 500 Å ($V_{\text{exclusion}} = 5,5 \text{ mL}$; $V_{\text{perméation totale}} = 10,6 \text{ mL}$)
 $V_{\text{injection}} : 10 \mu\text{L}$ Concentration : 3 % Débit : 2 mL/min.

I- 2- 1- 5- Conclusions

Au terme de cette étude, il ne fait aucun doute que les bitumes « spéciaux » sont des bitumes structurés, obtenus par des procédés qui impliquent des réactions d'oxydation. Si on se réfère aux bitumes « classiques », un bitume structuré est un bitume qui, en vieillissant, devient plus élastique et perd de sa capacité de relaxation de contrainte. Pourtant, malgré les mauvaises prédictions des essais rhéologiques sur la fragilité à froid des bitumes « spéciaux » et la durée de vie des chaussées, les

performances des enrobés aux bitumes « spéciaux » en place s'avèrent bonnes. Afin de comprendre ce comportement inattendu au vieillissement de ces bitumes, l'évolution de leur structure chimique, au moment de l'enrobage et une fois sur route, est étudiée dans le paragraphe suivant.

I- 2- 2- Étude de l'effet de vieillissements artificiels sur la structure chimique des bitumes « spéciaux »

Les modifications, au cours du temps, de la structure chimique des quatre bitumes « spéciaux » étudiés, sont étudiées à travers deux essais de vieillissements artificiels :

- le RTFOT, étape de vieillissement au moment de l'enrobage des granulats,
- le RTFOT suivi de 20 heures de PAV, étape de vieillissement *in situ*.

Les deux étapes de vieillissement considérées conduisent à une augmentation de la teneur en asphaltènes des bitumes « spéciaux » identique à celle du bitume « classique ». Parallèlement, l'augmentation de la valeur de l'Ic est comparable pour tous les bitumes.

L'oxydation au cours du vieillissement se traduit par la formation de fonctions sulfoxyde et carbonyle, plus ou moins marquées selon le bitume (fig. 15) : les bitumes A et B apparaissent les plus oxydables. Parallèlement, ce sont ces deux bitumes qui présentent la plus grande sensibilité à la fissuration à froid. Les deux autres bitumes s'oxydent moins, l'oxydabilité du bitume D étant comparable à celle du bitume de référence.

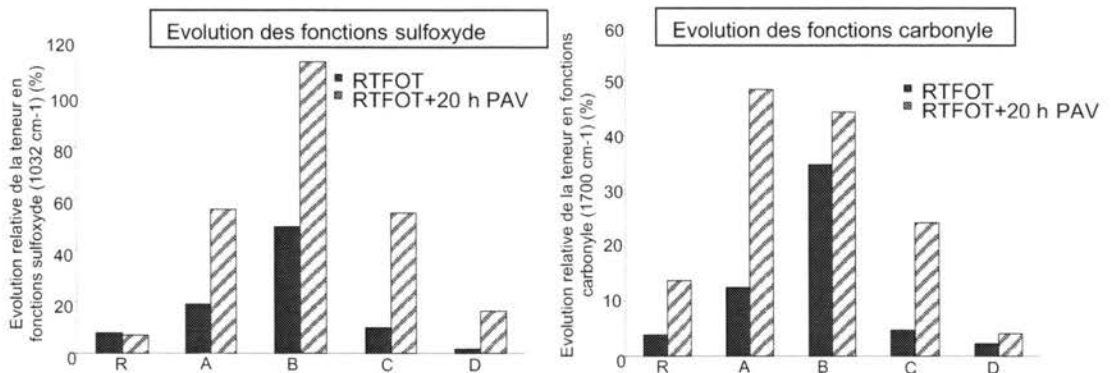


Fig. 15 - Évolution des fonctions sulfoxyde et carbonyle des bitumes vieillissés par RTFOT et RTFOT+20 h PAV par rapport au bitume neuf.

La formation de fonctions oxygénées contribue à la création d'associations moléculaires. Toutefois, elle ne peut pas être directement liée à la structuration des bitumes (formation d'associations moléculaires) car elle ne prend pas en compte d'autres phénomènes comme par exemple les réactions de polycondensation.

La GPC « ultra-rapide » réalisée sur les bitumes aux deux stades de vieillissement, montre que les associations moléculaires des bitumes « spéciaux » augmentent beaucoup moins que celles du bitume « classique ». Cette observation n'est pas surprenante lorsque l'on sait qu'un bitume structuré est peu sensible au vieillissement.

Parallèlement, les différences de fabrication et les faibles teneurs en métaux peuvent être des paramètres qui conduisent aux différences de modification de structure colloïdale observées entre les bitumes « spéciaux ».

I- 2- 3- Conclusions

Les analyses physico-chimiques de quatre bitumes « spéciaux » montrent que ces liants sont oxydés et très structurés, ce qui explique en partie leurs propriétés « anti-orniérantes ». Par contre, leur bon comportement sur route, même aux basses températures, malgré une forte augmentation de leur TBA après l'essai de vieillissement par RTFOT, n'est pas entièrement expliqué. Compte tenu des données disponibles, la seule piste d'explication envisageable réside dans les faibles teneurs en métaux, éléments susceptibles de catalyser des réactions chimiques impliquées dans les mécanismes de vieillissement.

La compréhension du comportement face au vieillissement physique et chimique des bitumes « spéciaux » nécessite de comparer les résultats avec ceux de bitumes extraits d'enrobés vieillis sur route. Devant l'utilisation récente des bitumes « spéciaux » en France, seul un chantier expérimental sur la RN 70, impliquant des bitumes introduits dans six planches d'essai, a été mis en place en 2000. Les premiers prélèvements ont eu lieu en 2003, et un bilan à cette échéance de trois ans a été réalisé en 2004. Une deuxième campagne de prélèvements, correspondant à dix ans de vieillissement, aura lieu en 2010.

I- 3- Les bitumes modifiés par des acides polyphosphoriques (BmAPP)

Devant l'accroissement du trafic routier et le besoin d'augmenter la durabilité des routes, de nombreux moyens sont mis en œuvre. A cette fin, la modification des bitumes par des acides polyphosphoriques (APP) est utilisée, notamment aux Etats Unis, pour améliorer les propriétés des bitumes vis-à-vis du référentiel de spécification SUPERPAVE (Superior Performing Asphalt Pavements) [34]. L'effet de l'addition d'APP aux bitumes est similaire à l'effet induit par le processus de soufflage : baisse de la pénétrabilité, augmentation de la viscosité. Outre la bonne résistance au vieillissement, les avantages d'un tel ajout par rapport au soufflage sont le faible coût et une incidence mineure sur le comportement à basse température [35].

Devant l'enjeu économique que représente l'ajout d'APP dans les bitumes et afin de comprendre l'action de ces ajouts sur ces bitumes, un industriel, en tant que producteur d'APP, a fait appel au LCPC.

L'étude décrite dans ce chapitre s'inscrit donc dans le cadre d'un contrat entre le LCPC et cette société productrice d'APP ; l'objectif est de comprendre les mécanismes associés à la technologie de modification des bitumes par des APP afin de déterminer ses limites d'utilisation et des comportements résultants sur les enrobés à base de BmAPP. Les travaux ont été répartis entre trois laboratoires : le Centre de recherche de la société productrice d'APP, le service « Physico-chimie des matériaux » du LCPC Paris (PCM) et la division « Matériaux et structure de chaussées » du LCPC Nantes (MSC).

Les BmAPP ont non seulement des propriétés mécaniques améliorées, mais aussi une meilleure résistance au désherbage par l'eau [36]. Les quelques éléments dont

on dispose aujourd'hui sur la physico-chimie des BmAPP [37, 38], ne permettent pas d'expliquer ces modifications de propriétés, et le mode d'action de ces acides reste largement incompris. Une recherche sur la structure chimique des BmAPP paraît d'autant plus nécessaire que certains bitumes modifiés par des APP ne présentent pas les améliorations décrites plus haut. Il s'agit *in fine* de disposer d'un critère de sélection physico-chimique des bitumes susceptibles de réagir avec les APP.

I- 3- 1- Matériaux de base et caractéristiques usuelles des mélanges

Afin d'exalter les caractéristiques des BmAPP, nous avons choisi de travailler sur des mélanges de bitumes modifiés par 2 % d'APP, les taux couramment utilisés aux États Unis étant de l'ordre de 0,9 à 1,2 %. L'acide polyphosphorique introduit est un polyacide de composition supposée : H_3PO_4 (54 %) ; $H_4P_2O_7$ (39 %,) ; $H_5P_3O_{10}$ (7 %).

Trois bitumes d'origines différentes qui répondent différemment à la modification ont été choisis pour cette étude (tableau 7).

Tableau 7 - Origine et comportement à l'ajout d'APP des bitumes étudiés

Bitume	Origine du brut	Améliorations des propriétés mécaniques par ajout de 1 % d'APP
Av	Vénézuéla	Fortes
Bm	Mexique	Moyennes
Cc	Canada	Nulles

Quel que soit le bitume considéré, les mesures de pénétrabilité à 25 °C montrent que le traitement à l'acide phosphorique fait perdre une classe de pénétrabilité au bitume de base. Ce critère est plus important pour le bitume A. De même, le bitume A se démarque des deux autres par un accroissement de TBA particulièrement important après RTFOT [39]. De ce fait, ce bitume n'entre pas dans le cadre des spécifications européennes actuelles [25].

En ce qui concerne la température de ramollissement, l'action de l'acide phosphorique se traduit par un accroissement de la TBA après RTFOT nettement plus important que dans le cas des bitumes non modifiés. On peut noter ici une similitude avec les variations de TBA après RTFOT des bitumes « spéciaux » étudiés dans le chapitre précédent. Le bitume A, annoncé comme celui dont le comportement mécanique est le plus amélioré par l'ajout d'APP, apparaît effectivement comme le plus réactif du point de vue de ses caractéristiques usuelles. Une analyse plus fine de la composition de ces bitumes avant et après modification devrait permettre de mieux cerner les sites sur lesquels l'APP réagit.

I- 3- 2- Analyses chimiques et structurales

Les analyses élémentaires par ICP-AES des bitumes non modifiés permettent de distinguer le bitume Av par une forte teneur en vanadium. Excepté cette particularité, les trois bitumes apparaissent comme identiques.

Le dosage de l'acidité des bitumes, par potentiométrie dans la pyridine [40], montre que le bitume Av est celui qui contient la plus forte concentration en protons disponibles, les deux autres bitumes étant équivalents. Après l'ajout d'APP, on constate que si l'acidité croît pour les trois bitumes, elle reste 3 à 4 fois plus faible pour le bitume Av que pour les deux autres (tableau 8).

Tableau 8 - Excès d'acidité d'APP dans les bitumes dosée par potentiométrie

	Av	Bm	Cc
Augmentation de l'acidité totale (méq/g)	0,169	0,631	0,567

Si l'on considère le bitume Av, qui apparaît comme le plus réactif, la concentration de l'excès d'APP⁵ mesurée dans les asphaltènes extraits, montre que 20 % d'APP n'a pas réagi. Les bitumes Bm et Cc semblent avoir peu réagi avec l'APP dans les conditions de fabrication retenues : on trouve respectivement 85 % et 75 % d'APP libre. Ces résultats sont en accord avec ce que l'on sait par ailleurs : le bitume A est le plus réactif.

L'ajout d'APP se traduit par une forte augmentation de la teneur en asphaltènes précipités au n-heptane (environ 6 %) qui devrait conduire à un bitume de plus forte dureté que celle observée (pénétrabilité de 39/10^e de mm). À titre indicatif, un bitume pur avec un taux d'asphaltènes élevé (23 %) a généralement une pénétrabilité inférieure à 20/10^e de mm. Pour expliquer ces valeurs contradictoires, on peut avancer l'hypothèse que l'APP a réagi avec les aromatiques et les résines pour former des phospho-aromatiques insolubles dans l'heptane normal, mais solubles dans les cycloaliphatiques. De Filippis [35] attribue cette augmentation de la quantité d'asphaltènes à la possibilité de formation de complexes de transfert de charge. Cet accroissement de la teneur en asphaltènes précipités au n-heptane entre les bitumes de base et ceux obtenus après modification n'est pas surprenante si l'on prend en compte également l'excès d'APP non consommé par le bitume, et qui est également précipité par le n-heptane.

Les séparations en familles génériques par IATROSCAN [40] indiquent :

- pour le bitume A, une diminution de la teneur en asphaltènes de 0,5 % ; une augmentation de la teneur en aromatiques de 2,7 % et une diminution de la teneur en résines de 2 %,
- pour les bitumes B et C, une diminution de la teneur en asphaltènes de 3 % environ,
- pour le bitume B, une diminution de la teneur en aromatiques de 3,6 % et une augmentation de la teneur en résines de 0,8 %,
- pour le bitume C, une faible variation de la teneur en aromatiques et une augmentation de 3,6 % des résines.

L'augmentation des valeurs d'Ic des bitumes B et C traduit une structuration de ces bitumes après modification. Cette conclusion est également vérifiée par les essais rhéologiques qui montrent que le caractère élastique des liants augmente avec la teneur en APP [41].

La séparation en familles génériques par IATROSCAN utilise des solvants de polarité croissante pour éluer les saturés, les aromatiques et les résines. Ne pas retrouver, par cette technique, la forte variation d'insolubles dans le n-heptane avant et après modification signifie que les produits de réaction sont séparés avec les familles précédentes. L'hypothèse de la formation de phospho-aromatiques solubles dans le toluène et le chloroforme semble plausible.

Alors que les analyses par RMN du ³¹P réalisées par De Filippis [35] révèlent que les APP ne réagissent pas avec les structures polyaromatiques des asphaltènes pour

⁵ L'excès d'APP dans les asphaltènes précipités au n-heptane est extrait à l'eau bouillante après broyage. Le dosage de l'APP est réalisé par neutralisation de la solution aqueuse par de la soude à 0,05 mol/L.

former des phosphoesters, celles réalisées au CRA montrent la présence de composés organophosphoriques de type ester-phosphoriques et ester-polyphosphoriques dans les asphaltènes extraits du bitume A modifié [41]. Ces divergences d'analyses confirment la complexité de l'étude de la réactivité des APP sur les bitumes ; cette étude nécessite donc d'être approfondie.

Les analyses par GPC « ultra-rapide » des trois bitumes montrent une diminution de la quantité d'agglomérats d'asphaltènes après modification (fig. 16). Utilisé comme additif, ajouté dans les bitumes en faible quantité (1 %) dans la majorité des cas, l'APP conduit à une destruction de la structure colloïdale des bitumes [35].

L'APP apparaît comme un dispersant des asphaltènes. Ce résultat, *a priori* surprenant si on prend en compte la structuration des bitumes mise en évidence par les valeurs d'Ic et les essais rhéologiques, reste encore favorable à l'hypothèse formulée de la formation de constituants phospho-aromatiques compatibles avec les résines et les aromatiques des bitumes.

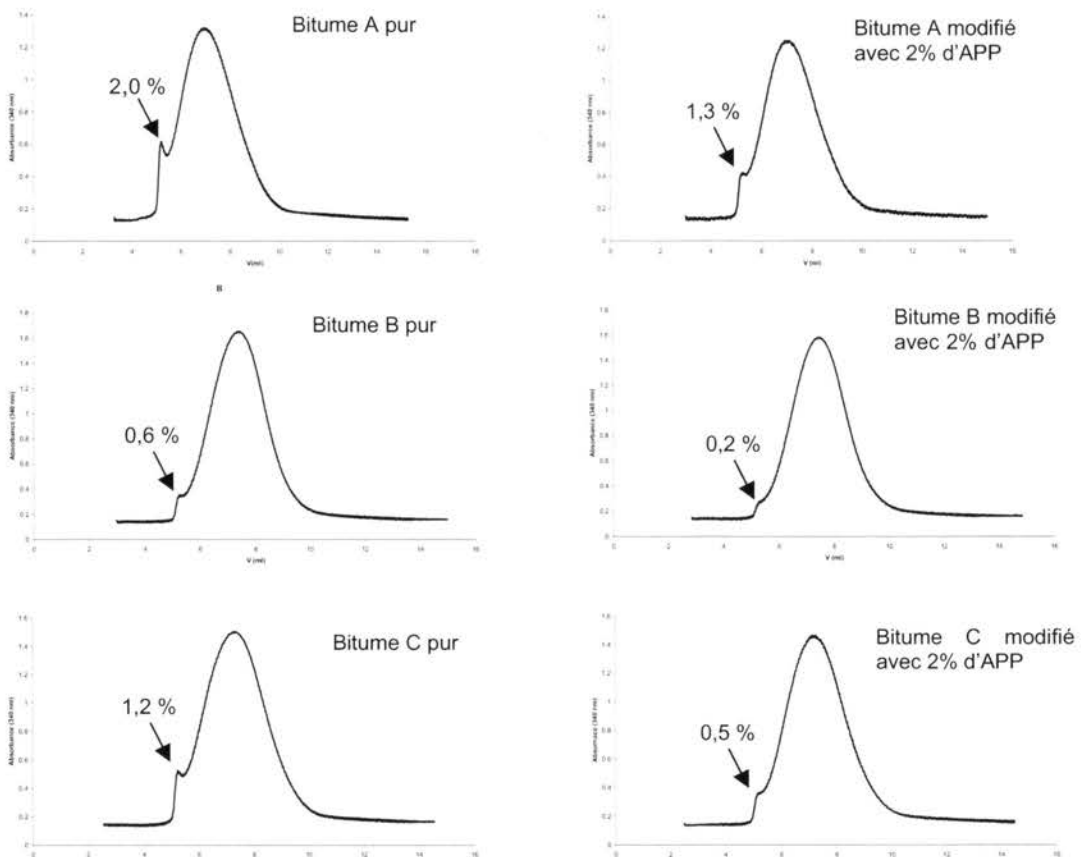


Fig. 16 - Chromatogrammes des bitumes A, B, C purs et modifiés par 2 % d'APP à 105 %, analysés par GPC « ultra-rapide ».

Débit : 3 ml/min. Concentration 3 % dans du Tétrahydrofurane. Détection UV : 340 mn. Absorbance maximale : 2. $V_{\text{exclusion}} = 5,4 \text{ mL}$; $V_{\text{perméation totale}} = 10,6 \text{ mL}$.

I- 3- 3- Proposition d'un modèle réactionnel

En supposant que l'ajout d'APP dans les bitumes conduise à la formation d'esters phosphoriques, le mécanisme réactionnel suivant peut être proposé (fig. 17) [41].

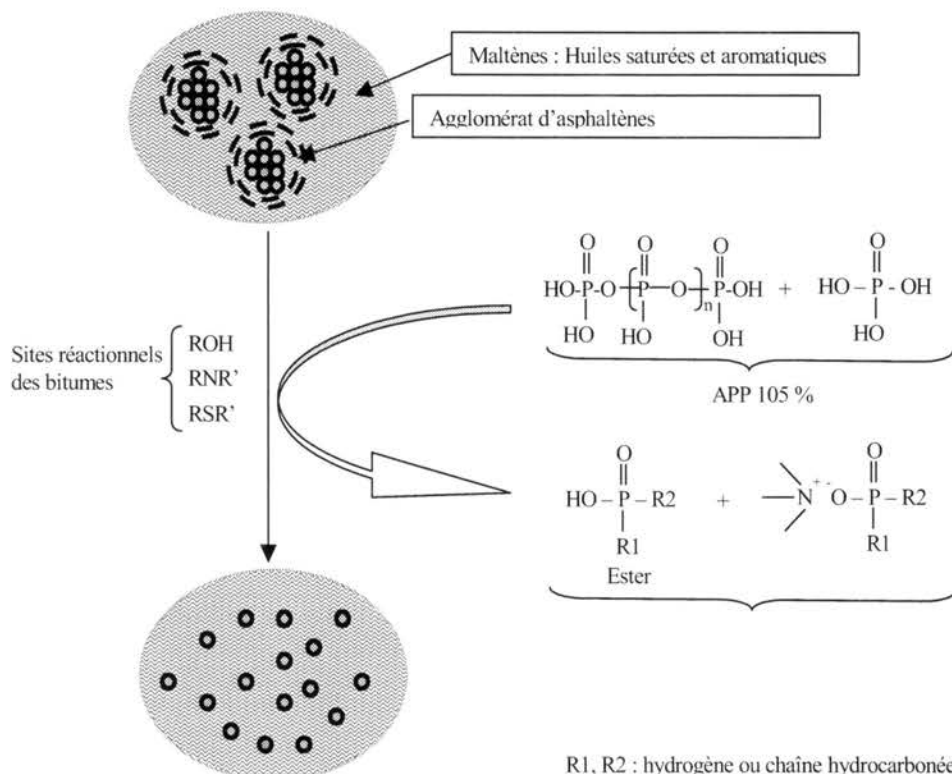


Fig. 17 - Mécanisme réactionnel possible entre les bitumes et les APP.

Si ce mécanisme est envisageable, il demande à être confirmé par de nouvelles analyses. La désagrégation des agglomérats d'asphaltènes peut également provenir de la neutralisation d'interactions polaires entre les molécules d'asphaltènes et/ou de la fixation de protons sur des sites basiques.

I- 3- 4- Conclusions

Les analyses physico-chimiques et physico-mécaniques de trois bitumes, de provenances différentes, dont les performances mécaniques sont diversement améliorées par l'ajout d'APP, identifient bien l'un des bitumes comme différent des deux autres. L'ajout de 2 % d'acide phosphorique à ces trois bitumes se traduit par des réactivités différentes. Le premier bitume consomme environ 80 % de la quantité d'acide introduite alors que les deux autres sont peu réactifs (20 % environ d'acide consommé). La diminution de la concentration en espèces de grosses tailles moléculaires, telles que peut les détecter la GPC, est en faveur de la formation de phospho-aromatiques dispersant les asphaltènes dans le milieu maltènes.

Les résultats de la séparation en familles génériques et les teneurs en asphaltènes sont en accord avec cette hypothèse. Bien que cette étude ait permis de proposer un modèle réactionnel fondé sur la formation d'esters phosphoriques, il paraît nécessaire de confirmer cette hypothèse par des études complémentaires.

Les modifications des caractéristiques usuelles des BmAPP après vieillissement par RTFOT montrent que ces bitumes durcissent beaucoup, ce qui les place en dehors des spécifications européennes. Là encore, il apparaît donc comme important de poursuivre ce travail par l'étude des modifications structurales des BmAPP après vieillissement.

I-4- Bitumes polymères (BmP)

Depuis le début des années 1960, l'orniérage provoque de graves problèmes d'endommagement des chaussées. Il s'agit d'un refoulement latéral du revêtement d'une chaussée, créant dans la couche de roulement des traces provoquées par les roues des voitures et surtout des poids lourds, dont le trafic est en constante progression. Pour tenter de résoudre ce problème, les enrobés ont été fabriqués avec des bitumes de plus en plus durs, mais cette solution n'a pas résisté à l'apparition d'essieux encore plus lourds.

L'utilisation de bitumes modifiés par des ajouts de polyéthylène (PE) fait partie des méthodes mises au point pour réduire les risques d'orniérage, en augmentant la rigidité du bitume. Les PE sont ajoutés dans les bitumes à des teneurs comprises entre 1 et 12 %.

La caractérisation des bitumes modifiés par ajout de PE reste un problème non résolu en Europe et aux États-Unis. Aussi, de nombreuses études sont menées sur ce sujet, et en particulier au LCPC.

Le PE utilisé dans les bitumes provient très souvent de matériaux de récupération (déchets de câbles, sachets plastiques et flacons) et présente un pic de fusion facilement détectable par DSC avec un seuil de détection de l'ordre de 1 %.

Les études réalisées ont montré qu'il existait très certainement des interactions entre le bitume et le PE. Ces interactions se traduisent par une perte apparente en polyéthylène comme l'indiquent les résultats présentés dans le tableau 9.

Tableau 9 - Détermination, par DSC, de la perte de PE introduit dans un bitume de classe 80/100

Teneur en PE introduite (%)	Enthalpie théorique de fusion du PE (J/g)	Enthalpie expérimentale de fusion du PE (J/g)	Perte apparente en PE (%)
3	-3.79	-1.72	54
5	-6.32	-3.84	39
10	-12.63	-8.00	36

Étant insoluble dans les divers composants du bitume et ne se décomposant pas aux températures atteintes, soit lors de son mélange avec le bitume, soit lors des analyses thermiques, une des hypothèses retenues pour expliquer sa disparition partielle est une perte de cristallinité se traduisant par une diminution du pic de fusion [42]. Des observations en microscopie par épifluorescence [42] confirment qu'il y a bien une interaction entre le PE et le bitume et que celle-ci est du type gonflement, peut-être par absorption des huiles du bitume.

La suite de cette étude a consisté à doser le PE dans un enrobé bitumineux et non plus dans un bitume.

La difficulté de ce travail fut d'obtenir une prise d'essai représentative de l'enrobé. En effet, l'enrobé utilisé se divise en deux parties, la partie granulats constituée de :

- 29,0 % de granulats calcaires 0/3,
- 8,0 % de granulats calcaires 3/6,
- 15,0 % de granulats calcaires 6/10,
- 48,0 % de granulats calcaires 10/14,

et la partie bitume rajoutée aux granulats dans les proportions suivantes :

- 0,5 % de PE (déchets de câbles),
- 5,1 % de bitume 20/30.

La présence de bitume rend le broyage de l'enrobé quasi impossible sauf si celui-ci est effectué après un conditionnement dans un congélateur (-25 °C) pendant 24 h. Ensuite, un broyage mécanique est rapidement effectué. On obtient alors une poudre grisâtre qui contient encore des morceaux de PE.

Dans un premier temps, une analyse par DSC de mélanges d'un bitume contenant différents dosages en PE Spyrène (PE de récupération fondu puis extrudé sous forme de petits granulés d'environ 5 mm de diamètre) a permis de montrer que les trois valeurs expérimentales obtenues sont par défaut (tableau 10).

Une valeur par défaut peut avoir deux origines :

- la faible prise d'essai (25 mg) par rapport au mélange préparé,
- une perte de cristallinité du PE par réaction avec le bitume, cette réaction pouvant entraîner une amorphisation de ce dernier.

Tableau 10 - Résultats des dosages par DSC de mélanges Bitume - PE

Classe des bitumes	Teneur en PE Théorique (%)	Teneur en PE dosée (%)
80/100	3.00	2.59
15/25	5.00	6.11
80/100	10.00	9.68
20/30	12.00	11.47

Le PE et le bitume se décomposent dans le même domaine de température (entre 400 et 550 °C) et si la thermogravimétrie permet de déterminer la teneur en bitume et en PE conjointement, elle ne permet pas d'évaluer la teneur en PE seule.

Par contre, l'analyse calorimétrique est suffisamment sensible pour détecter la fusion du PE dans la poudre d'enrobé (tableau 11).

Tableau 11 - Résultats des dosages par DSC d'enrobés bitumineux de chantier

Enrobés	% de PE initial	% de PE expérimental
Enrobé 604	0,00	0,00
Enrobé 605	0,30	0,48
Enrobé 606	0,50	1,91
Enrobé 607	0,50	0,57

Le pic de fusion du PE à intégrer est relativement faible et peut provoquer des incertitudes notables sur les résultats.

L'utilisation d'une technique qui s'apparente à la méthode des ajouts dosé permet d'obtenir un meilleur rapport signal/bruit de fond.

Cependant, en absence d'une technique de broyage qui permettrait d'obtenir une poudre sans résidu (dans notre étude, le résidu pouvait contenir jusqu'à 25 % de PE), les analyses ATG et DSC conduisent à déterminer des teneurs souvent par défaut [43, 44, 45, 46].

I- 5- Conclusions

Les études sur les différents bitumes présentées dans ce chapitre montrent que l'adaptation de techniques analytiques couramment utilisées dans les laboratoires de chimie (chromatographies, spectrométrie IRTF, spectrométrie de fluorescence UV,...) à l'analyse de matériaux aussi complexes permet de rendre compte du modèle de structure colloïdale adopté, et de son évolution dans le temps. Sans qu'une relation directe entre la rhéologie et la structure chimique des bitumes ait été établie, ces méthodes d'analyses montrent qu'une modification de comportement s'accompagne toujours d'une modification de structure chimique. Connaître simultanément les caractéristiques physico-mécaniques et physico-chimiques des bitumes représente donc un moyen de disposer d'éléments permettant de les sélectionner en fonction de leur utilisation.

En particulier, les travaux qui ont porté sur les bitumes utilisés comme base de recherche par le SHRP ont permis de situer les bitumes américains par rapport aux bitumes français.

II- Les Matériaux polymères

Face aux exigences toujours croissantes de durée de vie et de résistance des ouvrages, les matériaux contenant des polymères sont de plus en plus utilisés dans le domaine du génie civil. Employés comme éléments constitutifs de la structure d'un ouvrage ou associés à un autre matériau, les polymères peuvent jouer différents rôles comme :

- la protection contre la corrosion des ouvrages contenant des aciers (revêtements de surface, inhibiteurs de corrosion),
- la protection de bassins d'étanchéité, le renforcement sous les chaussées ou dans les tunnels (géomembranes et géotextiles),
- l'amélioration des caractéristiques mécaniques des bitumes routiers (bitumes polymères),
- la signalisation routière horizontale et verticale (bandes préfabriquées, encres, etc.),
- la réparation des bétons (produits spéciaux.)

Dans ce paragraphe, on ne cherche pas à aborder la totalité des polymères utilisés dans le génie civil, mais à montrer comment certaines techniques analytiques peuvent être utilisées, d'une part pour caractériser certains éléments contenus dans les revêtements de protection, et d'autre part pour caractériser leur évolution au cours du temps.

Une première partie traite des peintures anticorrosion. La description d'une étude menée pour déterminer un indice de vieillissement de différents systèmes de peinture, basé sur l'évolution de leur composition chimique, est développée.

Une deuxième partie montre une utilisation de l'analyse thermique pour la caractérisation de géomembranes.

Une troisième partie aborde la caractérisation des polymères constitutifs des bandes préfabriquées de marquage routier.

Enfin, une quatrième partie porte sur l'analyse des résines époxydes utilisées comme produit de réparation des bétons.

II- 1- Les peintures anticorrosion

II- 1- 1- Le dosage du zinc dans les peintures anticorrosion

La participation du LCPC au Comité H du GPEM/PV (Groupement permanent d'études des marchés de l'industrie chimique et parachimique) a été l'occasion de mener une étude pour mettre au point une méthode d'analyse directe du zinc non combiné dans les peintures anticorrosion. La méthode préconisée se base sur la détermination chimique du zinc selon un mode opératoire normalisé (NF T 31014 § 6.3 ou GPEM-P 08-2-213). Cette détermination est assez complexe car elle passe par la formation et l'oxydation d'un cément de cuivre métallique puis d'un dosage du sel ferreux formé au cours de cette oxydation. Une des principales difficultés de cette méthode d'analyse est qu'elle doit être réalisée sous atmosphère inerte (azote) avec de nombreuses ouvertures du milieu réactionnel susceptible de laisser entrer de l'oxygène.

La réaction d'oxydation du zinc entraînant une reprise de masse par fixation d'oxygène est quantifiable par la thermogravimétrie. Les essais réalisés sur trois peintures ont montré que cette technique analytique, qui présente l'avantage d'être rapide et précise, permet de relier la reprise de poids à la quantité de zinc (tableau 12). Cette méthode a été intégrée dans les méthodes d'analyse du GPEM/PV [47].

De plus, la comparaison entre les courbes thermogravimétriques d'une peinture neuve et vieillie montre une reprise de masse plus faible après 10 ans, associable à une diminution de la quantité de zinc dans le feuillet (fig. 18) et, de ce fait, la quantité de zinc métallique restant dans le feuillet peut être estimée. En effet, la corrosion du support en acier provoque, par effet cathodique, la consommation du zinc métallique [48, 49].

Tableau 12 - Résultats obtenus sur trois peintures contenant des poussières de zinc

Essai		Reprise de masse (%)	Teneur en Zinc (%)
AT91004	Epoxy/Zinc en poudre	21,43	87,6
AT90326	Feuillet de peinture au zinc initial	18,80	76,8
AT91065	Feuillet de peinture dégradée	7,29	29,8
AT91067	Feuillet de peinture très dégradée	4,98	20,3

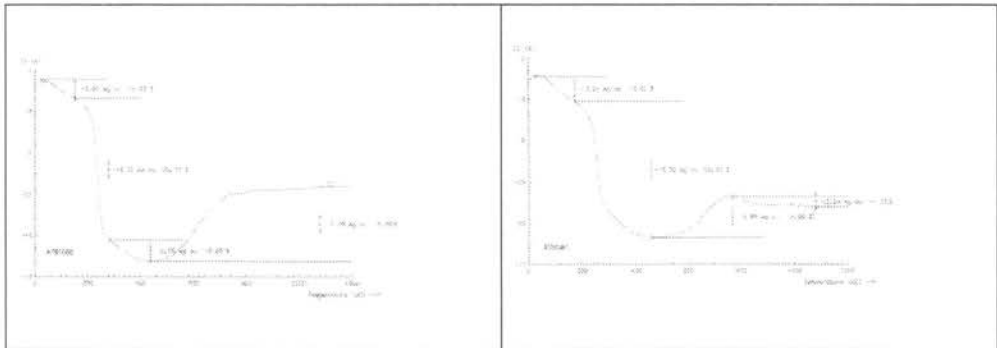


Fig. 18a - Peinture dégradée.

Fig. 18b - Peinture très dégradée.

Fig. 18 - Courbes d'ATG de deux feuillets de peinture vieillis pendant 10 ans.

II- 1- 2- Étude du vieillissement de systèmes de peinture anticorrosion

L'étude décrite dans ce paragraphe entraine dans le cadre d'un contrat entre le LCPC et la DGA, dont la préoccupation était de limiter la corrosion des navires et structures portuaires en acier. L'objectif de ce contrat comportait quatre sujets impliquant le LCPC, le LRPC de Blois, SUPELEC⁶ et l'ISITV⁷ :

- 1- la mise au point d'une méthode pour obtenir l'enrouillement d'une éprouvette de façon reproductible (analyse des rouilles),
- 2- la mise au point d'une blessure reproductible à réaliser sur les éprouvettes d'essais,
- 3- la mise au point d'une éprouvette d'essai avec singularité,
- 4- la caractérisation de l'état de vieillissement d'un système de peinture.

⁶ École supérieure d'Électricité (Orsay).

⁷ Institut des Sciences de l'Ingénieur de Toulon et du Var.

Seul le sujet 4, dont l'objectif était de disposer d'indicateurs de vieillissement suffisamment sensibles pour permettre une intervention avant que les dégradations ne nécessitent des réparations lourdes et coûteuses, est développé ici. Il apparaît clairement que cet objectif, qui implique une évaluation fine du vieillissement, nécessite de comprendre les mécanismes chimiques impliqués dans les processus de dégradation.

Cette étude a été réalisée en collaboration avec l'équipe du laboratoire de chimie appliquée de l'ISITV qui a étudié les effets comparés d'essais de vieillissement artificiel de type UV sur les caractéristiques physiques (brillance et dureté) et physico-chimiques (IRTF, thermiques et électrochimiques) de différents systèmes de peinture [50]

Généralement, les altérations des revêtements organiques résultent de modifications chimiques des polymères. Grâce à la sensibilité des techniques analytiques actuelles, leur application à l'étude des évolutions chimiques des matériaux représente un moyen de détecter de façon précoce la dégradation d'une peinture. Une étude bibliographique a montré que la spectrométrie infrarouge (transmission, réflexion spéculaire, réflexion diffuse, transréflexion et ATR) [51, 52, 53, 54, 55, 56, 57] et les analyses thermiques [53, 58, 59, 60, 61] sont des techniques intéressantes pour étudier les modifications chimiques des polymères lors de leur vieillissement. C'est donc vers ces deux types de techniques qui ont été retenues pour déceler des indicateurs significatifs de modifications chimiques des couches de finition de quatre systèmes de peinture (caoutchouc chloré, alkyde uréthane, polyuréthane et acrylique uréthane) vieillissant naturellement 12 mois en Floride, c'est-à-dire dans des conditions particulièrement agressives (rayonnements UV, chaleur, humidité et ambiance marine) [62, 63, 64].

Les modifications des fonctions chimiques des liants sont étudiées par spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) :

- en mode transmission : ce mode d'analyse infrarouge nécessite la récupération par grattage manuel de la surface de la couche de finition. C'est une technique destructive qui n'est appliquée qu'à l'analyse des surfaces ;
- en mode réflexion totale atténuée (ATR) : ce mode d'analyse permet une étude de la surface des peintures entre 650 cm^{-1} et 4000 cm^{-1} ; pour un échantillon dont l'indice de réfraction est de 1,5 le faisceau infrarouge a une profondeur de pénétration comprise entre $0,6 \mu\text{m}$ et $4,8 \mu\text{m}$ [55]. L'utilisation d'un microscope ATR permet d'analyser une petite surface (taille du spot infrarouge : $60 \mu\text{m}$), donc d'établir un contact suffisant entre le cristal de réflexion interne et le film souvent rugueux, surtout après un essai de vieillissement. Il s'agit d'une technique non destructive qui peut être appliquée à l'analyse des différentes couches d'un système de peinture.

Les variations de masse en fonction de la température sont suivies en continu par thermogravimétrie (ATG). Le découpage des différentes pertes ou gains de masse est affiné par la dérivée de la courbe ATG, notée DTG. Les courbes d'analyse thermique différentielle (ATD) permettent de savoir si les réactions enregistrées pendant l'analyse sont endothermiques ou exothermiques.

Afin d'exalter les modifications chimiques, des systèmes de peinture visiblement dégradés (changement de teinte, farinage, etc.), sans toutefois qu'un phénomène d'enrouillement de l'acier sous-jacent soit visible, ont été sélectionnés (fig. 19).



Témoin

Vieille

Fig. 19a - Liant caoutchoucs chlorés.



Fig. 19b - Liants polyuréthanes.

Fig. 19 - Plaques d'acier peintes (témoins et vieillis naturellement 12 mois en Floride).

Ce travail est fondé sur une étude comparative entre le spectre IRTF d'un système témoin et celui du même système vieilli.

La partie du spectre infrarouge située en dessous de 1500 cm^{-1} est hautement caractéristique d'une molécule, mais s'avère parfois difficile à interpréter. De plus, dans le cas de produits contenant des charges minérales, ce qui est le cas des peintures, les bandes d'absorption des composés organiques sont masquées par celles des composés minéraux qui possèdent des bandes d'absorption intenses en dessous de 1200 cm^{-1} [65]. C'est pourquoi, dans la majorité des cas, nous nous sommes intéressés à la partie du spectre IRTF comprise entre 2000 cm^{-1} et 1500 cm^{-1} qui correspond à une zone d'absorption infrarouge dont l'interprétation est sans ambiguïté et fiable.

Les spectres IRTF des couches de finition de couleurs différentes d'un système provenant d'un même fabricant, se sont avérés identiques. Ainsi, on montre que les pigments, ajoutés en faible quantité dans les mélanges, n'apparaissent pas sur les spectres. De plus, pour un type de liant donné (caoutchouc chloré, polyuréthane, etc.), les mêmes modifications des spectres IRTF de peintures vieillis ont été constatées. Ce qui permet d'affirmer que, indépendamment du problème d'évolution de la couleur et de la brillance de la finition, le pigment n'a pas d'influence sur la nature du vieillissement chimique des peintures.

Certains liants de peintures ont des bandes d'absorption infrarouge communes. De ce fait, l'étude IRTF est menée en distinguant deux groupes de liants :

- les caoutchoucs chlorés,
- les polyuréthanes, acrylique-uréthanes et alkyde-uréthanes.

Pour les échantillons de film de peinture, les courbes ATG obtenues présentent deux domaines bien distincts :

- le premier, de 25 °C à 550 °C environ, constitue le domaine « organique » où se décomposent le liant, le plastifiant et les éventuels additifs organiques de la peinture,
- le second, de 550 °C à 1130 °C , correspond au domaine « minéral » où se décomposent certaines charges minérales contenues dans la peinture.

II- 1- 2- 1- Vieillissement des liants de peinture caoutchoucs chlorés

Analyses par spectrométrie IRTF

Les principales bandes d'absorption observées sur les spectres IRTF des peintures caoutchouc chloré analysées, sont listées dans le tableau 13.

Tableau 13 - Attribution des principales bandes d'absorption lues sur les spectres IRTF des peintures au caoutchouc chloré

Nombre d'onde (cm ⁻¹)	Fonctions chimiques
3675	v OH (talc)
2966 - 2851	v CH ₃
2923	v CH ₂
1731	v C = O ester
1600	cycle aromatique
1444	δ CH ₂
1370	δ CH ₃
1017	δ Si-O (talc)
669	v Si-O (talc)
534	v Si-O (talc)
465 et 451	v Si-O (talc)

v - vibration d'élongation ; δ : vibration de déformation.

La comparaison des spectres IRTF d'une peinture au caoutchouc chloré témoin et vieillie (fig. 20), ne permet pas de mettre directement en évidence de modification chimique intrinsèque au liant. En effet, le doublet caractéristique des liaisons C-Cl, entre 600 cm⁻¹ et 700 cm⁻¹, est masqué par l'absorption du talc (Mg₃Si₄O₁₀(OH)₂) à 669 cm⁻¹.

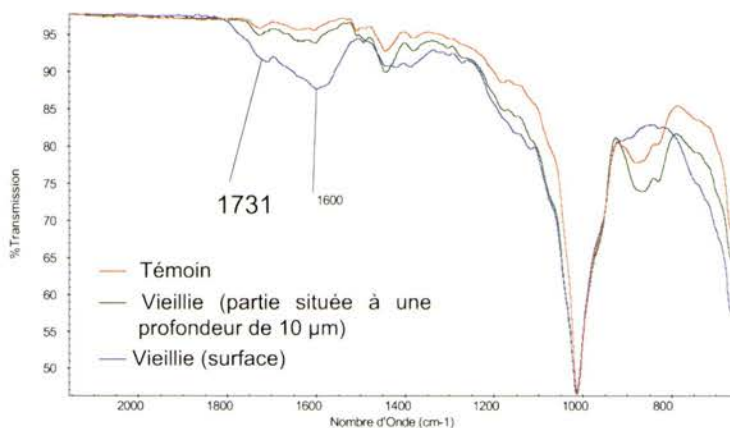


Fig. 20 - Spectres IRTF en mode ATR des parties superficielles d'une peinture au caoutchouc chloré témoin et vieillie naturellement 12 mois en Floride et de la partie située à une profondeur d'environ 10 µm du système vieilli.

Toutefois, on note une modification du spectre IRTF de la peinture vieillie par une augmentation des bandes d'absorption à 1 731 cm⁻¹ et 1 600 cm⁻¹. Ces deux bandes d'absorption sont attribuées à la présence de plastifiants, fréquemment ajoutés pour donner aux films de peinture à base de polymères de type caoutchouc chloré une meilleure souplesse.

Ces modifications s'expliquent par deux phénomènes :

- la migration du plastifiant vers la surface, phénomène à l'origine de la déplastification des polymères [66],
- l'oxydation du liant caoutchouc chloré par des mécanismes de dégradation photochimique [67, 68].

Le spectre IRTF de la partie située à 10 μm de profondeur est identique à celle du témoin (fig. 19), ce qui montre que les symptômes du vieillissement ne s'observent plus à une profondeur de liant supérieure à 10 μm .

Analyses thermiques

La courbe ATG de la couche superficielle du système caoutchouc chloré jaune témoin met en évidence une prise de masse entre la température ambiante et 150 °C suivie d'une décomposition en plusieurs étapes dont trois sont importantes [61].

La prise de masse observée en début d'analyse peut très certainement être attribuée à une fixation d'oxygène consécutive à un phénomène d'oxydation.

Les deux premières décompositions (29,31 % et 22,37 %), situées dans le domaine « organique », correspondent chacune au départ d'un composé constitutif du liant de la peinture. La troisième perte de masse significative (10,01 %), située dans le domaine « minéral », est attribuée à la décomposition du talc présent comme charge dans cette peinture.

La courbe ATD de la couche superficielle du système témoin (fig. 21) présente trois pics exothermiques dans le domaine « organique ».

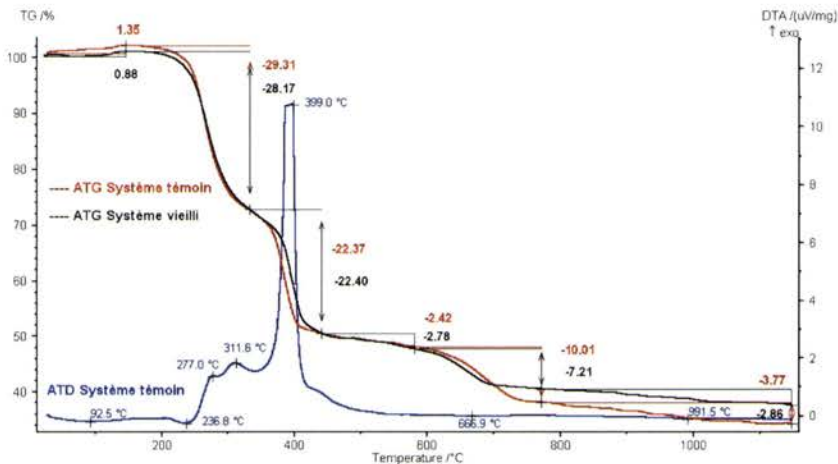


Fig. 21 - Courbes d'analyse thermique des couches superficielles de la peinture caoutchouc chloré témoin et vieillie 12 mois en Floride.

Les analyses thermogravimétriques des couches superficielles des plaques témoin et vieillie (fig. 21) montrent que :

- ① la reprise de poids, en début d'analyse, est moins importante pour la peinture vieillie (+0,88 %) que pour la peinture témoin (+1,35 %). Cette différence peut être expliquée par une diminution de la quantité de sites oxydables provoquée par l'oxydation du liant au cours du vieillissement naturel ;

- ② dans le domaine « organique » (entre la température ambiante et 410 °C) les pertes de masses des deux échantillons présentent le même aspect. De plus, dans ce domaine, les quantités de matières perdues par la peinture témoin et vieilles sont du même ordre de grandeur. Ces observations indiquent qu'aucune perte de liant n'a eu lieu au cours du vieillissement naturel de 12 mois en Floride des peintures au caoutchouc chloré ;
- ③ dans le domaine « minéral », la perte de masse due à la décomposition du talc est nettement moins importante pour la peinture vieillie (-7,21 %) que pour la peinture témoin (-10,01 %). Ceci met en évidence une perte de charge minérale au cours du vieillissement des peintures au caoutchouc chloré.

*II- 1- 2- 2- Vieillessement des liants de peintures polyuréthane,
acrylique-uréthane et alkyde-uréthane*

Analyses par IRTF

Les principales bandes d'absorption caractéristiques des peintures polyuréthane, acrylique-uréthane et alkyde-uréthane sont reportées dans le tableau 14.

Tableau 14 - Attribution des principales bandes d'absorption des spectres IRTF des peintures acrylique, polyuréthane, acrylique-uréthane et alkyde-uréthane

Nombres d'onde (cm ⁻¹)			Attributions
Polyuréthane	Acrylique-uréthane	Alkyde-uréthane	
1 730	1 730	1 732	v (C = O) ester
1 689	1 690	1 674	v (C = O) uréthane
1 634	1 648	1 652	v (C = O) amide secondaire
///	///	1 623	v (C = O) amide tertiaire
1 524	1 520	1 550	δ (N-H et vC-N) amide secondaire
Absente	Absente	Absente	v (C-O) ester

v - vibration d'élongation ; δ : vibration de déformation.

Les différences de formulation expliquent l'absence de certaines bandes d'absorption caractéristiques observées pour certaines peintures. C'est donc le spectre IRTF du liant alkyde uréthane (fig. 22), sur lequel toutes les bandes caractéristiques touchées par le vieillissement sont visibles, qui a servi de base pour décrire les modifications chimiques induites par le vieillissement naturel des peintures de type polyuréthane, acrylique-uréthane et alkyde-uréthane étudiées. En fonction des bandes présentes sur le spectre d'origine, nous avons observé cinq modifications chimiques :

- ① élargissement de la bande carbonyle de l'ester vers 1 732 cm⁻¹ avec formation d'un épaulement vers 1 800 cm⁻¹,
- ② diminution de la bande carbonyle de l'uréthane vers 1 674 cm⁻¹,
- ③ diminution de l'intensité des bandes carbonyles de l'amide secondaire vers 1 653 cm⁻¹,
- ④ augmentation de la bande amide tertiaire vers 1 623 cm⁻¹,
- ⑤ augmentation de l'aire comprise entre 1 500 cm⁻¹ et 1 680 cm⁻¹.

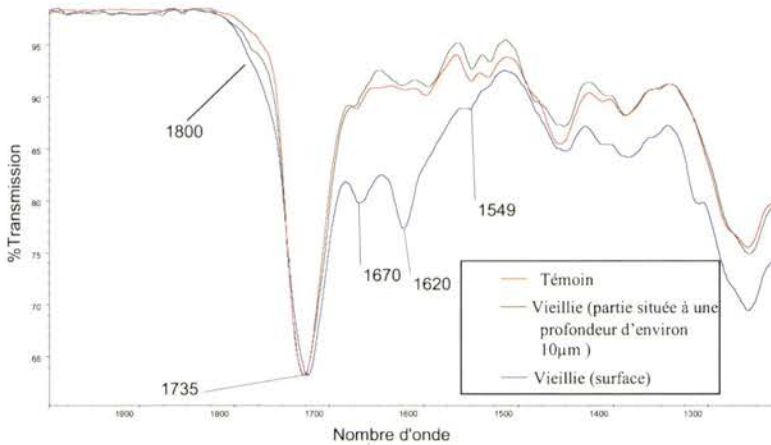


Fig. 22 - Spectres IRTF en mode ATR des couches superficielles de la peinture alkyde uréthane témoins, vieillis naturellement 12 mois en Floride, et des parties situées à une profondeur d'environ 10 μm de la peinture vieillie.

Les modifications spectrales retenues correspondent à un mécanisme de photo-oxydation des polymères polyester-uréthane [68]. L'élargissement de la bande carbonyle et l'apparition d'un épaulement à 1800 cm^{-1} caractérisent une oxydation du liant par la formation de groupements carbonyles de carboxyles et d'acétyluréthane (-CO-NH-CO-O-). La diminution de la bande carbonyle de l'uréthane à 1674 cm^{-1} met en évidence une dégradation de l'uréthane. Les diminutions des bandes amides secondaires à 1653 cm^{-1} et 1550 cm^{-1} s'expliquent par la rupture de liaisons C-N, observée dans les polymères comportant des groupements amide, qui conduit à la formation d'un radical précurseur d'une amide qui correspond à la bande à 1623 cm^{-1} [69].

Les résultats des analyses par IRTF de la partie de peinture située environ 10 μm sous la surface exposée se sont avérés différents selon les liants :

- pour la peinture alkyde uréthane, le spectre IRTF réalisé à une profondeur de 10 μm est identique à celui de la plaque témoin ;
- dans le cas la peinture polyuréthane, le spectre IRTF montre qu'à 10 μm de profondeur, le liant tend à retrouver la même structure chimique que le témoin ; toutefois, la bande ester à 1730 cm^{-1} , toujours un peu plus large que sur le spectre témoin, masque encore la bande carbonyle de l'uréthane ;
- dans le cas de la peinture acrylique uréthane, on note l'absence de la largeur du massif qui comprend les bandes carbonyles de l'ester (1730 cm^{-1}) et de l'uréthane (1684 cm^{-1}). Par contre, bien que moins intense que sur le spectre du témoin, la bande à 1798 cm^{-1} , caractéristique de la calcite, redevient visible.

Analyses thermiques

Alkyde-uréthane

La courbe ATG du système alkyde-uréthane témoin (fig. 23) met en évidence une reprise de masse entre la température ambiante et 150 °C, suivie d'une décomposition du liant en deux étapes.

Comme dans le cas du caoutchouc chloré, la reprise de masse observée en début d'analyse peut être attribuée à un phénomène d'oxydation.

L'importante perte de masse de 92,78 % observée dans le domaine « organique » (entre 150 °C et 330 °C) révèle une certaine homogénéité du liant sans doute constitué de polymères de nature chimique et de longueur de chaîne très proches.

Dans le domaine « minéral », la courbe ATG ne met pas en évidence de perte de masse caractéristique : cette peinture ne contient pas de charges minérales du type talc ou carbonate de calcium.

La courbe ATD (fig. 23) présente trois pics exothermiques dans le domaine « organique » révélant des réactions exothermiques.

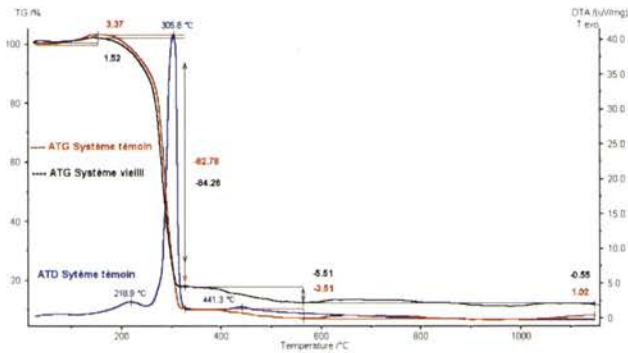


Fig. 23 - Courbes d'analyse thermique de la couche superficielle d'un système alkyde uréthane témoin et vieilli 12 mois en Floride.

Comme le montre la figure 23, l'allure générale de la courbe ATG de la peinture vieillie est identique à celle de la peinture témoin. Toutefois, l'analyse thermique permet de mettre en évidence trois effets du vieillissement :

- ① la reprise de poids observée entre la température ambiante et 150 °C est nettement moins importante pour la peinture vieillie (+1,52 %) que pour la peinture témoin (+3,37 %). Ce phénomène traduit une perte de sites oxydables du liant exposé mettant en évidence un phénomène d'oxydation du liant au cours du vieillissement en Floride ;
- ② la perte de masse consécutive à la décomposition du liant est plus faible pour l'échantillon vieilli (-84,28 %) que pour l'échantillon témoin (-92,78 %). Le vieillissement naturel se traduit donc par une perte de liant ;
- ③ la deuxième perte de masse de liant (entre 330 °C et 570 °C), est plus importante pour le système vieilli (5,51 %) que pour le système témoin (3,51 %) Cette augmentation de perte de masse après vieillissement est égale à la valeur de la diminution de la reprise de poids observée en début

d'analyse (environ 2 %) (cf. ①). Il apparaît donc, au cours de l'oxydation du liant, lors du vieillissement de la peinture, un composé thermiquement plus stable, qui se décompose dans le domaine de température compris entre 330 °C et 570 °C.

Polyuréthane

La courbe ATG du système polyuréthane témoin (fig. 24), met en évidence une reprise de masse entre la température ambiante et 200 °C suivie d'une décomposition du liant en deux étapes.

Cette décomposition, située entièrement dans le domaine « organique », révèle la présence de deux types de polymères uréthanes comme liant dont un majoritaire qui se décompose entre 200 °C et 390 °C.

Dans le domaine « minéral », la courbe ne met pas en évidence de perte de masse caractéristique : cette peinture ne contient pas de charges minérales du type talc ou calcite.

La courbe ATD, représentée sur la figure 24, présente deux pics exothermiques et se caractérise par le fait qu'elle est totalement exothermique dans le domaine « organique ».

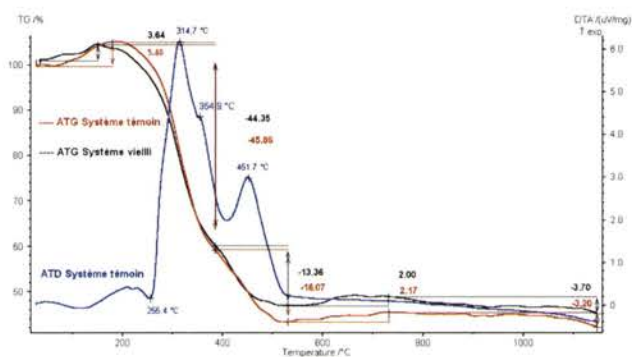


Fig. 24 - Courbes d'analyse thermique de la partie superficielle du système polyuréthane témoin et vieillie 12 mois en Floride.

La comparaison des courbes ATG des systèmes témoin et vieilli (fig. 24) montre que l'allure générale de la dégradation est conservée après vieillissement. Toutefois, l'analyse thermique permet de mettre en évidence deux effets du vieillissement :

- ① la reprise de masse observée entre la température ambiante et 200 °C est nettement moins importante pour la peinture vieillie (+3,64 %) que pour la peinture témoin (+5,40 %). Ceci met en évidence l'oxydation du liant qui a lieu lors du vieillissement en Floride ;
- ② la perte de masse consécutive à la décomposition du liant est plus faible dans l'échantillon vieilli (-57,71 %) que dans l'échantillon témoin (-61,93 %). Ici, le vieillissement se traduit par une perte de liant. Toutefois, la perte de liant est plus particulièrement due à une perte du polymère se décomposant entre 390 °C et 540 °C. En effet, la perte de masse entre le système témoin et vieilli est de 3 % entre 390 °C et 540 °C, alors qu'elle n'est que de 1,5 % pour le polymère qui se décompose entre 200 °C et 390 °C.

Acrylique

La courbe ATG du système acrylique (fig. 25) révèle une faible reprise de masse entre la température ambiante et 150 °C suivie d'une décomposition dans le domaine « organique » qui s'effectue en deux étapes, ce qui suppose la présence de deux types de polymères acryliques.

Dans le domaine « minéral », la courbe ne met pas en évidence de perte de masse caractéristique - cette peinture ne contient donc pas de charges minérales décelables par analyse thermique.

La courbe ATD, représentée sur la figure 25, présente quatre pics dans le domaine « organique » qui révèlent une décomposition assez complexe du liant, caractérisée par le fait qu'elle met en jeu uniquement des réactions exothermiques.

Les courbes ATG qui correspondent à l'analyse de la couche superficielle du système témoin et vieilli 12 mois en Floride sont représentées sur la figure 25.

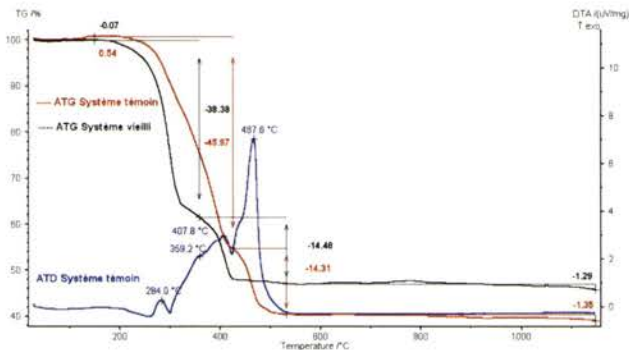


Fig. 25 - Courbes d'analyse thermique de la couche superficielle du système acrylique jaune témoin et vieilli 12 mois en Floride.

La comparaison des courbes ATG montre que la décomposition du liant témoin et vieilli présente la même allure générale. Toutefois, les courbes ATG ont, d'une part, un décalage important des températures auxquelles ont lieu les décompositions et, d'autre part, des quantités différentes de matières décomposées. L'analyse thermique permet donc de mettre en évidence deux effets du vieillissement :

- ① la reprise de poids entre la température ambiante et 150 °C n'existe quasiment plus dans la peinture vieillie. Ce phénomène traduit la perte quasi totale des sites oxydables du liant lors du vieillissement et met donc en évidence une oxydation du liant lors du vieillissement effectué en Floride ;
- ② la perte de masse consécutive à la décomposition du liant est plus faible pour l'échantillon vieilli (-52,86 %) que pour l'échantillon témoin (-60,28 %). Ce phénomène montre que le vieillissement se traduit par une perte de liant. Cette dernière concerne plus particulièrement le polymère qui se décompose entre 150 °C et 420 °C avec une différence de perte de masse de 7,6 % entre le système vieilli et le système témoin. Cette différence n'est que de 0,2 % pour le polymère qui se décompose entre 420 °C et 530 °C. Parallèlement, dans le cas de la peinture vieillie, cette deuxième perte de masse débute à une température plus faible (380 °C) que dans le cas de la peinture témoin (420 °C). Ce déplacement de température indique que le polymère formé au cours du vieillissement des peintures acryliques étudiées est thermiquement moins stable que le polymère présent dans la peinture témoin.

Acrylique-polyuréthane

L'étude du domaine « organique » de la courbe ATG (fig. 26) montre une reprise de masse entre la température ambiante et 190 °C, suivie de deux pertes de masse.

Dans le domaine « minéral », entre 630 °C et 830 °C, une perte de masse de -17,19 % révèle une décomposition de la calcite, charge minérale présente dans cette peinture.

La courbe ATD (fig. 26) se caractérise par des réactions essentiellement exothermiques dans le domaine « organique ».

La superposition des analyses ATG des couches superficielles des systèmes témoin et vieilli (fig. 26) montre des courbes comparables. Toutefois, l'analyse thermique permet de mettre en évidence deux conséquences du vieillissement :

- ① une reprise de poids entre la température ambiante et 190 °C moins importante pour la peinture vieillie (+1,32 %) que pour la peinture initiale (+2,30 %). Ce phénomène traduit une perte de sites oxydables du liant vieilli et met donc en évidence un phénomène d'oxydation du liant au cours du vieillissement,
- ② une perte de masse consécutive à la décomposition du liant légèrement plus élevée pour l'échantillon vieilli (-52,84 %) que pour l'échantillon témoin (-51,43 %). Il convient également de remarquer que la diminution de la reprise de masse par oxydation conduit à une augmentation de la perte de masse lors de la décomposition du liant de l'ordre de 1,4 % (-52,84 % contre -5,43 %).

Dans le domaine « minéral », les courbes ATG (fig. 26) mettent en évidence une différence sensible de perte de masse (de l'ordre de 2 %) due à la décomposition de la calcite (-14,99 % contre -17,19 %).

Le vieillissement se traduit donc aussi par une perte de charge minérale de cette peinture acrylique que l'on peut attribuer à un phénomène de farinage.

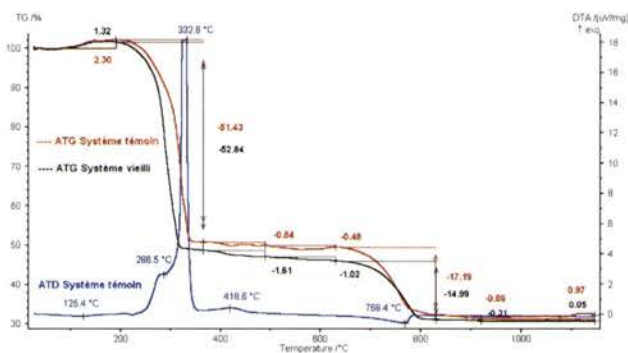


Fig. 26 - Courbes d'analyse thermique de la couche superficielle d'un système acrylique polyuréthane témoin vieilli 12 mois en Floride.

II- 1- 2- 3- Conclusion

Les analyses par IRTF et ATG de cinq systèmes de peinture (chacun dans plusieurs couleurs), témoins et vieillis 12 mois en Floride, ont permis de mettre en évidence que :

- le pigment n'influence pas le vieillissement,
- quelle que soit la nature du liant, ce vieillissement naturel provoque une oxydation des polymères constitutifs,
- pour les cinq systèmes de peinture étudiés (caoutchouc chloré, alkyde uréthane, polyuréthane, acrylique et acrylique uréthane) les analyses par spectrométrie IRTF en mode transmission comme en mode ATR permettent de mettre en évidence des indices de vieillissement liés à un phénomène de photooxydation du polymère,
- le vieillissement de la peinture au caoutchouc chloré se traduit par une augmentation de la bande carbonyle vers 1735 cm^{-1} et de la bande à 1600 cm^{-1} ,
- les quatre autres types de peinture étudiés comportent les mêmes fonctions chimiques :
- esters contenus dans les polymères uréthane, acrylique et alkyde (vers 1735 cm^{-1}),
- carbonyles de l'uréthane (vers 1674 cm^{-1}),
- amides secondaires (vers 1652 cm^{-1} et 1550 cm^{-1}) et tertiaires (vers 1623 cm^{-1}).

En fonction de la nature des charges minérales présentes et de la formulation du liant, toutes ces bandes d'absorption ne sont pas toujours détectables sur les spectres IRTF. Toutefois, en considérant toutes les modifications chimiques décelées pour ces liants composés de fonctions uréthanes et esters, il est possible de dégager des indices de vieillissements qui correspondent à :

- la formation de fonctions carbonyles (élargissement de la bande vers 1735 cm^{-1} et apparition d'un épaulement vers 1800 cm^{-1}),
- la dégradation des fonctions uréthanes (diminution de la bande vers 1674 cm^{-1}),
- la dégradation des fonctions amides secondaires (diminution des bandes amides vers 1635 cm^{-1} et 1550 cm^{-1}),
- la formation d'une amide tertiaire (augmentation de la bande à 1623 cm^{-1}).

Utilisée en mode ATR, la spectrométrie IRTF révèle que, dans la majorité des cas, le vieillissement ne touche que la partie superficielle de la peinture.

Les analyses thermiques des cinq peintures considérées dans ce travail montrent que cette technique analytique est utilisable pour mettre en évidence et suivre le vieillissement de ces peintures.

Cette étude a permis de retenir cinq indices de vieillissement qui ne se retrouvent pas dans leur totalité pour les cinq systèmes de peinture étudiés. Au minimum, le vieillissement d'un système peut être détecté par le suivi d'au moins deux indices, comme le montre le tableau 15.

Tableau 15 - Indicateurs de vieillissements mis en évidence par analyses thermiques
en fonction des systèmes de peinture

Critères de vieillissement retenus	Caoutchouc chloré	Alkyde uréthane	Polyuréthane	Acrylique	Acrylique polyuréthane
Perte de charge minérale	X				X
Diminution des sites oxydables	X	X	X	X	X
Perte de liant		X	X	X	
Formation d'un composé thermiquement plus stable par oxydation		X			
Formation d'un composé thermiquement moins stable par oxydation				X	

Les deux systèmes comportant une charge minérale perdent une partie de cette dernière par vieillissement.

La diminution des sites oxydables est une constante du vieillissement.

Les résultats obtenus montrent que, moyennant des études complémentaires, au moins trois indices pourraient devenir quantitatifs et non plus simplement qualitatifs (perte de charges minérales, diminution des sites oxydables et perte de liant.)

Le couplage des techniques IRTF et ATG permet donc d'étudier le vieillissement naturel de films de peinture exposés à l'extérieur. De plus, la constitution d'une base de donnée de spectres pour les liants les plus souvent utilisés représente un atout pour les laboratoires chargés de réaliser les expertises.

II- 2- Les géomembranes

En 1995, le document traitant de l'orientation de la recherche au LCPC prévoyait une meilleure connaissance des matières plastiques utilisées en ouvrages d'art. Dans cet objectif, une recherche concernant les géomembranes et les polyéthylènes utilisés comme gaines des câbles de haubans de ponts suspendus et des câbles de précontrainte dans les voussoirs de ponts a été menée.

Le premier volet de cette recherche consistait à déterminer des critères analytiques permettant de caractériser le vieillissement des géomembranes et donc leur durabilité. En liaison avec le LRPC de Lyon, responsable d'un contrat d'étude avec l'ADEME (en partenariat avec l'INERIS), qui pouvait fournir des échantillons de géomembranes neuves, vieilles artificiellement et en place, les possibilités d'utilisation de l'analyse thermique comme outil de suivi du vieillissement des géomembranes ont été étudiées.

La détérioration de ces matériaux peut entraîner une évolution des caractéristiques physico-chimiques tels que le degré de cristallinité, la température et l'enthalpie de fusion, la température de transition vitreuse, la densité et la teneur en carbone. La plupart de ces données peuvent être suivies par analyse thermique.

Les analyses par DSC d'échantillons de PEHD et de PVC, neufs et ayant subi des vieillissements artificiels, montrent que cette technique est adaptée pour suivre l'évolution de ce phénomène.

En particulier, le vieillissement du PVC se traduit par une modification de sa température de transition vitreuse [70].

Pour le PEHD, un des éléments susceptible d'intervenir dans son vieillissement est sa teneur en noir de carbone, la détermination de cette valeur se faisant par un essai normalisé assez long (NF P 51-140).

Le deuxième volet de cette étude a été de mettre au point une nouvelle méthode d'analyse utilisant la thermogravimétrie pour déterminer cette teneur.

L'analyse se fait sous atmosphère réductrice afin de permettre la décomposition du PEHD, tout en conservant dans le creuset le noir de carbone. Ensuite, vers 600 °C, le passage en atmosphère oxydante par introduction d'air permet la combustion du noir de carbone et donc son dosage.

Les conditions opératoires retenues pour ce dosage sont les suivantes :

- 1- mise sous vide de la thermobalance suivie d'un balayage d'azote,
- 2- chauffage de 25 °C à 600 °C à 10 °C/min sous balayage d'azote (100 mL/min),
- 3- à 600 °C, arrêt du balayage d'azote et début du balayage d'air (100 mL/min),
- 4- suite du chauffage de 600 °C à 1000 °C à 10 °C/min sous d'air.

Un échantillon « référence » (tuyau de conduite d'eau potable de diamètre 40 mm, teneur en carbone de $2,29 \pm 0,01$ %) fourni par le Laboratoire national d'essai a servi à valider cette étude. La valeur obtenue est de 2,30 % (AT95251).

Cette étude a permis la rédaction d'un mode opératoire applicable aux PEHD, aux PVC et aux EPDM [71].

Le troisième volet de l'étude a consisté à définir le cycle thermique utilisé lors des analyses par DSC de ces géomembranes. Les géomembranes subissent de nombreuses contraintes lors de la fabrication qui vont influencer les résultats obtenus.

Le cycle retenu permet donc de faire abstraction de l'historique thermique des géomembranes et sera constitué de cinq étapes dont deux isothermes et deux dynamiques :

- un palier isotherme de 5 minutes à 25 °C,
- un chauffage linéaire de 25 °C à 170 °C avec une vitesse de 10 °C/min,
- un refroidissement linéaire de 170 °C à 30 °C avec une vitesse de 10 °C/min,
- un palier isotherme de 5 minutes à 30 °C pour obtenir l'équilibre thermique,
- un chauffage linéaire de 30 °C à 170 °C avec une vitesse de 10 °C/min.

Ce travail a conduit à la rédaction d'un mode opératoire applicable aux PEHD et aux PP [72].

Ces deux modes opératoires ont été repris dans le recueil des essais de la certification ASQUAL⁸ [73].

II- 3- Les bandes de signalisation routière

Les bandes préfabriquées font partie des dispositifs de signalisation routière horizontale. Ces produits sont soumis à des contrôles de conformité, notamment sous forme d'analyses physico-chimiques normalisées [74].

Les bandes de marquage au sol préfabriquées sont constituées de plusieurs couches de polymère, chacune contenant des charges minérales. La caractérisation du liant de la peinture nécessite donc de l'isoler. Traditionnellement, cette partie de la bande préfabriquée est extraite par un solvant adapté (dichlorométhane par

⁸ ASQUAL : Association pour la promotion de l'assurance qualité dans la filière du textile.

exemple) puis analysée par IRTF. Certains liants sont difficiles voire impossibles à extraire totalement dans ces conditions.

Un groupe de travail de l'ASQUER⁹ a eu pour mission de modifier ou d'améliorer les méthodes analytiques utilisées et, en particulier, de réfléchir à la mise au point d'un mode opératoire d'analyse thermogravimétrique. La thermogravimétrie deviendrait alors une méthode d'analyse complémentaire pour le suivi de la qualité des bandes préfabriquées.

Une étude préliminaire a été menée sur quatre bandes (fournies par trois industriels et référencées A, B, C et D). Elles présentent une structure comportant souvent plusieurs couches différentes (liant, trame fibreuse, colle et matériaux rétro réfléchissants répartis à la surface de la bande). Ces produits ne sont donc pas homogènes rendant l'interprétation des analyses thermiques plus délicates.

Cette première étude a montré que l'analyse thermique semblait une méthode pertinente : elle permet de différencier nettement les courbes ATG des quatre bandes collées (fig. 27).

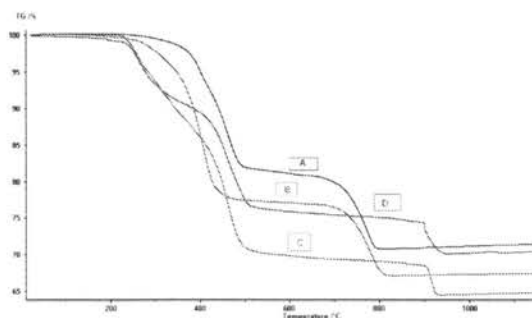


Fig. 27 - Courbes ATG obtenues avec les quatre bandes collées analysées.

L'étape suivante a consisté à obtenir une empreinte thermique représentative pour chaque bande collée. Pour affiner le mode opératoire, des essais de répétabilité ont été nécessaires concernant l'appareillage d'une part et le produit d'autre part car ces bandes collées ne sont pas homogènes [75].

Les essais ont été exécutés avec le mode opératoire suivant :

- mesure en four à tube ouvert,
- mise sous vide puis balayage d'azote (80 mL/min),
- vitesse de montée en température de 10 °C / min de 25 °C à 1 150 °C,
- chauffage de 25 °C à 900 °C sous balayage d'azote (80 mL/min),
- à 900 °C : arrêt du courant d'azote et démarrage du balayage d'air (80 mL/min).

Les essais de répétabilité de l'appareillage ont été obtenus en analysant cinq prises d'essai d'environ 60 mg de carbonate de calcium RP, séché 24 h dans une étuve à 60 °C.

La perte moyenne est de $44,00 \pm 0,26$ % pour une perte théorique de 43,95 %.

⁹ ASQUER : Association pour la qualification des équipements de la route.

L'impact de l'hétérogénéité des bandes préfabriquées a été mesuré en effectuant des analyses sur le produit C (présence non homogène de billes en surface) avec des prises d'essai de masses différentes de l'ordre de 15, 30, 60 et 90 mg. Chaque analyse a été reproduite trois fois en prenant une prise d'essai en divers endroits de la bande.

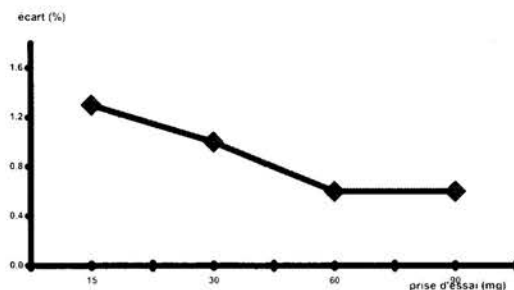


Fig. 28 - Dispersion de la perte totale en fonction de la masse de la prise d'essai.

L'incertitude sur la perte au feu totale diminue avec l'augmentation de la prise d'essai mais atteint une limite pour une prise d'essai de l'ordre de 60 mg (fig. 28). L'incertitude est alors de $\pm 0,60$ % donc nettement supérieure à celle provenant de la répétabilité de l'appareillage ($\pm 0,26$ %).

Ces résultats montrent que les différences visibles sur les quatre courbes de la figure 27 sont nettement supérieures aux incertitudes mesurées et qu'elles résultent des formulations différentes des quatre bandes étudiées.

Les quatre produits de marquage analysés ont pu être identifiés et différenciés par l'analyse thermique qui se révèle une méthode pertinente et efficace car chaque bande préfabriquée pourra être caractérisée par son empreinte thermique (courbes ATG/ATD). Ce travail a conduit à la rédaction d'un mode opératoire [76] proposé à l'ASQUER en vue d'une future révision de la norme existante.

II- 4- Les produits spéciaux

Le béton peut se dégrader sous l'action de phénomènes physico-mécaniques (gel-dégel, etc.) ou physico-chimiques (action des sulfates, des chlorures des sels de déverglaçage, alcali-réaction, etc.). La pérennité de l'ouvrage peut nécessiter une réparation. Pour cela, les maîtres d'œuvre disposent de « produits spéciaux ».

Les produits spéciaux désignent aussi bien des produits de réparation que des produits de protection pour béton. Ils doivent être choisis en fonction de la pathologie du béton, des propriétés mécaniques (résistance à la traction ou à la compression, adhérence, etc.) et chimiques recherchées (résistance vis-à-vis de diverses attaques chimiques.)

Les produits de protection peuvent être à base de liants hydrauliques, organiques ou mixtes (minéral et organique). Parmi eux, les résines synthétiques sont des polymères organiques réactifs mono, bi ou tri composants. Les résines époxydes

sont aujourd'hui les produits spéciaux organiques les plus utilisés pour la réparation des bétons. C'est pourquoi elles font l'objet de recherches particulières au LCPC. Le terme « résine époxyde » s'applique aussi bien à l'un des composants appelée la « base » qu'à la résine qui est le résultat de la réaction de cette base avec un durcisseur (polyamine en général) qui lui est associé au moment de sa mise en oeuvre.

Une première étude a porté sur l'étude du comportement mécanique d'une résine époxy-amine aux jeunes âges à travers une analyse des mécanismes physico-chimiques associés à la constitution du réseau macromoléculaire [77]. Elle décrit plus particulièrement la mise au point des conditions opératoires par analyse DSC pour déterminer des températures de transition vitreuse reproductibles.

Une deuxième étude a porté plus particulièrement sur la mise au point d'un dosage des fonctions soufrées présentes dans certains durcisseurs de résines époxydes.

II- 4- 1- Détermination par DSC de la température de transition vitreuse d'une résine époxyde

Une étude bibliographique a montré qu'il n'existait pas de données précises sur le comportement des résines époxydes aux jeunes âges. Il était donc intéressant de déterminer le moment où la consistance du produit permet de le considérer comme un solide et celui où ses caractéristiques mécaniques peuvent être considérées comme constantes.

Au cours de l'étude expérimentale effectuée sur une résine époxyde réticulée par un durcisseur polyamine, des essais de traction à différents âges sur la résine préparée et conservée à 20 °C ont montré que ce matériau est viscoélastique et vieillissant. Ces deux aspects ont pu être découplés en séparant les contributions physico-chimiques (caractère vieillissant) de la réponse viscoélastique propre du matériau due à la sollicitation mécanique. Le vieillissement peut être caractérisé par la rigidité du réseau macromoléculaire, elle-même mesurée par la température de transition vitreuse (T_g) déterminée à l'aide d'une analyse par DSC.

La DSC nécessite une référence inerte et stable dans le temps. Une étude préliminaire a permis de montrer qu'une résine étuvée à 120 °C pendant 24 heures est complètement réticulée.

La détermination de la température de transition vitreuse a été effectuée sur des éprouvettes de résine préparées et conservées à 20 °C. Les éprouvettes peuvent subir deux sortes de traitements, soit un essai de traction, soit un essai de fluage sous une contrainte donnée (15 MPa).

Pour chaque éprouvette, trois mesures de T_g ont été effectuées :

- 1- la mesure de T_g à l'instant t_0 (début du chargement),
- 2- la mesure du T_g à l'instant $t_0 + t$ sur un échantillon ayant réticulé au repos (sans contrainte mécanique),
- 3- la mesure du T_g à l'instant $t_0 + t$ sur un échantillon ayant subi une contrainte donnée pendant une durée t donnée.

On constate que les résultats des mesures de T_g effectuées en (2) et (3) sont pratiquement identiques et que la température de transition vitreuse n'est pas affectée par la contrainte mécanique.

L'évolution de la température de transition vitreuse avec l'âge du matériau est présentée sur la figure 29. Elle montre que le vieillissement induit une augmentation de la température de transition vitreuse proportionnelle au logarithme de l'âge t_0 jusqu'à un âge t_{0v} où l'augmentation est beaucoup plus faible et à partir duquel la courbe semble tendre vers une valeur limite de la température de transition vitreuse [77].

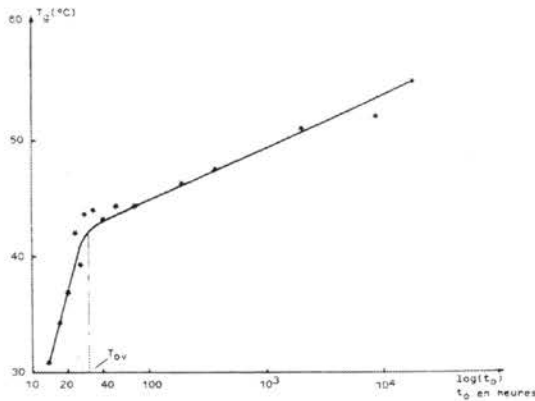


Fig. 29 - Variation de la température de transition vitreuse avec l'âge t_0 du matériau [77].

Si ces travaux ont permis de mieux comprendre l'influence de l'âge sur le comportement mécanique de ce type de résine, ils ne donnent aucune information sur le comportement thermomécanique d'une résine à son jeune âge, c'est-à-dire dans les conditions de fonctionnement réel du matériau dans le cadre d'une réparation d'ouvrage. En effet, dans ce cas, le problème posé est de savoir comment et au bout de combien de temps la résine injectée va atteindre la cohésion attendue et quelle sera la durée de l'assemblage réalisé.

Pour répondre à ce problème, les variations des caractéristiques mécaniques et viscoélastiques du polymère en fonction de son évolution physico-chimique ont été quantifiées. Diverses conditions de température et de sollicitation ont été abordées. Une résine commerciale, couramment utilisée dans les injections, a été employée pour effectuer des essais mécaniques de traction et de fluage, associés à des mesures de température de transition vitreuse afin de proposer un modèle de comportement général de cette résine [78].

Les résultats des analyses DSC montrent que la température de transition vitreuse, température qui correspond à une température moyenne d'utilisation pour la réparation d'ouvrages d'art, d'échantillons préalablement conservés dans une étuve à 20 °C, augmente assez rapidement pendant les 20 premières heures de réticulation, qui correspondent à la formation du réseau tridimensionnel. Ensuite,

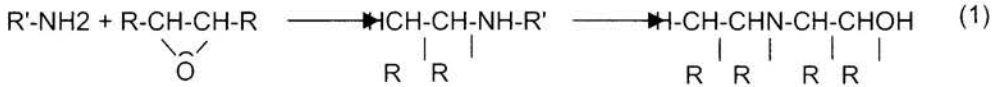
l'augmentation devient nettement plus faible pour tendre progressivement vers une valeur limite. Cette dernière, proche de 61 °C, est atteinte au bout d'environ 6 mois et correspond à un matériau qui peut être considéré comme chimiquement stable et donc complètement réticulé. La courbe d'évolution obtenue, non présentée ici, rappelle celle de la figure 29.

Sachant que la température de transition vitreuse croît avec le degré de réticulation, les résultats expérimentaux obtenus permettent de dire qu'il sera préférable de solliciter cette résine et donc de ne remettre en fonctionnement l'ouvrage d'art réparé qu'à partir du moment que les réactions chimiques tendent à se stabiliser, soit après une réticulation d'au moins 20 heures à 20 °C [78].

II- 4- 2- Dosage des fonctions soufrées dans les résines époxydes

Selon les modes opératoires de la normalisation française, les bases des résines époxydes, qui sont des polymères époxydes purs ou modifiés, sont caractérisées par leur indice d'époxyde [79] ; les durcisseurs, qui sont généralement des polyamines sont caractérisés par leur indice de basicité [80].

La polycondensation d'amines sur les cycles oxirane des époxydes se traduit par la création progressive d'un réseau macromoléculaire tridimensionnel (réticulation) selon la réaction (1).

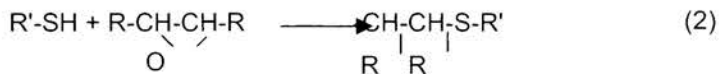


Si les durcisseurs des résines époxydes sont, dans la plupart des cas, des polyamines, il existe sur le marché des durcisseurs bifonctionnels constitués de polyamines et de thiols. En effet l'ajout de thiols présente deux avantages majeurs :

- ce sont de très bons agents réticulants. La présence de thiols permet non seulement d'accélérer le processus de réticulation, mais aussi, en cas de polyfonctionnalité, d'assurer une très forte cohésion du polymère, conduisant ainsi à un renforcement des propriétés mécaniques (traction, flexion) ;

- ils représentent une solution pour l'obtention de résines époxydes durcissables à température ambiante. En effet, afin de simplifier les techniques et de réduire ainsi les coûts de mise en oeuvre, on recherche une réticulation des résines sans apport d'énergie calorifique. Comme la réaction de polymérisation des époxydes avec les thiols est exothermique, c'est elle qui fournit l'énergie nécessaire à l'action du durcisseur sur la résine époxyde.

La réaction de thiols avec les époxydes (2) est représentée ci-dessous :



En revanche, et parallèlement à ces deux avantages, il existe certains inconvénients à utiliser des thiols dans les produits de réparation. En effet, les thiols ont une volatilité élevée, expliquée par le fait que la liaison S-H est moins polarisée que la liaison O-H, qui n'autorise pratiquement pas l'établissement de liaisons hydrogène

intermoléculaires. Cette volatilité, associée à leur odeur très désagréable, constitue un handicap à leur utilisation pour des usages publics.

L'idée d'associer des thiols légers avec des dérivés époxydes aliphatiques ou aromatiques pourrait apparaître comme judicieuse. On disposerait ainsi de produits peu volatils, et donc dépourvus d'odeur désagréable. Cependant, on obtient des produits de fonctionnalité peu élevée, qui paraît les rendre inaptes à réticuler efficacement les époxydes.

On peut identifier trois types de durcisseurs thiols pour résines époxydes :

- les polymères polysulfures à terminaison thiol,
- les composés d'addition époxyde-mercaptan,
- les esters de polyols d'acides mercaptocarboxyliques.

Lorsqu'un durcisseur pour résine époxyde contient des fonctions amines et des fonctions thiols, l'indice de basicité tel que le définit la norme NF P 18-813 [80] n'est pas représentatif du résultat de la réaction de la base sur le durcisseur. Il était donc intéressant de mettre au point une méthode de dosage des thiols dans les durcisseurs pour résines époxydes.

Deux méthodes de dosage potentiométrique des fonctions thiols contenues dans les durcisseurs de résines époxydes ont donc été adaptées. Pour cela, nous avons utilisé un durcisseur contenant des charges minérales.

Dans un premier temps, nous nous sommes référés à un mode opératoire de dosage en retour mis au point pour évaluer les fonctions soufrées dans les bitumes [81]. Cette méthode de dosage des thiols est basée sur la formation de complexes mercuriques qui se comportent comme des bases et peuvent réagir avec l'acide perchlorique (HClO_4) en milieu acétique, les fonctions thiols ne réagissant pas avec HClO_4 [82]. L'acide perchlorique qui n'a pas réagi est alors dosé par une solution de carbonate de sodium (Na_2CO_3). Lorsque des amines sont présentes dans le milieu, leur caractère basique les amène à réagir avec l'acide. Une partie de l'acide perchlorique est alors consommée par les amines. La détermination de la quantité de thiols nécessite donc un dosage préalable des amines contenues dans le produit analysé, qui a été réalisé suivant la norme NF P 18-813 [80].

Dans un second temps, un mode opératoire basé sur les propriétés de précipitation des thiols par les sels d'argent [83] a été utilisé. Cette méthode consiste à doser directement les thiols avec une solution de nitrate d'argent (AgNO_3).

Les rendements des dosages des thiols contenant des quantités connues d'amine et de thiols purs, reportés dans le tableau 16, montrent que ces deux méthodes permettent un dosage représentatif des fonctions thiols dans une solution.

Tableau 16 - Rendements du dosage des fonctions thiols contenues dans des solutions contenant des quantités connues de d'amine et de thiols

Méthode de dosage	formation de complexes mercuriques		précipitation de sels d'argent	
	Composition de la solution	Hexylamine + benzène thiol	1,6 Hexanedithiol	Benzenethiol
Rendement fonction thiol en	96,7 % ± 8,5 %	91,2 % ± 1,7 %	98,7 % ± 1,6 %	101,5 % ± 2,2 %

Appliquées au dosage des fonctions thiols contenues dans le durcisseur, chargé et après extraction des charges selon la norme NF T 30-074 [84], d'une résine époxyde commerciale, ces deux méthodes de dosage conduisent à la détermination d'une concentration en fonction thiol identique de l'ordre de 1,43 eq/kg (moyenne des valeurs de thiols dosés par chaque méthode) (tableau 17). Ces deux méthodes peuvent donc être envisagées pour doser la quantité de thiols présente dans le durcisseur chargé.

Tableau 17 - Comparaison des résultats obtenus pour le dosage des thiols dans le durcisseur par les deux méthodes

<i>I</i>	Dosage en retour	Dosage par AgNO ₃
Thiol dosés dans la partie organique (eq/kg)	1,47 ± 0,070	1,23 ± 0,058
Thiol dosés dans le durcisseur chargé (eq/kg)	1,56 ± 0,035	1,39 ± 0,076

Les valeurs sont rapportées à un kilogramme de durcisseur chargé.

II- 5- Conclusion

L'utilisation des méthodes d'analyse thermique (ATG et DSC) pour les matériaux polymères utilisables dans les ouvrages d'art s'est révélée positive dans plusieurs cas.

La DSC a permis de mieux comprendre le comportement au jeune âge des résines utilisées dans la réparation des ouvrages d'art en suivant l'évolution de la température de transition vitreuse T_g.

Concernant les PE utilisés dans les haubans et les câbles des caissons de précontrainte de pont et dans les géomembranes assurant l'étanchéité des bassins de rétention d'eau pluviales ou de décharges, l'analyse thermogravimétrique ATG a permis de mettre au point un mode opératoire pour doser le noir de carbone. Ce mode opératoire a été repris pour la certification des géomembranes.

Enfin, il a été démontré lors de ces travaux que l'analyse thermique est utilisable pour suivre et mettre en évidence le vieillissement de certaines peintures. Elle permet également de différencier les diverses natures chimiques des bandes préfabriquées utilisées en signalisation routière horizontale et surtout de déceler des variations de fabrication dans ces dernières.

Pour les deux méthodes de dosage potentiométriques des thiols présents dans certains durcisseurs de résines époxydes testées, les dosages de composés purs ont montré que ces deux méthodes de dosages sont répétables et représentatives de la quantité des composés présents dans les solutions.

Les résultats obtenus sur le durcisseur d'une résine époxyde commerciale ont mis en évidence le fait que les deux méthodes peuvent être appliquées sur le produit chargé comme sur sa partie organique extraite, à condition que les charges minérales ne contiennent pas de carbonates car ces composés réagissent avec l'acide perchlorique.

III- Les matériaux cimentaires

Le béton, et plus généralement les matériaux à base de ciment, font partie de notre environnement quotidien. Depuis qu'il est utilisé, ses performances sont en constante amélioration. On trouve aujourd'hui des bétons à hautes performances et à ultra-hautes performances. Ces évolutions sont essentiellement dues à l'optimisation de leur formulation :

- ajustement des quantités relatives d'eau et de ciment (rapport E/C),
- ajouts de composants minéraux, actifs ou non : fumées de silice, etc.),
- ajouts de composants organiques comme les adjuvants.

Parmi les composants de base des bétons (ciment, eau, granulats), le ciment représente la partie active du matériau. Lors de la prise du béton, ses constituants subissent des modifications chimiques en réagissant avec l'eau, suivant des réactions exothermiques complexes qui en font un liant entre les granulats. Si certains ajouts, que les formulateurs de béton adaptent aux exigences des utilisateurs, permettent de modifier les caractéristiques mécaniques des bétons, c'est qu'ils interagissent avec les composés du constituant de base des ciments, le clinker¹⁰.

Afin de limiter les problèmes parfois rencontrés au moment de la mise en œuvre (durcissement précoce, ségrégation, etc.) et d'améliorer la durabilité des ouvrages, il est impératif de comprendre les interactions qui existent entre les constituants des bétons.

Dans ce but, les recherches ont consisté à mettre au point des méthodes d'analyse susceptibles d'identifier et de doser les constituants des bétons à différentes étapes du durcissement (au gâchage, au jeune âge, après vieillissement).

Parallèlement, le LCPC en tant que membre du comité particulier de la marque « NF adjuvants pour bétons, mortiers et coulis-produits de cure » (NF 085) et de la commission de normalisation française qui tient également lieu de groupe miroir français pour la normalisation européenne des adjuvants (P18A), est informé en permanence des nouveaux adjuvants mis sur le marché, ainsi que des problèmes rencontrés, non seulement par les utilisateurs mais aussi par les fabricants. Les essais réalisés lors de l'admission d'un adjuvant à la marque NF reposent, d'une part, sur l'identification de ses caractéristiques chimiques suivant des modes opératoires normalisés (détermination de l'extrait sec, établissement du spectre infrarouge, détermination de la teneur en chlorures, détermination de la teneur en alcalins) et, d'autre part, sur la réalisation d'essais physiques appropriés. Les essais physiques, qui sont réalisés à l'aide d'un ciment de référence dont les caractéristiques physico-chimiques sont précisément spécifiées dans la norme EN 480-1, ont pour but de vérifier l'efficacité de l'adjuvant (fluidifiant, entraîneur d'air, retardateur de prise, etc.). Depuis quelques années, les industriels français sont confrontés à un problème d'approvisionnement en ciment de référence. En effet, les spécifications européennes sur les ciments ne leur permettent plus de se procurer un ciment de référence dans une cimenterie en France. De plus, du fait d'une évolution

¹⁰ Clinker : Mélange de silicate tricalcique ($3\text{CaO}.\text{SiO}_2$), de silicate bicalcique ($2\text{CaO}.\text{SiO}_2$), d'aluminate tricalcique ($3\text{CaO}.\text{Al}_2\text{O}_3$) et de ferroaluminate tétracalcique ($4\text{CaO}.\text{Al}_2\text{O}_3.\text{Fe}_2\text{O}_3$).

possible de la composition des ciments, il est difficile de définir une référence stable. Les diverses discussions qui ont animé les réunions du comité particulier ont abouti à la conclusion qu'il était nécessaire de disposer d'une méthode chimique alternative qui permettrait d'alléger la fréquence des essais physiques, par ailleurs lourds et coûteux, en procédant à un contrôle chimique plus approfondi. Si la spectrométrie IRTF est une technique performante pour distinguer les familles d'adjuvants entre elles et détecter certaines modifications de formulation, elle ne permet pas de discriminer les adjuvants qui appartiennent à une même famille chimique. C fait à conduit à effectuer une étude de faisabilité sur l'utilisation de l'analyse thermogravimétrique à la caractérisation des adjuvants. Les premiers résultats montrent que l'analyse thermogravimétrique (ATG) permet, d'une part, de distinguer les différentes familles chimiques d'adjuvants et, d'autre part, de séparer des adjuvants de composition différente au sein d'une même famille [85]. L'étape suivante de ce travail a consisté à vérifier si l'analyse thermogravimétrique permettaient de distinguer les constituants de mélanges d'adjuvants commerciaux.

La première partie de ce chapitre est consacrée aux études des interactions entre le ciment et des composants organiques comme les adjuvants. Tout d'abord, nous abordons une étude sur la détection de superplastifiants « classiques » dans les pâtes de ciment durcies. Ensuite, après avoir caractérisé les adjuvants de la nouvelle génération, conçu pour les bétons auto-nivelant (BAN), nous montrons comment l'analyse ATG permet d'affiner la classification des adjuvants classiquement réalisée par spectrométrie IRTF.

La deuxième partie de ce chapitre expose comment, grâce à l'évolution des technologies, l'utilisation de la spectrométrie d'infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) a été étendue à l'analyse des composants minéraux des ciments. L'intérêt des techniques de diffraction des rayons X, de la thermogravimétrie et de la thermoporométrie comme méthodes complémentaires pour la caractérisation des composants des ciments et de leur évolution au cours du temps est également montré.

Enfin, la troisième partie traite de la caractérisation, au sein d'un matrice cimentaire, d'un inhibiteur de corrosion utilisé dans les bétons armés.

III- 1- Les Adjuvants

L'ajout d'adjuvants dans les bétons représente un avantage incontestable dans la modification :

- de la mise en œuvre, avec l'utilisation de plastifiants, de superplastifiants, ou de plastifiants réducteurs d'eau,
- de la prise et du durcissement, avec l'utilisation d'accélérateurs de prise, d'accélérateurs de durcissement et de retardateurs de prise,
- de propriétés particulières, avec l'utilisation d'entraîneurs d'air, d'hydrofuges de masse ou de colorants.

Toutefois, des problèmes de raidissement précoces inopinés sont parfois constatés au cours de la mise en œuvre de bétons, mortiers ou coulis contenant des adjuvants de type plastifiants réducteurs d'eau, superplastifiants, adjuvants pour coulis d'injection pour précontrainte, etc. La multiplication de ces problèmes, avec la

généralisation de l'emploi de superplastifiants, a incité le LCPC à entreprendre en 1995, des recherches visant à comprendre l'origine de ces phénomènes liés, en partie, aux interactions entre les molécules de superplastifiants, et les grains de ciment. Un des axes de cette recherche reposait sur le fait que les problèmes de raidissement ne se produisent qu'avec certaines formulations de ciments. L'étude des interactions physico-chimiques entre les superplastifiants et les ciments représentait une part importante de ce thème de recherche.

La suite logique de ces travaux était d'étendre les investigations à l'étude des superplastifiants introduits dans un nouveau type de béton, apparu en France dans les années 1990, les bétons à hautes performances (BHP) ou auto-nivelants (BAN).

Les études décrites dans ce chapitre sont considérées, dans un premier temps, du point de vue des problèmes de détection des superplastifiants « classiques » dans les bétons durcis et, dans un deuxième temps, du point de vue de la caractérisation des superplastifiants « de nouvelle génération ».

III- 1- 1- Évolution des superplastifiants « classiques » dans les pâtes de ciment durcies

Depuis 1980, avec l'essor de l'utilisation des superplastifiants dans la formulation des bétons, les chimistes cherchent à maîtriser la synthèse de molécules destinées uniquement à cet usage. L'origine des désordres qui peuvent survenir sur un chantier (durcissement précoce, temps de prise trop longs, manque de résistance mécanique, etc.) a alors été recherchée en examinant la compatibilité entre le ciment et l'adjuvant, sans oublier le rôle important du rapport de la quantité d'eau sur celle de ciment (E/C). La mise en cause de l'adjuvant dans ces problèmes nécessite de pouvoir établir de façon univoque sa responsabilité. On se trouve ici dans le cas d'expertises, dans lesquelles le LCPC doit souvent s'engager, qui nécessitent de doser l'adjuvant introduit dans le béton. L'importance de cet enjeu a incité l'ATILH¹¹ et le LCPC à se doter d'une méthode de détermination des adjuvants dans les bétons durcis, objet de la thèse de C. Mary-Dippe [86].

Seule la partie qui concerne la caractérisation des superplastifiants étudiés, qui nous ont été fournis par l'ATILH, est développée.

La première étape de ce travail a consisté à réaliser une caractérisation physico-chimique des superplastifiants d'origine, nécessaire avant d'aborder l'étude du devenir des superplastifiants extraits de pâtes de ciment durcies dans une deuxième étape.

Trois échantillons appartenant aux trois familles de superplastifiants les plus fréquemment utilisés ont été étudiés :

- polynaphtalènes sulfonates (PNS),
- polymélatamines sulfonates (PMS),
- lignosulfonates (LG).

Les PNS et les PMS sont des molécules de synthèse, les LG des sous-produits de la fabrication de la pâte à papier.

¹¹ Association technique de l'industrie des liants hydrauliques.

III- 1- 1- 1- *Caractérisation des superplastifiants*

Une carte d'identité de chacun des produits a été réalisée à l'aide d'essais de caractérisation normalisés (spectrométrie infrarouge, détermination de l'extrait sec, détermination de la teneur en chlorures, masse volumique, pH), utilisés dans le cadre du suivi de la production des adjuvants inscrits à la marque NF [87].

Les spectres IRTF de chacun des adjuvants permettent de différencier les familles entre elles, sans qu'une distinction entre les produits d'une même famille soit possible. Sur les spectres de chacune des familles (fig. 30), on retiendra les bandes d'absorption infrarouge caractéristiques rassemblées dans le tableau 18.

Tableau 18 - Bandes d'absorption infrarouge caractéristiques des superplastifiants

Famille chimique du superplastifiant	Fréquences de vibration (cm ⁻¹)	Vibration chimique	Fonction chimique
PNS	1 600 et 1 500	ν C=C	Cycle aromatique
	1 444	δ C-H	Ethyl (CH ₂)
	1 356	δ C-H	Méthyl (CH ₃)
	1 184-1 120 et 1 034	ν S=O	sulfonate
	829, 752 et 562	δ C-H	Substitution aromatiques
	682 et 622	ν S=O	Sulfonates dans les PNS
PMS	1 555 et 1 485	ν C=N	Cycle triazine
	1 360	δ C-N	Amine
	186 et 1044	ν S=O	Sulfonate
	810	ν C=N	Cycle triazine
LG	1 600 et 1 500	ν C=C	Cycle aromatique
	1 604	ν C-O	Carboxylique (COO ⁻)
	1 210 et 1 040	ν S=O	Sulfonate
	651	δ S-O	Sulfonates dans les LG

ν - Vibrations d'élongation ; δ - Vibrations de déformation.

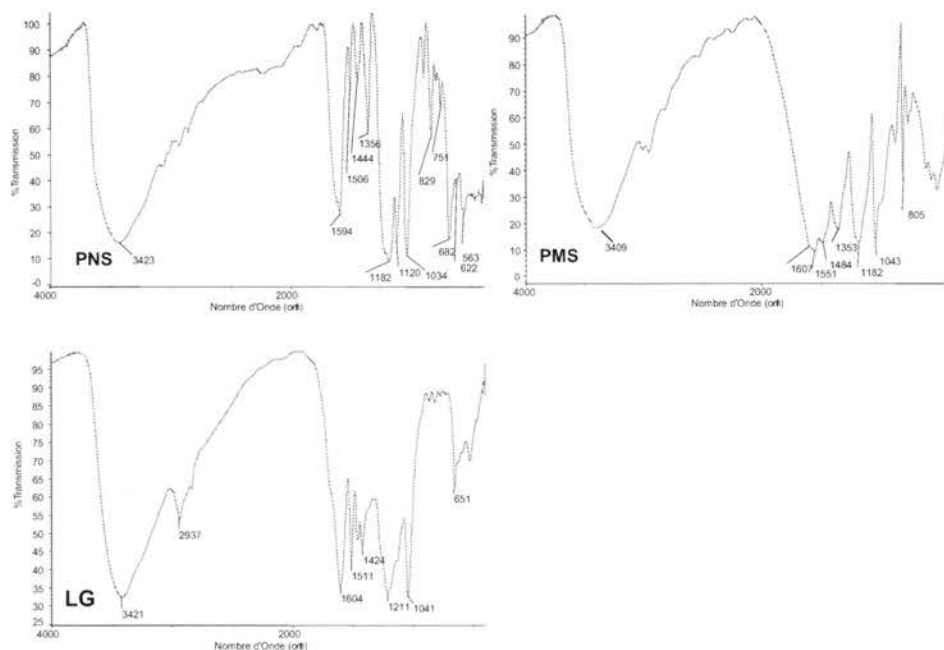


Fig. 30 - Spectre IRTF des trois superplastifiants étudiés.

Ces essais ne sont pas suffisants pour une caractérisation complète des adjuvants. En effet, le nombre de groupements sulfonates et la taille des polymères sont en grande partie responsables de la dispersion des particules de ciment au contact de l'eau de gâchage [88, 89].

Les groupements sulfonates ont été déterminés par un dosage acide-base et par formation de cendres sulfatées selon la norme NF T 60-143¹² [90]. Ces deux méthodes, qui conduisent à des résultats similaires, montrent que les nombres de groupements sulfonates des PNS et des PMS sont comparables, et environ 60 à 70 % plus élevés que ceux des LG [86].

La technique la mieux adaptée pour évaluer la taille de macromolécules telles que les superplastifiants est la chromatographie d'exclusion stérique (CES). Toutefois, la mise au point des conditions d'analyse par CES en phase aqueuse nécessite une attention particulière : le remplissage de la colonne chromatographique et l'éluant doivent permettre de réaliser uniquement une séparation en fonction de la taille des molécules du mélange à analyser.

En s'inspirant des travaux de Basile et Ferrari [88, 91], la séparation a été réalisée à l'aide de deux colonnes chromatographiques remplies d'un gel de type divinylbenzène sulfoné ($V_{\text{exclusion}} = 10,1 \text{ mL}$; $V_{\text{perméation totale}} = 20,2 \text{ mL}$). Afin d'éliminer les phénomènes d'exclusion ionique, nous avons utilisé un éluant acide, composé d'une solution aqueuse d'acide orthophosphorique 10^{-1} M (acide utilisé pour

¹² Remplacée aujourd'hui par la norme : NF ISO 3987 de mai 1999.

l'extraction des adjuvants dans les matériaux cimentaires), ajusté à un pH de 2 (à ce pH, les sites anioniques des polymères et du gel chromatographique sont sous forme protonée). Dans ces conditions d'analyse, nous n'avons pas obtenu de séparation satisfaisante des LG. Par contre, les chromatogrammes obtenus pour les PNS et les PMS (fig. 31) montrent qu'au sein d'une même famille chimique, les adjuvants ne présentent pas la même distribution en taille moléculaire.

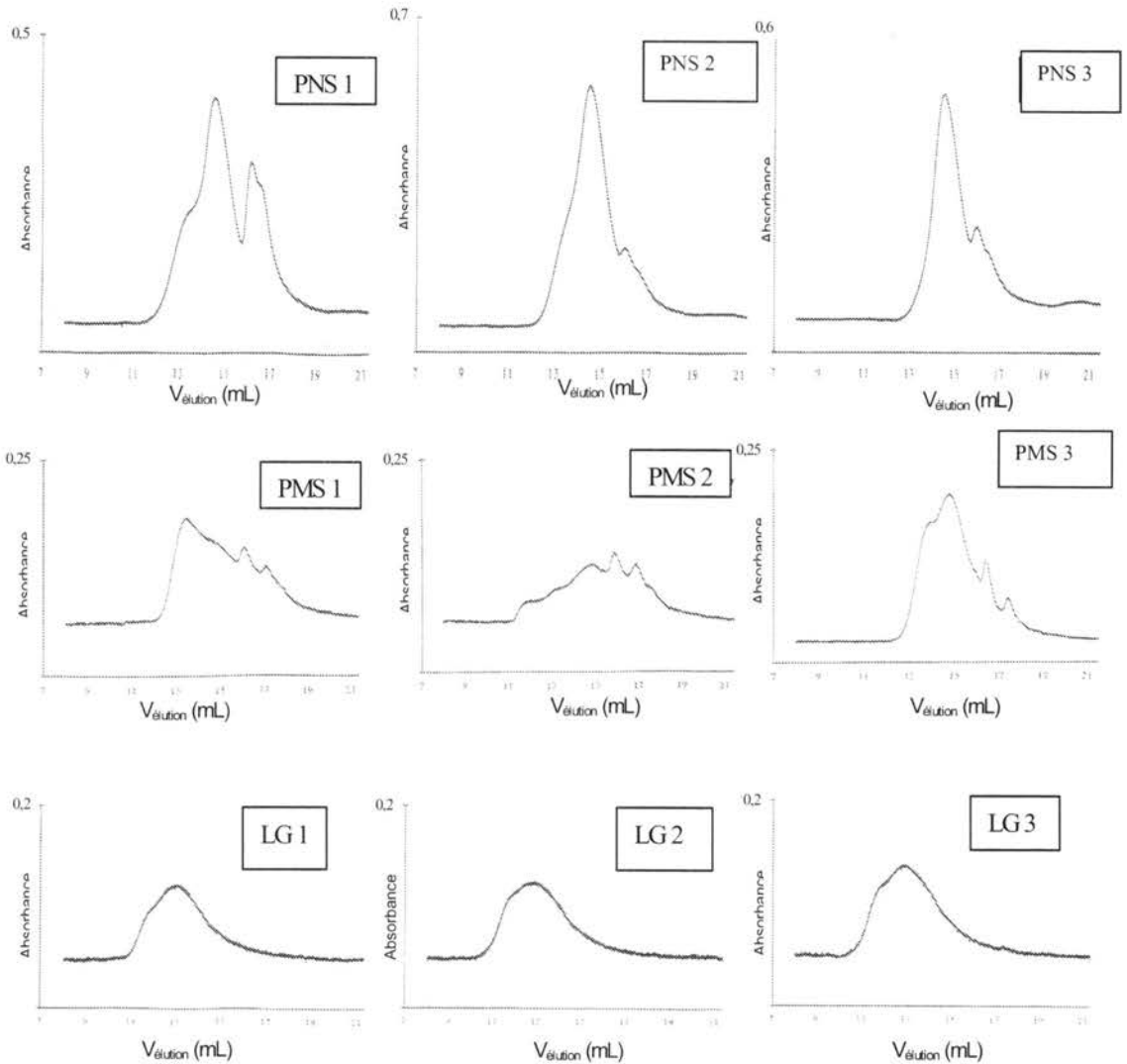


Fig. 31 - Chromatogrammes de PNS et PMS commerciaux.

Colonnes - Shodex ionpak KS 803 et KS 804
($V_{\text{exclusion}} = 10,1 \text{ mL}$; $V_{\text{perméation totale}} = 20,0 \text{ mL}$)
Eluant : H_3PO_4 , NaOH , H_2O (pH = 2)
Débit : 1 mL/min.
Quantité injectée : 10 μg
Détection UV à 220 nm.

III- 1- 1- 2- Détection et dosage par CES d'un PNS et d'une PMS extraits de pâtes de ciment durcies

Parmi toutes les techniques d'analyses envisagées (spectrométrie de masse, RMN, électrophorèse capillaire), la chromatographie d'exclusion stérique en phase aqueuse s'est avérée la plus intéressante pour l'étude des superplastifiants « classiques » extraits de pâtes de ciments durcies (PCD) [86].

Les chromatogrammes de solutions d'extraction des pâtes de ciment durcies vieilles 2 ans en laboratoire, contenant différentes quantités de PNS et LS, ne montrent pas de différence de distribution en masse moléculaire par rapport au produit pur. De même, le calcul de la surface des chromatogrammes met en évidence que la méthode d'extraction retenue, suivie d'une analyse par CES, permet de retrouver jusqu'à 80 % de la masse d'adjuvant introduit dans la pâte de ciment (fig. 32).

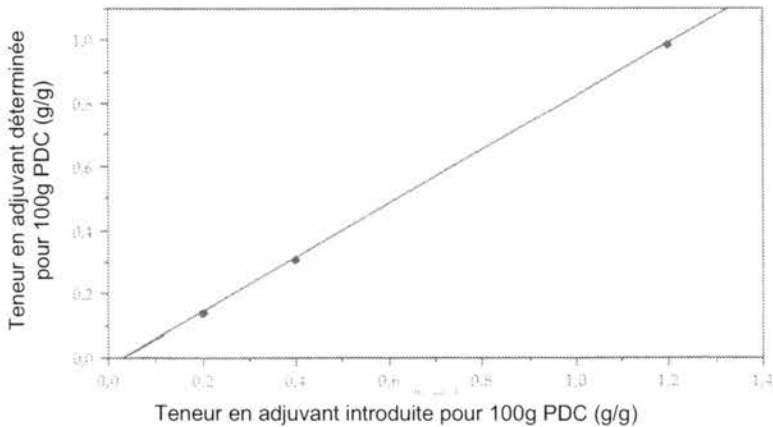


Fig. 32 - Détermination par CES d'un PNS extrait d'une pâte de ciment durcie deux ans.

La détection et le dosage par CES des polyméamines sulfonates (PMS) extraites de pâtes de ciment durcies se sont avérées impossibles dans les conditions d'analyse retenues, car cette molécule subit une hydrolyse en milieu basique. La polyméamine ainsi formée est insoluble dans le milieu interstitiel [92]. En effet, nous avons montré que la réponse chromatographique d'une solution de PMS à un pH de 13,6 (pH d'un ciment au jeune âge), diminue d'environ 90 % en une semaine. Les PMS étant des molécules qui contiennent des atomes d'azote, le dosage de l'azote total par la méthode de KJELDAHL, selon un mode opératoire décrit dans la norme NF X 31-111, s'est avéré une méthode pertinente pour doser 75 % de PMS dans des pâtes de ciment durcies, après une extraction suite à 21 mois de vieillissement naturel en laboratoire.

III- 1- 1- 3- Conclusions

Parmi les différentes méthodes d'analyses envisagées pour détecter et doser les superplastifiants dans les pâtes de ciment durcies, la chromatographie liquide haute performance à polarité de phase inversée comme la chromatographie d'exclusion stérique en milieu aqueux, se sont avérées pertinentes pour la détection et le dosage

des PNS et des LG. En ce qui concerne les PMS, leur hydrolyse, mise en évidence par CES, ne permet pas leur détermination par chromatographie. Toutefois, le dosage de ces adjuvants dans les pâtes de ciment durcie est possible par le dosage de l'azote total par la méthode de KJELDHAL.

Au terme de cette étude, on dispose d'une méthode de dosage des superplastifiants « classiques » dans les matériaux cimentaires [93] ainsi qu'une méthode d'étude de l'évolution de ces adjuvants.

III- 1- 2- Caractérisation des adjuvants de « nouvelle génération »

Depuis 1990, un nouveau type de béton est apparu sur le marché français : le béton autonivelant (BAN). Ces bétons spéciaux sont définis comme étant des bétons très fluides qui se mettent en place sous le seul effet de la gravité, sans qu'il soit nécessaire de les vibrer, même dans des coffrages très complexes. Toutefois, ces bétons ne sont qualifiés d'autonivelants que si le matériau durci présente des propriétés homogènes, c'est-à-dire s'il n'a pas subi de ségrégation [94, 95, 96]. La mise en place de tels bétons nécessite l'ajout de superplastifiants, dits « superplastifiants de nouvelle génération » particulièrement actifs qui, tout en étant ajoutés à faible dose, assurent un bon étalement du matériau au jeune âge. Cependant, afin d'éviter les phénomènes de ségrégation induits par l'étalement élevé du béton, un adjuvant spécifique, que l'on appelle agent de viscosité, est fréquemment ajouté [94, 95, 97, 98].

Aujourd'hui, la nature et les modes d'action des nouveaux superplastifiants et des agents de viscosité sont encore mal connus. Sans chercher à déceler les secrets de fabrication des fabricants, et dans le but :

- d'une part, de contrôler dans le temps la constance de fabrication des produits et de vérifier les conformités relatives à des spécifications générales,
- d'autre part, d'identifier la (les) fonction(s) active(s) de ces nouveaux adjuvants utilisés dans les BAN,

les résultats d'essais de caractérisation physico-chimiques sont rapportés dans ce travail. Certains de ces essais, comme la détermination de l'extrait sec [99], la détermination de la perte au feu [100] et l'analyse par spectrométrie infrarouge sont normalisés [101]. Des mesures de masse volumique [102] et de pH sont également réalisées, et les analyses par spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)¹³ sont utilisées pour distinguer les adjuvants selon les groupements fonctionnels qui assurent leur effet fluidifiant. Enfin, des analyses thermogravimétriques ont permis d'identifier les adjuvants au sein d'une même famille comportant des groupements fonctionnels identiques.

Dans ce but, une étude a été menée sur dix superplastifiants de « nouvelle génération » commerciaux (SP1 à SP10), quatre agents de viscosité (AV1 à AV4) et un adjuvant qui cumule les fonctions de superplastifiant et d'agent de viscosité (SPAV). Les analyses thermogravimétriques, qui ont nécessité la mise au point des conditions opératoires, ont tout d'abord été réalisées sur différentes familles d'adjuvants classiques (PNS, PMS, LS) avant d'être appliquée aux superplastifiants de nouvelle génération (polycarboxylates).

¹³ Les spectres sont enregistrés en mode transmission, entre 4 000 et 400 cm⁻¹ avec une accumulation de 32 balayages et une résolution de 2 cm⁻¹ avec un spectrophotomètre à transformée de Fourier Nicolet modèle Impact 410.

Cette étude ne traite que de la caractérisation physico-chimique des adjuvants de « nouvelle génération » sans aborder les aspects toxicologiques. De la même façon, les interactions entre le ciment et les adjuvants, qui sont liées à leur efficacité, ne sont pas traitées ici.

III- 1- 2- 1- Mode d'action des superplastifiants traditionnels et de nouvelle génération

Selon la norme NF P 18-103 [103] qui définit les adjuvants, les superplastifiants (traditionnels) favorisent la mise en place du matériaux en influant :

- sur la rhéologie du matériau ; ils permettent alors, à teneur en eau égale, d'augmenter l'ouvrabilité du matériau sans en diminuer la résistance mécanique ;
- et/ou sur la teneur en eau, qui est alors réduite pour une ouvrabilité donnée, conduisant ainsi à un gain de résistance mécanique.

Ces adjuvants permettent d'augmenter l'ouvrabilité du matériau car ils permettent de minimiser les forces d'attraction entre les particules de ciment en s'adsorbant sur celles-ci (effet dispersant). C'est principalement l'effet de défloculation par répulsion électrostatique, suite à l'adsorption de molécules portant de nombreuses charges de même signe, qui est à l'origine de la dispersion pour les superplastifiants classiques (fig. 33) [104, 105].

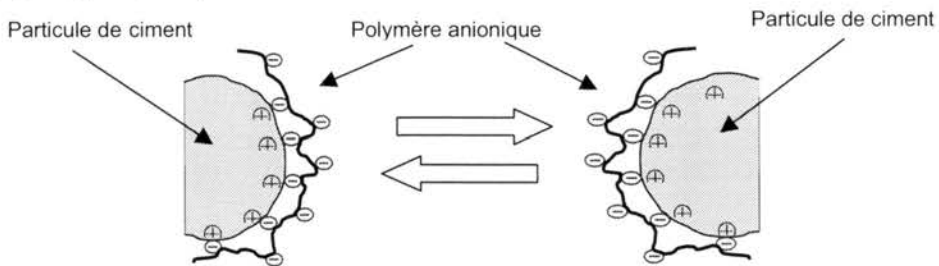


Fig. 33 - Deux particules de ciment recouvertes de polymères anioniques :
dispersion par répulsion électrostatique [104].

Les superplastifiants traditionnels s'adsorbent surtout à plat sur la particule de ciment. Formés d'une chaîne unique ou peu ramifiée portant de nombreuses charges négatives, ils favorisent la dispersion des particules par répulsion électrostatique. L'électroneutralité des polymères est assurée par des contre ions positifs, qui forment une double couche dans l'espace interparticulaire.

De même, les nouveaux superplastifiants s'adsorbent à la surface des grains de ciment par l'intermédiaire de leurs charges anioniques (polymères d'esters acryliques). Par contre, leur action dispersante, liée à la présence de groupements polyoxyde d'éthylène très encombrants, est principalement due à des répulsions stériques. Électriquement neutres, n'ayant donc que peu d'affinité avec la surface de la particule de ciment, et hydrophiles, les chaînes de polyoxyde d'éthylène se déploient loin dans l'eau environnante. Il y a donc une lubrification des grains de ciment par répulsion stérique comme le propose le schéma représenté sur la figure 34 [104, 105]. La nature chimique (longueur des chaînes de polyoxyde d'éthylène, nombre de groupements anioniques, etc.) des superplastifiants de la nouvelle génération joue un rôle important dans leur action fluidifiante vis-à-vis des pâtes de ciment [106].

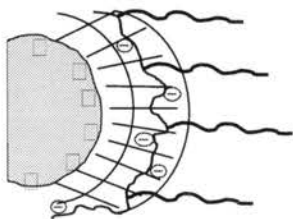


Fig. 34a : Particule de ciment recouverte d'un polymère acrylique greffé polyoxyde d'éthylène.

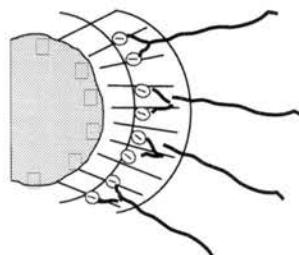


Fig. 34b : Particule de ciment recouverte d'un polymère polyoxyde d'éthylène anionique.

Fig. 34 - Particules de ciment recouvertes de nouveaux superplastifiants [104].

Toutefois, en diminuant la viscosité des bétons, les nouveaux superplastifiants peuvent être à l'origine d'un phénomène de ségrégation. Pour remédier à cet inconvénient, les formulateurs ajoutent parfois des produits qui augmentent la viscosité du milieu : les agents de viscosité [98].

III- 1- 2- 2- Caractéristiques chimiques et physico-chimiques des nouveaux adjuvants

La structure chimique exacte des superplastifiants de nouvelle génération n'est pas révélée par les fabricants d'adjuvants. Toutefois d'après la littérature [95, 104], il s'agit de :

- copolymères d'ester méthacryliques ou acryliques chargés négativement, sur lesquels sont fixés des groupements polyoxydes d'éthylène (non chargés);
- ou de polyoxydes d'éthylènes comportant des groupements terminaux anioniques.

Les caractéristiques physico-chimiques des dix superplastifiants commerciaux de la « nouvelle génération » étudiés sont rassemblées dans le tableau 19.

Tableau 19 - Caractéristiques physico-chimiques de dix superplastifiants commerciaux de « nouvelle génération »

Nom	Extrait sec (%) (NF EN 480-08) [99]	Matière minérale (%) (NF P 18-807) [100]	Masse volumique à 20°C (g/mL) (NF T 30-020) [102]	pH*
SP1	29,5	4,8	1,051	3,3
SP2	21,5	7,8	1,039	6,6
SP3	31,4	3,5	1,056	5,3
SP4	29,8	12,9	1,079	6,8
SP5	21,7	9,8	1,055	7,0
SP6	20,8	8,0	1,044	6,5
SP7	35,7	9,2	1,100	6,7
SP8	36,4	14,8	1,109	6,2
SP9	30,5	10,7	1,064	6,5
SP10	36,6	8,5	1,071	4,8

* Mesures réalisées à 25 °C l'aide d'une électrode combinée au calomel (Hg_2Cl_2) saturée au chlorure de potassium (KCl) et d'un potentiomètre Metrom Titrimo DMS 716.

Les mesures de pH permettent de distinguer deux classes d'adjuvants :

- ceux qui ont un pH acide (SP1 et SP10),
- ceux qui ont un pH proche de la neutralité (SP2 à SP9).

Les analyses infrarouge des dix adjuvants de la nouvelle génération conduisent à un classement identique. En effet, les spectres IRTF des adjuvants SP1 et SP10 sont identiques. De même les spectres IRTF des adjuvants SP2 à SP9 comportent les mêmes bandes d'absorption, donc les mêmes groupements fonctionnels.

Afin de préciser la nature chimique des adjuvants analysés, une étude des spectres IRTF est menée en regroupant les adjuvants par familles fonctionnelles. Devant la complexité de ces produits, il paraît illusoire de chercher à attribuer la totalité des bandes d'absorption présentes sur les spectres IRTF ; c'est pourquoi seules les principales bandes d'absorption caractéristiques ont été identifiées.

① Analyse des spectres IRTF des adjuvants SP1 et SP10

Les principales bandes d'absorption présentes sur les spectres IRTF des adjuvants SP1 (fig. 35) et SP10, sont rassemblées dans le tableau 20.

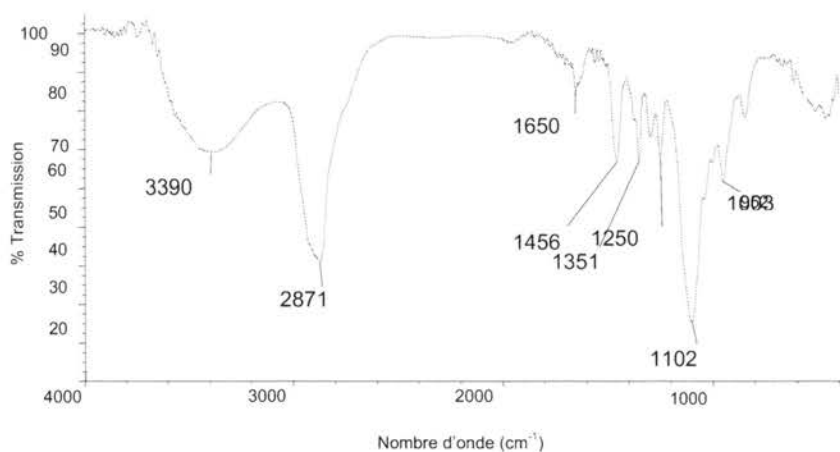


Fig. 35 - Spectre infrarouge de l'extrait sec du superplastifiant SP1 analysé en pastille KBr à 1 %.

Tableau 20 - Attribution des principales bandes d'absorption des spectres IRTF des superplastifiants SP1 et SP10

Fréquences de vibration (cm ⁻¹)	Liaisons chimiques	Groupements chimiques
3440	v OH	Eau résiduelle et hydroxyles
2800 - 3000	v CH v CH ₂ v CH ₃	Méthynes Méthylènes Méthyles
1456	δ CH ₂	Méthylènes
1351	δ CH ₃	Méthyles
1250	v C-O-	Ether (type éthylène glycol)
1102	v C-O	Ether oxyde

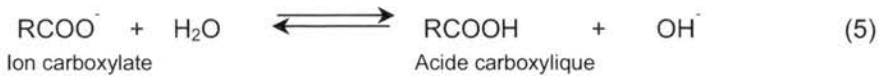
v : Vibrations d'élongation ; δ : Vibrations de déformation.

La présence des bandes à 1 250 et 1 102 cm^{-1} , caractéristiques de fonctions éthers oxydes appuyée par la similitude des spectres IRTF des adjuvants SP1 et SP10 avec celui du polyéthylène glycol permet de dire que la fonction fluidifiante des superplastifiants de la nouvelle génération est assurée par des chaînes de polyoxyde d'éthylène qui génèrent des répulsions stériques prolongeant ainsi l'effet fluidifiant. Les groupements anioniques en bout de chaînes, de type phosphonates, qui permettent l'adsorption des adjuvants sur les grains de ciment [2, 10] ne sont pas mis en évidence par IRTF.

② Analyse des spectres IRTF des adjuvants SP2 à SP9

Les attributions des bandes présentes sur les spectres IRTF des adjuvants SP2 à SP9, rassemblées dans le tableau 21, mettent en évidence que ces huit adjuvants sont constitués de polymères contenant des fonctions carboxylates et des chaînes de polyoxyde d'éthylène.

Comme on peut le voir sur le spectre IRTF de l'adjuvant SP4 (fig. 36), la présence de bandes d'absorption caractéristiques de groupements acides carboxyliques plus ou moins intenses à 1719 cm^{-1} peut s'expliquer par l'équilibre acido-basique (1) qui fait coexister en solution les formes acides et basiques :



La présence de groupements carboxylate et acide carboxylique dans les superplastifiants n'exclut pas la présence de groupements ester [96, 106]. En effet, ces groupements fonctionnels sont mis en évidence par la présence des bandes d'absorption à 1 731 cm^{-1} pour l'adjuvant SP3, dont le spectre IRTF est représenté sur la figure 37, et à 1 729 cm^{-1} pour les adjuvants SP2 et SP9. Ces bandes d'absorption des fonctions ester masquent les bandes caractéristiques des acides carboxyliques.

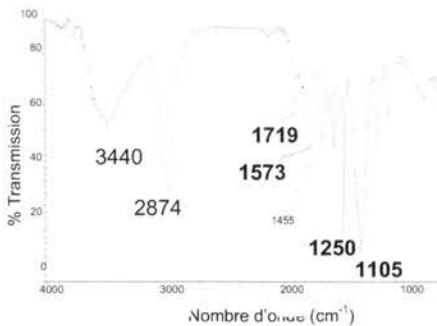


Fig. 36 - Spectre infrarouge de l'extrait sec du superplastifiant SP4 étalé sur une lamelle de Csl.

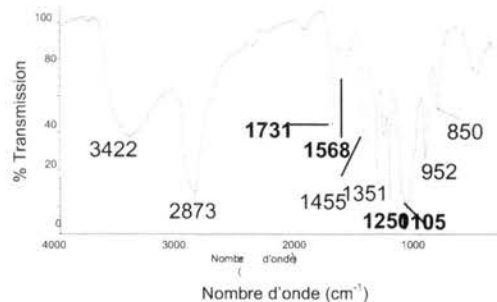


Fig. 37 - Spectre infrarouge de l'extrait sec du superplastifiant SP3 étalé sur une lamelle de Csl.

Tableau 21 - Attribution des principales bandes d'absorption des spectres IRTF
des superplastifiants SP2, SP3, SP4, SP5, SP6, SP7, SP8 et SP9

Fréquences de vibration (cm ⁻¹)	Liaisons chimiques	Groupements chimiques
3440 cm ⁻¹	ν O H	Eau résiduelle et hydroxyles
2800 - 3000	ν CH ν CH ₂ ν CH ₃	Méthynes Méthylènes Méthyles
1731 et 1729	ν C=O	Esters*
1719	ν C=O	Acides carboxyliques
1581 à 1568	ν (O=C-O) ⁻	Carboxylates
1455	δ CH ₂	Méthylènes
1351	δ CH ₃	Méthyles
1250	ν C-O	Esters et éthers
1105	ν C-O	Ethers oxydes

* Uniquement pour les adjuvants SP3, SP6 et SP9.

ν : Vibrations d'élongation ; δ : Vibrations de déformation.

L'analyse IRTF met en évidence que les adjuvants SP2 à SP9 contiennent des fonctions carboxylate et éther oxyde ; leur action fluidifiante semble donc être assurée par des chaînes de polyoxyde d'éthylène greffées sur un polymère qui contient des groupements carboxylate [95, 104].

En se fondant sur l'analyse IRTF de différents produits minéraux [65], on peut dire que les matières minérales présentes en quantité supérieure à 10 % dans les adjuvants (SP4, SP8 et SP9) sont constituées :

- de calcite, du fait de la présence de bandes d'absorption à 1 445, 880 cm⁻¹ et 702 cm⁻¹ dont une partie peut provenir du CaO formé lors de la calcination de produits organiques de type (R)₂Ca²⁺,
- et de sulfates, de par la présence simultanée de trois bandes à 1 778, 1 147 et 628 cm⁻¹.

La bande d'absorption à 1030 cm⁻¹, présente sur le spectre des matières minérales de l'adjuvant SP8, met en évidence la présence de silice et/ou de silicates.

La calcite, la silice et/ou les silicates sont sans doute présents sous forme colloïdale dans les adjuvants liquides.

La spectrométrie IRTF permet donc de classer, sans ambiguïté, les différentes familles de superplastifiants (PNS, PMS, LS, polycarboxylates, etc.) et de mettre en évidence certaines fonctions à l'origine du mode d'action de ces produits. Toutefois, l'analyse thermique se révèle efficace pour distinguer les adjuvants au sein d'une même famille. Cette partie du travail mené sur la caractérisation des nouveaux superplastifiants a nécessité une étude de faisabilité préalable visant notamment à déterminer les conditions opératoires optimales. Cette étude a été menée sur des adjuvants classiques (PNS, MS, LS, etc.) et des superplastifiants de la nouvelle génération (polycarboxylates).

III- 1- 2- 3- Classification des agents de viscosité

Les agents de viscosité peuvent être classés selon différents critères. KAWAI [107] regroupe les polymères solubles dans l'eau en fonction de leur origine naturelle (amidon, gomme de xanthane, gomme arabique, etc.), semi-synthétique (amidon décomposé et ses dérivés, éthers de cellulose, etc.) et synthétique (polymères à base d'oxydes d'éthylène, polyacrylamides, polyacrylates, etc.). KHAYAT [98] classe les agents de viscosité en trois catégories selon leur mode d'action (adsorption, association et entrelacement). En se basant également sur leur mode d'action dans le béton, MAILVAGANAM [108] distingue cinq catégories d'agents de viscosité qui sont :

- ① Les polymères naturels ou de synthèses solubles dans l'eau, qui accroissent la viscosité de l'eau tels que :
 - les éthers cellulosiques,
 - les oxydes de polyéthylène,
 - les alcools polyvinyliques,
 - la gomme de xanthane,
 - les polyacrylamides.
- ② Les floculants organiques solubles dans l'eau, qui augmentent la viscosité en s'adsorbant sur les grains de ciments et en favorisant les interactions entre ceux-ci tels que :
 - les copolymères de styrène avec des groupements carboxyles,
 - les polyélectrolytes synthétiques,
 - les gommes naturelles.
- ③ Les émulsions qui augmentent les attractions interparticules et fournissent un supplément de particules super fines dans la pâte de ciment, telles que :
 - les suspensions d'argile en phase aqueuse,
 - les émulsions acryliques.
- ④ Les produits minéraux à haute surface spécifique qui accroissent le potentiel de rétention d'eau de la pâte, tels que :
 - la bentonite,
 - les fumées de silice.
- ⑤ Les composés minéraux à haute surface spécifique qui augmentent la thixotropie de la pâte par un apport en particules tels que :
 - les cendres volantes,
 - le kaolin (Al_2O_3 , SiO_2 , H_2O),
 - les terres de diatomée,
 - les poussières de roches.

III- 1- 2- 4- Mode d'action des agents de viscosité

En fonction de leur nature chimique, les agents de viscosité agissent selon des mécanismes différents :

- Les chaînes des polymères naturels ou de synthèse, se fixent à la surface des molécules d'eau, et par enchevêtrement augmentent la viscosité de l'eau. Dans un même temps, ces polymères s'adsorbent sur les grains de ciment, ce qui réduit la fluidité du mortier.

- Les émulsions augmentent les interactions entre les particules de ciment.
- Les produits minéraux augmentent la viscosité de l'eau en fournissant de fines particules additionnelles à la pâte de ciment ; ces composés peuvent également agir en retenant l'eau dans leur structure grâce à leur haute surface spécifique.

*III- 1- 2- 5- Caractéristiques chimiques et physico-chimiques
des agents de viscosité*

Les résultats des analyses physico-chimiques pour les quatre agents de viscosité étudiés sont rassemblés dans le tableau 22.

Tableau 22 - Résultats des analyses réalisées sur cinq agents de viscosité commerciaux

Nom	Extrait sec (%)	Matière minérale (%)	Masse volumique à 20°C (g/mL)	pH
AV1	31,3	98,5	1,21	9,9
AV2	23,7	98,7	1,13	6,3
AV3	22,6	95,9	1,34	5,7
AV4	45,3	88,2	1,13	9,0

Les mesures de perte au feu mettent en évidence que les adjuvants AV1, AV2 et AV3 sont de nature minérale. L'agent de viscosité AV4 se distingue des trois autres par une teneur en matière minérale plus faible. Il est donc probable que cet adjuvant soit constitué d'un composé organique qui permet d'augmenter la viscosité du milieu. Ces caractéristiques sont confirmées par les analyses infrarouges. En effet, les spectres infrarouges des agents de viscosité AV1, AV2 et AV3 ne possèdent pas de bandes d'absorption caractéristiques des chaînes hydrocarbonées entre 3 000 et 2 800 cm^{-1} , à 1 450 et 1 375 cm^{-1} . De plus, la présence de bandes d'absorption larges situées en dessous de 1 200 cm^{-1} met bien en évidence que ces trois agents de viscosité sont de nature minérale. A titre d'exemple le spectre de l'adjuvant AV1 est représenté sur la figure 38. Les bandes à 3 444 et 1 642 cm^{-1} sont attribuées à la présence d'eau résiduelle. Par contre, le spectre IRFT de l'adjuvant AV4 (fig. 39), en plus de bandes caractéristiques d'espèces minérales, possède des bandes d'absorption entre 3 000 et 2 800 cm^{-1} révélatrices de la présence de chaînes hydrocarbonées.

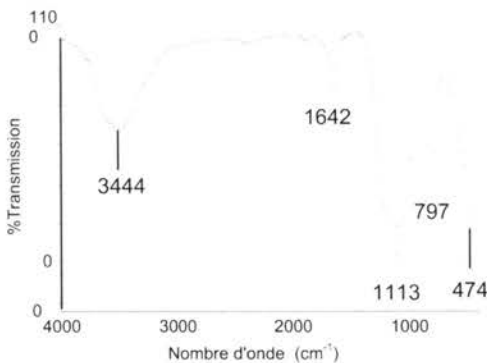


Fig. 38 - Spectre infrarouge de l'agent de viscosité AV1.

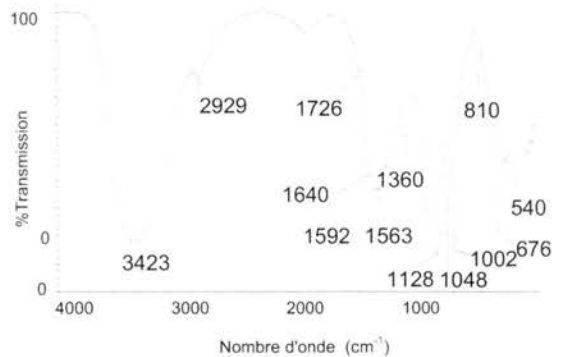


Fig. 39 - Spectre infrarouge de l'agent de viscosité AV4.

Les attributions des principales bandes d'absorption des spectres des adjuvants AV1, AV2 et AV3 sont rassemblées dans le tableau 23.

Tableau 23 - Identification des bandes d'absorption IRTF des adjuvants AV1, AV2 et AV3

Fréquences de vibration (cm ⁻¹)	Liaisons chimiques	Groupements chimiques
3499 (AV1) 3444 (AV2) 3612 et 3241 (AV3)	v OH	Eau résiduelle et hydroxyles
1629	δO-H	Eau résiduelle
1113 (AV1) 1105 (AV2) 1191 et 1071 (AV3)	v SiO	Silice
960 , 800 , 470	v SiO	Silice

v : Vibrations d'élongation ; δ : Vibrations de déformation.

L'étude détaillée des spectres IRFT des agents de viscosité AV1, AV2 et AV3 révèle que ces adjuvants sont à base de silice. Les écarts de fréquences d'absorption observés s'expliquent par des taux de cristallisation différents de la silice entre les états amorphe et cristallin.


L'analyse du spectre de l'agent de AV4 est plus complexe du fait de la présence simultanée de composés organiques et minéraux. Pour simplifier l'étude de ce produit, les bandes d'absorption caractéristiques des produits minéraux ont été attribuée en analysant la partie minérale obtenue par une perte au feu à 450 °C. Sur le spectre IRTF de cette partie minérale, on peut lire :

- les bandes à 1 438, et 688 cm⁻¹ caractéristiques de la calcite pouvant provenir de la calcination de produits organiques de type (R⁻)₂Ca²⁺;
- les bandes à 1 002, 625 et 494 cm⁻¹ caractéristiques de groupements sulfates (SO₄²⁻) pouvant résulter de la calcination de produits organiques tels que les sulfonates ;
- une bande d'absorption à 965 cm⁻¹, qui peut être attribuée à la présence de silicates.

Après avoir identifié les bandes d'absorption qui correspondent aux produits minéraux, il est possible d'identifier les principales bandes d'absorption caractéristiques des composés organiques.

Les attributions des principales bandes d'absorption infrarouge correspondant à la partie organique de l'agent de viscosité AV4 sont rassemblées dans le tableau 24.

Tableau 24 - Identification des principales bandes d'absorption du spectre IRTF de l'agent de viscosité AV4

Fréquence de vibration (cm ⁻¹)	Liaison chimique	Groupements chimiques
3423	v O-H	Eau résiduelle et hydroxyles
3000 - 2800	v CH v CH ₂ v CH ₃	Méthynes Méthylènes Méthyles
1726	v C=O	Carbonyles
1640	v C=C	Alcènes
1128 et 1002	v S-O	Sulfonates
1048 et 1002	δ C-OH	Alcools
810		Cycle triazine

v : Vibrations d'élongation ; δ : Vibrations de déformation.

III- 1- 2- 6- *Caractéristiques chimiques et physico-chimiques
d'un adjuvant mixte (SPAV)*

Les caractéristiques physico-chimique de l'adjuvant SPAV qui cumule les fonctions de fluidifiant et d'agent de viscosité sont :

- extrait sec : 22,1 %
- matière minérale : 55,4 %
- masse volumique à 20 °C : 1,106 g/mL
- pH = 9,6

La détermination de la perte au feu montre que cet adjuvant comporte des quantités égales de matières organiques et minérales.

Les principales bandes d'absorption du spectre IRFT de l'adjuvant SPAV (fig. 40) sont indiquées dans le tableau 25.

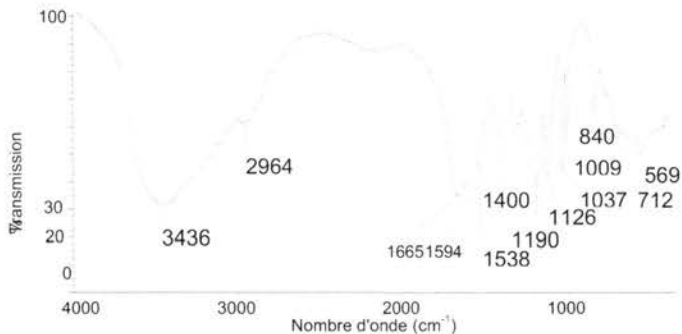


Fig. 40 - Spectre infrarouge de l'extrait sec de l'adjuvant SPAV analysé en pastille KBr à 1 %.

Tableau 25 - Identification des principales bandes d'absorption du spectre IR de l'agent de viscosité SPAV

Fréquence de vibration (cm ⁻¹)	Liaison chimique	Groupements chimiques
3436	v O-H	Eau résiduelle et hydroxyle
3000 - 2800	v CH v CH ₂ v CH ₃	Méthynes Méthylènes Méthyles
1665	v C=C	Alcènes
1190, 1126 et 1037	v S-O	Sulfonates
840	δ C-H	Alcènes

v : Vibrations d'élongation ; δ : Vibrations de déformation.

Les bandes d'absorption à 1 190, 1 126 et 1037 cm⁻¹ révèlent que la fonction fluidifiante de cet adjuvant est assurée par des groupements sulfonates. La présence de composés organiques pouvant jouer le rôle d'agent de viscosité (éthers cellulosiques, gomme synthétiques, etc. [98]) n'a pas été mise en évidence par IRTF. Cette fonction est donc assurée par des composés minéraux. En effet, le

spectre IRTF des charges minérales obtenues par perte au feu à 450 °C montre qu'elles sont constituées :

- de calcite (1 433, 875 et 694 cm^{-1}), qui peut en partie provenir de la calcination des composés organique de type $(R^1)_2\text{Ca}^{2+}$;
- de groupements sulfates (1 109, 622 et 442 cm^{-1}), qui proviennent en partie de la calcination des sulfonates ;
- de silicates (995 cm^{-1}).

Les silicates jouent ici le rôle d'agent de viscosité.

L'analyse infrarouge de l'adjuvant SPAV permet de dire que sa fonction fluidifiante est assurée par des fonctions sulfonates et que son rôle d'agent de viscosité est due à la présence de composés minéraux comme la fumée de silice, la bentonite, etc.

III- 1- 3- Analyse thermique des adjuvants

L'analyse thermique (ATG et DSC) des adjuvants s'effectue sur l'extrait sec. Le temps de séchage à 105 °C de l'extrait sec doit être optimisé afin d'avoir un échantillon à analyser pratiquement anhydre car la présence d'eau gêne l'interprétation des courbes obtenues par DSC.

La figure 41 indique les teneurs en extrait sec de deux adjuvants en fonction du temps de séchage à 105 °C. Sur ces deux figures, le temps de séchage de 16 heures correspond, soit à un début de palier, soit à un point singulier.

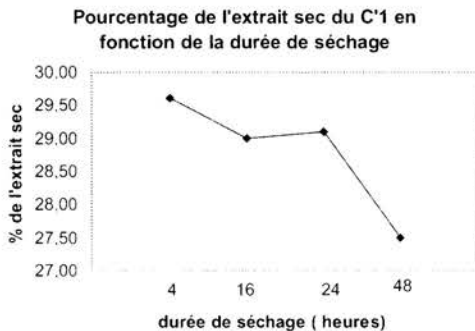


Fig. 41a.

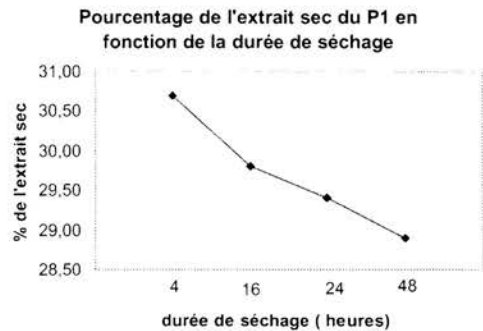


Fig. 41b.

Fig. 41 - Teneur en extrait sec de deux adjuvants en fonction du temps de séchage.

Le mode opératoire retenu est donc le suivant :

- prise d'essai : extrait sec 16 h à 105 °C, 25 mg pour l'ATG et 10 mg pour la DSC,
- gaz utilisés : air pour l'ATG ,
azote pour la DSC,
- vitesse de chauffage : 10 °C / min,
- en DSC : 2 montées en température de -50 °C à 160 °C.

Comme ces analyses doivent pouvoir séparer des adjuvants d'une même famille, il était important de connaître les incertitudes sur les résultats analytiques. Des essais de répétabilité ont été réalisés. Ils concernent aussi bien l'appareillage (avec prises d'essai du même extrait sec) que la prise d'essai elle-même (prises d'essai d'extraits secs différents). Des calculs statistiques effectués, selon la loi de Student avec un intervalle de confiance à 95 %, donnent par exemple :

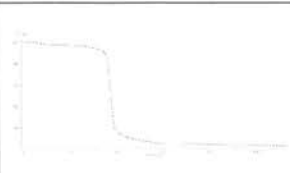

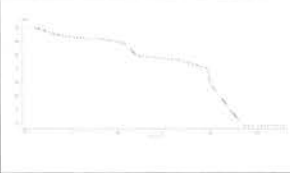
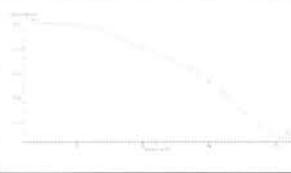
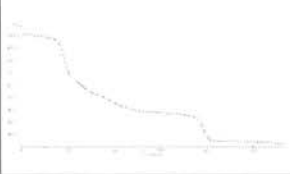
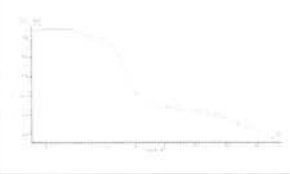
- pour une enthalpie de fusion la valeur : $- 101,9 \pm 3,0$ J/g en DSC,
- pour une perte au feu totale la valeur : $99.8 \pm 1,4$ %.

Les méthodes d'analyse thermique permettent de distinguer les différentes familles chimiques d'adjuvants et de séparer des adjuvants de composition différente au sein d'une même famille.

En DSC, les adjuvants se répartissent en trois groupes, à savoir : présence d'un pic de fusion, présence d'une transition vitreuse ou aucune réaction décelable.

En ATG, les courbes thermogravimétriques présentent souvent plusieurs pertes de masse qui seront caractérisées par le pourcentage de perte de masse, le point d'inflexion de cette dernière (donnée par la dérivée première) et la température extrapolée de début de réaction. Un aperçu des résultats obtenus est donné par le tableau 26 [85, 109].

Tableau 26 - Courbes ATG et DSC de trois familles d'adjuvants étudiés

	Courbes ATG	Courbes DSC	
Carboxylate			Fusion
Polynaphtalène sulfonate			Aucune réaction
Gluconate			Transition vitreuse

Lors de cette étude, seuls des adjuvants commerciaux ne comportant qu'une seule famille chimique ont été étudiés. Ces résultats, bien que très intéressants, n'ont pas pris en compte les adjuvants commerciaux qui sont parfois des mélanges de produits issus de deux ou trois familles chimiques.

III- 1- 4- Conclusion

Les études menées sur les ciments et leurs adjuvants ont montré que différentes techniques d'analyses peuvent être utilisées comme aide à la connaissance de la formulation des bétons :

- l'analyse thermique représente un espoir d'allègement des essais physiques réalisés dans le cadre du suivi des adjuvants inscrit à la marque NF par un renforcement des essais chimiques qui permettent de les distinguer au sein d'une même famille,
- la spectrométrie IRTF, traditionnellement « réservée » à l'analyse des composés organiques, est aujourd'hui une technique qui permet également de suivre l'hydratation des ciments et de connaître les éléments minéraux et organiques présents dans les phases d'un coulis d'injection qui présente un problème de ségrégation. Cette même technique, rarement utilisée pour l'analyse de composés en milieu aqueux, permet de doser la quantité d'adjuvant adsorbée sur un ciment par évaluation de la quantité de produit resté dans la solution interstitielle.
La spectrométrie IRTF représente un moyen de relier la physico-chimie aux caractéristiques rhéologiques des ciments par la connaissance des phénomènes à l'origine des interactions entre le ciment et les adjuvants,
- la chromatographie à haute performance en phase inverse permet de détecter et de doser un superplastifiant extrait de matrices cimentaires. De même, la chromatographie d'exclusion stérique en milieu aqueux permet de détecter et de suivre l'évolution de superplastifiants dans un ciment durci.

De plus, les analyses physico-chimiques réalisées sur dix superplastifiants de nouvelle génération, quatre agents de viscosité et un adjuvant qui cumule les deux effets, permettent de mieux connaître les fonctions chimiques actives contenues dans chacun de ces produits commercialisés.

Les nouveaux superplastifiants à effet fluidifiant prolongés sont majoritairement de nature organique.

La spectrométrie IRTF met en évidence la présence de chaînes de polyoxyde d'éthylène qui sont sans doute à l'origine de l'effet fluidifiant des superplastifiants de nouvelle génération. En se déployant dans le milieu interstitiel, ces chaînes de polyoxyde d'éthylène assurent une répulsion stérique durable des particules de ciment entre elles. La spectrométrie IRTF amène également à distinguer deux classes de superplastifiants de « nouvelle génération » selon la nature des fonctions chimiques qui assurent l'accrochage du polymère sur les particules de ciment :

- les superplastifiants en solution aqueuse acide, dont les extrémités des chaînes de polyoxyde d'éthylène contiennent des groupements phosphonates,
- les superplastifiants constitués de polymères contenant des groupements carboxylates terminaux et des chaînes de polyoxyde d'éthylène greffées.

L'étude de quatre agents de viscosité montre que trois d'entre eux sont exclusivement de nature minérale et l'analyse par IRTF met en évidence qu'il s'agit de composés à base de silice. Le quatrième est en partie constitué de matière organique. L'effet épaississant de cet adjuvant est dû, d'une part à des composés minéraux à base de silice, et d'autre part à des polymères organiques qui n'ont pas été identifiés de façon univoque mais qui pourraient s'apparenter à des composés de type polysaccharides.

L'adjuvant qui cumule les fonctions de superplastifiant et d'agent de viscosité est constitué à parts égales de matières minérales et organiques. Les analyses par spectrométrie IRTF montrent que cet adjuvant est un fluidifiant, de par ses fonctions sulfonates qui génèrent des répulsions électrostatiques, et un agent de viscosité de par des composés minéraux à base de silice (aucun agent de viscosité organique n'a été détecté).

La thermogravimétrie permet d'affiner la caractérisation des adjuvants en distinguant les adjuvants classés par IRTF dans une famille de molécules contenant des fonctions chimiques identiques.

III- 2- Les liants hydrauliques

Les ciments courants, conformes à la norme NF P 15-301 [110], sont subdivisés en cinq classes principales selon la nature et la proportion des constituants ajoutés au mélange initial de clinker et de gypse. Le dosage de ces constituants est couramment réalisé suivant des méthodes chimiques longues et difficiles à mettre en œuvre [111, 112].

Dans le cadre de l'axe de recherche du LCPC « Méthode de caractérisation des matériaux », dont l'objectif était de mettre au point des méthodes de caractérisation des matériaux du génie civil, une méthode d'analyse des constituants des ciments rapide et ne demandant pas de traitement préalable des échantillons a été développée.

Dans les années 1960, l'analyse des ciments et de leurs composés par spectrométrie infrarouge [113, 114] avait été explorée, mais la mauvaise résolution des spectres, qui les rendait difficilement interprétables, avait incité les chercheurs à se tourner vers d'autres techniques comme la diffractométrie des rayons X ou l'analyse thermogravimétrique. Depuis, les progrès techniques, qui ont progressivement permis de pallier ces imperfections (notamment l'utilisation de la transformée de Fourier), ouvrent une nouvelle voie d'application de la spectrométrie IRTF à l'étude des constituants de produits minéraux. En effet, plus récemment, certains auteurs ont utilisé cette technique pour l'étude de la structure des ciments et de ses modifications face à la carbonatation ou à l'ajout d'un adjuvant [115, 116, 117].

Dans l'étude présentée ici, nous avons cherché à réintroduire la spectrométrie IRTF dans le monde des bétons, notamment en mettant à sa disposition une bibliothèque de spectres, la plus exhaustive possible. Sur cette base, il est montré comment cette technique permet de suivre l'hydratation des ciments, tout en révélant ses limites d'application et, comment les analyses thermiques permettent de compléter cette étude.

Ce paragraphe décrit également un cas concret d'utilisation, de l'IRTF, de la diffraction des rayons X et de la thermogravimétrie, à l'analyse d'un coulis d'injection pour gaines de précontrainte ayant connu un phénomène de ressuage [118].

Cette étude a été possible grâce aux différentes collaborations que le service PCM entretient avec l'ATILH.

III- 2- 1- Identification des composants des ciments anhydres

III- 2- 1- 1- Analyses par spectrométrie IRTF

Les ciments sont majoritairement constitués de clinker, de gypse et souvent de traces de constituants secondaires. En fonction de l'usage auquel les bétons sont destinés, d'autres espèces minérales peuvent être ajoutées comme :

- la calcite (CaCO_3),
- les laitiers (contenant : CaO , SiO_2 , Al_2O_3 , MgO),
- les pouzzolanes (contenant : SiO_2 , CaSO_4 , CaCO_3),
- les cendres volantes siliceuses sous forme de silice amorphe (SiO_2),
- les cendres volantes sulfo-calciques (contenant : CaSO_4 , CaCO_3 , $\text{Ca}(\text{OH})_2$),
- les fumées de silice (SiO_2),
- les schistes calcinés.

Afin d'identifier les bandes d'absorption des spectres IRTF des ciments, on a analysé, d'une part, le clinker et chacun des minéraux qui entrent dans la composition des espèces susceptibles d'être ajoutées et, d'autre part, les espèces minérales pures qui nous ont été fournies par l'ATILH [119]. Le clinker étant lui-même un produit composé, la recherche a été limitée à la détermination des bandes les plus fréquemment observées, sans chercher à reconstituer sa formule exacte.

Cette première étape a permis de déterminer les bandes IRTF caractéristiques de chacun des constituants possibles des ciments et d'attribuer leur fréquence de vibration à une liaison interatomique (tableau 27) [65, 119].

Sur la base de ces données, il a été possible de retrouver les bandes IRTF caractéristiques de ciments synthétiques préparés en laboratoire. Des interférences à l'origine de chevauchements ou de superpositions de bandes d'absorption ont été mises en évidence.

L'application de ces résultats à l'analyse du spectre IRTF d'un ciment industriel CEM II /B (fig. 42) dont la composition, définie dans la norme NF P 15-301 [110], est reportée dans le tableau 28, montre que l'on retrouve sans ambiguïté les bandes d'absorption du clinker, du gypse et de la calcite. Par contre, les bandes d'absorption caractéristiques du laitier, présent en faible quantité, sont totalement masquées par le clinker. De même, la présence de cendres volantes ne peut pas être détectée.

Tableau 27 - Bandes d'absorption infrarouge caractéristiques des composants des ciments anhydres

Constituants	Bandes IRTF caractéristiques (cm ⁻¹)	Liaisons interatomiques	Constituants	
Clinker	925 520	v Si-O δ Si-O-Si	Silicates (2CaOSiO ₂ et 3CaOSiO ₂)	
	1 459 875	v C-O v C-O	Carbonates de calcium (CaCO ₃)	
Gypse	1 145 – 1 120 670 - 600	v S-O δ S-O	Sulfates de calcium (CaSO ₄)	
	3540 – 3 400 1 685 – 1 620	v OH δ OH	Eau (H ₂ O)	
Calcite	1 460 875 710	v C-O v C-O v C-O	Carbonate de calcium (CaCO ₃)	
Laitier	950	v Si-O	Silice (SiO ₂)	
Pouzzolanes	1 030	v Si-O	Silice (SiO ₂)	
Cendres siliceuses	1 080	v Si-O	Silice (SiO ₂)	
	780	v Si-O		
	470	v Si-O		
Cendres sulfo calciques	3 642 1 633	v OH v OH	Ca(OH) ₂	
	1 155-1 115 680-613-600	δ S-O δ S-O	Sulfates de calcium (CaSO ₄)	
	1 080	v Si-O	Argile calcinée	
	1 007	v Si-O	Argile non calcinée	
	800-715 560-484	vAl-O δ Si-O-Si	Argiles	
	1 448-1 418 878	v C-O δ C-O	Carbonate de calcium (CaCO ₃)	
	Fumée de silice	1 140	v Si-O	Silice amorphe (SiO ₂)
		810	v Si-O	
480		v Si-O		

v : Vibration d'élongation ; δ : Vibration de déformation.

Tableau 28 - Composition du ciment industrie CEM II/B

Constituants	Proportions (%)
Clinker	70,0
Gypse	1,0
Calcaire	8,0
Laitier de haut fourneau	9,0
Cendres volantes sulfo-calciques	12,0

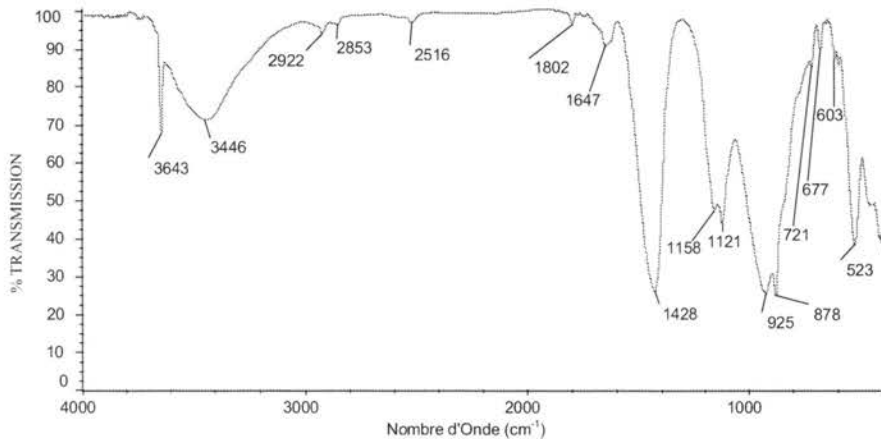


Fig. 42 - Spectre IRTF d'un ciment industriel CEM II/B anhydre.

Cet exemple, comme nous l'avons vérifié sur d'autres ciments [119], montre que l'interprétation des spectres IRTF des liants hydrauliques se complique lorsque les ciments contiennent des constituants secondaires autres que le gypse et la calcite (cas des ciments de type CEM II au filler calcaire). En effet, pour ces ciments, la bande d'absorption à 925 cm^{-1} , caractéristique de la vibration de la liaison Si-O des silicates, large et très intense, masque alors tous les constituants secondaires (laitier, pouzzolanes, cendres volantes, etc.) présents dans l'échantillon.

On met ici en évidence une des limites à l'utilisation de la spectrométrie IRTF pour l'analyse des ciments anhydres. Toutefois, couplée avec d'autres techniques (diffraction des rayons X, analyse thermogravimétrique, etc.), l'IRTf peut s'avérer adaptée à la reconnaissance des ciments lors des livraisons et/ou à la confirmation de la nature du liant hydraulique par rapport à sa désignation cimentière.

III- 2- 1- 2- Analyse par diffractométrie des rayons X (DRX)

La diffractométrie des rayons X est une technique analytique permettant d'identifier les phases cristallisées présentes dans un matériau solide.

Un ciment est constitué de phases minérales cristallisées (voir § 3.2.1.1) mais aussi de phases amorphes comme les cendres volantes ou les laitiers de haut fourneau.

Les rayons X sont des radiations électromagnétiques de très courtes longueurs d'onde (de 0,1 à 10 Å). Comme les cristaux des phases forment des réseaux naturels caractérisés par des intervalles entre les plans réticulaires qui sont du même ordre de grandeur que la longueur d'onde des rayons X, ces derniers sont diffractés par les cristaux suivant la loi de Bragg :

$$n \lambda = 2 d \sin \theta (6)$$

avec

n = nombre entier désignant l'ordre de la réflexion,
 λ = longueur d'onde du rayonnement X,
 d = distance en Å entre les plans réticulaires d'une même famille,
 θ = angle de diffraction.

Pour que le rayon X diffracte, les ondes réfléchies par une famille de plans parallèles d'intervalle doivent être en phases. À ce moment, la différence de chemin entre les rayons passant par deux atomes dans un même plan est égale à un nombre entier de longueur d'onde, soit $n \lambda$.

Comme chaque espèce minérale présente un motif cristallin qui lui est propre, le diagramme de diffraction obtenu lui sera propre également.

L'interprétation de ce diagramme consiste à indexer chaque raie de diffraction par son angle θ , la distance inter - réticulaire d en appliquant la loi de Bragg et son intensité normalisée I . Ces résultats sont comparés avec ceux d'une base de référence [179].

En analysant successivement toutes les raies du diagramme expérimental, les phases cristallisées détectées et identifiées permettent de donner la nature minéralogique des composants du ciment analysé.

Pour qu'une phase soit retenue, les trois premières raies les plus importantes (tableau 29) doivent se retrouver dans les raies du diagramme expérimental.

Tableau 29 - Raies principales en diffraction des rayons X pour diverses phases des ciments

Phase Minérale	Formule	Carte ASTM	1 ^{ère} raie	2 ^{ème} raie	3 ^{ème} raie
Calcite	CaCO ₃	5.586	3,04 Å	2,29 Å	2,10 Å
Quartz	SiO ₂	46.1045	3,34 Å	4,25 Å	2,45 Å
Chaux	CaO	37.1497	2,41 Å	1,70 Å	2,78 Å
Gypse	CaSO ₄ .2H ₂ O	33.311	7,63 Å	4,28 Å	2,87 Å
Alite	C ₃ S	31.301	2,78 Å	2,61 Å	2,75 Å
Belite	C ₂ S	33.302	2,78 Å	2,74 Å	2,18 Å
	C ₃ A	32.150	2,69 Å	2,71 Å	1,92 Å

La figure 43 correspond à un diagramme de diffraction des rayons X obtenu pour un ciment du type CEM I.

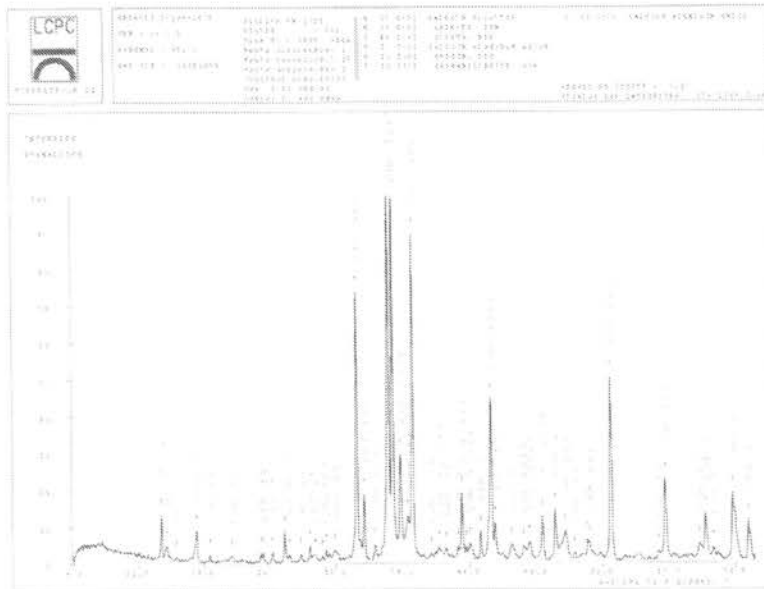


Fig. 43 - Diagramme de diffraction des rayons X obtenu sur un ciment CEM I.

III- 2- 1- 3- Analyse par les méthodes thermiques ATG/DTG/ATD

L'analyse thermique permet d'obtenir des renseignements tant qualitatifs que quantitatifs sur certaines phases constitutives des ciments, des pâtes de ciment et de bétons.

La figure 44 présente un exemple de courbes ATG et ATD obtenues lors de l'analyse d'un béton confectionné avec des granulats silico-calcaires et un ciment du type CEM I.

Les méthodes thermiques regroupent plusieurs techniques pouvant être utilisées individuellement ou simultanément. L'analyse thermogravimétrique (ATG) et sa dérivée (DTG) mesurent en fonction du temps ou de la température les variations de masse d'un échantillon soumis à un programme de température déterminé. Cette technique permet donc de déterminer les teneurs des phases qui se décomposent ou une déshydratation comme la portlandite ou le gypse.

L'analyse thermique différentielle (ATD) mesure en fonction du temps ou de la température la différence de température entre un échantillon et une référence inerte provoquée par toute modification physique et/ou chimique de l'échantillon lorsqu'ils sont soumis à une même loi de variation de température. La température maximale des pics permet une identification des phases responsables des pics soit endothermiques soit exothermiques.

Le tableau 30 rassemble les données fournies par les courbes ATG et ATD issues de l'analyse thermique de matériaux cimentaires.

Tableau 30 - Principales données obtenues par les courbes ATG et ATD sur des échantillons de ciments, de pâtes de ciment et de bétons

Domaines de Température °C	Phases	Types de réaction	Nature du pic ATD	Variation de masse
110 – 160	C-S-H Ettringite	Déshydratation	Endothermique	Perte
175 – 190	Monocarboaluminate de calcium hydraté	Déshydratation	Endothermique	Perte
230 – 240	Aluminate de calcium hydraté	Déshydratation	Endothermique	Perte
250 – 270	Ghélénite hydratée	Déshydratation	Endothermique	Perte
390 – 400	Brucite	Déshydratation	Endothermique	Perte
400 – 460	Pyrite	Oxydation	Exothermique	Gain
460 – 510	Portlandite	Déshydratation	Endothermique	Perte
575 – 579	Quartz	$\alpha \rightarrow \beta$	Endothermique	
650 – 750	Calcite de carbonatation	Décomposition	Endothermique	Perte
780 – 800	Partie magnésienne de la dolomite	Décomposition	Endothermique	Perte
850 – 920	Calcite	Décomposition	Endothermique	Perte
900 – 930	Wollastonite	Recristallisation	Exothermique	

Comme l'analyse thermogravimétrique est une méthode dynamique, elle permet de différencier le carbonate de calcium provenant des granulats et des fillers de celui provenant de la carbonatation de la pâte de ciment durcie ou de l'événement d'un ciment, en raison de la moins bonne stabilité thermique de la calcite formée lors de ces deux derniers événements.

La courbe ATD permet de déterminer quantitativement la teneur en certains minéraux comme le quartz en calculant l'aire du pic de transformation $\text{SiO}_2 \alpha \rightarrow \text{SiO}_2 \beta$.

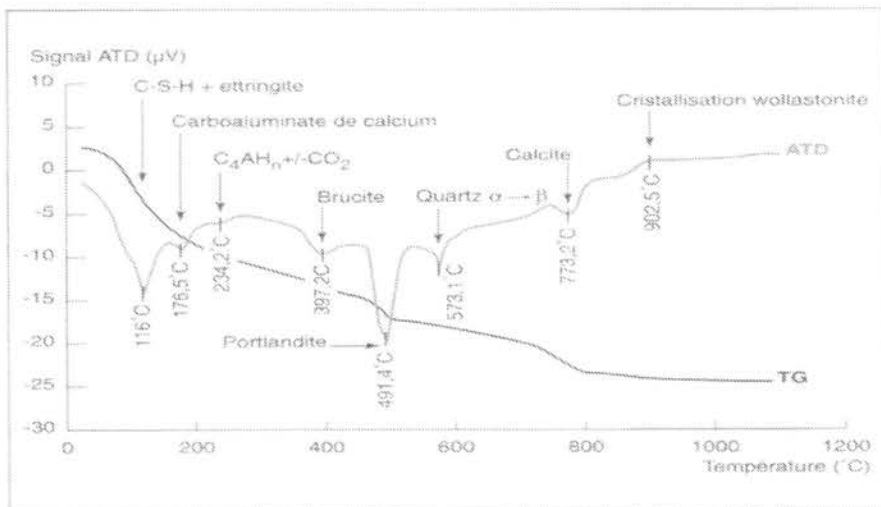


Fig. 44 - Courbes ATG et ATD types obtenues avec un échantillon de béton au ciment portland..

III- 2- 2- Suivi de l'hydratation des ciments

Le mécanisme d'hydratation des ciments est un phénomène complexe qui agit principalement sur les quatre composés du clinker pour former essentiellement du silicate de calcium hydraté ($\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$)¹⁵ et de la portlandite ($\text{Ca}(\text{OH})_2$). D'autres composés tels que l'ettringite ($3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) peuvent également se former.

Le suivi de l'hydratation des ciments peut se faire en utilisant diverses méthodes analytiques comme la spectrométrie IRTF, technique susceptible de donner des renseignements sur les composés présents, la thermogravimétrie et la thermoporométrie.

III- 2- 2- 1- Application de la spectrométrie IRTF au suivi de l'hydratation des ciments

L'examen détaillé des spectres infrarouges de ces produits purs, obtenus en laboratoire [118], permet de retenir les bandes d'absorption suivantes :

- silicate de calcium hydraté à 970 cm^{-1} ,
- portlandite à $3\,640 \text{ cm}^{-1}$, $1\,650 \text{ cm}^{-1}$ et $1\,480 \text{ cm}^{-1}$,
- ettringite à $1\,100 \text{ cm}^{-1}$ et 610 cm^{-1} .

La comparaison des spectres IRTF d'un ciment Portland (clinker et gypse) anhydre et hydraté (fig. 45a et b), montre que la spectrométrie infrarouge permet de visualiser les produits formés au cours de l'hydratation du clinker par :

- une augmentation significative de la bande de l'eau à $3\,438 \text{ cm}^{-1}$,
- la présence d'un pic à $3\,643 \text{ cm}^{-1}$, caractéristique de la formation de portlandite,
- la disparition des doublets du gypse avec apparition d'une bande à $1\,104 \text{ cm}^{-1}$ de l'ettringite,
- le déplacement de la bande de 931 à 977 cm^{-1} , lié au changement d'environnement de la liaison chimique Si-O (transformation de $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ et de $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ en $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$),
- l'apparition des trois bandes caractéristiques de la calcite (1421 cm^{-1} - 874 cm^{-1} - 713 cm^{-1}) attribuées à la carbonatation naturelle du liant.

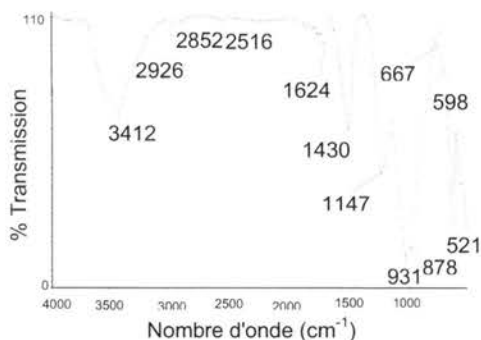


Fig. 45a - Spectre IRTF d'un ciment Portland.

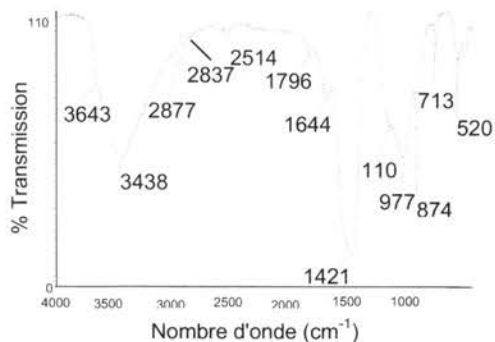


Fig. 45b - Spectre IRTF d'un ciment Portland anhydre hydraté.

Fig. 45 - Spectres IRTF d'un ciment Portland, avant et après gâchage.

¹⁵ La stoechiométrie du silicate de calcium hydraté n'est pas parfaitement connue.

Le suivi de l'hydratation des ciments où le clinker n'est pas le composant majoritaire (CEM III à CEM V) s'est avéré difficile. En effet, on n'observe pas de différence significative entre le spectre des liants anhydres et celui des mêmes liants hydratés. Par contre, pour des ciments de type CEM I et CEM II, où le clinker est le composé majoritaire, on retrouve les composés d'hydratation du clinker. Dans le cas de ciments composés, les espèces masquées par le clinker anhydre (laitiers, pouzzolanes, etc.) ne sont pas révélées sur les spectres des liants hydratés. Malgré les limitations de l'application de la spectrométrie IRTF au suivi de l'hydratation des ciments, la visualisation des produits d'hydratation du clinker offre de nouvelles opportunités d'application de l'analyse IRTF aux ciments, par exemple le contrôle de qualité sur des sacs de ciments suspects (mottage, etc.).

Pour compléter cette étude, l'état d'hydratation d'un ciment est un facteur important à déterminer. Pour cela, les deux techniques analytiques utilisées sont la thermogravimétrie et la thermoporométrie.

III- 2- 2- 2- Application d'analyses thermogravimétriques à la détermination de l'état d'hydratation des ciments

Une étude de faisabilité d'utilisation de l'analyse thermique pour suivre l'hydratation du ciment et l'évolution des phases solides et hydratées des bétons a conduit à la rédaction d'un mode opératoire du LCPC [120].

Parallèlement, des études ont été entreprises pour comparer trois méthodes permettant le suivi de l'hydratation de différents ciments, paramètre fondamental régissant à la fois la résistance mécanique du béton et son potentiel d'auto-réparation physico-chimique par une hydratation différée. Deux d'entre elles (perte au feu et analyse thermique) sont basées sur la mesure des pertes de masse à température élevée des hydrates du béton, la troisième utilise l'analyse d'images du matériau cimentaire obtenues par microscopie électronique à balayage. Des pâtes de ciment durcies ont été préparées avec trois ciments différents (CPA, CLK et CPJ au calcaire) avec un rapport E/C de 0,45 et un béton à base de ciment CPA et de granulats silico-calcaires avec un rapport E/C de 0,45. Les déterminations expérimentales ont été réalisées aux échéances de 1, 2, 3, 7, 14, 21 et 90 jours [121, 122].

Ces résultats montrent que l'analyse thermogravimétrique est complémentaire des deux autres méthodes. En outre, elle permet d'obtenir le degré d'hydratation.

La microstructure des matériaux joue un rôle important dans de nombreux processus physico-chimiques et, en particulier, elle intervient dans le comportement des pâtes de ciment donc des bétons. L'étude de la microstructure des bétons représente donc un moyen de mieux connaître les phénomènes qui ont lieu au cours de la phase d'hydratation des ciments.

De nombreuses méthodes conventionnelles permettent d'étudier cette microstructure.

Au-delà de ces techniques, les isothermes d'adsorption et de désorption de vapeur d'eau et la thermoporométrie permettent la détermination des caractéristiques micro-structurales et aussi des caractéristiques hydriques telles que la surface interne accessible aux molécules d'eau, l'épaisseur du film adsorbé et l'état énergétique de l'eau dans les pores.

*III- 2- 2- 3- Application de la thermoporométrie à la détermination
de l'état d'hydratation des ciments*

Suite à une étude bibliographique [123], une méthode expérimentale fut mise en place au service PCM afin d'effectuer par analyse calorimétrique différentielle des mesures de porosité sur des pâtes de ciment et des bétons.

La thermoporométrie permet, en plus, la détermination de la répartition poreuse in situ. Elle est basée sur l'analyse calorimétrique du changement de phase liquide-solide d'un condensat en excès dans un milieu divisé.

Pour un corps pur, les conditions nécessaires à l'équilibre simultané des trois phases, solide, liquide et gaz, ne sont réunies qu'en un seul point défini par T_0 , température du point triple.

Les équations de GIBBS-DUHEM combinées à l'équation de LAPLACE permettent de calculer ce point triple.

L'exploitation des courbes calorimétriques repose sur deux équations, la première fait intervenir le rayon de pore et l'épaisseur de la couche, la deuxième utilise les quantités de chaleur mises en jeu lors du changement de phase.

Le rayon de pore R_p peut être obtenu à partir de la formule :

$$R_p = - \frac{64,67}{\Delta T} + 0,57$$

avec ΔT représente l'abaissement de la température nécessaire à la solidification du condensât dans le milieu divisé par rapport à celle nécessaire dans les conditions normales.

Les quantités de chaleurs mises en jeu lors du changement de phase en fonction de la température T par un développement limité du second degré. La chaleur massique de solidification de l'eau ΔH_m s'exprime suivant la formule :

$$\Delta H_m (\text{J.g}^{-1}) = 332 + 7,43 T + 55,6 \cdot 10^{-3} T^2$$

La combinaison de ces deux équations permet de transformer une courbe de calorimétrie différentielle en courbe de répartition poreuse.

L'intérêt de cette méthode pour les pâtes de ciment et les bétons est, outre le domaine de tailles de pores étudié, de ne pas nécessiter de séchage préalable et d'obtenir un condensât constitué de l'eau contenue dans ces matériaux.

Le premier travail fut de réaliser une méthode de calcul permettant de déterminer le rayon de pore moyen, le volume cumulé, la surface cumulée et de tracer la courbe de distribution de la taille des pores (fig. 46).

Le mode opératoire et la méthode de calcul ont été validés par un travail mené sur des matériaux modèles (un gel de silice de granulométrie 0,063-0,200 mm et un gel d'oxyde d'aluminium de granulométrie 0,063 - 0,200 mm) [124].

L'influence des ions en solution a été étudiée (solution de chlorure de sodium et de carbonate de sodium). La présence d'ions dans le condensat se traduit par un rayon poreux plus petit que pour l'eau pure [124].

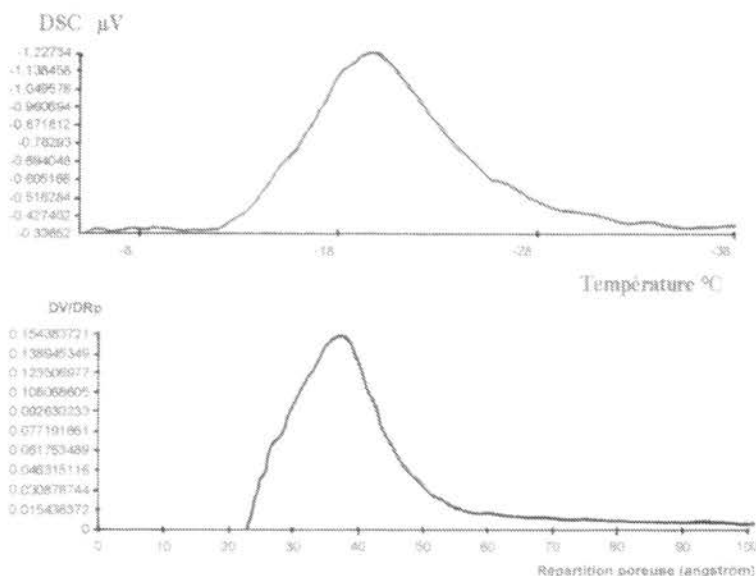


Fig. 46 - Résultats d'une analyse de thermoporométrie sur un gel de silice Si60.

La thermoporométrie est une technique reproductible (tableau 31) et très performante dans le domaine de porosité compris entre 20 et 100 Å, domaine dans lequel se retrouvent les pores des C-S-H hydratés des pâtes de ciment et des bétons.

Tableau 31 - Reproductibilité de l'analyse sur un gel de silice Si60TC

	Rayon de pore (Å)	Surface cumulée (m^2/g)	Volume cumulé (cm^3/g)
Essai 1	37,5	425	0,754
Essai 2	37,5	450	0,778
Essai 3	37,5	442	0,772
Moyenne	37,5	439	0,768
Ecart-type	00,0	11,0	0,011

La deuxième partie de ce travail concerne les C-S-H qui présentent une porosité comprise entre 15 et 30 Å.

Les C-S-H étudiés provenaient d'une synthèse ou étaient formés par hydratation d'un ciment Portland commercial.

Pour le C-S-H de synthèse, le rayon de pore déterminé est de 18 Å, valeur conforme à celle donnée dans la littérature.

Pour la pâte de ciment, l'analyse a été effectuée après différentes durées d'hydratation du ciment. Les résultats obtenus (tableau 32) sont intégrés à une étude comparative de la mesure du degré d'hydratation d'une pâte de ciment suivant six méthodes différentes [125, 126].

Tableau 32 - Évolution des paramètres géométriques des pores dans une pâte de ciment en fonction du temps d'hydratation

Durée d'hydratation	Rayon de pore (Å)	Surface cumulée (m ² /g)	Volume cumulé (cm ³ /g)
4 jours	21,0	93	0,102
5 jours	20,5	84	0,086
7 jours	21,0	123	0,135
13 jours	21,0	64	0,072
21 jours	21,0	22	0,026
27 jours	21,0	70	0,076

Ce travail a permis de valider et de mettre à la disposition des autres chercheurs du LCPC une méthode supplémentaire pour déterminer la taille des pores dans un matériau à base de ciment, décrit dans une méthode d'essais LPC [127].

III- 2- 3- Analyse des produits d'un coulis d'injection pour gaines de précontrainte.

Les perspectives intéressantes offertes par l'application de l'IRTF à l'étude des ciments nous ont incités à appliquer cette technique à des cas concrets de désordres observés sur chantiers, comme l'analyse des produits de ressuage d'un coulis d'injection pour gaine de précontrainte, décrit dans le paragraphe suivant. Les résultats ont été validés et complétés par des analyses par DRX et ATG.

L'injection de coulis à base de ciment autour des câbles dans les gaines est le procédé de protection contre la corrosion des aciers le plus couramment utilisé en précontrainte par post-tension, qu'elle soit ou non extérieure au béton. Ces coulis sont constitués de ciment, d'adjuvant, d'eau et parfois d'additions minérales.

Cependant, la présence de certains adjuvants provoque des phénomènes de ségrégation qui se traduisent par un défaut de remplissage aux points hauts du parcours des câbles, avec la présence d'un produit de consistance pâteuse surmonté d'une couche de liquide. Des expériences en laboratoire, réalisées avec un ciment portland et un adjuvant de type polynaphtalène sulfonate, ont permis de prélever trois phases d'aspect différent et de les caractériser par spectrométrie IRTF (fig. 47).

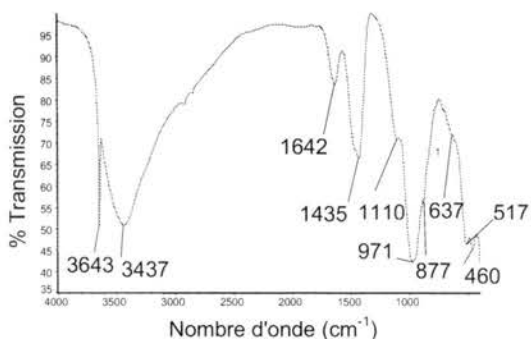


Fig. 47a - Spectre IRTF de la pâte grise.

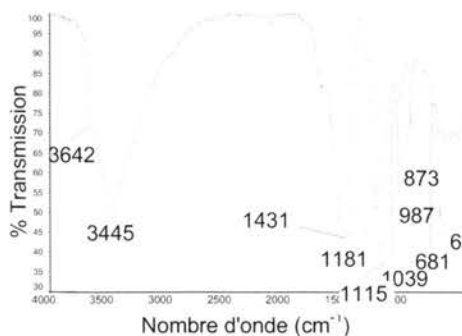


Fig. 47b - Spectre IRTF de la pâte blanchâtre.

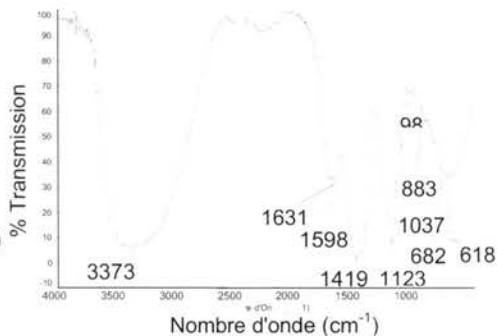


Fig. 47c - Spectre IRTF du liquide jaune.

Fig. 47 - Spectres IRTF des phases formées lors des injections de coulis ayant donné lieu à un phénomène de ségrégation.

Le spectre de la pâte grise (fig. 47a) correspond à celui d'un ciment hydraté. Cette phase est donc représentative du coulis sain parfaitement hydraté.

Le spectre de la pâte blanchâtre (fig. 47b) révèle la présence majoritaire d'ettringite ($1\ 115$ et 619 cm^{-1}), de calcite ($1\ 431$, 873 et 710 cm^{-1}) et de portlandite ($3\ 642\text{ cm}^{-1}$). On observe également des traces de ciment hydraté (987 cm^{-1}) enrichi en adjuvant, dont le spectre est représenté sur la figure 48.

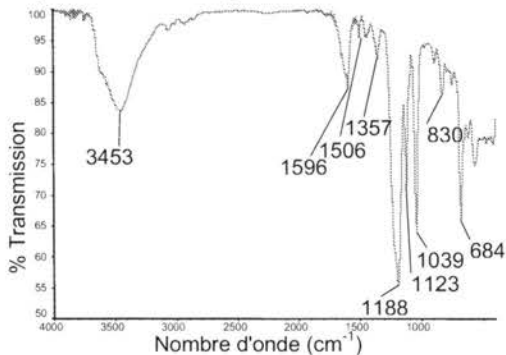


Fig. 48 - Spectre IRTF de l'adjuvant.

Le spectre de l'extrait sec du liquide jaune (fig. 47c) est voisin de celui de la pâte blanche. Cette analyse révèle que ce liquide correspond à de l'eau de gâchage contenant quelques minéraux et une partie de l'adjuvant.

Les résultats des analyses par spectrométrie IRTF des trois produits formés lors de l'injection d'un coulis à base de ciment sont en accord avec ceux des expertises minéralogiques. Si les investigations aboutissent aux mêmes conclusions, la démarche reste cependant originale par son approche et sa rapidité d'exécution.

La spectrométrie IRTF s'avère donc un outil analytique à ne pas négliger dans un processus d'identification de produits minéraux plus ou moins complexes, notamment si on peut disposer d'une bibliothèque de spectres suffisante.

Cette étude montre que les techniques de spectrométrie IRTF, diffraction des RX et ATG sont intéressantes pour la reconnaissance des composés minéraux répertoriés dans une bibliothèque de spectres, la caractérisation partielle des liants hydrauliques et le suivi de leur hydratation [65].

Malgré les limites de la spectrométrie IRTF que nous avons mises en évidence, cette technique, qui doit être couplée avec des analyses thermiques, permet d'obtenir rapidement et simplement de nombreuses informations sur la composition des ciments. La difficulté repose alors sur l'interprétation des bandes d'absorption et sur la portée du dépouillement final. Cette étape laborieuse est facilitée par la consultation d'une bibliothèque de spectres spécifiques aux matériaux couramment utilisés en génie civil. Bien que la DRX reste la méthode privilégiée pour l'analyse des minéraux, et même si le champ d'action de l'analyse IRTF s'avère parfois limité, les diverses applications de cette étude ont montré l'intérêt de cette dernière technique pour la caractérisation physico-chimique de matériaux minéraux.

III- 3- Caractérisation des laitiers vitrifiés de hauts-fourneaux.

Le laitier vitrifié (granulé ou bouleté) présente des propriétés hydrauliques qui intéressent les cimentiers car il peut être utilisé comme liant dans le ciment.

En tant que membre du groupe de travail technique de la commission nationale des laitiers, en 2002, il a été confié au LCPC la mise au point d'un nouvel essai de caractérisation des laitiers cristallisés et la production d'un mode opératoire.

Actuellement, cette caractérisation se fait par un dosage de la phase cristallisée si elle existe par diffractométrie des rayons X. Ce dosage est long donc onéreux et surtout entaché d'une incertitude assez importante (20 à 30 %).

Après une étude bibliographique des différentes méthodes possibles, il s'est avéré que l'analyse thermique différentielle ATD avait été très peu étudiée pour l'analyse des laitiers de hauts-fourneaux [128].

Cette méthode permet de doser directement l'état vitreux. En effet, par chauffage, un laitier vitreux cristallise et la courbe ATD enregistre un pic exothermique.

Les sept échantillons étudiés dans cette étude proviennent des trois centres sidérurgiques français.

Dans un premier temps, chaque échantillon a été soumis à une analyse ATD pour observer les pics issus de sa dévitrification. La diffractométrie des rayons X (DRX) sur le résidu de l'essai ATD permet de déterminer les phases cristallines formées.

Une recherche expérimentale de la valeur d'enthalpie standard de cristallisation ΔH_m^c pour chaque phase cristallisée détectée n'a rien donné. Aussi, cette valeur ΔH_m^c peut être obtenue pour chaque haut-fourneau à condition de posséder un laitier totalement vitreux.

L'aire du pic exothermique obtenu sur la courbe ATD d'un laitier entièrement vitreux et l'aire de cristallisation du laitier analysé (ΔH^c) permettent la détermination du taux de phases vitreuses selon la formule :

$$\% \text{ Phases vitreuses} = (\Delta H^c / \Delta H_m^c) * 100(7)$$

La DRX montre que le laitier du centre 1 Nord est quasiment vitreux à 100 % avec une valeur moyenne d'enthalpie de cristallisation ΔH_m^c de 37,2 J/g.

La courbe ATD obtenue présente un pic exothermique de cristallisation caractérisé par trois maxima (fig. 49). Une nouvelle analyse ATD sur le même produit recuit ne donne plus de pic de cristallisation (médaillon de la fig. 49).

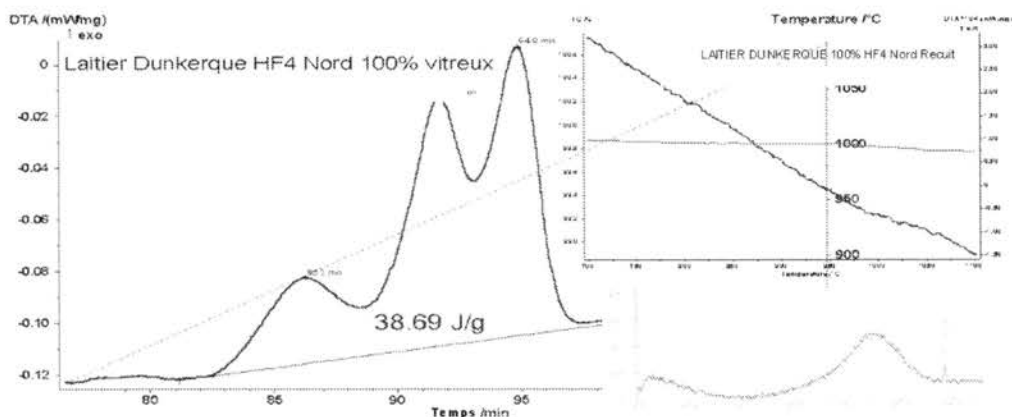


Fig. 49 - Courbes ATD et DRX du laitier vitrifié du centre 1 Nord.

Excepté pour le laitier du centre 3, une enthalpie moyenne de cristallisation ΔH^c a pu être déterminée (tableau 33).

Tableau 33 - Enthalpie moyenne de cristallisation déterminée par ATD

LAITIERS	Enthalpie moyenne de cristallisation ΔH_m^c (J/g)
Centre 1 Nord	37,18
Centre 1 Sud	37,49
Centre 1'	35,35
Centre 2 Granulé	34,82
Centre 2 Boule	34,27
Centre 3 Fraîche production	33,32
Centre 3 Crassier	--

Pour vérifier la validité de la formule ci-dessus, une analyse ATD du mélange de ce laitier vitreux avec ce même laitier cristallisé obtenu par cuisson a été réalisée (fig. 50).

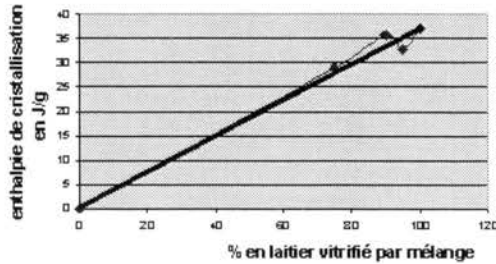


Fig. 50 - Courbe ΔH_c en fonction du % de laitier cristallisé.

Bien que les résultats obtenus soient relatifs au laitier et non pas absolus, ces premiers résultats sont encourageants.

Il reste à analyser d'autres échantillons de laitiers et surtout à obtenir des échantillons provenant de coulées techniquement anormales.

Ces résultats ont fait l'objet d'un rapport de stage [129] ainsi que d'une présentation orale lors de la réunion du 16 mars 2004 du groupe de travail technique de la commission nationale des laitiers [130].

Cette étude a été poursuivie par une recherche bibliographique, d'une part sur l'enthalpie standard de cristallisation des différentes phases rencontrées et d'autre part sur la possibilité d'obtenir des matériaux complètement vitreux par chauffage et trempage des laitiers à notre disposition [131].

La bibliographie concernant les valeurs d'enthalpie n'a pas été fructueuse. Aussi, le dernier recours a été de déterminer ces enthalpies de référence expérimentalement. Pour cela, il a été nécessaire d'obtenir des échantillons de laitier complètement vitreux par une fusion suivie d'une trempe brutale dans de l'eau distillée [131].

III- 4- Effet de la température sur les pâtes de ciment

Début 2001, en collaboration avec l'ENPC, débute une recherche sur l'influence d'un incendie sur les propriétés physico-chimiques des bétons afin de permettre une modélisation de ces effets. Dans un premier temps, les essais ont été menés sur des pâtes de ciment jusqu'à une température de 800 °C.

Les résultats obtenus montrent que la déshydratation des C-S-H et la décarbonatation sont irréversibles. Par contre, la déshydratation de la portlandite est réversible. La chaux obtenue se réhydrate très rapidement après le traitement. La température extrapolée de début de déshydratation de la portlandite réhydratée décroît en fonction de la température de traitement de 460 °C à 386 °C pour un chauffage proche de 500 °C [132, 133, 134, 135, 136].

La figure 51 permet de visualiser l'effet du traitement thermique sur la stabilité thermique de la portlandite réhydratée. Entre 20 °C et 300 °C, la portlandite initiale ne subit pas d'altération. Par contre, entre 300 °C et 500 °C, la portlandite initiale est

déshydratée partiellement ou complètement et la portlandite réhydratée est moins stable thermiquement. On peut considérer que, dans cette zone de température, la portlandite initiale est endommagée par le traitement thermique. Enfin, entre 500 °C et 800 °C, la portlandite initiale est entièrement déshydratée et la portlandite réhydratée est nettement moins stable thermiquement. La réhydratation de la chaux libre obtenue est donc toujours possible mais cette dernière semble ne plus être dans le même état cristallographique.

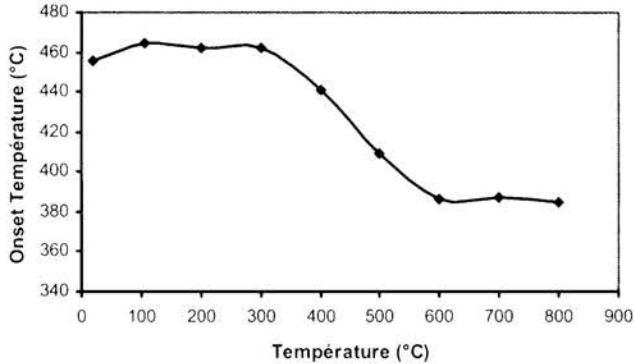


Fig. 51- Température de début de déshydratation de la portlandite réhydratée après traitement thermique.

III- 5- Carbonatation des bétons

III- 5- 1- Diagnostic de carbonatation

Une des spécialités du Service de Physico-chimie des matériaux (PCM) du LCPC est de pouvoir établir un diagnostic sur l'état d'un béton ou/et le dosage en ciment de ce béton. Pour cela, les résultats analytiques provenant de l'analyse chimique élémentaire, de l'analyse thermique et de la diffraction des rayons X sont transformés en composition minéralogique, à partir d'un programme établi par F.-X. DELOYE [137]. Une des bases de ce calcul est la teneur en silice soluble. Le résultat obtenu donne la nature et la teneur en ciment, les teneurs des divers minéraux contenus, mais aussi la nature des dégradations subies par ce béton. Toutefois, la réaction alcali-silice tend à donner un surplus de silice soluble, rendant de ce fait la détermination de la teneur en ciment impossible. Cette impossibilité peut être levée à condition de pouvoir utiliser un autre oxyde vecteur lors des calculs. C'est l'oxyde de calcium qui a été retenu, à condition de pouvoir séparer l'oxyde de calcium provenant des granulats calcaires de celui provenant du ciment.

L'analyse thermogravimétrique a permis d'apporter une réponse. En effet, comme tous les bétons sont analysés par ATG/ATD, la dichotomie entre le gaz carbonique provenant de la calcite de carbonatation et celui issu des granulats calcaires, même si ceux-ci sont dolomitiques, est possible comme le montre la figure 52. Pour arriver à ce résultat, l'utilisation de la courbe dérivée (DTG) est primordiale ainsi que l'étude approfondie d'un grand nombre de courbes ATG obtenues soit avec des bétons soit avec des ciments [138, 139].

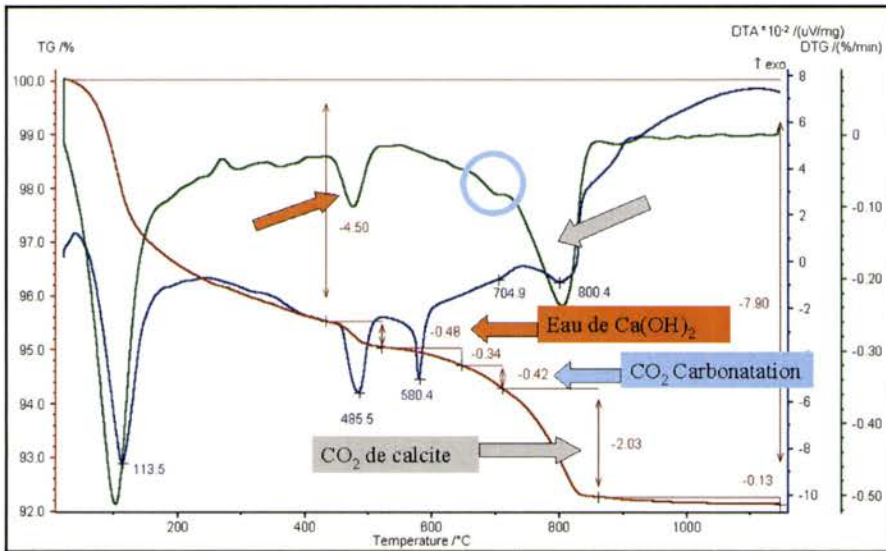


Fig. 52 - Exemple d'interprétation d'une courbe ATG d'un béton carbonaté.

III- 5- 2- Détermination de la zone de carbonatation

Parallèlement à ces études, une analyse comparative de six différentes méthodes qualitatives ou quantitatives de détermination de la zone carbonatée liée à la pénétration de dioxyde de carbone dans les bétons a été menée. Différents matériaux cimentaires ayant subi des essais de carbonatation accélérée ont été considérés. La carbonatation des bétons est un phénomène inéluctable qui engendre la dépassivation des armatures par abaissement du pH. Deux pâtes de ciment, un mortier et un béton ont été préparés pour l'essai de carbonatation accélérée.

Les résultats de l'analyse thermogravimétrique montrent que :

- la zone carbonatée s'étend toujours sur une dizaine de millimètres, profondeur plus importante que celle révélée par la phénophtaléine,
- la quantité de calcite formée augmente avec la durée du traitement de carbonatation accélérée,
- dans la zone carbonatée et y compris dans la partie du matériau soumise directement à l'action du dioxyde de carbone, la portlandite et la calcite sont présentes simultanément (fig. 53).

La portlandite n'est pas la seule source de formation de la calcite. La part de calcite formée à partir d'autres composés que la portlandite est estimée par calcul à 20-30 %, vraisemblablement par carbonatation des gels de C-S-H.

Les résultats obtenus par les six méthodes montrent que l'analyse par ATG est l'une des méthodes les plus fiables et permet la quantification des carbonates néoformés. L'ATG a permis de confirmer que les autres hydrates (C-S-H, ettringite et aluminates de calcium hydratés) peuvent se carbonater en même temps que la portlandite [140, 141, 142].

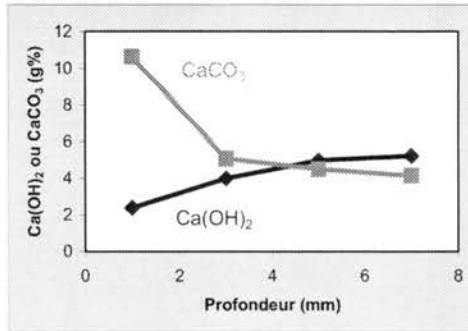


Fig. 53 - Suivi du front de carbonatation par ATG.

Enfin, une étude de l'influence du chlorure de sodium sur le comportement hydrique du béton au jeune âge a permis de déterminer les phases anhydres et hydratées dans les différentes pâtes de ciment fabriquées avec et sans ajout de chlorure de sodium. La diffraction des rayons X a fourni une évaluation semi-quantitative des teneurs en ettringite, en ciment anhydre et en chloroaluminate de calcium hydraté. Par contre, les analyses ATG permettent de quantifier la portlandite et les chloroaluminates de calcium hydratés à partir de la perte en eau résultant de leur décomposition thermique. L'un des résultats de cette étude est que le degré d'hydratation du ciment est supérieur en présence de NaCl [143].

Dans le cadre du « Projet national BHP 2000 », et plus particulièrement dans le thème « Durabilité », une action de recherche a consisté à évaluer les caractéristiques du matériau et l'état du béton armé en place et à long terme, à partir de mesures *in situ* et d'essais de laboratoire.

L'ouvrage retenu était le tablier du Pont de l'île de Ré construit en 1986-1988 en béton haute performance B60 afin d'accélérer les cadences de décoffrage et d'améliorer la durabilité du béton en environnement marin.

Le travail a consisté à relever le profil des teneurs en portlandite et en gaz carbonique de carbonatation par analyse thermogravimétrique (ATG) sur des carottes de béton issues du tablier du pont et sur des carottes soumises à une carbonatation accélérée en laboratoire, malgré la présence de granulats calcaires dans le béton. Le mode opératoire utilisé a été publié dans les méthodes d'essai du LCPC [120]. Les échantillons analysés ont été préparés à partir de tranches sciées à différentes profondeurs dans des carottes, en privilégiant les parties contenant une forte proportion de liant [144].

À titre d'exemple, les résultats obtenus, sur une carotte prélevée après 14 ans d'exposition *in situ* (référéncée Carotte N°1) et sur une autre ayant subi en plus une carbonatation accélérée de 90 jours (référéncée Carotte N°5), montrent que l'essai accéléré n'a pas augmenté la profondeur de carbonatation et que la profondeur concernée par cette dernière ne dépasse pas 7 mm (tableau 34). Ce résultat s'explique par le fait que la pénétration du CO₂ est très difficile car ce béton est très dense.

Tableau 34 - Résultats des mesures ATG sur la carotte N° 1 (14 ans *in situ*) et la carotte N° 5 ayant subi une carbonatation accélérée (Les valeurs sont normalisées par rapport à la teneur en CO₂ des granulats à cœur)

Profondeur (mm)	Teneur en Ca(OH) ₂ (%)		Teneur en CO ₂ de carbonatation (%)	
	Carotte N°1	Carotte N°5	Carotte N°1	Carotte N°5
0-5	1,15	1,40	0,42	0,78
5-10	1,40	2,31	0,22	0,00
à cœur	2,07	3,58	0,00	0,00

Suite au « Projet national BHP 2000 » le service PCM a été impliqué dans l'opération de recherche concernant l'étude de la carbonatation, et plus particulièrement dans le sujet traitant de « l'étude expérimentale sur sites de vieillissement et sur ouvrages existants ». Une étude entreprise entre 2001 et 2004 avait pour but de vérifier l'existence d'une corrélation entre la mesure de la carbonatation mesurée par ATG et par gamma- densimétrie. En effet, la carbonatation d'un béton entraîne une augmentation de sa masse par fixation de dioxyde de carbone qui conduit à la précipitation de carbonate de calcium dans les pores du béton et à l'apport d'eau qui est un autre produit de la réaction de carbonatation. Cette augmentation de masse se traduit par une évolution de la masse volumique du matériau en fonction de la distance à la surface exposée au CO₂, qui est mesurable par gammadensimétrie.

Le programme de recherche portait sur la carbonatation de 10 bétons à base de granulats calcaires ou de granulats siliceux et d'une pâte de ciment (CEM I 52.5 de St Vigor).

La figure 54 présente schématiquement le déroulement du programme expérimental à partir de la coulée du béton.

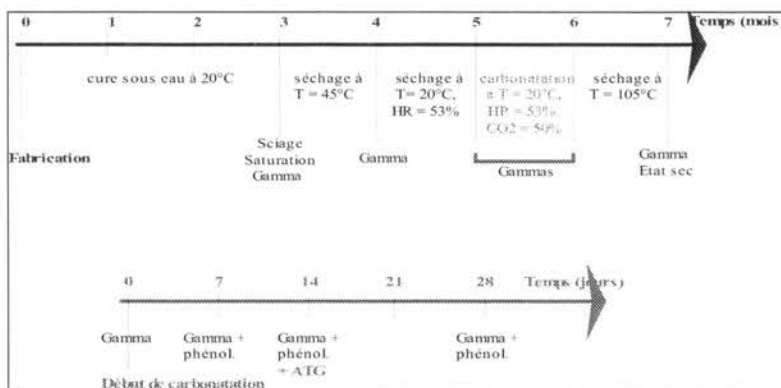


Fig. 54 - Schéma du programme expérimental de carbonatation accélérée.

Le profil de carbonatation par ATG est réalisé après 14 jours de carbonatation. Pour cela, des petites tranches de 2 mm environ d'épaisseur sont prélevées par sciage sous alcool à différentes profondeurs dans la carotte.

L'analyse thermogravimétrique ATG permet de déterminer la teneur en portlandite, à travers sa perte en eau, et le taux de carbonatation par la perte de masse due au départ du CO_2 (fig. 55).

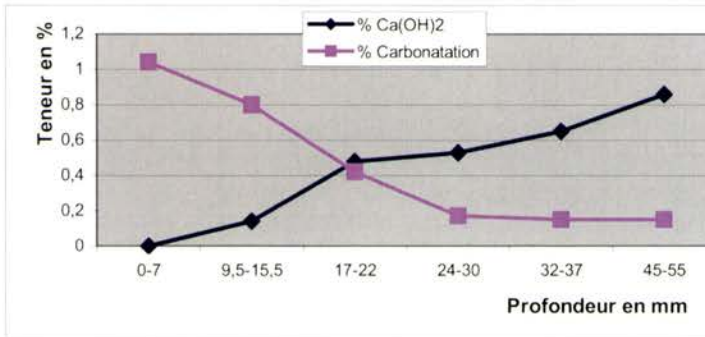


Fig. 55 - Suivi de la teneur en portlandite et du front de carbonatation du béton B35EAS.

Les mesures de gammadensimétrie ont été réalisées en parallèle [145].

La figure 56 rassemble les résultats obtenus par ces deux méthodes sur le même béton B35 EAS.

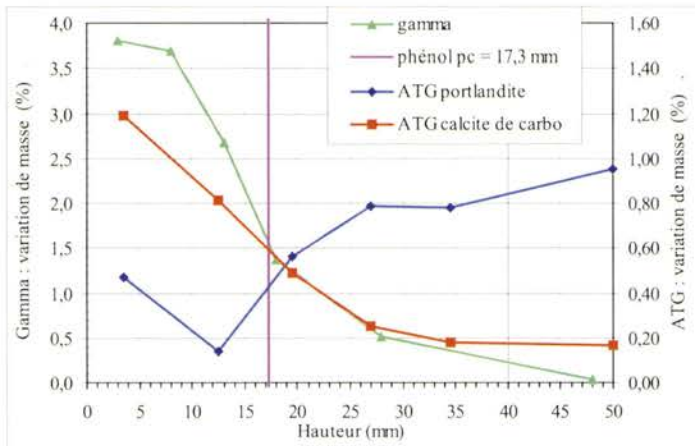


Fig. 56 - Comparaison des profils de carbonatation du béton B35EAS.

Les courbes de suivi de la carbonatation sont assez cohérentes. Cependant, pour tous les bétons étudiés dans le cadre de cette étude, la courbe obtenue par gammadensimétrie donne une carbonatation supérieure à celle déterminée par ATG. Cette différence dans la teneur en CO_2 déterminée peut trouver son explication par le fait que les mesures de gammadensimétrie se font sur l'éprouvette de béton alors que les mesures par ATG se font sur une partie du béton enrichi en liant par élimination des gros granulats [146, 147, 148].

Pour lever cette ambiguïté, le dosage de la silice soluble des échantillons soumis à l'analyse ATG peut permettre de remonter jusqu'à la composition du béton et donc de corriger les résultats ATG.

Malheureusement, les analyses ont montré que la silice soluble ne permettait pas de calculer la teneur en ciment de l'échantillon analysé par ATG, du moins dans les tranches les plus carbonatées. En effet, la carbonatation s'accompagne d'une insolubilisation de la silice soluble et d'une augmentation du résidu insoluble après une attaque acide.

Pour le même béton (B35 EAS), la figure 57 montre que, pour une valeur théorique de 2,58 % de silice soluble, la teneur en silice soluble calculée est inférieure à 0,50 % dans les deux premières tranches.

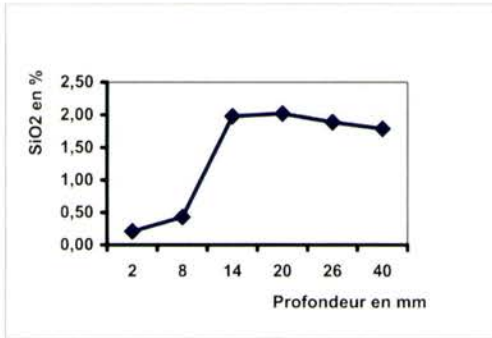


Fig. 57a - Évolution de la teneur en silice soluble.

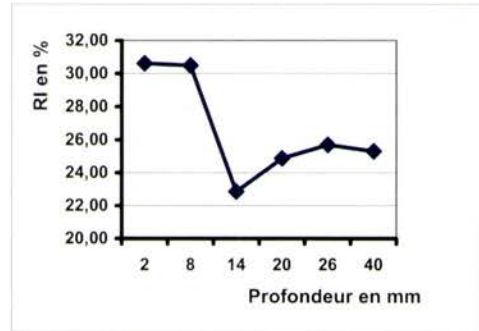


Fig. 57b - Évolution de la teneur en résidu insoluble.

Fig. 57 - Suivi des teneurs en silice soluble et en résidu insoluble en fonction de la profondeur de la tranche pour le béton B35 EAS.

Les essais de carbonatation accélérée sur une pâte de ciment ont permis de détecter un autre phénomène pouvant expliquer la différence des résultats des mesures entre les deux techniques.

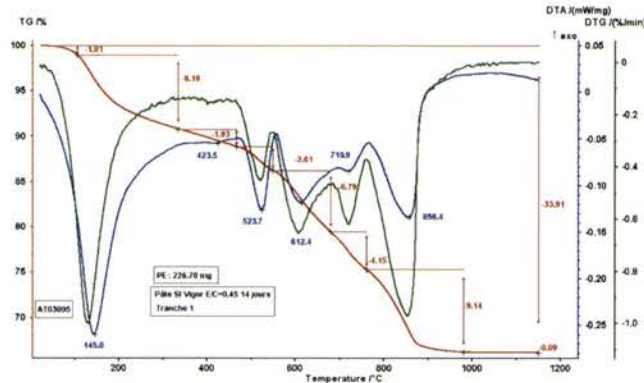


Fig. 58 - Courbes ATG et ATD de la tranche superficielle d'une pâte de ciment carbonatée pendant 14 jours.

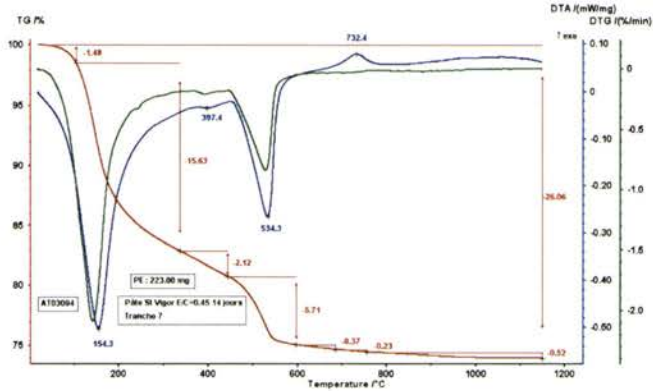


Fig. 59 - Courbes ATG et ATD de la tranche à cœur d'une pâte de ciment carbonatée pendant 14 jours.

La comparaison des courbes ATG reportées sur les figures 58 et 59 montre qu'elles sont nettement différentes dans le domaine de température 500 °C à 750 °C, et essentiellement par perte de masse entre 500 °C et 650 °C. Dans l'échantillon à cœur (donc non carbonaté), la perte de masse entre 500 °C et 650 °C est très nettement plus faible que celle enregistrée pour l'échantillon superficiel (très carbonaté), à savoir 0,37 % contre 6,79 %.

La question qui se pose alors est de savoir si cette perte de masse dans l'échantillon superficiel est constitué par de l'eau, par de l'eau et du CO₂ ou essentiellement par du CO₂.

Une analyse thermique couplée à une analyse par spectrométrie de masse a fourni la réponse.

Dans ce domaine de température, la perte de masse (7,10 %) est due essentiellement à du CO₂ comme le montre la figure 60.

Ce résultat a permis une exploitation différente des diverses courbes ATG précédemment obtenues et surtout va « augmenter » la teneur en CO₂ dans les tranches les plus exposées à la carbonatation accélérée.

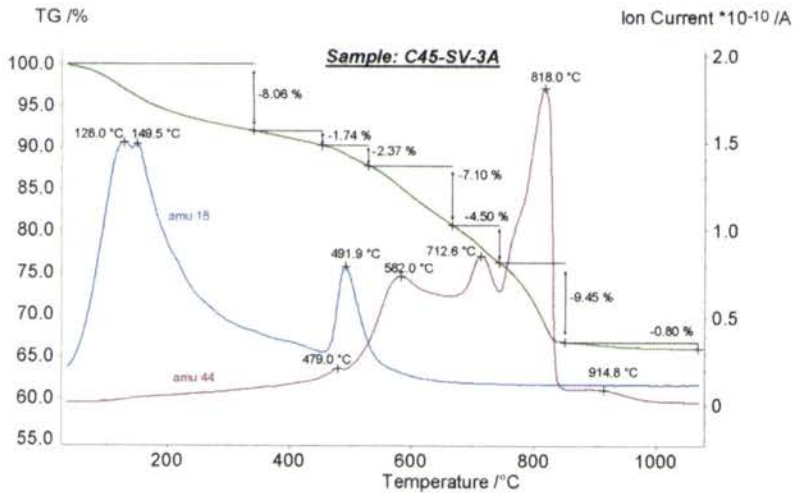


Fig. 60 - Courbes d'ATG et d'analyse des gaz (CO_2 et H_2O) par spectrométrie de masse sur une pâte de ciment après 62 jours de carbonatation accélérée (NETZSCH [149]).

Les résultats obtenus sur la pâte de ciment carbonatée et sur deux bétons ont permis de caler et de valider le modèle de carbonatation retenu dans les travaux de thèse de M. THIERY. Le modèle présenté prédit convenablement la chute du pH, la décroissance de la teneur en portlandite et l'augmentation du taux de saturation au cours de la carbonatation pour un béton de E/C = 0,48 [150, 151, 152, 153, 154, 155]

III- 6- Réaction alcali-silice

Un des premiers problèmes posés a été de doser le quartz dans les bétons. L'analyse chimique classique permet de connaître la teneur totale en silice dans un échantillon mais sans pouvoir en faire la dichotomie. Le dosage du quartz dans les matériaux de construction devrait permettre d'attribuer la teneur en silice potentiellement réactive ou ayant déjà réagi. Une étude bibliographique a montré que ce dosage pouvait se faire soit par DRX soit par ATD. Un programme en fortran spécifique permettant le dosage du quartz par DRX a donc été écrit. Toutefois, les résultats des analyses ont montré que l'ATD était une méthode plus rapide et plus précise que la diffraction des rayons X pour effectuer ce dosage [156].

Toujours dans l'objectif d'une meilleure compréhension de la réaction alcali-silice, nous nous sommes penchés sur le problème de la détermination qualitative puis quantitative de la silice amorphe contenue dans les matériaux de construction. L'ATD et la DRX ont été envisagées. La diffraction des rayons X s'est révélée la plus pertinente bien que cette silice soit amorphe. En effet, Bareille *et al.* [157] font état de la cristallisation de silice amorphe en cristobalite dans les sédiments marins sous l'effet d'une cuisson à haute température. L'apparition d'une phase cristallisée peut alors être détectée par DRX. Les premiers essais ont été réalisés sur une opale par cuisson dans un four à 1 100 °C. La diffractométrie de rayons X détecte alors la présence de cristobalite. Le dosage de la silice amorphe au travers de sa

crystallisation en cristobalite va permettre de répartir la teneur en silice obtenue par l'analyse chimique élémentaire entre la teneur en quartz obtenue par ATD, la silice soluble du ciment et la silice amorphe provenant des granulats.

III- 7- Protection des aciers du béton par un inhibiteur de corrosion minéral

L'acier placé au sein du béton pour former le béton armé est naturellement protégé contre l'oxydation. En effet, l'alcalinité de l'eau contenue dans les pores du béton permet la formation d'une couche protectrice d'oxydes au niveau de la surface de l'acier. Dans ces conditions, l'acier se trouve dans la zone de passivité du diagramme potentiel-pH de Pourbaix [158]. Cet aspect physico-chimique de la protection est complété par la barrière physique que constitue le béton d'enrobage entre l'acier et le milieu extérieur. Cependant, au cours du temps, on constate que certains ouvrages construits en béton armé souffrent de problèmes de corrosion des armatures. Les deux principaux processus mis en jeu dans la destruction de l'autoprotection induite par les caractéristiques initiales du couple acier-béton sont la carbonatation et la pénétration de chlorures. La carbonatation, qui contribue à la destruction de la couche d'oxyde passivante par une diminution du pH, conduit à une corrosion généralisée de l'acier qui détruira mécaniquement le béton d'enrobage (éclatement dû au volume des produits de corrosion beaucoup plus important que celui de l'acier d'origine), alors que la présence d'ions chlorure entraîne une corrosion localisée de l'acier par piqûres. Dans ce cas, l'ouvrage est détruit par une perte de résistance mécanique locale de l'acier.

Afin d'améliorer la durabilité des ouvrages en béton armé, il apparaît nécessaire de limiter la corrosion des aciers. Pour cela, différentes solutions peuvent être envisagées :

- 1- la mise en place d'un revêtement à la surface du béton pour empêcher la pénétration d'espèces délétères lorsque le béton est peu dégradé mais que son environnement fait apparaître un risque à plus ou moins longue échéance,
- 2- la réalcalinisation et/ou l'extraction des chlorures sous un champ électrique lorsque l'endommagement n'est pas trop important,
- 3- la réparation par mise à nu des armatures et le ragréage par un mortier de réparation lorsque la corrosion est très avancée,
- 4- la mise en place d'une protection cathodique qui placera les armatures dans une zone de passivité électronique,
- 5- l'application en surface du béton d'inhibiteurs de corrosion qui doivent diffuser jusqu'aux armatures et les protéger.

Toutes ces solutions ont fait l'objet ou font l'objet d'études au LCPC ; seules celles qui se situent au niveau des recherches concernant la solution 5 ayant pour objectif de connaître l'efficacité des inhibiteurs de corrosion sont décrites ici.

Ces recherches ont contribué à la réalisation de la thèse de doctorat (université Pierre et Marie Curie) de V. Lesueur-Nobel au sein du service PCM en collaboration avec le LRMH¹⁶ et l'ENSCP/UPMC¹⁷ [159]. Dans ce cadre, le LCPC a également été

¹⁶ Laboratoire de recherche des monuments historiques (Champs sur Marne)

impliqué dans les travaux de thèse de M. Bach à l'ENSAIS¹⁸ dont l'objectif était d'étudier l'aptitude des trois inhibiteurs de corrosion préconisés pour la protection des bétons, à inhiber la corrosion des aciers associés aux maçonneries anciennes [160].

La question principale qui se posait sur l'utilisation des inhibiteurs de corrosion appliqués à la surface du béton était de savoir quelle était leur efficacité réelle vis-à-vis de la corrosion des armatures. Devant le peu de données bibliographiques fiables dont nous disposions (études financées par les producteurs d'inhibiteurs, publications scientifiques avec des résultats contradictoires), un certain nombre d'objectifs à atteindre ont été définis dès le début de la thèse :

- 1- vérifier que les inhibiteurs de corrosion ont la propriété de diffuser au sein d'une matrice cimentaire, ce qui impose de disposer de méthodes de dosage de ces produits dans les bétons ;
- 2- maîtriser les interactions entre ces inhibiteurs et les composés du béton ;
- 3- définir les teneurs efficaces pour la protection de l'acier à partir d'essais électrochimiques sur des solutions synthétiques représentant les différents états du béton (sain, chloruré et carbonaté) ;
- 5- valider ces résultats sur des éprouvettes de béton armé.

Seuls les objectifs 1 et 2, qui font intervenir des techniques analytiques sont abordés.

Trois inhibiteurs de corrosion susceptibles d'atteindre les armatures après application à la surface des bétons armés sont actuellement sur le marché :

- un inhibiteur minéral,
- un inhibiteur organique,
- un inhibiteur mixte (organique et minéral).

Bien qu'un certain nombre d'études concernant les inhibiteurs de corrosion organique et mixte, dont les objectifs étaient de connaître leur composition [161, 162, 163], de mettre au point des méthodes de détermination et de dosage dans les matrices cimentaires [163], et de vérifier leur efficacité vis-à-vis de la protection des aciers contre la corrosion par des essais électrochimiques [164] aient été réalisées, ce chapitre ne traite que de l'inhibiteur minéral, le monofluorophosphate de sodium ($\text{Na}_2\text{PO}_3\text{F}$ ou MFP) qui a fait l'objet d'une étude très complète. De même, ce paragraphe ne développe que la partie analytique, dont l'objectif principal était de vérifier la diffusion du MFP à travers une matrice cimentaire. Cet objectif nécessite de considérer successivement les points suivants :

- le comportement du MFP dans les différents milieux dans lesquels il va se trouver,
- les interactions possibles entre le MFP et les différents composés des bétons,
- la méthode d'extraction et de dosage du MFP dans les bétons,
- la vérification de la diffusion du MFP dans une matrice cimentaire.

¹⁷ École nationale supérieure de Chimie de Paris/Université Pierre et Maris Curie

¹⁸ École nationale supérieure des arts et industries de Strasbourg

III- 7- 1- Stabilité du monofluorophosphate en fonction du pH

De la préparation de la solution d'inhibiteur avant l'application à la surface du béton à l'extraction avant l'analyse, le MFP se trouve successivement dans un milieu faiblement acide (pH de l'eau utilisée sur le chantier), dans un milieu très basique comme l'est le milieu interstitiel du béton (pH proche de 13 pour un béton au jeune âge), puis dans un milieu très acide dans le cas où une extraction acide serait réalisée. Or, en fonction du pH, l'ion monofluorophosphate (PO_3F^{2-}) peut s'hydrolyser [165] pour former des ions fluorure (F^-) et hydrogénophosphate (H_2PO_4^-) selon la réaction suivante :



Ainsi avant de chercher à identifier et à doser le MFP à différentes profondeurs dans du béton, nous avons réalisé une étude visant à identifier les espèces majoritaires du MFP présentes dans ces trois étapes. Pour cela, nous avons travaillé dans des solutions représentant les différents milieux.

La chromatographie ionique, technique qui permet de séparer les différents ions présents dans une solution, apparaît comme une technique privilégiée pour l'étude du MFP [166, 167, 168, 169]. C'est donc en utilisant des conditions chromatographiques qui permettent de séparer les anions contenus dans une solution, que nous avons choisi d'étudier l'influence du pH sur l'hydrolyse du MFP [170, 171, 172].

Les chromatogrammes de solutions de MFP, au pH de l'eau distillée (pH = 5,5), à un pH basique (pH = 12) et à un pH acide (pH = 1) (fig. 61) montrent qu'à un pH très acide, le MFP est entièrement hydrolysé. Les chromatogrammes des solutions de MFP dans l'eau distillée (pH = 5,5) et alcaline (pH = 12) ne comportent qu'un seul pic majoritaire à un temps de rétention (t_r) de 14,5 minutes, attribué à l'ion monofluorophosphate (PO_3F^{2-}). Par contre, le chromatogramme d'une solution très acide de MFP (pH = 1) met en évidence un pic d'ions phosphate ($t_r = 18$ minutes) et un pic de fluorures ($t_r = 3,8$ minutes), issus de la réaction d'hydrolyse (3). Les phosphates détectés sur le chromatogramme de la figure 61 correspondent aux ions HPO_4^{2-} et non aux ions H_2PO_4^- ou à l'acide orthophosphorique normalement présents à un pH de 2 [173]. Ce phénomène s'explique par le fait que l'analyse de phosphates par chromatographie ionique ne reflète pas directement les ions présents dans la solution injectée. En effet, l'éluant est un milieu carbonate tamponné à un pH de 11 [171, 172]. Ainsi, quelle que soit la forme des ions phosphate dans la solution analysée, dans le système chromatographique, les équilibres chimiques sont déplacés vers la formation de phosphates sous forme d'ions HPO_4^{2-} . On peut remarquer que la présence de phosphates à un pH de 11, laisse supposer que la réaction d'hydrolyse du MFP, lorsqu'elle a lieu, est irréversible.

Sur les chromatogrammes des solutions de MFP à des pH de 5,5 et 12, nous avons attribué la présence du faible pic à 3,8 minutes, soit à des ions fluorure libres dans le produit, soit à l'éluant d'ions faiblement retenus dans la colonne chromatographique [166, 169]. Nos conditions d'analyses chromatographiques ne nous permettent donc pas de quantifier le pic des ions fluorure. Toutefois, ce pic a été utilisé qualitativement pour évaluer l'hydrolyse du MFP.

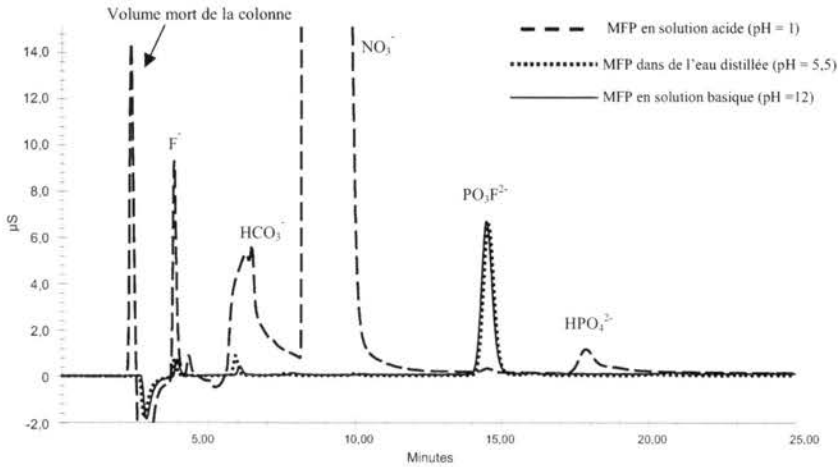


Fig. 61 - Chromatogrammes de solutions de MFP à 30 mg/L dans des solutions à pH acide, neutre et basique.

Deux heures après sa dissolution, l'analyse d'une solution aqueuse de MFP de pH = 3 ne révèle pas de dissociation, alors que les chromatogrammes d'une solution aqueuse de MFP à un pH 2 comportent les pics caractéristiques des ions F^- , PO_3F^{2-} et HPO_4^{2-} , ce qui met en évidence une dissociation partielle du produit.

Ces analyses ont permis de confirmer la stabilité de l'ion MFP en milieu aqueux à des pH de 5,5 et 12 dans le délai compris entre la mise en solution et l'analyse chromatographique. Il apparaît également que le pH élevé du béton (12-13 pour un béton sain et 8-9 pour un béton carbonaté) préserve le MFP de toute hydrolyse. Ce n'est qu'au moment de l'extraction acide en laboratoire que le MFP est hydrolysé. Par contre, l'analyse d'une solution aqueuse de MFP à pH 5,5 quatre mois après sa préparation, conduit à l'évaluation d'un taux d'hydrolyse de 20 % de l'ion PO_3F^{2-} en F^- et $H_2PO_4^-$.

III- 7- 2- Interactions du monofluorophosphate de sodium avec certains constituants des bétons

Le principe d'action du MFP, appliqué à la surface d'un béton, est basé, d'une part sur sa diffusion dans le réseau poreux jusqu'aux armatures en acier et, d'autre part au niveau des armatures, sur son action vis-à-vis de la corrosion. L'étape fondamentale s'avère donc être l'accès du MFP aux armatures.

La pénétration des ions PO_3F^{2-} est fonction de leur réactivité vis-à-vis des composants des bétons pour former des composés insolubles. Dans ce cas, le MFP ne peut pas diffuser et ne peut donc pas atteindre les armatures pour jouer son rôle d'inhibiteur.

Après avoir vérifié par chromatographie ionique qu'il n'existait aucune interaction physico-chimique entre le MFP, les anions OH^- et les cations Na^+ et K^+ présents dans la solution interstitielle des bétons (les chromatogrammes de solution de MFP des pH de 12 et 13 par ajout de NaOH ou de KOH ne comportent que l'ion PO_3F^{2-}

qui résulte de la solubilisation du MFP) [159], nous nous sommes intéressés aux conditions de formation d'apatites $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$. Ces composés très peu solubles ($K_s \approx 3,16 \cdot 10^{-60}$) résultent de la réaction des ions Ca^{2+} avec les ions PO_3F^{2-} . Présents sous différentes formes dans les phases solides des bétons, le calcium peut représenter un obstacle majeur à la diffusion du MFP dans une matrice cimentaire. Il a donc semblé indispensable de mieux définir les conditions de formation de ces composés. Pour cela, une étude a été réalisée en considérant :

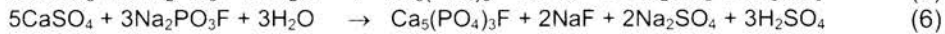
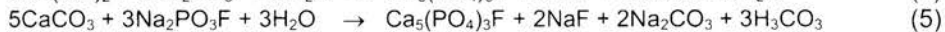
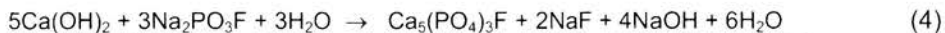
- le rôle de la portlandite $\text{Ca}(\text{OH})_2$ qui participe également à l'alcalinité élevée du béton non carbonaté,
- la conséquence de la présence de CaCO_3 résultant de la carbonatation du béton et en particulier de $\text{Ca}(\text{OH})_2$,
- les interactions avec des composés solides présents dans le béton et contenant du calcium, tels que l'ettringite ($3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$) et le gypse ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$).

L'influence de la présence des ions chlorure sur la composition chimique des apatites formées a également été étudiée.

Pour les composés peu solubles en phase aqueuse (portlandite ($\text{pK}_s=5,3$), calcite ($\text{pK}_s=8,4$), ettringite ($\text{pK}_s=39$) et gypse ($\text{pK}_s=4,6$)), les essais ont consisté à mettre en contact ces composés avec une solution aqueuse de MFP à 10 % en masse. Après mise en suspension par agitation pendant 24 heures, le solide recueilli après filtration et séchage en étuve à 50 ou 105°C (suivant la stabilité thermique des composés considérés) est analysé par diffraction des rayons X (DRX), le filtrat faisant l'objet d'une analyse par chromatographie ionique (analyse des anions). Pour les composés solubles (KOH et NaOH), les observations ont porté sur l'éventuelle formation d'un précipité et sur l'analyse de la solution résultante par chromatographie ionique.

III- 7- 3- Interactions avec les phases solides contenant du calcium

Le comportement de trois composés des bétons, $\text{Ca}(\text{OH})_2$, CaCO_3 et CaSO_4 en présence de MFP on été analysés. En considérant les réactions générales relatives à l'éventuelle formation de fluoroapatite ($\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$) (4), (5) et (6), il apparaît que, dans des conditions stœchiométriques, si ces réactions sont totales, les ions PO_3F^{2-} disparaîtront du milieu au profit d'ions F^- qui apparaîtront en solution.



Les conditions stœchiométriques en milieu dilué ont été strictement respectées (0,15 mol/L de MFP et 0,25 mol/L pour CaX avec $X = (\text{OH})_2, \text{CO}_3$ ou SO_4).

Après un temps de contact de 24 heures (temps estimé suffisant pour que les réactions puissent avoir lieu), les analyses par chromatographie ionique des filtrats (fig. 62) révèlent que la portlandite ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) est le seul composé qui a réagi avec le MFP. En effet, ce n'est que dans ce cas que le chromatogramme obtenu (fig. 62a) ne possède pas le pic caractéristique des ions PO_3F^{2-} . Par contre, sur ce chromatogramme, on voit le pic des ions F^- à 3,8 minutes, provenant du NaF formé.

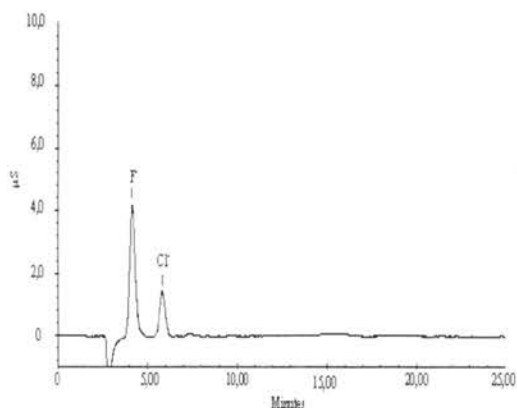


Fig. 62a – Chromatogramme du filtrat obtenu après mise en contact du MFP avec $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

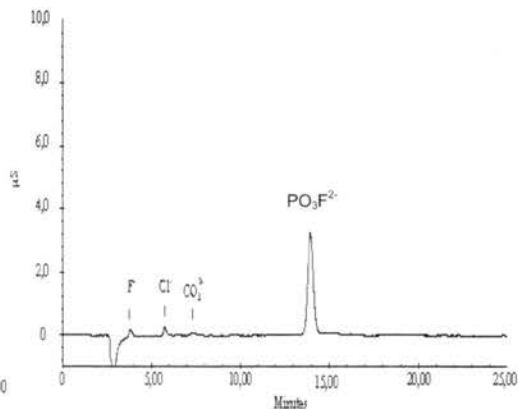


Fig. 62b – Chromatogramme du filtrat obtenu après mise en contact du MFP avec CaCO_3 .

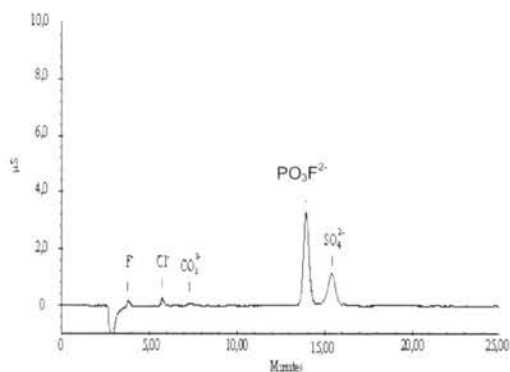


Fig. 62 c - Chromatogramme du filtrat obtenu après mise en contact du MFP avec $(\text{Ca}(\text{SO}_4))$.

Fig. 62 - Analyse par chromatographie ionique des filtrats dans les solutions aqueuses MFP + CaX avec X = $(\text{OH})_2$ (fig. 62a), CO_3 (fig. 62b) ou SO_4 (fig. 62c).

Les analyses par diffraction des rayons X (DRX) des précipités ont permis de confirmer ces résultats. En effet, les diagrammes de DRX des précipités obtenus après mélange de CaCO_3 et de CaSO_4 avec du MFP correspondent à un carbonate de calcium et à un sulfate de calcium, c'est-à-dire aux constituants initiaux. Des essais similaires réalisés avec de l'ettringite montrent la stabilité de ce composé en présence de MFP. Par contre, l'analyse du filtrat résultant de la mise en contact du MFP avec de la portlandite met en évidence la formation d'un nouveau composé identifié comme étant une apatite (fig. 63).

Toutefois, la similitude des diagrammes de DRX des différentes apatites possibles ne permet pas de préciser la nature exacte de l'apatite formée (fluoroapatite ou hydroxyapatite). L'analyse par chromatographie ionique de la solution d'attaque acide (HNO_3 à un pH = 1) de cette phase solide a mis en évidence que le composé formé est une fluoroapatite du fait de la présence de fluor sur le chromatogramme [159].

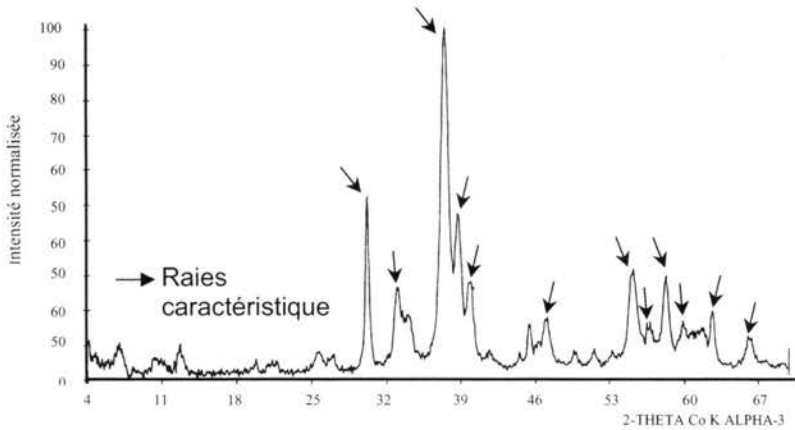


Fig. 63 - Diagramme de diffraction des rayons X du précipité obtenu après un mélange de 2 grammes de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ et 20 ml d'une solution de MFP à 10 %.

III- 7- 4- Influence des chlorures sur la formation de l'apatite

Comme nous venons de le voir, la présence de portlandite $\text{Ca}(\text{OH})_2$ conduit à la formation de fluoroapatite qui est un composé très peu soluble ($K_s=3,16 \cdot 10^{-60}$). Par conséquent, la contribution de la fluoroapatite à l'inhibition de la corrosion des aciers dans un béton non carbonaté, pourra être attribuée à une limitation de l'accès d'ions délétères tels que les chlorures par une modification du réseau poreux.

Dans cette étude, nous avons également envisagé une action inhibitrice du MPF par piégeage des chlorures sous la forme d'une autre variété d'apatite, la chloroapatite de formule $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$ également très insoluble. Pour vérifier l'éventuel piégeage des ions chlorure, nous avons ajouté simultanément du chlorure de sodium au mélange de portlandite et de MFP. Après 24 heures, le dosage potentiométrique des ions chlorure par du nitrate d'argent dans le filtrat, a montré que la totalité des ions chlorure introduits se trouvent dans la solution. Le produit solide formé est donc uniquement de la fluoroapatite. L'hypothèse de la contribution du MFP à un piégeage, sous une forme insoluble, des ions chlorure en présence de portlandite doit donc être écartée.

L'analyse des interactions entre le MFP et certains composés du béton conduit à considérer que, dans des bétons sains (présence de $\text{Ca}(\text{OH})_2$), contaminés ou non par les chlorures, le MFP réagit avec la portlandite pour former des fluoroapatites. Sa diffusion jusqu'aux armatures en acier dans de tels bétons est par conséquent compromise. Par ailleurs, les fluoroapatites ayant un produit de solubilité très faible, il est impossible de les considérer comme une source d'ions PO_3F^{2-} susceptibles d'agir contre la corrosion au cours du temps.

En revanche, si le béton est carbonaté (présence de CaCO_3), aucune interaction n'ayant été observée entre la calcite et le MFP, l'inhibiteur est susceptible de pénétrer jusqu'à l'armature.

III- 7- 5- Détermination de la quantité de MFP dans une pâte de ciment durcie

Au démarrage de cette étude, il existait une méthode d'extraction et de dosage du MFP dans un béton, mise au point par Th. LUTZ [174]. Cette méthode, qui est basée sur une extraction à l'eau, ne prend pas en compte la formation de fluoroapatite insoluble qui résulte de l'interaction entre le MFP et la portlandite présente dans les bétons sains (cf. III- 2- 1-). Par conséquent, une extraction à l'eau permet uniquement de connaître la teneur en MFP « libre » susceptible d'être efficace, c'est à dire mobilisable sous forme ionique dans la phase liquide du béton, vis-à-vis de la corrosion. Afin de déterminer la quantité totale de MFP contenue dans un béton, il a été mis au point une méthode complémentaire à celle de Th. Lutz permettant d'extraire et de doser les quantités de MFP appliquées sur un ouvrage.

La méthode mise au point [172] est basée sur une extraction du MFP par une attaque en milieu acide (HNO_3 à $\text{pH} = 1$) qui permet d'une part de dissoudre les éventuelles apatites formées, et d'autre part de s'affranchir d'une dissolution partielle du MFP. Si le MFP est entièrement dissocié en ions F^- et PO_4^{2-} , on peut connaître la quantité d'inhibiteur en dosant, par chromatographie ionique, les ions PO_4^{2-} .

Sur le chromatogramme de la solution d'extraction d'une éprouvette de pâte de ciment durcie non carbonatée ($\varnothing = 3,5$ cm et $h = 4$ cm), sur laquelle 2,5 mL d'une solution de MFP à 300 mg/mL (2,08 M) ont été déposés (fig. 64), on retrouve également les pics chromatographiques à :

- 15,4 minutes, caractéristique des ions sulfate présents dans le ciment,
- 9,8 minutes, caractéristique des ions nitrate provenant de l'acide nitrique utilisé pour l'attaque acide,
- 6,5 minutes, caractéristique des ions carbonate,
- 5,8 minutes, caractéristique des ions chlorure.

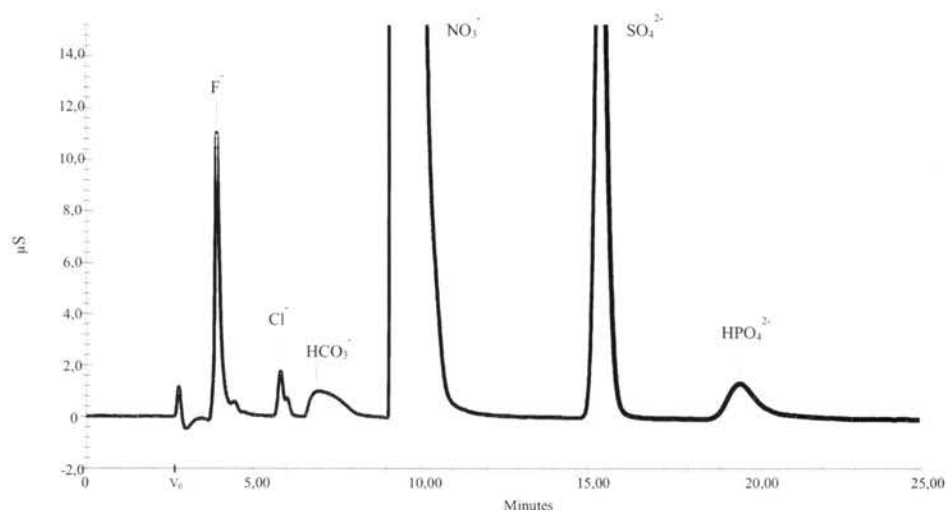


Fig. 64 - Chromatogramme de la solution d'extraction d'une éprouvette de ciment contenant 30 g/kg de MFP.

Les résultats des dosages montrent que l'extraction acide, suivie d'une analyse par chromatographie ionique, permet de doser 98 % de la quantité de MFP introduite dans la pâte de ciment durcie. Dans ces conditions d'analyse, la limite de détection des ions HPO_4^{2-} a été évaluée 5 mg/L. La méthode d'extraction utilisée permet donc de doser au minimum 5 g de MFP par kg d'une pâte de ciment durcie.

Il a également semblé intéressant de connaître la quantité de MFP qui n'a pas réagi avec la portlandite, donc susceptible de diffuser jusqu'aux armatures. Pour cela, une extraction à l'eau suivie d'une analyse par chromatographie ionique a été réalisée. Dans ce cas, nous n'avons pas détecté de MFP à une concentration supérieure à la limite de détection de la méthode. Ce résultat montre que la grande majorité du MFP a réagi avec la portlandite pour former des fluoroapatites. Par ailleurs, même si le béton est carbonaté, on peut envisager l'hypothèse d'une réaction du MFP après broyage avec la portlandite non accessible.

Cette étude a permis de mettre au point une méthode de dosage du MFP dans les pâtes de ciment durcies (ou les bétons) basée sur une extraction à l'acide à un pH ajusté à 1, suivie d'une analyse par chromatographie ionique de la solution d'extraction [172]. Ce mode opératoire permet de doser la totalité du MFP présent dans un béton, libre et ayant précipité dans la matrice ciment sous forme de fluoroapatite.

L'extraction à l'eau, proposée par Th. Lutz [174], devait permettre de doser dans la solution interstitielle la quantité de MFP libre, seule forme susceptible d'agir comme inhibiteur de la corrosion des armatures. Toutefois, compte tenu des difficultés liées à d'éventuelles réactions parasites, cette méthode a été abandonnée et seul le mode opératoire basé sur une extraction acide pour étudier la diffusion du MFP dans les matériaux cimentaires a été retenu.

III- 7- 6- Profil de pénétration du MFP dans des pâtes de ciment durcies carbonatées ou non

L'étude de la diffusion du MFP a été réalisée sur des éprouvettes de pâtes de ciment durcies saines ou préalablement carbonatées selon une méthode accélérée mise au point au LCPC [172]. Les analyses ont été réalisées une semaine et quatre semaines après avoir appliqué le MFP.

Afin d'évaluer la diffusion du MFP, la procédure suivante a été utilisée.

Un volume de 5 mL d'une solution aqueuse de MFP à 20 % en masse (1,39 M), a été appliqué sur une des surfaces perpendiculaires à l'axe d'éprouvettes cylindriques ($\phi=3$ cm et $h= 6$ cm) de pâtes de ciment durcies, carbonatées ou non. Toutes les autres surfaces ont été préalablement isolées par des feuilles d'aluminium adhésives. Les éprouvettes ont été conservées dans une chambre d'humidité afin de maintenir une humidité constante de 55 % (par une solution saturée de nitrate de magnésium $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) et à température contrôlée ($T=20$ °C). Une humidité relative de 55 % a été choisie pour favoriser la pénétration du MFP au sein des éprouvettes par séchage de la face sur laquelle la solution de MFP a été appliquée. Les éprouvettes utilisées pour l'échéance de quatre semaines ont par ailleurs été soumises à une application d'eau hebdomadaire pour également favoriser la diffusion du MFP dans les éprouvettes par humidification/séchage.

Aux deux échéances que nous nous étions fixées, les éprouvettes ont été sciées en rondelles de 1 cm de hauteur. Chaque rondelle, une fois broyée à 315 μm , a subi une extraction à l'acide nitrique puis a été analysée par chromatographie ionique. Les profils de pénétration tracés (fig. 65), après quantification des ions HPO_4^{2-} présents sur les chromatogrammes, mettent en évidence des différences de profondeur de pénétration en fonction du caractère carbonaté ou non des éprouvettes. Par contre, nous n'observons aucune différence significative entre les profils de pénétration obtenus après une semaine et quatre semaines de temps de repos.

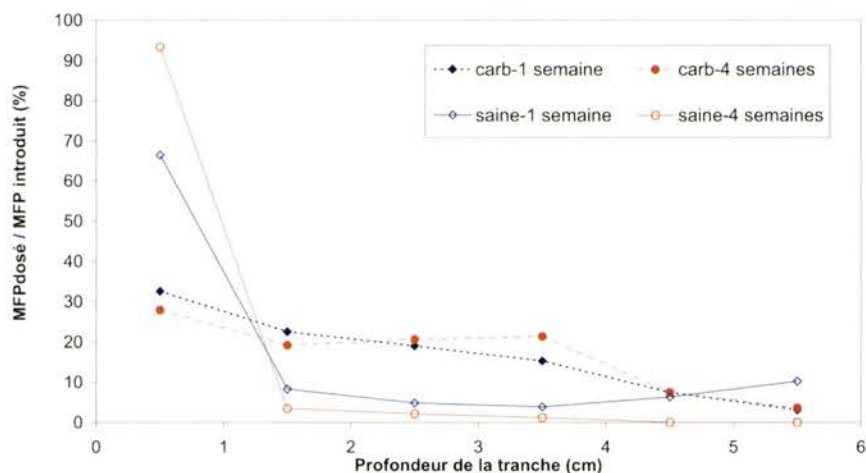


Fig. 65 : Profils de pénétration du MFP dans une pâte de ciment durcie saine ou carbonatée.

Lorsque la pâte de ciment durcie est saine, la majorité du MFP se trouve dans le premier centimètre situé sous la surface d'application. Ceci est dû à la présence de portlandite qui réagit avec le MFP pour former une fluoroapatite insoluble et susceptible de boucher les pores du béton. Toutefois, de faibles quantités de MFP ont été dosées (0 à 10 %) à des profondeurs plus grandes. Ces résultats peuvent s'expliquer par un phénomène de capillarité qui entraînerait une petite quantité de MFP dans le matériau.

Lorsque la pâte de ciment durcie est carbonatée, le MFP est réparti plus ou moins uniformément au sein de l'éprouvette. En effet, dans ce cas, le calcium de la calcite (CaCO_3) qui remplace la portlandite ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) présente dans un béton ne réagit pas avec le MFP qui peut alors diffuser librement dans la pâte de ciment.

Les profils de pénétration obtenus mettent bien en évidence la difficulté de pénétration du MFP dans un béton sain. Par contre, cette étude montre que cet inhibiteur est capable de diffuser dans une matrice cimentaire carbonatée.

Toutefois, il est important de souligner que dans un béton partiellement carbonaté, le MFP peut pénétrer au-delà du front de carbonatation décelé à la phénolphthaléine. En effet, G. Villain *et al.* ont montré qu'une carbonatation partielle du béton existait au-delà de ce front [175]. Cette carbonatation a lieu au niveau du réseau poreux, voie d'accès du gaz carbonique. Par conséquent, en pénétrant par cette voie, le MFP rencontrera peu de portlandite et pourra pénétrer plus profondément dans le béton pour éventuellement atteindre les armatures.

III- 7- 7- Conclusions

Les études sur la pénétration de l'inhibiteur de corrosion minéral MFP dans les matrices cimentaires ont permis de montrer que la chromatographie ionique est une technique analytique qui peut être utilisée pour doser le MFP au sein d'une pâte de ciment durcie. En effet, le dosage après une extraction en milieu acide (solubilisation de la totalité des espèces présentes) permet de retrouver 98 % du MFP introduit. Cette méthode conduit à réaliser le dosage sur les ions phosphate issus de l'hydrolyse du MFP qui a lieu à des pH inférieurs à 2. Les analyses chromatographiques de solutions d'extractions à l'eau n'ont pas mis en évidence la présence de MFP dans les pâtes de ciment durcies saines étudiées. Ces résultats ont permis de montrer la formation de fluoroapatite avec le calcium présent sous forme de Ca(OH)_2 dans les pâtes de ciment saines. De même, cette méthode d'analyse a permis de conclure que, dans le cas d'un béton carbonaté, la formation d'apatite est limitée par la précipitation préalable des ions calcium sous forme de carbonate de calcium (CaCO_3) très peu soluble. Ces résultats ont également été vérifiés par des essais électrochimiques.

Nous avons ainsi montré que lorsque le MFP est appliqué sur un béton sain, seule une très faible quantité peut atteindre les armatures par capillarité. Par contre, si le MFP est appliqué sur un béton carbonaté, il pourra atteindre l'armature et jouer son rôle d'inhibiteur.

Les principales conclusions des recherches menées sur les inhibiteurs de corrosion montrent les difficultés de l'utilisation de ces produits qui présentaient *a priori* l'avantage d'une application simple sur un ouvrage en béton armé : problème de piégeage du MFP sous forme d'apatite ; le même phénomène a été observé avec l'inhibiteur mixte contenant des phosphates dans le cadre d'une étude menée avec M. Bach [160], détermination des teneurs en MFP au niveau de l'acier, ce qui semble difficile, voire impossible, à partir d'une application depuis la surface du béton.

Pour les autres inhibiteurs actuellement commercialisés, la difficulté majeure réside dans la possibilité d'extraire d'une carotte de béton la partie active organique des inhibiteurs. En effet, ces inhibiteurs, qui sont supposés atteindre les armatures en phase gazeuse, ont une molécule active très volatile donc difficile à extraire par les méthodes classiques.

Conclusion générale

Dans le domaine des chaussées comme dans celui des ouvrages d'art, les notions de durabilité et de performance ont longtemps été considérées du point de vue de leur propriétés mécaniques. De façon générale, les recherches décrites dans ce document sont orientées vers la connaissance de la structure ou de la composition des produits et aussi vers la compréhension des phénomènes impliqués dans le vieillissement et la dégradation des matériaux. Pour cela, des utilisations originales de techniques analytiques classiques de laboratoire sont développées, et des interprétations complémentaires au comportement des matériaux sont apportées. Ces études contribuent également à développer la notion de relation entre la structure et les propriétés physiques et mécaniques des matériaux.

Aujourd'hui, l'influence de la structure chimique des matériaux sur leur propriétés mécaniques et leur comportement au vieillissement ne fait plus aucun doute. Les caractérisations chimiques décrites représentent donc des études amonts incontournables pour la compréhension des propriétés d'usage des matériaux.

Bien qu'une relation directe entre les caractéristiques rhéologiques des matériaux et leur structure chimique ne puisse pas toujours être établie, les études menées sur les liants bitumineux comme sur les polymères ou les liants hydrauliques montrent qu'une modification de comportement s'accompagne toujours d'une modification de structure chimique.

Très performantes pour identifier et caractériser les composants des matériaux, il est montré que les techniques d'analyses physico-chimiques sont parfois plus simple et plus faciles à mettre en œuvre que les techniques de caractérisation mécaniques. C'est pourquoi tous les travaux et recherches, menés pour développer ces méthodes d'analyses interfèrent très largement avec les expertises à traiter, et sont très recherchées dans le cadre des essais de certification et de normalisation.

Bibliographie

- [1] YEN T. F., *Structure of bitumens. Charge-transfert nature*, American Chemical Society, Division Fuel Chemistry (1971), Vol. 15 (1), pp. 93-101.
- [2] BUISINE J. M., JOLY G., C. SUCH G., FARCAS F., RAMOND G., CLAUDY P., LETOFFE J. M.; KING G. N., PLANCHE J. P., L. GERMANEAU L., *Thermodynamic behaviour and physico-chemical analyses of the eight SHRP bitumens*, Transportation Research Record, (1993), 1386, pp 1-9.
- [3] SUCH C., FARCAS F., RAMOND G, WITIER P, MIGLIORI F, PLANCHE J. P., GERMANEAU L, *Analyse physico-chimique de huit bitumes*, JSI, Presqu'île de Gien, du 4 au 7 octobre 1994, Ed. LCPC (1994), vol. I, pp. 245-255.
- [4] AFNOR, *Produits pétroliers. Détermination de la teneur en asphaltènes (insolubles heptane)*, norme NF T60-115, janvier 2000.
- [5] YEN T. F., J. ERDMAN G., POLLACK S. S., *Investigation of the structure of petroleum asphaltenes by X-Ray Diffraction*, Analytical Chemistry (1961), vol. 33, pp. 1587-1594
- [6] YEN T. F., DICKIE J. P., *Macrostructures of the asphaltics fractions by various instrumental methods*, Analytical Chemistry (1967), vol. 39, pp. 1847-1851
- [7] BONNOT L., *Détermination par diffraction X d'un facteur d'aromaticité et de paramètres structuraux des asphaltènes précipités*, Rapport interne N° 27 893, mars 1980, Institut Français du Pétrole.
- [8] MILLET J., PLATRET G., *Etude de la structure des bitumes : Etude des asphaltènes par diffraction de rayons X*, CRT de recherche LCPC, FAER 1-63-10, (1984), 23 pages.
- [9] CLAUDY P., KING G. N., BRULE B., PLANCHE J.P., LETOFFE J.M., *Caractérisation des bitumes routiers par analyse calorimétrique différentielle*, Bulletin de Liaison des Laboratoires des Ponts et Chaussées (1990), Vol 165, pp. 85 - 92.
- [10] MORAY A., *Méthode de dosage de paraffines dans les bitumes par analyse calorimétrique différentielle DSC*, Rapport de stage, Raffinerie BP et ELF de Dunkerque (1995-1996), 23 pages.
- [11] PLATRET G., LAVARENNE R., *Dosage par analyse calorimétrique différentielle des fractions cristallisables dans les bitumes*, Rapport de recherche, FAER 2-01-13-6, (avril 1997), 20 pages.
- [12] PLATRET G., *Mode Opérateur : Dosage des fractions cristallisables dans les bitumes par analyse calorimétrique différentielle*, Publication interne du Service PCM (12 janvier 1998), 4 pages.

- [13] GRONDIN B., *Dosage des fractions cristallisables dans les bitumes par analyse calorimétrique différentielle*. Rapport de stage (juin 1997), 33 pages.
- [14] FARCAS F., *Etude d'une méthode de simulation du vieillissement sur route des bitumes*, thèse de Doctorat de l'université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 29 novembre 1996.
- [15] BRULE B., RAMOND G., SUCH Ch., *Relations composition-structure-propriétés des bitumes routiers. Etat des recherches au LCPC*, Bulletin de Liaison des Laboratoires des Ponts et Chaussées (1987), Vol. 148, pp. 69-81.
- [16] RAMOND G., PASTOR M., BRULE B. *Relations entre le comportement rhéologique des bitumes routiers et leur caractérisation par chromatographie sur gel perméable*, Symposium EUROBITUME, La Haye, Résumés et Rapports (1985), vol. 1, pp. 51-54.
- [17] KISTER J., DOUMENQ P., DAVIN E., MILLE G., *Mesure du degré d'évolution de charbons par spectroscopie de fluorescence UV*, C. R. Acad. Sci. Paris (1992), T. 315, Série II, pp. 149 -1 52.
- [19] FARCAS F., SUCH Ch., LAVARENNE R., *Analysis of eight SHRP bitumes and their artificial ageing by UV fluorescence in the synchronous Excitation-Emission mode*, Report to the SHRP (1992), 14 pages.
- [20] FARCAS F., SUCH Ch., Influence de la structure chimique des bitumes sur leur comportement rhéologique - description des méthodes analytiques utilisées, Journées AFREM, 28 - 29 novembre 1991, Ed. AFREM (1991), St Remy Lès Chevreuses, France, pp. 25 - 55.
- [21] VO-DINH T., *Multicomponent Analysis by Synchronous Luminescence Spectrometry*, Analytical Chemistry (1978), vol. 50, n°3, pp. 396-401.
- [22] BRANTHAVER J. F., DUVAL J.J., PETERSEN J.C, *Separation of SHRP Asphalt by Preparation Size Exclusion Chromatography*, Washington, D.C., August 26-31, 1990. Symposium on Chemistry and Characterization of Asphalts, ACS 200th National Meeting
- [23] AFNOR, Bitumes et liants bitumineux. Détermination de la résistance au durcissement sous l'effet de la chaleur et de l'air. Partie 1 : méthode RTFOT, Norme NF EN 12607-1, Janvier 2000.
- [24] AFNOR, Bitumes et liants bitumineux - Vieillissement à long-terme accéléré réalisé dans un récipient de vieillissement sous pression (PAV), Norme NF EN 14769, mars 2006.
- [26] FARCAS F., SUCH Ch., KLEIN N., *Caractérisation chimique et physico-chimique des bitumes. Description des méthodes analytiques utilisées*, Journées « Bitumes », Aix en Provence, le 20 Octobre 1992.

- [27] FARCAS F., SUCH Ch., KLEIN N., *Caractérisation chimique et physico-chimique des bitumes. Description des méthodes analytiques utilisées*, Journées d'information : « Les bitumes, Fabrication - Propriétés - Applications routières », Casablanca, 25 et 26 juin 1992, 17 pages.
- [28] SUCH Ch., RAMOND G., *Les spécifications du SHRP sur les bitumes et la température de ramollissement bille et anneau*, Bulletin des Laboratoires des Ponts et Chaussées (1995), vol. 200, pp. 3-12.
- [29] ASTM, *Oxydation Stability of Lubricating Greases by the Oxygen Bomb*, Norme D942-90, ASTM STANDARD, Philadelphia, PA (1991), Vol. 15.001, pp. 307-310.
- [30] BROWN A. B., SPARKS J. W., SMITH F. M., *Steric Hardening on asphalts*, Proceedings of Association of Asphalt Paving Technologists (1957), vol. 26, pp. 486-494.
- [31] FARCAS F., SCARSELLA M., *Bitumen ageing on the road*, Rassegna del bitume, (1997), n° 29/97, pp. 19-24.
- [25] AFNOR, *Bitumes et liants bitumineux. Spécifications des bitumes routiers, Norme NF EN 12591*, Décembre 1999.
- [32] MARCIANO Y., CERINO P. J., *Evaluation des enrobés au bitume Multiphalte 35/50*, Revue Générale des Routes (1999), n° 779, pp. 61-65.
- [33] DRUON M., MONDON V., TOUZÉ Ph, *Introduction de produits organiques en spectrométrie ICP-AES par simple mise en émulsion. Application au dosage de Ni et V dans les bitumes*, Bulletin des Laboratoires des Ponts et Chaussées (2000), vol 225, pp. 13-19.
- [34] Asphalt Institute. SUPERPAVE. *Performance Graded Asphalt Binder Specification an Testing* (1995).
- [35] DE FILIPPIS P., GIAVARINI C., SCARSELLA M., *Improving the ageing resistance of stright-run bitumens by addition of phosphorus compounds*, Fuel (1995), vol. 74, n°6, pp. 836-841.
- [36] VERHASSELT A., GORLE D., CRABBE P., *Rapport d'Essai EP 61360*, Centre de Recherche Routière (2001).
- [37] HO S., ZANZOTTO L., MACLEOD D., *Impact of Chemical Modification on the Composition and Properties of Asphalt Binders*, Canadian Technical Asphalt Association (CTAA) annual meeting, November 19-21 2001, Toronto.
- [38] BISHARA S., KING G. N., MAHONEY D. REYNOLDS R. MC., *Modification of binder with acid : advantages and disadvantages*, Transportation Research Board (TRB) Annual Meeting, Washington DC, 7-11 janvier 2001.

- [39] SUCH Ch., Modifications des bitumes par de l'acide polyphosphorique – Les évolutions chimiques et leurs conséquences sur les propriétés mécaniques des liants, Rapport d'étude, (2003), 27 pages.
- [40] FARCAS F., SUFFISEAU D., *Influence de l'ajout de 2 % d'acide polyphosphorique à 105 % sur la structure chimique des bitumes*, Rapport de recherche RHODIA, (2003), 10 pages.
- [41] ORANGE G., DUPUIS D., MARTIN J.V., FARCAS F., SUCH C., MARCANT B., *Chemical modification of bitumen through polyphosphoric acid : properties-microstructure relationship*, EUROBITUME, Vienne, 12-14 mai 2004.
- [42] REBEYROLLE J., Etude de la faisabilité d'un dosage par analyse thermique (DSC et ATG) de polyéthylènes dans les bitumes routiers et dans les enrobés bitumineux, Rapport de stage, juin 1998, 82 pages.
- [43] NICARD des RIEUX S., *Dosage des ajouts de polyéthylène dans les enrobés bitumineux par analyse thermique*, Rapport de stage, juin 2000, 79 pages.
- [44] DURRIEU F., PLATRET G., MIGLIORI F., *Application des analyses thermiques à l'identification des polyéthylènes utilisés dans les enrobés bitumineux*, Actes du Séminaire international « Bitumes modifiés », Rome, 17-19 juin 1998., Guide technique « Emploi des liants bitumineux modifiés, des bitumes spéciaux avec additifs en techniques routières », Ed. AIPCR (C8), (septembre 1999), pp 180-181.
- [45] DURRIEU F., PLATRET G., MIGLIORI F., *Ajouts des polyéthylènes de recyclage dans les enrobés bitumineux*, Bulletin des laboratoires des Ponts et Chaussées, (1999), n° 221, pp 3-8.
- [46] DURRIEU F., PLATRET G., MIGLIORI F., DUMAS P., PREVOST X., SCHMITT E., *Polyéthylènes utilisés dans les enrobés bitumineux : analyse calorimétrique différentielle et analyse thermogravimétriques*, Journées Techniques Chaussées, Nantes, 20-21 janvier 1999.
- [47] En collaboration avec l'ETCA/CREA/CM et le CERTSEM/DPCM-DCAN TOULON, IDENTIFICATION ET DOSAGE DES CONSTITUANTS : Méthodes d'analyse par voie physique, Thermogravimétrie – Applications pratiques. Spécifications Unifiées, GPEM/PV I.31.61.11, (décembre 1991), brochure N° 5571-7, 11 pages.
- [48] PLATRET G., *Dosage direct du zinc dans les peintures anticorrosion par thermogravimétrie*. Deauville Conférence, Symposium on analytical sciences – SAS 93, Poster, Deauville, 4-6 mai 1993.
- [49] PLATRET G., *Dosage direct du zinc dans les peintures anticorrosion par thermogravimétrie*. Journées des sciences de l'Ingénieur JSI 94 du réseau des laboratoires des Ponts et Chaussées. Presqu'île de Giens, 4-5-6-7 octobre 1994, Ed. LCPC (1994), vol. 1,p 281-243.

- [50] IRIGOYEN M., ARAGON E., PERRIN F. X., BARTOLOMEO Ph., Caractérisation, comparées du vieillissement photochimique et thermique de peintures : caractérisation mécaniques, physico-chimiques, électrochimiques et chimiques, Peintures anticorrosion, 5 et 6 décembre 2001, Paris, France, CEFRACOR (2001), Thème B1 : caractérisation du vieillissement, 9 pages.
- [51] ISAKSON K. E., *Use of infrared specular reflectance in study of ultraviolet degradation of polymers films*, Journal of Paint Technology (1972), vol. 44, n°573, pp. 41-62.
- [52] LEMAIRE J., *Durabilité des pièces de carrosserie*, Plastiques Modernes et Elastomères (1998), pp. 70-76.
- [53] DEFLORIAN F., FEDRIZZI L., ROSSI S., Electrochemical impedance spectroscopy and Fourier transform infrared spectroscopy of natural and accelerated weathering of organic coatings, Corrosion (1998), vol. 54, n° 8, pp. 598-605.
- [54] WERNSTAHL K M, *Design and evaluation of accelerated tests for the prediction of the service life of automotive coatings*, Surface Coatings International (1997), vol. 12, pp. 560-563.
- [55] PERRIN F. X., IRIGOYEN M., ARAGON E., VERNET J. L., *Artificial aging of acryluréthane and alkyd paints : a micro-ATR spectroscopic study*, Polymer Degradation and Stability (2000), vol. 70, n°3, pp. 469-475.
- [56] NGUYEN TINH, BYRD E., Application of reflection/absorption Fourier transform infrared spectroscopy to studies of the degradation of protective coating on steel, Journal of Coatings Technology (1987), vol. 59, n°748, pp. 39-44.
- [57] CHEW M. Y. L., ZHOU X., TAY Y. M., *Application of ATR in characterizing aging conditions of polyurethane sealeant*, Polymer Testing (2000), vol. 20, n°1, pp. 87-92.
- [58] GHOSH S., KHASTGIR D., BHOWMICK A. K., MUKUNDA P. G., *Thermal degradation and ageing of segmented polyamides*, Polymer degradation and stability (2000), vol. 67, pp. 427-436.
- [59] LALART D., DEMBICKI P., *Application de l'analyse thermique à la formulation des peintures*, JCAT, Lille, France, 21 au 26 mai 1988, Vol. XIX, pp. P9.1- P9.7.
- [60] CAMBON C., LOISEAU B., *Identification des matières premières par thermogravimétrie*, Double liaison - Chimie des peintures (1987), n°385, pp. 33-38.
- [61] *Analyse thermogravimétrique*, BULLETIN DU CERIEPEC (1989), n° 65, 23 pages.

- [62] TOUZÉ Ph., FARCAS F., PLATRET G., DUMAS Ph., *Etude de vieillissement de systèmes de peinture - Caractérisation de l'état de vieillissement de systèmes de peinture*, Rapport de recherche (2001), Contrat DGA/LCPC (n°W9777056005 du 18 décembre 1997), 31 pages.
- [63] FARCAS F., PLATRET G., TOUZE Ph., *Les indices de vieillissement physico-chimique de liants de peinture*, Peintures anticorrosion, (5 et 6 décembre 2001), Paris, France, CEFRACOR (2001), Thème B1 : caractérisation du vieillissement, 16 pages.
- [64] FARCAS F., PLATRET G., TOUZE Ph., Application de l'infrarouge à transformée de Fourier et de la thermogravimétrie à la caractérisation du vieillissement de liants de peinture, JSI 2003, Dourdan, France, Ed. LCPC (2003), pp. 271-280.
- [65] FARCAS F., TOUZÉ Ph., *La spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF), une méthode intéressante pour la caractérisation des ciments*, Bulletin des laboratoires des Ponts et Chaussées (2001), n°230, pp. 77-88.
- [66] MATHIEU E., LAURENT J. L., *Comparison of two instruments for accelerated weathering test on plasticized PVC*, Polymer degradation and stability (1996), vol. 51, pp. 77-81.
- [67] VERDU J., *Vieillissement des plastiques*, AFNOR technique, France, Ed. AFNOR (1984), pp.183-201.
- [68] WILHEM C., GARDETTE J. L. *Infrared analysis of the photochemical behaviour of segmented polyurethanes : 1. Aliphatic poly(ester-urethane)*, Polymer (1997), vol. 38, n° 16, pp. 4019-4031.
- [69] ROGER A., SALLET D., LEMAIRE J., *Photochemistry of aliphatic polyamides. 3. Mechanisms of photooxidation of polyamides 6, 11 and 12 at short Wavelengths*, Macromolecules, Macromolecules (1985), vol. 18, n° 9, pp. 1771-1775.
- [70] BENNETON J.P., *Modalités d'examen du vieillissement des géomembranes utilisées en centre de stockage de déchets – Approche analytique*, CRT de recherche pour l'ADEME, LRPC de Lyon (29 mai 1996), 68 pages.
- [71] PLATRET G., *Dosage du noir de carbone dans les géomembranes par ATG*, Mode opératoire service PCM du LCPC (avril 1998), 5 pages.
- [72] PLATRET G., *Mesure de la température de fusion des géomembranes PEHD par analyse calorimétrique différentielle*, Mode opératoire service PCM du LCPC (juin 1998), 4 pages.
- [73] ASQUAL (Association pour la promotion de l'Assurance Qualité dans la filière du Textile), www.asqual.com, 2006.

- [74] AFNOR, *Produits de marquage routier – Méthodes de laboratoire pour identification*, Norme NF EN 12802, mai 2000.
- [75] RIBOUET F., *Analyse thermique appliquée à la caractérisation de bandes routières*, rapport de stage de Maîtrise de Chimie, Université Pierre et Marie Curie, Avril – juin 2003, 16 pages.
- [76] PLATRET G., *Caractérisation des produits de marquage routier par analyse thermique ATG / ATD*, Mode opératoire du Service PCM (janvier 2004), 5 pages.
- [77] SADI A., *Contribution à l'étude du comportement mécanique d'une résine époxy-amine aux jeunes âges : approche physico-chimique*, thèse de Doctorat de l'ENPC, 7 mai 1990.
- [78] DJOFAC J., *Contribution à l'étude du comportement thermomécanique d'une résine époxy-amine aux jeunes âges*, thèse de Doctorat de l'ENPC, 25 février 1992.
- [79] AFNOR, *Produits spéciaux destinés aux constructions en béton hydraulique – Essai d'identification - Détermination de l'indice d'époxyde*, Norme NF P 18-812, Juillet 1989.
- [80] AFNOR, *Produits spéciaux destinés aux constructions en béton hydrauliques - Essai d'identification de durcisseur pour résine d'époxydes - Dosage des fonctions amines par l'indice de basicité totale*, Norme NF P 18-813, Septembre 1987.
- [81] LAMATHE J., *Dosage potentiométrique des fonctions soufrées non thiophéniques - Application aux produits d'origine pétrolière*, Chimie Analytique (mars 1967), Vol. 49, N°3, pp. 119-126.
- [82] KUCHARSKY J., SAFARIK L., *Titration in non aqueous solvents*, Elsevier Publishing Company, Elsevier Publishing Company, (1965), p. 115.
- [83] WILSON C. L., WILSON D. W., *Comprehensive Analytical Chemistry - Classical Analysis*, Elsevier Publishing Company (1960), Vol. IB, p. 746.
- [84] AFNOR, *Peintures et vernis - Peintures en phase solvant - Détermination des teneurs en liant et en matières pulvérulentes*, norme NF T 30-074, septembre 1990.
- [85] LAFOREST J., *Application de l'analyse thermique à la caractérisation d'adjuvants de béton.*, Rapport de stage (juin 2002), 17 pages.
- [86] Christine MARY-DIPPE, *Détermination des superplastifiants et des plastifiants dans les matériaux à base de ciments durcis*, thèse de Doctorat de l'université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 4 décembre 1997.

- [87] AFNOR, Liants hydrauliques. Ciments courants. Composition, spécifications et critères de conformité, norme NF P 15-301, Juin 1994.
- [88] BASILE F., BIAGINI S., FERRARI G., COLLEPARDI M., *Properties of cement mixes containing naphthalen sulfonated polymers of different molecular weight*, 8th International Congress on the Chemistry of Cement, Rio de Janeiro (1986), Vol VI, pp 264-268.
- [89] FERRARI G., BASILE F., DAL BO A., MANTONI A., *The influence of the molecular weight of naphthalensulfonate based polymers on the rheological properties of cement mixes*, Il Cemento (1986), Vol. 4, pp. 445-453.
- [90] AFNOR, Produits pétroliers - Détermination des cendres sulfatées dans les huiles lubrifiantes contenant des additifs, Norme NF T 60-143, Janvier 1986.
- [91] BASILE F., BIAGINI S., FERRARI, M. COLLEPARDI G., *Effect of condensation degree of polymers based on naphthalen sulfonate on fluidities of cement paste*, 8th International Congress on the Chemistry of Cement, Rio de Janeiro (1986), Vol. VI, pp. 260-263.
- [92] ZHANG M., LEROY P., DANJOU J., RAUZY S., *Dégradation et migration d'adjuvants dans des matériaux à base de ciment*, Journal Français d'Hydrologie (1993), Tome 24, Fascicule 2, pp. 155-171.
- [93] WITIER P., *Dosage des adjuvants dans les matériaux à base de ciment durcis*, Techniques et méthodes des laboratoires des ponts et chaussées, Méthode d'essai LPC n°57, Janvier 2001.
- [94] SEDRAN T., *Les bétons autonivelants (BAN) – Synthèse bibliographique*, Bulletin de Liaison des Laboratoires des Ponts et Chaussées (1995), n°196, pp. 53 - 60.
- [95] HASNI L., *Bétons autoplaçants – Synthèse bibliographique*, Rapport de recherche n°98-004/98-006 du CEBTP (1999).
- [96] DUFAURE – GALLAIS I., *Le béton autonivelant, du chantier à la préparation*, CSTB magazine, (décembre 1998), n°120, pp. 28 - 30.
- [97] SARI M., PRAT E., LABASTIRE J. F., *High strenght self-compacting concrete Original solutions associating organic and inorganic admixtures*, Cement and Concrete Research (1999), vol. 29, n°6, pp. 813 - 818.
- [98] KHAYAT K. H., *Viscosity – Enhancing Admixture for Cement – Based Materials – An Overview*, Cement and Concrete Composites (1998), vol. 20, pp. 171 - 188.
- [99] AFNOR, Adjuvants pour béton , motier et coulis - Détermination de l'extrait sec conventionnel - Norme NF EN 480-8, Novembre 1996.

- [100] AFNOR, Produits spéciaux destinés aux constructions en béton hydrauliques - Produits à base de liants hydrauliques ou de résines synthétiques - Perte au feu à + 450°C et teneur en cendres à +950°C - Norme NF P 18-807, Novembre 1989.
- [101] AFNOR, *Adjuvants pour béton, mortier et coulis - Analyse infrarouge*, Norme NF EN 480-6, novembre 1996.
- [102] AFNOR, Peintures et vernis - Détermination de la masse volumique, méthode du pycnomètre, Norme NF T 30-020, août 1989.
- [103] AFNOR, Béton, granulats - Définition, classification et marquage des adjuvants pour béton, mortier et coulis, Norme NF P 18-103, juin 1981.
- [104] CALCIA INFOS, (septembre 1998), *Spécial adjuvants*, n°16.
- [105] UCHIKAWA H., HANEHARA S., and SAWAKI D., *The role of steric repulsive force in the dispersion of cement particles in fresh paste prepared with organic admixture*, Cement and Concrete Research (1997), vol 27, n°1, pp. 37-50.
- [106] YAMADA K., TAKAHASHI T., HANEHARA S., MATSUHISHA M., *Effects of the chemical structure on the properties of polycarboxylate - type superplasticizer*, Cement and Concrete Research (2000), vol. 30, pp197-207.
- [107] KAWAI, T., *Non dispersible underwater concrete using polymers*, Marine concrete, International Congress on Polymers in concrete, Brighton, UK, (1987), Chapter 11.5.
- [108] MAILVAGANAM N., *Miscellaneous admixture*, Concrete Admixture Handbook, 2nd Ed V. S. Ramachandran. Noyes Publications, Park Ridge (1995), NJ, Chapter 15, pp. 994-995.
- [109] G. PLATRET, E. MASSIEU, J. LAFOREST, *Analyse thermique appliquée à la caractérisation des adjuvants de béton*, JSI, Dourdan, France, 9 au 11 décembre 2003, Ed. LCPC (2003), pp 271-280.
- [110] AFNOR, Liants hydrauliques. Ciments courants. Composition, spécifications et critères de conformité, Norme NF P 15-301, juin 1994.
- [111] AFNOR, Méthodes d'essais des ciments. Partie 2 : analyse chimique des ciments, Norme NF EN 196-2, août 1995
- [112] AFNOR, Produits spéciaux destinés aux constructions en béton hydraulique. Produits à base de liants hydrauliques. Analyse minéralogique et composition potentielle selon bogue, Norme P18-808, avril 1993.
- [113] BARON A., *Application de la spectrométrie infrarouge à l'étude des ciments*, Bulletin de la société française de céramique (1968), L 32/ D 553, pp. 73- 83.

- [114] FIERENS P., VERHAEGEN A., VERHAEGEN J. P., *Etude de la formation de l'hydrocarboaluminate de calcium*, Cement and concrete research, (1974), vol. 4, pp. 695-707.
- [115] GAO X. F., LO Y., TAM C. M., CHUNG C. Y., *Analysis of the infrared spectrum and microstructure of hardened cement paste*, Cement and concrete Research (1999), Vol. 29, Issue 6, pp. 805-812.
- [116] LO Y., LEE H. M., *Curing effects on carbonation of concrete using a phenolphthalein indicator and Fourier-transform infrared spectroscopy*, Building and Environment (2002), vol. 37, Issue 5, pp 507-514.
- [117] MOLLAH M. Y. A., WENHONG W., SCHENNACH R., COCKE D. L., *A Fourier transform infrared spectroscopic investigation of the early hydration of Portland cement and the influence of sodium lignosulfonate*, Cement and concrete Research (2000), vol. 30, Issue 2, pp. 267-273.
- [118] DIVET L., RANDRIAMBOLOLONA R., *Delayed ettringite formation : The effect of temperature and basicity on the interaction of sulfate and C-S-H phase*, Cement and Concrete Research (1998), vol. 28, pp. 357-363.
- [119] FARCAS F., TOUZÉ Ph., *Etude par spectrométrie IRTF des ciments anhydres et hydratés*, Rapport de travail interne LCPC, (1999), 24 pages.
- [120] BAROGHEL-BOUNY V., CHAUSSADENT T., CROQUETTE G., DIVET L., GAWSEWITCH J., GODIN J., HENRY D., PLATRET G., VILLAIN G., *Caractérisations microstructurales et propriétés relatives à la durabilité des bétons*, Méthodes de mesure et d'essai de laboratoire. Méthodes d'essai n° 58, Ed. LCPC, (février 2002), 88 pages.
- [121] T. CHAUSSADENT, JP. DAVY, L. DIVET, E. MASSIEU, G. PLATRET, *Suivi de l'hydratation de différents ciments par trois méthodes (perte au feu, analyse thermique et microscopique)*, Actes des Journées « Durabilité » de clôture du thème de recherche OA9,8-9 mars 2000, Bordeaux, pp. 73-79.
- [122] A. AMMOUCHE, N. RAFAI, H. HORNAIN, T. CHAUSSADENT, G. PLATRET, V. BAROGHEL-BOUNY, *Comparaison de différentes méthodes de mesure du degré d'hydratation de pâtes de ciment Portland durcies*, Actes du Séminaire Scientifique « Transferts 2000 » de clôture du thème de recherche OA9, 6-7 avril 2000, Paris, pp. 51-62.
- [123] CHAUSSADENT T., *Thermoporométrie : accès à la répartition poreuse par calorimétrie*, Rapport interne LCPC, (1992), 12 pages.
- [124] MATAGUEZ S., *Caractérisation texturale d'un matériau poreux par thermoporométrie*, Rapport de stage (juin 1995), 26 pages

- [125] CHAUSSADENT T., PLATRET G., LAVARENNE R., RAOUF A., GUILBAUD JP, Sorption de vapeur d'eau et thermoporométrie : étude de la texture de matériaux poreux « modèles » et perspectives d'application aux bétons, Bulletin des laboratoires des ponts et chaussées, N° 208, pp 67-74, 1997
- [126] NOGUES M., *Etude de matériaux poreux par thermoporométrie. Application aux pâtes de ciment durcies*, Rapport de stage (juin 1996), 30 pages.
- [127] PLATRET G., *Thermoporométrie - Répartition poreuse par analyse calorimétrique différentielle.*, Mode opératoire LCPC (mars 1998) 4 pages.
- [128] ALEXANDRE J., SEBILEAU J., *Le laitier de haut fourneau*, Ed. C.T.P.L_Centre Technique de Promotion des Laitiers (1988), pp. 84-91.
- [129] TAMMA S., *Etude d'une méthode de caractérisation des laitiers vitrifiés par analyse thermique différentielle*, Rapport de stage (juin 2003), 18 pages.
- [130] PLATRET G., MASSIEU E., TAMIA S., *Nouvel essai de caractérisation des laitiers vitrifiés par analyse thermique différentielle*, Présentation annexée au PV de la réunion du 16 mars 2004 du Groupe de Travail Technique de la Commission Nationale des Laitiers.
- [131] BOUZIANE A., *Un nouvel essai de caractérisation des laitiers vitreux*, Rapport de stage (juillet 2004), 31 pages.
- [132] ALARCON-RUIZ L., PLATRET G., MASSIEU E., EHRLACHER A., *The use of thermal analysis in assessing the effect of temperature on a cement paste*, Cement and Concrete Research (2005), 35, 609-613.
- [133] ALARCON-RUIZ L., *Analyse de l'évolution des propriétés microstructurales des pâtes de ciment lors d'une élévation de la température*, thèse de Doctorat de l'ENPC, 19 septembre 2003.
- [134] PASQUERO D., *Contribution à l'étude de la déshydratation dans les pâtes de ciment soumises à haute température*, thèse de Doctorat de l'ENPC, 11 mai 2004.
- [135] ALARCON-RUIZ L., PLATRET G., COMBES R., *Effects of elevated temperature on mineralogical characteristics in the hydrated phases of a cement paste*, EUROMAT (2003), Lausanne, 1-5 septembre 2003, Suisse.
- [136] ALARCON-RUIZ L., PLATRET G., EHRLACHER A., *Effects of rehydration on heat cement paste during water porosity tests*, International Conference « Concrete and Reinforced Concrete – Developments Trends » , 5-9 September 2005, Moscow, Russia.
- [137] DELOYE FX, *Analyse minéralogique – Application aux bétons durcis en liaison avec la pérenité des ouvrages*, Rapport de Recherche LPC, (1978), n°83, 56 pages.

- [138] PLATRET G., DELOYE F. X., *Thermogravimétrie et carbonatation des ciments et des bétons*, Deauville Conférence, Symposium on analytical sciences - SAS 93, Deauville, 4-6 mai 1993.
- [139] PLATRET G., DELOYE F. X., *Thermogravimétrie et carbonatation des ciments et des bétons*, Actes des journées JSI, Ed. LCPC (1994), vol. 1, p 237-243.
- [140] VILLAIN G., ROUSSEL P., BAROGHEL-BOUNY V., PLATRET G., MASSIEU E., CHAUSSADENT T., *Mesures des profondeurs et des profils de carbonatation sur matériaux cimentaires*, Actes des Journées « Durabilité » de clôture du thème de recherche OA9, 8-9 mars 2000, Bordeaux, pp. 127-133.
- [141] RAFAI N., HORNAIN H., VILLAIN G., V. BAROGHEL-BOUNY T., PLATRET G., CHAUSSADENT T., *Mesures comparatives du taux de carbonatation de pâtes de ciment, mortiers et bétons*, Actes du Séminaire Scientifique «Transferts 2000 » de clôture du thème de recherche OA9, 6-7 avril 2000, Paris, pp. 79-96.
- [142] RAFAI N., HORNAIN H., VILLAIN G., BAROGHEL-BOUNY V., PLATRET G., CHAUSSADENT T., *Comparaison et validité des méthodes de mesure de la carbonatation*, Revue Française de Génie civil, Ed .Hermès Sciences Publications, Paris (2002), vol. 6 N° 2-/2002 , pp 251-274.
- [143] CHAUSSADENT T., BAROGHEL-BOUNY V., PLATRET G., *Influence du chlorure de sodium sur le comportement hydrique du béton au jeune âge*, Actes du Séminaire Scientifique « Transferts 2000 » de clôture du thème de recherche OA9, 6 -7 avril 2000, Paris, pp. 125-141.
- [144] BAROGHEL-BOUNY V., *Thème de recherche du LCPC OA 9 « Transferts dans les bétons et durabilité des Ouvrages » 1995-1999*, Rapport de bilan de gestion, Ed. LCPC (décembre 2002), 77 pages.
- [145] PLATRET G., VILLAIN G., ROUSSEL P., MASSIEU E., *Méthodes expérimentales pour déterminer les profils de carbonatation des bétons*, Journées OA des LPC, Nantes, 15-16 mai 2002, CDROM des Actes, 3 pages.
- [146] VILLAIN G., PLATRET G., *Comparison of two experimental methods to determine carbonation profiles in concretes*, Sixth CANMET/ACI International Conference on Durability of Concrete, Thessalonique, Grèce, 1-7 juin 2003.
- [147] THIERY M., VILLAIN G., PLATRET G., *Effect of carbonatation on density, microstructure and liquid water saturation of concrete*, Advances in Cement and Concrete IX, 10-14 août 2003, Copper Moutain, Colorado, USA (2003), pp 481-490.
- [148] VILLAIN G., PLATRET G., *Comparison of two experimental methods to determine carbonation profiles in concretes*, ACI Materials Journal (2006), vol. 103, n°4, pp. 265-271.

- [149] SCLINDLER A., Mass Change, *Energetic Effects and Evolved Gas Analysis of on Building Material*, Rapport d'essai, NETZSCH, 2 mars 2004, 5 pages.
- [150] THIERY M., DANGLA P., VILLAIN G., PLATRET G., *Modélisation des processus physico-chimiques de la carbonatation des bétons*, Journées des Sciences de l'Ingénieur, 9-11 décembre 2003, Dourdan, Ed. LCPC (2003), pp 403-408.
- [151] THIERY M., DANGLA P., VILLAIN G., PLATRET G., *Modélisation du processus de carbonatation atmosphérique des matériaux cimentaires*, 1^{er} Congrès International sur la Technologie et la Durabilité des Bétons (CITEDUB1), Alger (Algérie), 24 au 26 mai 2004,.
- [152] THIERY M., PLATRET G., MASSIEU E., VILLAIN G., BAROGHEL-BOUNY V., *Un modèle d'hydratation pour le calcul de la teneur en portlandite des matériaux cimentaires comme donnée d'entrée des modèles de carbonatation*, Journées OA des LPC, Lyon, 12-13 avril 2005, CDROM des Actes, 22 pages.
- [153] THIERY M., DANGLA P., VILLAIN G., PLATRET G., *A prediction model for concrete carbonatation based on coupled CO₂ – H₂O – ions transfers and chemical reactions*, 10DBMC International Conference On Durability of Building Materials and Components, Lyon, France, 17 au 20 avril 2005.
- [154] THIERY M., DANGLA P., VILLAIN G., PLATRET G., *Modelling of coupled CO₂ – H₂O – ions transports and chemical reactions of carbonatation in concrete*, 3^{ème} Biot Conference of Poromechanics, 24-27 mai 2005, University of Oklahoma, USA.
- [155] THIERY M., DANGLA P., VILLAIN G., PLATRET G., *Modélisation de la carbonatation atmosphérique des matériaux cimentaires*, Bulletin des Laboratoires des Ponts et Chaussées (2004), n° 252-253, pp 153-187.
- [156] BENHAMOU O., PLATRET G., ADVIELLE A., HOMMEY P., *Dosage du quartz par diffraction des rayons X et analyse thermique différentielle dans les matériaux de construction*, CRT FAER 1-63-26.0, septembre 1990.
- [157] BAREILLE G., LABRACHERIE M., MAILLET N., LATOUCHE C., *Quantification des teneurs en opale biogène des sédiments de l'océan Austral par diffractométrie*, Clay Mineral 25 (1990), pp. 363-373.
- [158] POURBAIX M., Atlas d'équilibres électrochimiques à 25°C, Gauthier-Villars&C^{ie}, Paris (1963), 644 p., pp.312-313.
- [159] LESUEUR NOBEL V., *Etude du mécanisme d'action du monofluorophosphate de sodium comme inhibiteur de la corrosion des armatures métalliques dans le béton*, Thèse de doctorat de l'Université Pierre et Marie Curie, 05 février 2004.
- [160] BACH M., *Inhibition de la corrosion des armatures métalliques dans les maçonneries anciennes*, Thèse de doctorat de l'Université Louis Pasteur - Strasbourg I, 02 décembre 2002.

- [161] LAURENT G., *Mise au point des méthodes d'analyse d'inhibiteurs de corrosion en solution et dans les mortiers*, Rapport de stage de DESS Instrumentation et Méthodes Physico-chimiques d'Analyse de l'Université d'Orsay (1999), 52 pages.
- [162] BERT N., *Détermination d'inhibiteurs de corrosion dans le béton*, DEA de chimie appliquée et génie des procédés industriels de l'Université Pierre et Marie Curie-Paris VI, (2000) 76 pages.
- [163] LEPOUTRE S., *Détection et dosage d'un inhibiteur de corrosion organique dans une pâte de ciment durcie par chromatographie en phase gazeuse*, Maîtrise de chimie l'Université Pierre et Marie Curie Paris VI, (2003) 21 pages.
- [164] BEN LAGHA S., *Etude de l'efficacité d'un inhibiteur organique de corrosion pour les bétons armés*, stage de DEA de chimie appliquée et génie des procédés industriels de l'Université Pierre et Marie Curie-Paris VI, (2003), 71 pages.
- [165] PELLETIER P., DURAND J., *Etude de la réaction d'hydrolyse de l'anion PO_3F^{2-} en solution aqueuse*, Z. anorg. Allg. Chem (1990), vol. 581, pp. 190-198.
- [166] WANG P., LI S. F., LEE H. K., *Simultaneous determination of mono fluorophosphate and fluoride in toothpaste by capillary electrophoresis*, Journal of Chromatography A (1997), vol. 765, pp 353-359.
- [167] THEMELIS D. G., TZANAVARAS P. D., *Simultaneous spectrophotometric determination of fluoride and monofluorophosphates ions in toothpastes using a reversed flow injection manifold*, Analytica Chimica Acta (2001), vol 429, pp. 11-116.
- [168] BIERNMER T. A., ASRAL N., SIPPY A., *Ion chromatographic procedures for analysis of total fluoride content in dentifrices*, Journal of Chromatography A (1997), vol 771, pp. 355- 359.
- [169] TALMAGE J. M., BIERMER T. A., *Determination of potassium nitrate and sodium monofluorophosphate in the presence of phosphate and sulfate by high-resolution ion chromatography*, Journal of chromatography (1987), vol. 4410, pp. 494-499.
- [170] LEJOILLE B., *Détection et dosage des inhibiteurs de corrosion des les pâtes de ciment*, stage de DEA de chimie appliquée et génie des procédés industriels de l'Université Pierre et Marie Curie-Paris VI (2001), 70 pages.
- [171] FARCAS F., CHAUSSADENT T., FIAUD C., MABILLE I., *Determination of the sodium monofluorophosphate in a hardened cement paste by ion chromatography*, Analytica Chimica Acta (2002), n° 472, pp. 37-43.

- [172] FARCAS F., TOUZE Ph., *Dosage par chromatographie ioniques d'un inhibiteur de corrosion minéral ($\text{Na}_2\text{PO}_3\text{F}$) dans les pâtes de ciment durcies*, Méthode d'essai LPC, (2003), n°60.
- [173] CHARLOT G., *L'analyse quantitative et les réactions en solution*, Ed. Masson et C^{ie}, (1963), n°5, p. 388.
- [174] LUTZ Th., *Anion extraction from concrete and other mineral complexes*, Proceedings of the International Ion Chromatography Symposium, septembre 2000, Nice, France, 8 pages.
- [175] VILLAIN G., PLATRET G., *Comparison of two experimental methods to determine carbonation profiles in concretes*, Proceedings of 6th CANMET/ACI International Conference on Durability of Concrete, Thessaloniki (2003), pp. 179-194.

Document publié par le LCPC sous le N° C1502502
Dépôt légal 3^e trimestre 2007
ISBN 2-7208-2502-6
Impression JOUVE



Fabienne Farcas, Gérard Platret

**Méthodes physico-chimiques
pour la caractérisation de matériaux
du génie civil et le suivi de leur vieillissement**

Ce document fait le point des recherches sur la connaissance de la structure chimique de matériaux du génie civil en liaison avec leurs propriétés, et la compréhension des phénomènes de vieillissement.

L'identification physico-chimique de différents types de bitumes et l'étude de leur vieillissement sont abordées par chromatographies, spectrométries IRTF et fluorescence UV - EES, DSC et DRX.

Une application de l'IRTF - ATR et de la thermogravimétrie visant à disposer d'indicateurs de vieillissement chimiques de peintures anticorrosion ainsi que la caractérisation de produits de réparation des bétons sont reportées.

L'étude des interactions entre le ciment et ses adjuvants organiques par CLHP et CES, l'apport de techniques d'analyse à la caractérisation des nouveaux superplastifiants ainsi que l'application de différentes techniques à l'analyse de la composition des ciments et de ses évolutions sont présentées.

Enfin, le dosage d'un inhibiteur de corrosion minéral dans une matrice cimentaire par chromatographie ionique est décrit.

This document states the research on the knowledge of the chemical structure of civil engineering materials in relation with their properties and the comprehension of the ageing phenomena.

The physico-chemical identification of various kinds of bitumens and the study of their ageing in plant and in situ are carried out by chromatography, IRTF and SEE - fluorescence spectrometries, DSC and XRD.

An application of FTIR - ATR and thermogravimetry, in order to have chemical indicators of ageing of anti-corrosive paintings, and the characterisation of special products for concretes repair are reported.

The study of the interactions between cement and their organic admixtures by HPLC and SEC, the contribution of analytical techniques to characterise the new superplasticizers and the applications of various techniques to analyse the cement compositions and its evolutions are approached.

Finally, the determination of a mineral corrosion inhibitor in a cementitious matrix by ionic chromatography is described.

Référence : SI 14

Prix : 35 Euros HT