

MINISTÈRE DE L'ENVIRONNEMENT
ET DU CADRE DE VIE
MINISTÈRE DES TRANSPORTS

LABORATOIRE CENTRAL
DES PONTS ET CHAUSSÉES

Rapport de recherche LPC N° 83

Analyse minéralogique Application aux bétons durcis en liaison avec la pérennité des ouvrages

F.-X. DELOYE

Octobre 1978

Conformément à la note du 04/07/2014 de la direction générale de l'Ifsttar précisant la politique de diffusion des ouvrages parus dans les collections éditées par l'Institut, la reproduction de cet ouvrage est autorisée selon les termes de la licence CC BY-NC-ND. Cette licence autorise la redistribution non commerciale de copies identiques à l'original. Dans ce cadre, cet ouvrage peut être copié, distribué et communiqué par tous moyens et sous tous formats.



Attribution — Vous devez créditer l'Oeuvre 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'Ifsttar vous soutient ou soutient la façon dont vous avez utilisé son Oeuvre.



Pas d'Utilisation Commerciale — Vous n'êtes pas autorisé à faire un usage commercial de cette Oeuvre, 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'Oeuvre originale (par exemple, une traduction, etc.), vous n'êtes pas autorisé à distribuer ou mettre à disposition l'Oeuvre modifiée.

Le patrimoine scientifique de l'Ifsttar

Le libre accès à l'information scientifique est aujourd'hui devenu 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 pour de nouveaux travaux, l'Ifsttar a entrepris la numérisation et la mise en ligne de son fonds documentaire. Ainsi, en complément des ouvrages disponibles à la vente, certaines références des collections de l'INRETS et du LCPC sont dès à présent mises à disposition en téléchargement gratuit selon les termes de la licence Creative Commons CC BY-NC-ND.

Le service Politique éditoriale scientifique et technique de l'Ifsttar diffuse différentes collections qui sont le reflet des recherches menées par l'institut :

- Les collections de l'INRETS, Actes
- Les collections de l'INRETS, Outils et Méthodes
- Les collections de l'INRETS, Recherches
- Les collections de l'INRETS, Synthèses
- Les collections du LCPC, Actes
- Les collections du LCPC, Etudes et recherches des laboratoires des ponts et chaussées
- Les collections du LCPC, Rapport de recherche des laboratoires des ponts et chaussées
- Les collections du LCPC, Techniques et méthodes des laboratoires des ponts et chaussées, Guide technique
- Les collections du LCPC, Techniques et méthodes des laboratoires des ponts et chaussées, Méthode d'essai



Institut Français des Sciences et Techniques des Réseaux,
de l'Aménagement et des Transports
14-20 Boulevard Newton, Cité Descartes, Champs sur Marne
F-77447 Marne la Vallée Cedex 2

Contact : diffusion-publications@ifsttar.fr

www.ifsttar.fr



Analyse minéralogique
Application aux bétons durcis
en liaison avec la pérennité des ouvrages

F.-X. DELOYE
Docteur-Ingénieur
Service de chimie
Laboratoire Central des Ponts et Chaussées

Actions de recherche pluriannuelle (AR) : 31 et 63

- *AR 31 : Bétons et liants hydrauliques*
- *AR 63 : Méthodes chimiques et physico-chimiques.*

Fiches d'action élémentaire de recherche (FAER)

- *31 11 6/7 : Caractérisation des ciments*
- *63 24 6/7 : Analyse minéralogique des bétons durcis.*

Cette étude, effectuée au Laboratoire Central des Ponts et Chaussées, a fait l'objet d'une thèse de Docteur-Ingénieur, soutenue en mai 1978 devant la Commission d'examen présidée par M. le Professeur Sierstrunck de l'Université de Paris VI.



F.-X. DELOYE
né le 30 novembre 1930

*Ingénieur ECS
Docteur-Ingénieur
Entré au LCPC en 1964*

Ce document est propriété de l'Administration et ne peut être reproduit, même partiellement, sans l'autorisation du Directeur du Laboratoire Central des Ponts et Chaussées.

© 1978 - LCPC

MINISTÈRE DE L'ENVIRONNEMENT ET DU CADRE DE VIE - MINISTÈRE DES TRANSPORTS
LABORATOIRE CENTRAL DES PONTS ET CHAUSSÉES
58, boulevard Lefebvre -- 75732 PARIS CEDEX 15
Tél. : (1) 532-31-79 — Télex : LCPARI 200361 F
Octobre 1978

Sommaire

Résumé	4
Présentation par M. Arnould et I.-A. Voïnovitch	5
Avant-propos	7
Historique	8
Chapitre I – Techniques d’investigation en analyse minéralogique	9
1. L’analyse chimique élémentaire	9
2. La diffraction des rayons X	10
3. Les méthodes thermiques	11
4. La microscopie	12
5. Complémentarité des différentes méthodes	12
6. Calcul de la composition minéralogique	13
7. Genèse du programme « Minéraux »	13
Chapitre II – Le béton et ses constituants	18
1. Le ciment vu sous l’angle de l’analyse minéralogique	18
2. Les différentes méthodes pour doser le ciment dans un béton durci	18
3. Nécessité de disposer de plusieurs méthodes	23
4. Les granulats	24
5. L’eau dans le béton	25
6. Les armatures	25
7. Analyse minéralogique quantitative d’un béton durci	25
. l’analyse minéralogique allégée	25
. l’analyse minéralogique complète	26
8. Du programme « Minéraux » au programme « Bétondur »	26
9. La méthode des « restes »	26
Chapitre III – Le devenir du béton	28
1. Problèmes analytiques posés par le vieillissement du béton	28
2. La carbonatation	28
3. Diminution de la teneur en eau d’hydratation	30
4. La réaction alcali-granat	31
5. Les agressions par le milieu extérieur	32
6. Le bilan de santé d’un béton	33
Chapitre IV – Possibilités actuelles et futures de l’analyse minéralogique	36
1. Complémentarité des deux types d’analyse	36
2. La prévision du comportement d’un béton	37
3. Poursuite de la recherche	37
Chapitre V – Conclusions	39
Termes et expressions employés en analyse minéralogique	40
Bibliographie	42
Annexe : Programme « Minéraux » en FORTRAN IV	45
Résumé en anglais, allemand, espagnol et russe	50

résumé

Nos lecteurs étrangers trouveront ce résumé traduit en anglais, allemand, espagnol et russe en fin de rapport.

Our readers will find this abstract at the end of the report.

Unsere Leser finden diese Zusammenfassung am Ende des Berichtes.

Nuestros lectores hallarán este resumen al final del informe.

Русский текст аннотации помещен в конце отчета.

L'analyse minéralogique fait appel à un ensemble de techniques d'investigation : analyse chimique, diffraction des rayons X, méthodes thermiques, microscopie optique et électronique, dont les résultats sont confrontés pour en assurer la cohérence. Ensuite le calcul minéralogique permet de passer de la composition chimique du matériau à la composition minéralogique quantitative. Pour s'affranchir de la lourdeur de ce calcul, un programme spécial appelé "MINERAUX" a été écrit en fortran IV. Il traite directement les résultats de l'analyse chimique et des autres techniques sur ordinateur et donne la composition quantitative de l'échantillon en espèces minérales.

L'examen critique des différentes méthodes de dosage du ciment dans un béton durci a montré que pour être fiable, cette détermination nécessite l'analyse chimique complète du filtrat d'attaque de l'échantillon par un acide fort très dilué. Celle-ci constitue en fait la base de l'analyse minéralogique allégée qui fixe a priori une composition qualitative virtuelle du béton.

Le calcul minéralogique ne concerne alors que la partie solubilisée du matériau : granulats calcaires et liant. Il permet de déterminer le taux de carbonatation de ce dernier et de déceler, grâce à l'examen des bilans du calcul minéralogique, la nature d'une agression éventuelle du béton par le milieu extérieur.

Les principaux types de dégradation : carbonatation, attaque par les sulfates ou la magnésie, réaction alcali-granulat sont examinés du point de vue de la minéralogie.

L'analyse minéralogique allégée permet l'établissement d'un véritable bilan de santé du béton d'une façon simple et rapide.

L'analyse minéralogique complète, faisant intervenir toutes les techniques d'investigation pour donner la composition minéralogique détaillée de l'échantillon n'est à mettre en oeuvre que pour élucider les mécanismes de dégradation si cela s'avère nécessaire.

Mots clés : 32 - 50 - analyse chimique - analyse thermique - rayons X - diffraction - microscope - électronique - minéralogie - programme de calcul - fortran - béton hydraulique - ciment - granulat - calcaire - liant - altération (gen) - carbonatation - sulfate - magnésie - alcali - méthode - acide - composition du mélange.

Présentation

M. ARNOULD

Directeur du centre de géologie
de l'ingénieur à l'ENSM

I.-A. VOÏNOVITCH

Chef du service de chimie au LCPC

Contrairement à ce que l'on pourrait croire, le béton durci est loin d'être un matériau inerte. Qu'il soit le constituant d'un ouvrage d'art, d'une chaussée ou d'une canalisation, il travaille et subit l'épreuve du temps dans le milieu plus ou moins agressif qui l'entoure. En un mot, il vieillit.

Suivant la robustesse de sa constitution et l'importance des contraintes physiques ou chimiques qu'il doit supporter, le béton s'affaiblit plus ou moins lentement et l'on est tout naturellement amené à parler de la durée de vie d'un ouvrage.

Aussi le travail du laboratoire ne cesse-t-il pas à partir du moment où l'oeuvre réalisée est mise en service, mais il doit se continuer tout au long de la vie du béton pour déceler les dégradations dont celui-ci pourrait être l'objet. Cela permet le cas échéant de décider, dans l'intérêt général, des soins à apporter au matériau ou bien de son remplacement éventuel. La surveillance des ouvrages est une opération courante, mais lorsque des signes de faiblesse apparaissent le diagnostic de l'état du béton fait presque toujours appel à l'analyse.

Il faut reconnaître qu'initialement cette analyse avait essentiellement pour but de savoir si lors de sa "naissance" le béton était bien constitué : c'est-à-dire s'il avait bien reçu sa ration de ciment. Cela explique l'accent mis sur "le dosage du ciment dans le béton durci".

Tout d'abord il n'y a pas "le ciment" mais différentes sortes de ciments de plus en plus complexes et dont la variété tend encore à augmenter. Ensuite, dans le béton durci ce n'est plus du ciment que l'on trouve mais un mélange d'hydrates. Enfin, ce sont rarement des bétons jeunes qui sont gravement "malades", aussi l'analyste se trouve-t-il fréquemment confronté avec les cas les plus complexes, ceux pour lesquels on manque le plus de renseignements.

Malgré tout, grâce en particulier à l'apport de la minéralogie qui permet de lever nombre d'ambiguïtés, l'analyse du béton durci cherche à dépasser le stade du dosage en ciment pour comprendre ce que sont devenus non seulement le liant, mais aussi les granulats et même l'eau dans le matériau au cours de sa vie passée.

Dans le présent rapport de recherche M. Deloye passe d'abord en revue les méthodes d'analyse physiques et chimiques, utilisables en minéralogie. Puis, il expose les principes du calcul d'une composition polyminéralogique à partir des données analytiques, notamment à partir des pourcentages pondéraux d'oxydes. Enfin, il présente un programme de calcul informatique dénommé "Minéraux" qu'il a élaboré.

Dans la deuxième partie intitulée "Le béton et ses constituants" l'auteur après une revue critique des méthodes chimiques de dosage du ciment dans un béton, aboutit à la distinction entre :

- une "analyse minéralogique allégée" permettant le calcul d'une composition minéralogique virtuelle y compris CaCO_3 de carbonatation et eau d'hydratation à partir de l'analyse chimique ;
- une "analyse minéralogique complète" qui met en oeuvre l'ensemble des méthodes d'identification, y compris rayons X et microscopie.

Les résultats sont traités par un programme informatique, "Bétondur", dérivé du précédent et également élaboré par M. Deloye.

Il faut souligner l'intérêt de la méthode allégée assortie du traitement informatique, pour des investigations systématiques rapides.

Dans la troisième partie "Le devenir du béton", l'auteur aborde le problème clé pour les utilisateurs et fait une distinction intéressante entre :

- vieillissement proprement dit d'un béton sain qu'il ramène au double phénomène de carbonatation, transformation de la portlandite Ca(OH)_2 en CaCO_3 et de la perte de teneur en eau correspondante ;
- et dégradations par attaques extérieures ou évolution exceptionnelle, réaction alcaline, altération biologique, etc.

Il montre comment, en prenant garde à la présence de dolomite, on peut calculer avec une précision raisonnable la teneur en CaCO_3 de carbonatation par opposition aux carbonates des granulats.

Malgré les approximations et les hypothèses sur lesquelles reposent les valeurs numériques, ces deux critères : carbonatation et déshydratation, sont effectivement utilisables.

Elargissant l'étude de l'évolution du béton durci, M. Deloye montre enfin que l'examen des bilans chimico-minéralogiques permet de mettre en évidence, par des manques ou par des excès de certains éléments, des phénomènes de dégradation dus à d'autres causes que le vieillissement seul, agressions extérieures notamment. Dans ce dernier cas, le béton résiduel est qualifié de "malade". La diagnose demande alors une étude cas par cas.

En conclusion, l'étude de M. Deloye apporte des résultats considérables qui viennent à point nommé sur un sujet d'une brûlante actualité : la gérontologie des bétons. Ils ne pouvaient être acquis que par quelqu'un maîtrisant les problèmes d'analyse et d'interprétation et ayant une très grande expérience scientifique et professionnelle, ce qui est le cas.

AVANT-PROPOS

Dans un béton durci il n'y a pas de ciment à proprement parler mais un mélange de cristaux et de gels issus de l'hydratation.

Lorsqu'on analyse un béton ancien, on a coutume de parler du « dosage en ciment dans le béton durci ». Il s'agit là, en réalité, de la teneur en ciment anhydre contenue dans le mélange qui a servi à confectionner le béton, ou ce qu'il en reste après les agressions que ce dernier a pu subir. Toutefois, en raison de la complexité du mélange de cristaux et de gels souvent mal définis qui tiennent réellement lieu de liant dans le matériau, « la teneur en ciment dans le béton durci » facilite les calculs qui permettent d'aboutir à une composition minéralogique quantitative, et les résultats exprimant la teneur réelle en liant du béton apparaîtront sous la forme « ciment anhydre plus eau d'hydratation ».

HISTORIQUE

On pourrait faire remonter l'origine de la minéralogie des bétons durcis aux études de Vicat et aux travaux de Le Chatelier mais si on se place sous l'angle de l'analyse, c'est dans le mémoire que D. Florentin a fait paraître en 1926 dans les Annales de Chimie Analytique [1] que se trouve le point de départ de l'analyse des bétons durcis.

La préoccupation essentielle était alors le contrôle a posteriori de la qualité du ciment effectivement employée pour la réalisation d'un mètre cube de béton en place.

La "méthode Florentin" consiste essentiellement à doser le ciment dans un béton durci à partir de la silice soluble dans l'acide chlorhydrique. Pour que les résultats soient satisfaisants il est nécessaire de disposer du ciment ayant servi à la construction.

Devant le manque de reproductibilité de la méthode Florentin originale, de nombreux organismes ou groupes comme le Cembureau, le Cetic, ou plus récemment l'Afrem, ont cherché à mettre au point des méthodes de dosage du ciment dans le béton durci plus précises et qui de préférence n'imposent pas la connaissance de la teneur en silice hydraulique du ciment.

Si d'intéressants résultats ont été obtenus depuis une quinzaine d'années sur le plan de

l'amélioration de la précision, notamment par l'application au béton de la méthode d'attaque à l'acide chlorhydrique 1:50 préconisée par I.A. Voïnovitch et Al. pour l'analyse des ciments en 1968 [2], il n'en demeure pas moins que ce dosage ne représente qu'un élément de l'analyse minéralogique d'un béton ancien, cette dernière ayant pour objectif final d'apporter le plus d'éléments possibles à la reconstitution de l'histoire d'un béton depuis sa mise en place dans l'ouvrage jusqu'au moment du prélèvement.

De nombreux travaux allant dans ce sens ont certainement été effectués dans différents laboratoires d'application mais le manque de publications nous prive d'informations sur ce sujet.

Entre 1964 et 1970, l'analyse minéralogique quantitative a fait l'objet d'une recherche systématique au Laboratoire Central des Ponts et Chaussées pour résoudre des problèmes relatifs aux sols argileux [3]. A cette occasion, une méthode de calcul ou plus exactement un fil directeur a été dégagé pour établir une composition minéralogique [4]. A partir de là, il était naturel de transposer cette méthode d'investigation à l'étude des bétons durcis en vue de répondre le mieux possible à la reconstitution de l'histoire d'un ouvrage [5] et depuis 1972 des cas concrets nous ont aidés dans cette tâche.

I – TECHNIQUES D'INVESTIGATION EN ANALYSE MINÉRALOGIQUE

Comme son nom l'indique, l'analyse minéralogique est destinée à identifier les minéraux ainsi que les gels contenus dans un matériau et à les doser quand elle se veut quantitative.

L'analyse minéralogique quantitative fait appel aux techniques d'investigation suivantes :

- analyse chimique élémentaire,
- diffractométrie des rayons X,
- analyses thermiques différentielle et gravimétrique,
- éventuellement :
 - . sédimentométrie,
 - . microscopie optique ou électronique,
 - . spectrographie infra-rouge.

D'une façon générale, les échantillons de béton durci, qui sont soumis à l'analyse minéralogique, ont fait par ailleurs l'objet de tests tels que : auscultation dynamique, mesure de densité et de porosité, essais mécaniques de résistance en flexion et compression et quelquefois analyse granulométrique des granulats extraits.

1. L'ANALYSE CHIMIQUE ELEMENTAIRE

L'analyse chimique élémentaire fournit la composition élémentaire quantitative d'un échantillon donné. Les résultats de cette analyse ont une importance primordiale pour la connaissance du matériau car ils servent de base aux calculs conduisant à la composition minéralogique quantitative.

Il en résulte, a priori, que la crédibilité de l'analyse minéralogique quantitative et les interprétations qui en découlent sont directement conditionnées par la justesse et la précision de l'analyse chimique [6]. Ce point mérite une attention particulière.

D'une part, les calculs "construisent" les espèces minérales à partir d'un oxyde, considéré comme spécifique, et dont le poids molé-

culaire peut être faible devant celui du minéral. L'erreur commise sur le dosage de l'oxyde se trouve multipliée par un facteur parfois considérable : le rapport des poids moléculaires.

D'autre part, les différentes techniques analytiques ont leurs limites et celles-ci varient en fonction de l'élément dosé, de la technique utilisée et de la matrice. Enfin, et c'est peut-être le plus important, les éléments en faible teneur ne sont jamais dosés avec la même précision relative que les éléments majeurs. Par exemple, une erreur absolue de 0,1 "point" sur une teneur en SiO_2 de 20 % représente une précision excellente : 0,5 % sur le dosage. La même erreur commise sur une teneur en MgO de 2 % correspond à la précision acceptable de 5 %. Sur des teneurs encore plus faibles de 0,2 à 0,5 % que l'on rencontre pour les alcalins dans les bétons, la précision d'une analyse classique devient très mauvaise. Or s'il n'est pas prévenu de l'usage qui sera fait de ses résultats, l'analyste, préoccupé par le bilan de son analyse a tendance à travailler à erreur absolue constante sur les divers éléments alors que le minéralogiste aurait parfois besoin d'une grande précision sur le dosage de certains éléments mineurs.

Dans ces conditions, seul un chimiste averti du but de l'analyse et du type de matériau à étudier pourra choisir en connaissance de cause la technique la mieux adaptée pour chacun des dosages qui lui sont demandés [7].

Que les méthodes employées (dont la présentation sortirait du cadre de ce travail) soient purement chimiques comme la gravimétrie, la volumétrie, la complexométrie, ou physiques comme la fluorescence X, la spectrographie d'émission ou l'absorption atomique, les résultats de l'analyse d'un silicate sont traditionnellement exprimés sous forme d'oxydes SiO_2 , Al_2O_3 , TiO_2 , Fe_2O_3 , CaO , MgO , etc

Le mode d'attaque employé pour effectuer une analyse chimique : fusion, attaque acide, etc ... a une importance considérable sur la signification des résultats car hormis la fusion alcaline, aucun type d'attaque ne solubilise tous les minéraux.

Par rapport à d'autres matériaux, le cas du béton est intéressant car il permet de décomposer l'analyse en plusieurs étapes si on le désire. D'une part, une attaque ménagée est capable de fournir a priori des renseignements précieux sur la composition du matériau, d'autre part, le filtrat d'une telle attaque a toujours une composition proche de celui provenant d'un ciment (à la teneur en CaO près). Ceci facilite le choix judicieux des méthodes de dosage des différents éléments.

Enfin, l'attaque ménagée permet de fractionner l'analyse, c'est-à-dire que l'insoluble sera analysé séparément du filtrat. Il est bien évident, dans ces conditions, que l'on obtient des renseignements supplémentaires intéressants à exploiter.

A titre d'exemple, le calcium insoluble dans l'acide chlorhydrique dilué provient habituellement des feldspaths plagioclases des granulats, tandis que le calcium soluble est issu du liant et le cas échéant de la partie calcaire de ces mêmes granulats.

En analyse minéralogique quantitative, surtout sur les bétons très anciens, de telles possibilités de fractionnement de l'attaque chimique offrent des perspectives encore insuffisamment explorées.

Dans le cas du fractionnement, comme dans celui de l'analyse globale, justesse et précision des dosages conditionnent directement la validité des calculs qui seront entrepris par la suite pour fournir la composition minéralogique quantitative.

2. LA DIFFRACTION DES RAYONS X

Fondée sur l'interaction entre un rayonnement de longueur d'onde appropriée et un cristal supposé infini et constitué par un empilement périodique et tridimensionnel d'atomes, la diffraction des rayons X (tout comme la diffraction électronique) est régie par la loi de Bragg. Selon cette loi, un faisceau parallèle de longueur d'onde λ tombant sur un cristal est diffracté suivant certaines directions privilégiées qui, pour une famille de plans réticulaires distants de " d ", font avec le faisceau incident des angles θ tels que la relation de Bragg

$$2 d \sin \theta = n \lambda$$

est satisfaite, n étant un nombre entier [8].

Les rayons X ont été choisis parmi les divers rayonnements électromagnétiques pour la radiocristallographie car leur longueur d'onde λ est du même ordre de grandeur (quelques angströms) que les distances interréticulaires " d " des cristaux.

Une espèce minérale étant définie par son motif cristallographique, un cristal de cette espèce est en réalité la répétition tridimensionnelle de ce motif. Il s'ensuit que pour une radiation de longueur d'onde

donnée, tous les spectres de diffraction des cristaux d'une même espèce ont des angles égaux correspondant aux différentes distances interréticulaires ou à leurs harmoniques, les intensités des rayons diffractés étant également en rapport avec le motif cristallographique de l'espèce [9].

Si le faisceau de rayons X tombe sur une poudre constituée par une multitude de cristaux de la même espèce minérale, les différentes orientations des cristaux engendrent à partir de l'échantillon des cônes de révolution diffractés, ayant pour chaque distance interréticulaire " d " l'angle au sommet 2θ satisfaisant à la relation de Bragg. Une telle diffraction donne un diagramme de Debye et Scherrer.

Il est bien évident que chaque espèce minérale ayant un motif cristallin qui lui est propre, deux poudres d'espèces différentes donnent des spectres de diffraction différents sous la même faisceau de rayons X.

Quand on irradie une poudre comportant plusieurs espèces minérales, chaque cristal diffractant pour son propre compte, le spectre résultant est la somme des diffractions correspondant à chaque espèce. La connaissance des diffractions correspondant aux différentes espèces pures permet l'identification des composants du mélange soumis à l'analyse.

Le spectre de diffraction de Debye et Scherrer est enregistré soit par photographie, soit par balayage angulaire à l'aide d'un compteur de photons X.

La réalité est loin d'être aussi schématique, mais l'analyse diffractométrique est basée sur ce principe, et c'est le pivot de toute analyse minéralogique qualitative.

Le dépouillement d'un diagramme de Debye et Scherrer consiste à affecter à chaque raie observée, repérée par son angle 2θ , la distance interréticulaire correspondante en appliquant la relation de Bragg, puis à comparer les résultats obtenus avec ceux d'un fichier (ASTM par exemple [10]) indiquant pour chaque minéral la position et l'intensité des raies de son spectre pour détecter les coïncidences et en déduire la composition de l'échantillon. Cette comparaison avec un fichier peut être rendue automatique par l'emploi d'un ordinateur, mais l'interprétation finale des résultats nécessitera toujours un travail de réflexion de la part du chercheur.

Différentes techniques ont été mises à profit pour doser directement certaines espèces minérales dans un mélange : étalon externe ou interne, addition, toutes basées sur la relation qui existe entre l'intensité des raies de diffraction et la quantité de minéral correspondant présente dans l'échantillon. Mais des problèmes d'intensité liés à l'absorption des rayons X par un effet de matrice rendent leur mise en oeuvre délicate; par surcroît, la précision que l'on peut attendre de tels dosages n'est jamais meilleure que un pour cent, parfois même beaucoup moins.

Enfin, la diffraction des rayons X peut renseigner sur le degré de cristallinité des espèces minérales à partir du profil des raies de diffraction. Le seul reproche que l'on pourrait lui faire serait de n'identifier que les espèces cristallines.

3. LES METHODES THERMIQUES

Inventées par H. Le Chatelier en 1887 sous sa forme directe, l'analyse thermique au sens strict du terme [11] consiste à étudier l'évolution de la température d'un échantillon soumis à un chauffage régulier.

A côté de cette analyse, surtout employée sous sa forme différentielle découverte par Roberts-Austin en 1899 [12], d'autres méthodes thermiques telles que la thermogravimétrie, l'analyse des gaz issus de thermolyse, voire la dilatométrie, rendent de grands services en analyse minéralogique quantitative.

L'analyse thermique différentielle (ATD)

Beaucoup plus sensible que l'analyse thermique directe, l'A.T.D. consiste à chauffer simultanément l'échantillon à étudier et un témoin dont on est sûr qu'il ne subira aucune transformation durant l'expérience. Chaque "événement" intervenant dans l'échantillon : transformation allotropique, réaction entre constituants, décomposition, fusion, est accompagné d'une absorption ou d'un dégagement de chaleur qui se traduit par une différence entre la température de l'échantillon et celle du témoin. Cette différence (d'où le qualificatif de la méthode) est détectée à l'aide de deux couples thermo-électriques de même nature, montés en opposition. La température à laquelle s'est produit l'événement est mesurée par un troisième thermocouple indépendant.

Les températures auxquelles se produisent certains événements, de même que l'amplitude et le sens de l'effet thermique associé, sont liés aux propriétés physico-chimiques des minéraux et, dans une certaine mesure, ces effets sont caractéristiques de ces derniers. Il en résulte, du moins en théorie, la possibilité d'effectuer l'identification des espèces minérales à partir de l'analyse thermique différentielle. Le fichier SCIFAX a été édité par R.C. Mackenzie [13] dans cette intention.

En pratique, l'A.T.D. n'est pas, tant s'en faut, aussi sélective que la diffractométrie des rayons X, mais elle a le grand mérite de détecter des espèces chimiques amorphes comme certains gels et, de ce fait, elle rend de précieux services comme complément à la diffractométrie.

Enfin, l'analyse thermique différentielle peut être considérée comme une calorimétrie rustique. De ce fait, ses possibilités sur le plan quantitatif sont très intéressantes pour des applications bien spécifiques. A ce sujet, on peut citer l'affectation correcte de CO₂ à la chaux et à la magnésie dans les bétons contenant des granulats dolomitiques [14].

La thermogravimétrie (TG)

Mise au point très progressivement tout au long du 19^{ème} siècle et durant la première moitié du 20^{ème}, cette méthode d'investigation consiste à effectuer en continu la pesée d'un échantillon pendant son échauffement. Elle se pratique avec une montée en température régulière ou intermittente, très simplement dans l'air ou sous atmosphère contrôlée (pression, nature des gaz, voire vide) et elle est fréquemment associée à l'analyse pondérale des gaz issus de thermolyse [15].

La thermogravimétrie met donc en évidence d'une façon quantitative les variations de masse de l'échantillon. Pour les ciments et bétons, elle fait appel essentiellement à des réactions d'oxydation, de réduction, de déshydroxylation ou de décarbonatation [16]. Plus généralement, on peut dire qu'elle est concernée par toute réaction entraînant un dégagement gazeux ou une fixation d'un composant de l'atmosphère de l'expérience.

Il convient de remarquer que, contrairement à la diffractométrie des rayons X, la thermogravimétrie a trait beaucoup plus à la composition chimique des espèces qu'à leur nature minéralogique. Il en va de même pour l'analyse thermique différentielle.

L'analyse thermique pondérale simplifiée (ATPS)

Imaginée et mise au point par A. Bernard et A. Poindefert au LCPC en 1972 à propos du dosage de la chaux libre [17], l'analyse thermique pondérale simplifiée est en quelque sorte un retour aux sources de la thermogravimétrie.

Lorsque les températures d'évolution d'un matériau sont bien connues, il est possible sous certaines conditions de mesurer les variations de masse d'un échantillon par pesées successives à la température ambiante avant et après traitement thermique. La manipulation consiste à peser l'échantillon une première fois après échauffement à une température un peu inférieure à celle où se produit l'événement, puis une seconde fois après maintien pendant le temps nécessaire et dans l'atmosphère requise, à une température légèrement supérieure à celle à laquelle la réaction a eu lieu.

Plusieurs paliers peuvent être envisagés dans certains cas. Il faut remarquer toutefois que cette simplification n'est valable que pour des produits dont le comportement est bien établi et relativement simple.

On peut citer comme application actuelle de l'ATPS la détermination des différentes formes (anhydre ou hydratée) de la chaux libre dans un ciment et l'analyse minéralogique globale des chaux industrielles.

L'analyse des gaz issus de thermolyse

L'analyse des gaz remonte pratiquement aux origines de l'analyse chimique et son uti-

lité pour établir la composition d'un produit entré en réaction n'est plus à démontrer.

Actuellement, pour les gaz issus de thermolyse, l'analyse est faite soit par chromatographie, soit par gravimétrie après absorption sélective, de préférence sur un solide. Dans les deux cas, le gaz libéré est entraîné par un gaz vecteur généralement neutre (azote ou argon).

L'analyse des gaz issus de thermolyse peut, dans certains cas, être couplée à la thermogravimétrie ou à l'ATPS, voire à l'analyse thermique différentielle. Même simplement associée avec les autres méthodes d'investigation thermique, elle permet de relier avec exactitude la nature des gaz extraits aux températures de décomposition et d'en déduire des recoupements utiles pour l'équilibrage des bilans de matière.

4. LA MICROSCOPIE

L'observation à l'aide d'instruments au pouvoir séparateur de plus en plus élevé a pendant très longtemps été la méthode d'investigation spécifique de la minéralogie.

La microscopie photonique allie l'étude de la morphologie des cristaux aux mesures de leurs caractères optiques (indice de réfraction, biréfringence, signe d'allongement, angle d'axes) [18].

Grâce à son pouvoir séparateur extrêmement élevé (10 Å), la microscopie électronique en transmission donne accès à l'étude des plus petits cristaux, et la microdiffraction associée permet dans les cas favorables de les identifier [19], [20]. En revanche, le champ observable est très petit (quelques microns), d'où une difficulté d'interprétation des images.

Si le pouvoir séparateur de la microscopie à balayage est plus faible (150 Å) que celui de la microscopie en transmission, la profondeur de champ et l'étendue de la gamme des grossissements autorisent l'examen de la texture [21] d'échantillons plus importants (quelques centimètres carrés), tandis que l'analyse du rayonnement X émis par le matériau sous l'impact du faisceau d'électrons peut conduire à une cartographie de la composition chimique élémentaire avec une résolution spatiale voisine du micron [22].

Malgré les possibilités qu'elle offre, la microscopie sous ses différents aspects n'est que très peu employée dans l'étude des bétons durcis [23]. Ceci tient sans doute à la nature macroscopique du matériau en regard de la très faible quantité de matière que l'on observe, mais aussi peut être à la complexité de certains appareils et à l'habileté nécessaire pour préparer les échantillons sans parler de la difficulté d'interprétation des images.

Il n'en demeure pas moins que les différentes techniques microscopiques accompagnées

de leur cortège de méthodes annexes (polarisation, fluorescence, diffraction électronique ou analyse du rayonnement X) sont en mesure d'apporter des renseignements précieux sur une texture de pâte de ciment ayant évolué ou sur la nature exacte d'une espèce cristalline, voire d'un "gel".

5. COMPLEMENTARITE DES DIFFERENTES METHODES

Dans le cas du béton comme dans celui des roches ou des argiles, il n'existe pas de méthode universelle pour étudier le matériau et les différentes techniques d'investigation qualitative se complètent pour former un ensemble.

D'une façon générale, la diffractométrie des rayons X sert de pivot pour l'analyse qualitative. En effet, elle donne les renseignements les plus substantiels et les plus nombreux sur les espèces cristallisées, mais à côté d'elle, la microscopie et surtout les méthodes thermiques jouent un rôle important en contribuant à lever les ambiguïtés qui demeurent.

D'une façon toute aussi générale, l'analyse chimique élémentaire constitue la base à partir de laquelle s'effectuera, par calcul, la construction de la composition minéralogique quantitative du matériau. En minéralogie, ce type d'analyse est heureusement soutenu par des déterminations directes de teneur en certaines espèces cristallines, obtenues soit par diffraction quantitative des rayons X, soit à partir de thermogrammes pondéraux ou différentiels, voire de comptages microscopiques (méthode stéréologique) [24].

Cet ensemble de résultats est alors soumis à une sorte de "compilation" destinée à vérifier que, dans les limites de précision des différentes techniques utilisées, l'ensemble est cohérent : c'est-à-dire qu'aucune contradiction n'existe entre les différents résultats. Dans la pratique, on rencontre fréquemment des contradictions apparentes qui ne résistent pas à un examen approfondi.

Dans le cas où malgré cette compilation, une incohérence demeure, il est alors nécessaire de procéder à des investigations supplémentaires ou de recommencer certaines analyses dont le mode opératoire n'aurait pas été correctement adapté au cas considéré.

Cette compilation et le principe de cohérence qui l'anime ont le gros avantage de conforter les résultats. Le calcul minéralogique, toujours long et délicat, peut ainsi s'effectuer sur des bases solides, tant en ce qui concerne la présence réelle des espèces minérales que les teneurs en différents oxydes ou tout autre élément participant au calcul. A ce sujet, il est d'ailleurs difficile, voire impossible dans certains cas, de dissocier l'aspect qualitatif de l'aspect quantitatif de telle ou telle technique d'investigation tant l'imbrication des résultats est grande [4].

6. CALCUL DE LA COMPOSITION MINÉRALOGIQUE

Chaque matériau étant un cas d'espèce, il n'y a pas de méthode générale pour mener les calculs. En effet, l'ordre dans lequel ceux-ci seront effectués dépend à la fois de la composition qualitative de l'échantillon ainsi que de la valeur et du nombre des informations dont on dispose.

Par principe, la détermination quantitative d'une espèce minérale s'appuie de préférence sur un dosage chimique spécifique ou sur une méthode physique d'analyse plutôt que sur une déduction à partir de l'analyse chimique centésimale, ceci pour la raison évidente que les erreurs commises en utilisant cette dernière méthode se répercutent en cascade au fur et à mesure que le calcul avance.

Pour la conduite des raisonnements, il existe, malgré tout, un fil directeur qui consiste à bâtir les espèces minérales au fur et à mesure de leur accessibilité.

- Tout d'abord, sont considérés comme "*directement accessibles*" les composés, cristallins ou non, dont la détermination, effectuée par une méthode physique ou autre, ne nécessite pas le recours à l'analyse chimique centésimale, il s'agit généralement des minéraux simples tels que : calcite, dolomite, quartz.

- Ensuite, sont "*extraits*" les autres minéraux dont la formule est bien définie et dont l'un au moins des éléments constitutifs ne peut pas entrer dans la structure des silicates indiqués par l'analyse qualitative. Le gypse, la pyrite et le sel marin (chlorure de sodium) sont dans ce cas.

- Enfin, sont "*construits*" les silicates et les silico-aluminates. Ici l'existence éventuelle de données spécifiques à certains d'entre eux limite d'autant le nombre des hypothèses à émettre. Par exemple, le fractionnement de l'analyse chimique est mis à profit pour "*sortir*" les feldspaths et les micacés.

A ce stade de calcul, les hypothèses à formuler concernent l'affectation des éléments à telle ou telle espèce minérale, ainsi que la nature et le degré des substitutions qui peuvent se produire entre les éléments. Dans les cas les plus complexes, où il est impossible de trouver un critère de séparation valable entre les degrés d'évolution d'une série continue, une formule globale moyenne est un "*pis aller*" qui permet de ne pas bloquer le calcul tout en limitant l'effet des imprécisions.

L'influence des hypothèses émises peut être vérifiée facilement à l'aide de quelques calculs parallèles permettant de se faire une idée de la répercussion qu'elles ont sur la répartition des espèces minérales.

La suite des calculs découle obligatoirement des hypothèses retenues et des teneurs en oxydes restants. Les composés minéraux à "*construire*" élimineront en effet, l'un après l'autre (parfois par paire), du bilan de l'analyse centésimale, les oxydes encore disponibles.

La composition minéralogique quantitative ainsi définie doit, pour être acceptable, satisfaire à un certain nombre de contrôles.

Le premier contrôle est donné par l'équilibre du bilan de la composition minéralogique (total voisin de 100) et par les balances des oxydes dont la teneur dans l'analyse n'a pas servi comme pilote pour construire une espèce minérale.

Un second contrôle est fourni par toutes les indications "*redondantes*" n'ayant pas directement servi dans le calcul minéralogique.

Le dernier contrôle consiste à vérifier, toujours suivant le principe de cohérence dont il a été question à propos de la compilation des résultats bruts, que les teneurs en espèces minérales calculées ne sont pas en contradiction flagrante avec le diagramme de diffraction des rayons X obtenu sur l'échantillon tel quel. Il convient toutefois d'être prudent dans l'interprétation de ce contrôle, en particulier de se méfier de l'exaltation de certaines raies due à l'orientation préférentielle des minéraux en plaquettes. Il n'en demeure pas moins qu'on ne peut pas avoir 20 % ou 30 % d'un minéral bien cristallisé dans un échantillon si son spectre est à peine visible sur le diagramme.

Finalement le crédit que l'on peut accorder aux compositions minéralogiques, obtenues parfois au prix d'un nombre élevé d'hypothèses, est directement fonction des réponses données par les différents contrôles.

7. GENESE DU PROGRAMME "MINÉRAUX"

Dans un sol complexe ou un béton constitué par le mélange d'une bonne dizaine d'espèces minérales, les calculs numériques sont particulièrement longs et fastidieux, même si l'on dispose d'une machine à calculer de bureau. En outre, ils présentent les risques d'erreurs inhérents à toute chaîne de calculs comportant jusqu'à une centaine d'opérations successives.

Un examen élémentaire du déroulement du calcul permet de se rendre compte que celui-ci présente une structure doublement séquentielle, d'une part par rapport aux espèces minérales et, d'autre part, par rapport aux oxydes de l'analyse chimique, donc à deux dimensions.

Les langages informatiques tels que l'Algol ou le Fortran sont particulièrement bien adaptés au traitement de telles structures en raison de leur nature propre et, à la limite, on pourrait concevoir le calcul minéralogique comme l'extraction des valeurs propres de la matrice représentative de l'espace espèces minérales-analyse chimique, espace occupé au niveau de chaque oxyde par la formule stoechiométrique de l'espèce considérée.

Les analyses chimiques ont été codées de la même façon simplement par l'ordre des oxydes si bien que l'utilisateur n'a qu'à présenter ses analyses chimiques dans l'ordre choisi en prenant soin toutefois de remplacer par zéro tout oxyde qui serait absent de l'analyse ou qui n'aurait pas été dosé.

Une table des poids moléculaires des différents oxydes, indispensable pour tout calcul minéralogique, a été traitée de la même façon.

La nature répétitive des opérations nécessaires au calcul de la teneur correspondant aux différentes espèces minérales d'un matériau a entraîné la création successive de deux sous-programmes "Espèce" et, plus récemment "Constituant".

Le sous-programme "Espèce" calcule la teneur en minéral I du fichier interne à partir de l'oxyde pilote J de la formule stoechiométrique du tableau, soit en fonction de la teneur disponible dans l'analyse chimique à ce niveau du calcul (cas le plus général),

soit à partir d'une teneur indiquée par code. Ensuite, il débite l'analyse chimique des teneurs pondérées de chacun des oxydes correspondant à l'espèce minérale construite. Il traite également le cas où la teneur en minéral a été directement déterminée, à l'aide d'une méthode physique par exemple. Pour effectuer tous ces calculs, le sous-programme "Espèce" se sert du fichier interne des minéraux et de la table des poids moléculaires d'oxydes qui lui est associée.

Le sous-programme "Constituant" calcule, comme son nom l'indique, la teneur en un constituant du matériau dont on possède une analyse chimique centésimale séparée, simplement par pondération à partir de l'oxyde pilote. Il tient compte des mêmes cas que le sous-programme "Espèce"; mais contrairement à lui, il n'a pas besoin des poids moléculaires des oxydes pour effectuer le débit sur l'analyse chimique et n'intervient que dans deux cas précis (lignes n° I et 30 du fichier interne). L'organigramme du sous-programme "Constituant" est très voisin de celui du sous-programme "Espèce". (fig.2).

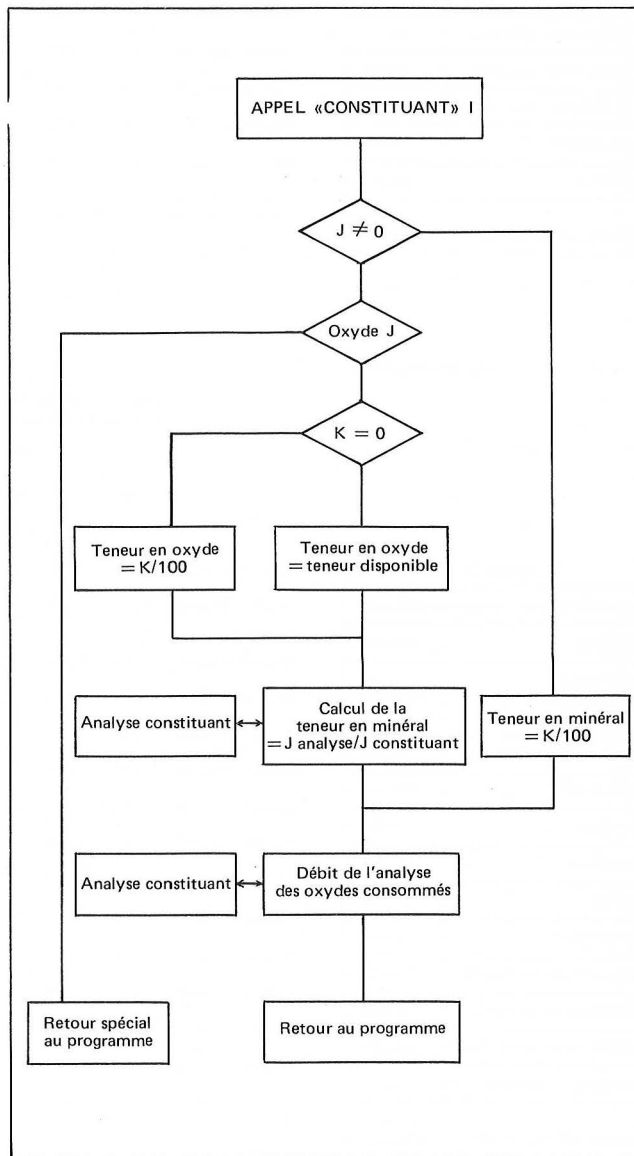
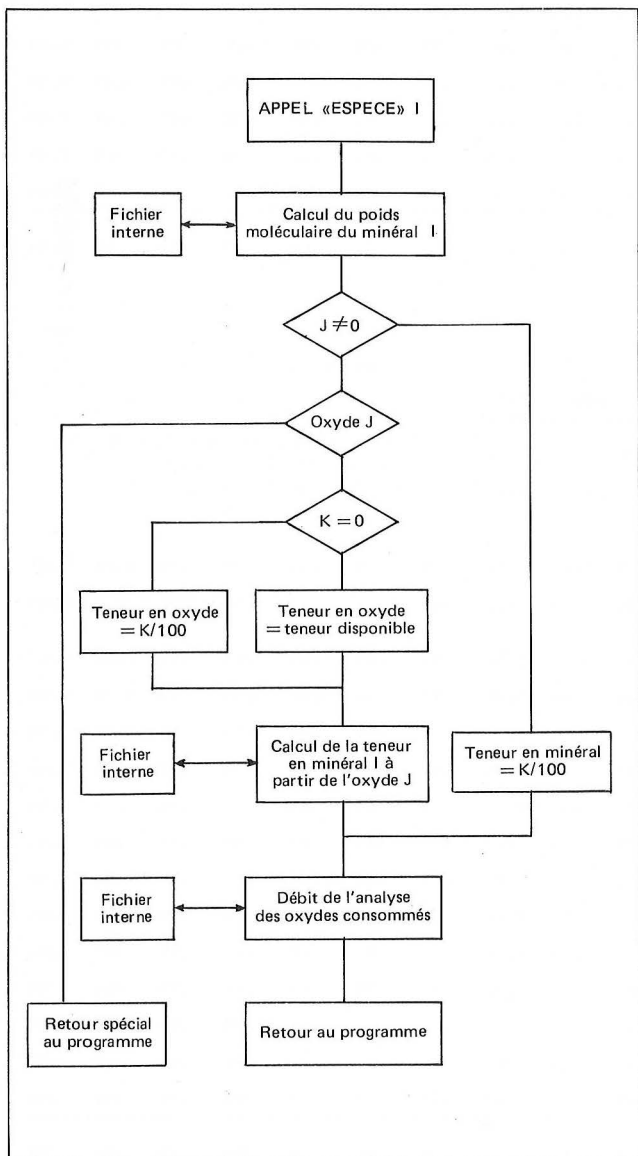


Fig. 2 - Organigrammes des sous-programmes "Espèce et Constituant".

Fig. 3

```

      0 0000 0000 0000
      0 0 0 0 0
      0 0000 000 000
      0 0 0 0 0
      00000 0 0000 0000
  
```

```

na 00 00000000 na 00 00000000 00000000 00 00 00 00 00
naa 00a 00000000 naa 00 00000000 00000000 0000 00 00 00 00
00000000 00 0000 00 00 00 00 00 00 00 00 00
na 00 00 00 00 00 0000 00000000 00 00 00 00 00
na 00 00 00 00 0000 00000000 00000000 00 00 00
na 00 00000000 00 00 00000000 00 00 00 00000000 00 00
na 00 00000000 00 00 00000000 00 00 00 00000000 00 00
  
```

LE 26.09.1975

Premier passage

ANALYSE MINERALOGIQUE NUMERO : 3155

 * SCHISTE HOULLER *
 *

On note les déséquilibres
 du bilan et des balances.

ARGILE

ANALYSE INITIALE	53.53	19.38	.65	7.07	4.55	1.83	3.06	3.54	.77	.00	.00	.00	.80	1.30	3.30
*COMPOSITION MINERALOGIQUE *	SI02	AL203	TI02	FE203	CAU	MGO	S03	K20	NA20	CL-	S--	SISOL.	CO2	H2OHT	H2OBT
:ANHYDRITE : 5.20 :	53.53	19.38	.65	7.07	2.41	1.83	.00	3.54	.77	.00	.00	.00	.80	1.30	3.30
:CALCITE : 1.82 :	53.53	19.38	.65	7.07	1.39	1.83	.00	3.54	.77	.00	.00	.00	.00	1.30	3.30
:MICA BIOTITE : 21.43 :	45.48	17.10	.65	.00	1.39	.00	.00	1.44	.77	.00	.00	.00	.00	.50	3.30
:FELDSPATH ORTHOSE : 8.51 :	39.97	15.54	.65	.00	1.39	.00	.00	.00	.77	.00	.00	.00	.00	.50	3.30
:FELDSPATH ALBITE : 6.51 :	35.50	14.27	.65	.00	1.39	.00	.00	.00	.00	.00	.00	.00	.00	.50	3.30
:FELDSPATH ANORTHITE 6.90 :	32.52	11.74	.65	.00	.00	.00	.00	.00	.00	.00	.00	.00	.00	.50	3.30
:KAOLINITE : 3.55 :	30.87	10.34	.65	.00	.00	.00	.00	.00	.00	.00	.00	.00	.00	.00	3.30
:QUARTZ : 30.87 :	.00	10.34	.65	.00	.00	.00	.00	.00	.00	.00	.00	.00	.00	.00	3.30
:BILAN ET BALANCES : 84.79 :	.00	10.34	.65	.00	.00	.00	.00	.00	.00	.00	.00	.00	.00	.00	3.30

LE 12.11.1975

Quatrième passage

ANALYSE MINERALOGIQUE NUMERO : 3155

 * SCHISTE HOULLER *
 *

Après affinement
 de l'analyse qualitative,
 bilan et balances
 sont équilibrés.

PIERRE

ANALYSE INITIALE	53.53	19.38	.65	7.07	4.55	1.83	3.06	3.54	.77	.00	.00	.00	.55	3.28	1.47
*COMPOSITION MINERALOGIQUE *	SI02	AL203	TI02	FE203	CA0	MGO	S03	K20	NA20	CL-	S--	SISOL.	CO2	H2OHT	H2OBT
:QUARTZ : 19.00 :	34.53	19.38	.65	7.07	4.55	1.83	3.06	3.54	.77	.00	.00	.00	.55	3.28	1.47
:ANKERITE : 1.22 :	34.53	19.38	.65	6.90	4.20	1.66	3.06	3.54	.77	.00	.00	.00	.00	3.28	1.47
:CHLORITE : 9.07 :	30.79	18.32	.65	5.24	4.20	.00	3.06	3.54	.77	.00	.00	.00	.00	2.91	.91
:MICA MUSCOVITE : 11.01 :	25.81	14.09	.65	5.24	4.20	.00	3.06	2.24	.77	.00	.00	.00	.00	2.41	.91
:KAOLINITE : 17.26 :	17.78	7.27	.65	5.24	4.20	.00	3.06	2.24	.77	.00	.00	.00	.00	.00	.91
:RUTILE : .65 :	17.78	7.27	.00	5.24	4.20	.00	3.06	2.24	.77	.00	.00	.00	.00	.00	.91
:HEMATITE : 5.24 :	17.78	7.27	.00	.00	4.20	.00	3.06	2.24	.77	.00	.00	.00	.00	.00	.91
:GYPSE : 4.34 :	17.78	7.27	.00	.00	2.79	.00	1.04	2.24	.77	.00	.00	.00	.00	.00	.00
:ANHYDRITE : 1.77 :	17.78	7.27	.00	.00	2.06	.00	.00	2.24	.77	.00	.00	.00	.00	.00	.00
:FELDSPATH ORTHOSE : 13.25 :	9.20	4.83	.00	.00	2.06	.00	.00	.00	.77	.00	.00	.00	.00	.00	.00
:FELDSPATH ALBITE : 6.51 :	4.73	3.57	.00	.00	2.06	.00	.00	.00	.00	.00	.00	.00	.00	.00	.00
:FELDSPATH ANORTHITE 10.22 :	.32	-.18	.00	.00	.00	.00	.00	.00	.00	.00	.00	.00	.00	.00	.00
:MATIERES ORGANIQUES .60 :	.32	-.18	.00	.00	.00	.00	.00	.00	.00	.00	.00	.00	.00	.00	.00
:BILAN ET BALANCES : 100.12 :	.32	-.18	.00	.00	.00	.00	.00	.00	.00	.00	.00	.00	.00	.00	.00

La coordination des calculs a été confiée au programme général qui tient essentiellement un rôle de facteur (collecte des données, adressage des sous-programmes) et d'éditeur pour les résultats. Il traite en outre individuellement chaque cas particulier nécessitant des calculs complémentaires (sel gemme, pyrite, etc ...). Enfin, il assure le recyclage pour passer d'une analyse minéralogique à la suivante.

Les données qu'il est nécessaire de fournir à l'ordinateur pour calculer une composition minéralogique sont de trois ordres :

- Tout d'abord, il y a l'analyse chimique centésimale du matériau accompagnée éventuellement de renseignements quantitatifs tels que les données de la thermogravimétrie. On possède parfois, en outre, l'analyse chimique d'un des composants, c'est le cas du ciment dans un béton durci.

- Il y a ensuite les résultats de l'analyse minéralogique qualitative issus principalement des investigations par diffractométrie de rayons X et à un degré moindre de l'analyse thermique différentielle.

- Enfin, il lui faut le fil directeur du calcul, c'est-à-dire l'ordre dans lequel les espèces minérales doivent être déterminées et l'oxyde à partir duquel chaque teneur doit être calculée.

On comprend aisément que ce dernier n'est pas indépendant des résultats de l'analyse qualitative. En fait, sur le plan pratique, ces informations sont couplées.

On introduit donc une carte de données de service indiquant, outre le numéro d'échantillon ou tout autre renseignement complémentaire, le nombre d'analyses et le nombre d'espèces minérales ne figurant pas au fichier interne (souvent 0). Cette carte est suivie de la ou des cartes d'analyse (s) chimique (s) codée (s) comme indiqué plus haut, puis éventuellement de la ou des cartes de composition stoechiométrique d'espèces (s) particulière (s). Vient enfin la série des cartes d'exécution des calculs, une par espèce minérale.

Chacune de ces cartes porte un code à trois nombres entiers.

Le premier (I) indique l'espèce minérale dont il est question par son numéro de ligne, les espèces particulières étant numérotées 46 et suivants.

Le deuxième (J) représente l'oxyde à partir duquel sera effectué le calcul par le numéro de colonne qui lui est attribué. Si l'espèce minérale a pu être dosée directement (quartz par diffractométrie X, par exemple) ce code est 0.

Le troisième nombre (K) est soit la teneur en oxyde pilote si elle a pu être déterminée par ailleurs (Na_2O insoluble de l'albite par exemple), soit la teneur en espèce minérale exprimée en centième de pour cent si le code (J) est 0, soit le plus souvent 0, ce qui indique que la machine prendra en compte la quantité d'oxyde pilote restant disponible.

Le fil directeur du calcul est donné simplement par l'ordre dans lequel se présentent les cartes d'exécution. La dernière de ces cartes porte toujours le code 0 0 0 pour signaler la fin des données relatives à une analyse minéralogique.

Muni de ces éléments, l'ordinateur est en mesure d'effectuer les calculs, soit à l'aide du sous-programme "Constituant" si le code (I) est 1 ou 30, soit le plus souvent en utilisant le sous-programme "espèce", associé ou non à des calculs complémentaires.

Ces calculs sont effectués dans des séquences spéciales du programme général (une par cas), dont certaines comme celle qui traite du couple calcite-dolomite, ont des organigrammes beaucoup plus complexes que celui du sous-programme "Espèce".

À l'édition, pour chaque minéral, l'imprimante sort en clair le nom et la teneur correspondante, suivis de la liste des teneurs encore disponibles pour chaque oxyde à ce niveau du calcul. Quand la liste des minéraux demandés est épuisée, la machine imprime le bilan de l'analyse minéralogique et les balances correspondant aux différents oxydes.

L'idéal serait que toutes les balances soient nulles, mais il est bien évident que seules ont une signification celles correspondant à des oxydes n'ayant pas été employés comme pilote pour construire un minéral.

L'équilibrage d'une analyse se fait par reprises successives, exactement comme à la main, à la différence près qu'à chaque passage le calcul est effectué intégralement.

L'édition après le calcul de chaque minéral des teneurs en oxydes disponibles est très précieuse pour corriger les hypothèses, et la disposition des cartes d'exécution des calculs réduit à presque rien les opérations matérielles nécessaires à chaque reprise. (fig. 3)

Lorsque bilan et balances sont correctement équilibrés, les résultats demandent malgré tout une interprétation de la part du minéralogiste, car le programme "MINÉRAUX" a été conçu comme un simple outil à la disposition du chercheur. Cet outil ne lui enlève en aucune manière ses possibilités de décision, mais il le dispense de la partie la plus fastidieuse de son travail.

II - LE BÉTON ET SES CONSTITUANTS

Dans ce qui suit, on admettra que le béton est fabriqué à partir d'un mélange de ciment Portland, de granulats et d'eau. Il existe bien des bétons qui ne répondent pas à cette définition mais ils sortent du cadre de cette étude.

Sur le plan analytique, et peut-être encore plus pour le béton que pour d'autres matériaux, la composition minéralogique de l'échantillon existe en germe dans les résultats de l'analyse chimique. Mais elle s'y trouve sous une forme latente, un peu comme une image photographique sur la pellicule aussitôt après la prise de vue, et le rôle du calcul minéralogique est justement de la révéler.

1. LE CIMENT VU SOUS L'ANGLE DE L'ANALYSE MINÉRALOGIQUE

Composant essentiel du béton, le ciment fut le premier et pendant longtemps le seul constituant de ce matériau auquel l'analyste se soit intéressé [26].

Son "dosage" dans le béton ou plus exactement la détermination avec le moins d'incertitude possible de la quantité de ciment anhydre que contenait le mélange au moment de la mise en oeuvre est d'une importance capitale pour l'interprétation de la composition minéralogique du matériau. En effet, par recoupement entre les résultats des différentes méthodes employées, il est possible d'obtenir des renseignements sur l'évolution du liant depuis la mise en place du béton jusqu'au moment du prélèvement de l'échantillon.

2. LES DIFFÉRENTES MÉTHODES POUR DOSER LE CIMENT DANS UN BÉTON DURCI

Dans un béton, ciment et granulats sont constitués pratiquement par différentes combinaisons des mêmes oxydes : essentiellement silice, alumine, oxyde ferrique, chaux, magnésie, anhydride sulfurique ou carbonique et oxydes alcalins. Il est évident, dans ces conditions, qu'une analyse globale du béton ne pourra pas renseigner sur la teneur en ciment du matériau. Finalement, le dosage du ciment dans un béton durci relève plus de l'analyse immédiate* que de l'analyse chimique pure.

Il n'est pas aisé d'effectuer une classification des différentes méthodes de détermination de la teneur en ciment d'un béton; en effet, cette détermination s'effectue en deux, voire trois temps :

D'abord attaque du matériau, puis dosage d'un élément spécifique au ciment. Quelquefois l'attaque chimique est précédée d'un traitement thermique associé à un tri granulométrique.

Si toutes les combinaisons possibles entre les différents modes d'attaque du béton et les divers éléments servant au dosage n'ont pas été employées, nombre d'entre elles ont fait l'objet d'expérimentations plus ou moins poussées et dans certains cas exhaustives.

Mode d'attaque du béton -

Eu égard aux principes fondamentaux de l'analyse immédiate, l'attaque idéale d'un béton durci pour le dosage en ciment ne devrait faire passer en solution que le liant en laissant parfaitement intacts tous les granulats. Malheureusement, dans l'état actuel de nos connaissances, une telle attaque demeure du domaine de l'utopie; en effet, la stabilité de la calcite vis-à-vis des acides faibles s'intercale entre celle des silicates calciques et celle des aluminates calciques, de telle sorte qu'un acide qui attaque les aluminates fera passer automatiquement les silicates et la calcite en solution, par contre, il existe des acides qui ne touchent que les silicates, mais ces derniers ne représentent pas la totalité du ciment.

Les deux voies ont été explorées. Pour attaquer la totalité du liant et la partie calcaire des granulats, on utilise presque exclusivement l'acide chlorhydrique à différentes concentrations et à des températures qui varient selon les méthodes. Certains laboratoires emploient l'acide perchlorique. Par ailleurs, l'attaque par l'acide nitrique très dilué est en cours d'expérimentation.

* Analyse immédiate : ensemble de méthodes qui permettent de séparer les phases manifestement distinctes.

Les acides faibles ne mettant en solution que les silicates calciques sont essentiellement l'acide salicylique en milieu méthanol, l'acide picrique, et l'acide maléique.

dispersion de la méthode originale dont on peut dire qu'elle n'est pas reproductible.

A ce sujet, il faut signaler que l'attaque par l'acide chlorhydrique très dilué comme le préconise I.A. Voïnovitch et Coll. [2] a fait passer la variabilité de quelque $\pm 20\%$ à quelque $\pm 2\%$, ce qui représente un gain de reproductibilité d'une décimale.

Eléments traceurs du dosage -

Sur le plan purement formel, à condition de bien connaître le mode d'action d'une attaque déterminée, tous les éléments mis en solution peuvent théoriquement servir comme traceurs pour le dosage du ciment. Dans la réalité, il est nécessaire d'apporter un certain nombre de restrictions à cette affirmation. Tout d'abord les différents éléments d'une analyse chimique ne sont pas dosés avec la même précision : il convient donc, dans la mesure du possible, d'utiliser ceux dont le dosage est considéré comme précis. Ensuite, dans le ciment, comme dans tout autre matériau, les divers éléments sont présents à des teneurs différentes, aussi y a-t-il un intérêt évident à employer un élément présent en quantité notable. Enfin, certains éléments provenant à la fois des granulats et du ciment (Ca, Mg) sont solubilisés par les acides forts même très dilués; il est difficile de les choisir comme traceurs en raison de la complexité qu'ils entraînent dans le dosage en ciment.

C'est sans doute pour toutes ces raisons que dans son mémoire original en 1926, D. Florentin, se basant sur l'état de la technique à cette époque là choisit, peut-être intuitivement, la "silice soluble" (dans HCl - d 1,12) comme élément spécifique pour le dosage du ciment dans un béton durci [1].

Pendant de très nombreuses années, et peut-être même encore actuellement la "teneur en silice soluble", base de la méthode Florentin constituée "La Méthode" pour doser le ciment dans un béton durci. Il faut dire que c'est elle qui, théoriquement, se rapproche le plus des critères donnés plus haut. Ceci explique l'acharnement mis par les chercheurs ayant étudié la question pour améliorer la fiabilité de ce mode de dosage; il est donc très logique dans ces conditions que le groupe le plus important de méthodes mises au point ne soit en fait qu'une suite de variations sur le thème "silice soluble".

Méthode Florentin

Cette méthode, la plus ancienne [1], consiste à attaquer le béton par de l'acide chlorhydrique de densité 1,12 (dilution 1:1), pour solubiliser la silice provenant des silicates du ciment, à filtrer, puis à doser cette silice d'origine hydraulique par gravimétrie en pratiquant la double insolubilisation à l'acide chlorhydrique concentré, dans la méthode originale tout au moins.

De nombreuses modifications ont été apportées dans ce schéma de base, tant dans le choix de la concentration de la solution de HCl qui sert à l'attaque, que dans la méthode de dosage de la silice solubilisée [27] mais le principe demeure le même. Ces modifications avaient généralement pour but de réduire la

Autres défauts :

Outre la grande dispersion des résultats, un autre défaut majeur de la méthode Florentin concerne l'obligation, surtout si le ciment est composé, de disposer du liant anhydre pour donner un dosage en ciment correct, car les erreurs s'ajoutent et le fait de proposer 20 % pour la teneur forfaitaire en silice du ciment peut conduire à des écarts tels que cela reviendrait à connaître la teneur en ciment du béton avec une erreur relative supérieure à 50 % dans certains cas.

Il est important de signaler que dans le cas où on possède l'analyse chimique du ciment ayant servi à faire le béton, la méthode Florentin même améliorée ne donnera la teneur en ciment du béton durci qu'à condition que le liant ne soit pas à caractère pouzzolanique. En effet, dans un tel ciment la silice des cendres ou des pouzzolanes n'est pas soluble dans l'acide chlorhydrique dilué (1:50), mais elle sera solubilisée très lentement au cours du durcissement puis du vieillissement du béton justement par l'effet pouzzolanique. En conséquence, si la valeur prise en compte est la teneur en silice totale du ciment, le dosage dans le béton sera obtenu par défaut tant que toute la silice des pouzzolanes ne sera pas consommée; par contre, si c'est la teneur en silice hydraulique qui est utilisée, la teneur en ciment sera obtenue par excès et ceci d'autant plus que le béton sera plus âgé.

Méthode Cembureau

Cette méthode, proposée par l'European Cement Association en septembre 1970 sous le nom de Cembureau Test Method [28], a pour objet de déterminer les teneurs en ciment, eau et granulats ainsi que l'analyse granulométrique de ces derniers dans un béton totalement inconnu.

Le principe consiste à admettre qu'après décomposition thermique, désagrégation et séparation granulométrique, la fraction inférieure à 63 μ est uniquement constituée par les hydrates du ciment ... déshydratés.

Le mode opératoire est long et délicat, il comprend notamment :

- La décomposition thermique à 600 °C pendant 2 heures.
- La désagrégation suivie d'un tamisage à 250 μ , 125 μ et 63 μ .

- Quatre analyses chimiques comprenant chacune :

- 1 attaque par HCl à peine dilué (5:1) à froid,
- 5 déterminations : CO₂, Perte au feu, SiO₂, CaO, Insolubles.

Les quatre analyses chimiques portent sur le tout venant, la fraction supérieure à 250 µ appelée gravillons, la fraction comprise entre 250 µ et 125 µ appelée sable, et la fraction inférieure à 63 µ appelée ciment.

Les calculs sont particulièrement complexes car ils tiennent compte du ciment qui a pu rester dans les fractions gravillons et sable et des granulats qui ont pu passer dans la fraction ciment.

Avantages :

L'intérêt principal de la méthode Cembureau réside dans le fait que, théoriquement du moins, elle est exhaustive et traite le problème du dosage du ciment dans le béton durci dans sa généralité. En plus, elle permet de calculer la teneur en ciment à partir de trois dosages différents (mais non indépendants) à savoir, SiO₂ soluble, CaO et l'insoluble.

Inconvénients :

Le principal inconvénient de la méthode Cembureau réside dans sa lourdeur, tant dans la complexité des manipulations à entreprendre que dans les calculs qui en découlent.

Un autre inconvénient vient du fait que le traitement thermique qui permet de désagréger le béton pour séparer ciment et granulats, peut aussi désagréger certaines parties de ces derniers, voire les transformer minéralogiquement. Si dans une telle transformation une partie de la silice devient soluble (par amorphisation du quartz fin par exemple), l'analyse risque d'être complètement faussée dans le sens d'un surdosage en ciment. Enfin, si une température d'attaque très basse < 3 °C est souhaitable, l'emploi d'un acide concentré pour attaquer le béton peut se discuter car la silice peut se réinsolubiliser partiellement, ce qui tendrait à donner des résultats par défaut.

Un dernier inconvénient réside dans le choix de la température de désagrégation du béton. En effet, la dolomite souvent présente dans les granulats commence à se décarbonater vers 560 °C dans l'air mais certainement à plus haute température dans le cas d'une atmosphère confinée comme celle qui règne à l'intérieur du bloc de béton. Or l'attaque de la dolomite par HCl ne s'amorce pas à froid. Il en résulte une indétermination préjudiciable au dosage à partir du calcium.

Amélioration :

Au cours d'une étude effectuée sur béton pour tester la validité de la méthode Cembureau, deux variantes intéressantes ont

été essayées. Le remplacement du traitement à HCl concentré à froid par une attaque HCl dilué au 1:50 à 20 °C et l'augmentation de la température de désagrégation à 700 °C.

Les résultats obtenus ont été positifs en ce qui concerne les CPA* et les CPAL** mais fort décevants pour les ciments aux cendres volantes [29]. De toute façon, le remplacement du traitement par HCl au voisinage de 0 °C par une attaque à une température plus habituelle apporte une commodité non négligeable pour des résultats similaires.

Méthode Cetic

On peut considérer la méthode recommandée par le Comité d'Etude Technique des Industries Cimentières [30] comme une variante allégée de celle proposée par le Cembureau. Elle présente en commun avec cette dernière la désagrégation thermique du béton et l'attaque par l'acide chlorhydrique au voisinage de 0 °C. Toutefois, la concentration adoptée est plus faible (acide aux deux tiers) et le dosage repose essentiellement sur les teneurs en silice soluble de la fraction inférieure à 80 µ, considérée comme "ciment" par rapport à la totalité du béton.

Avantages et inconvénients :

Lourdeur analytique en moins, la méthode préconisée par le Cetic présente en gros les mêmes avantages et les mêmes inconvénients que la méthode Cembureau et il convient de formuler les mêmes réserves quant à sa généralité.

Variante :

Il faut signaler que dans son rapport [31] le Cetic mentionne l'attaque L.C.P.C. (Attaque par HCl 1:50 à 20°) utilisée sur nos conseils par Poliet et Chausson et le bon accord des résultats obtenus à l'aide de cette variante.

Nous avons noté nous-même le bon accord entre l'attaque Cetic et l'attaque par l'acide au cinquantième en remarquant toutefois que les teneurs en silice soluble obtenues par la méthode Cetic étaient légèrement plus faibles.

Méthode L.C.P.C.

La méthode préconisée par I.A. Voïnovitch et Collaborateurs [2] peut être considérée comme une variante de la méthode Florentin par remplacement de l'acide chlorhydrique au demi (densité 1,12) par un acide beaucoup plus dilué (1:50 ou 0,25 N).

* CPA : Ciment Portland Artificiel.

** CPAL : Ciment Portland au Laitier (20 % de laitier).

Le choix de cette dilution résulte d'une étude sur la quantité d'acide légèrement excédentaire pour neutraliser et dissoudre 1 g de ciment Portland, en demeurant aux alentours de pH 1 en fin d'attaque.

D'une façon habituelle, la détermination de la teneur en ciment se fait par le rapport entre la silice soluble du béton et celle du ciment. Dans ce cas, les critiques généralement formulées à l'encontre du dosage par la silice soluble restent valables, notamment en ce qui concerne les précautions à prendre pour l'interprétation des résultats relatifs aux ciments à caractère pouzzolanique.

Avantages :

L'avantage principal de la méthode L.C.P.C., souligné par ailleurs dans le rapport du Cetic, réside dans la reproductibilité qui est quelque dix fois meilleure que pour la méthode Florentin d'origine. Un autre avantage vient du fait que rien n'empêche de coupler cette attaque avec un traitement thermique comme le préconisent le Cembureau et le Cetic.

Enfin, la présence d'une quantité d'anions Cl^- relativement faible n'impose pratiquement aucune restriction quant au choix de la méthode de dosage de la silice (gravimétrie, complexométrie, absorption atomique ou colorimétrie).

Inconvénients :

La méthode L.C.P.C. étant (sur le plan attaque) la transposition d'une technique initialement destinée au ciment, il y a intérêt (surtout pour les faibles teneurs) à opérer sur une prise d'essai plus importante de l'ordre de deux à cinq grammes de béton broyé. Par ailleurs, dans le cas où le béton est très calcaire, il est prudent de surveiller la température en fin d'attaque pour éviter de faire entrer partiellement en solution les éléments siliceux les plus fins des granulats.

Le problème principal posé par la mise en solution des silicates calciques par de l'acide chlorhydrique pour doser le ciment à l'aide de la silice soluble réside dans le fait ennuyeux que cet acide est à la fois capable de solubiliser et d'insolubiliser la silice.

Cet aspect ambivalent de HCl est responsable au moins pour une bonne part des dispersions que l'on peut observer sur les teneurs obtenues à partir d'un même échantillon.

Pour s'affranchir de cet inconvénient, mineur dans le cas d'une attaque par HCl très dilué, trois voies sont possibles :

- 1°- Conserver l'acide chlorhydrique pour la mise en solution du liant mais chercher un élément traceur autre que la silice.
- 2°- Conserver la silice solubilisée comme traceur spécifique mais employer pour l'attaque un autre acide que HCl.

- 3°- Changer à la fois le mode d'attaque et l'élément servant au dosage.

Ces trois voies de recherche ont été explorées, mais aucune n'a donné, à l'heure actuelle, des résultats suffisamment probants pour que la silice soluble traditionnelle soit définitivement abandonnée.

Méthode aux Insolubles

Le Cembureau et le Cetic ont déjà prévu l'extension de la méthode Florentin pour la détermination de la teneur en ciment à partir de la chaux et des insolubles. L'utilisation de la chaux est très délicate, mais présente un intérêt qui sera développé ultérieurement dans un cadre plus général.

Par contre, on a pu mettre au point à partir de l'attaque par HCl 1:50 une méthode originale de dosage du ciment dans un béton durci basée essentiellement sur l'exploitation des insolubles, de la teneur en CO_2 et de la perte au feu [32].

Le principe du calcul consiste à attribuer :

- 1°- Aux granulats la totalité de l'insoluble et la totalité du CO_2 exprimé en $CaCO_3$.
- 2°- A l'eau d'hydratation la différence entre la perte au feu et la teneur en CO_2 .
- 3°- Au ciment anhydre le complément à 100 calculé sur sec de la somme agrégats + eau d'hydratation.

Avantages :

L'intérêt principal de cette méthode est son indépendance totale vis-à-vis du ciment.

Basée sur l'hypothèse selon laquelle le ciment hydraté est entièrement soluble dans HCl 1:50 (en respectant le léger excédent d'acide), elle est séduisante par la simplicité des dosages qu'elle requiert : perte au feu, dosage de CO_2 et insoluble. En plus, elle ne fait pas appel au ciment utilisé.

Inconvénients :

Il s'agit d'une méthode par différence pour laquelle le calcul fait implicitement appel à des hypothèses qui ne sont pas contenues dans le principe, soit par l'emploi de termes correctifs, soit par simplification. L'une d'entre elles consiste à calculer tout le CO_2 sous forme de calcite, ce qui ne va pas sans risque car la dolomite est fréquemment présente dans les granulats. Une autre hypothèse néglige complètement les apports éventuels d'eau venant des gels tels qu'hydroxyde de fer. Quant aux termes correctifs, ils reposent sur une étude locale des productions de granulats et de ciment.

Enfin, si le ciment employé est à effet pouzzolanique, la partie "Cendres volantes" ou "Pouzzolane", qui n'aura pas réagi sera comptée dans le calcul comme granulats mais ce défaut se retrouve pour presque toutes les méthodes.

Méthode aux Sulfates

Partant de l'attaque chlorhydrique au cinquième, préconisée par le L.C.P.C., les calculs minéralogiques complets effectués par ordinateur ont toujours montré pour les bétons durcis étudiés une excellente balance de SO₃; aussi l'idée est-elle venue de doser le ciment dans un béton durci à partir des teneurs en anhydride sulfurique. Une allusion à la possibilité de doser le ciment à partir de SO₃ avait d'ailleurs été donnée par K.G. Kossivas lors d'un séminaire à Chicago en 1969 [33].

Une étude de faisabilité basée sur le calcul d'erreur inhérent au dosage de SO₃ a été effectuée et les résultats de cette étude montrent que si aucune fixation de SO₃ n'a eu lieu dans le béton, le dosage par l'anhydride sulfurique donne les valeurs les plus précises de la teneur en ciment.

Cette méthode est actuellement en cours de développement et cherche à exploiter au maximum la précision du dosage gravimétrique par précipitation de sulfate de baryum [34].

Les résultats obtenus à ce jour sont en excellente concordance dans la quasi totalité des cas avec ceux issus de la méthode L.C.P.C. Seules les teneurs très faibles en ciment (3 à 5 % comme dans les graves ciment par

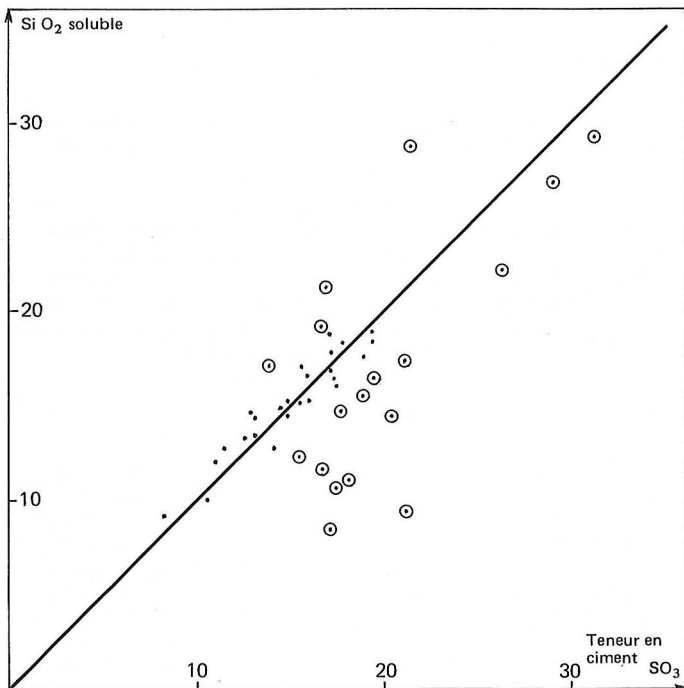


Fig.4 - Teneur en ciment. Comparaison entre les déterminations du ciment par SiO₂ soluble et SO₃ sur 47 bétons différents. Les résultats entourés d'un cercle ont une explication minéralogique.

exemple) ne sont pas dosables par cette méthode car les teneurs en SO₃ sont alors à la limite de la détection et les apports externes prennent dans ce cas une importance trop grande. (fig.4).

Avantages :

Comme la silice et peut-être plus encore, l'ion SO₄²⁻ est un excellent "témoin" de la présence du ciment dans le béton. Même si les silicates ou les aluminates sont agressés par le milieu, l'ion SO₄²⁻ demeure en place sous forme d'ettringite ou de monosulfate-aluminate de chaux insoluble dans l'eau, d'où l'intérêt de la détermination du ciment dans le béton durci à partir de SO₃.

Inconvénients :

Le dosage des sulfates ne s'applique pas lorsque le béton se trouve dans un environnement riche en sulfates car le risque est alors grand de voir le milieu s'enrichir en ions SO₄²⁻. Cette restriction n'est pas très grave, car dans ce cas les résultats obtenus seraient à la fois tellement aberrants et discordants de ceux obtenus avec les autres modes de détermination que la cause de l'erreur serait aussitôt décelée.

Méthode à l'acide nitrique

Traditionnellement, en chimie des ciments, l'attaque du matériau se fait par l'acide chlorhydrique avec, pour le dosage de la silice, l'inconvénient cité plus haut.

En ce qui concerne les bétons, HNO₃ concentré est trop agressif vis-à-vis des granulats siliceux, mais en prenant une dilution élevée 1:50 par exemple, l'attaque se fait uniquement par action du pH, comme dans le cas de l'acide chlorhydrique, avec disparition du risque de réinsolubilisation de la silice.

Cette méthode d'attaque, fort intéressante pour de multiples raisons, est actuellement en cours d'expérimentation et les premiers résultats obtenus montrent, à la fois une excellente reproductibilité des teneurs en silice soluble et une légère augmentation de sa valeur par rapport à celle fournie par l'attaque chlorhydrique correspondante.

Remarque sur l'attaque par un acide fort très dilué

Rien n'interdit de doser les divers éléments solubilisés par HCl ou HNO₃ 1:50. Ce point, très important, déjà pressenti par D. Florentin en 1926 [1], ouvre des perspectives qui seront discutées plus loin.

Ce que l'on peut dire dès à présent, c'est qu'en théorie du moins, la partie d'un béton soluble dans un acide fort très dilué ne peut être constituée, sauf cas exception-

nel, que du ciment hydraté et de la partie calcaire des granulats. Il en résulte qu'un calcul minéralogique approprié devrait permettre de remonter jusqu'à la composition du ciment.

L'utilisation d'autres traceurs que la silice avec HNO_3 relève déjà de la troisième voie de recherche. Toutefois, en ce qui concerne l'emploi de l'acide nitrique, le nombre trop réduit de résultats ne permet pas encore de tirer de conclusions valables sur ce sujet.

Attaque par un acide organique -

Méthode à l'acide salicylique avec dosage de la silice

L'acide salicylique en milieu méthanol attaque bien les silicates calciques issus de l'hydratation du ciment dans un béton tout en laissant intacts les silicates des granulats. Malheureusement, la silice ainsi solubilisée devient très difficile à doser par les méthodes chimiques conventionnelles en raison du milieu (méthanol) dans lequel elle se trouve. Une solution actuellement en cours d'expérimentation consiste à recourir à l'absorption atomique pour ce dosage. Si les résultats s'avèrent positifs, l'avantage d'une telle méthode serait la justesse des résultats obtenus.

D'autres acides organiques ont été ou peuvent être envisagés pour ne solubiliser en toute rigueur que la silice provenant du ciment : acide picrique, acide maléique [35] en particulier mais d'une façon générale, ils n'ont pas été couplés au dosage de la silice pour la raison citée plus haut. Toutefois, il est permis de penser qu'il y aurait là une voie de recherche intéressante en remplaçant le milieu alcool, initialement destiné à des attaques sélectives pour ciment anhydre, tout simplement par l'eau dans le cas du béton.

Méthode à l'acide salicylique avec utilisation de l'insoluble

L'idée qui a présidé à l'élaboration de cette méthode tient dans le fait que pour un béton, peut-être plus encore que pour un ciment, seuls les silicates calciques sont solubles dans l'acide salicylique en milieu méthanol [36].

Cet acide organique faible est incapable de déplacer CaCO_3 [37]. Or, dans un ciment les silicates calciques représentent habituellement quelque 80 % du clinker [38]. Lors de la prise et du durcissement, ces silicates donnent des produits hydratés rassemblés sous le nom de C-S-H*, et de la Portlandite (Ca(OH)_2). Ces produits sont tous solubles dans l'acide salicylique si bien que, quelque 80 % d'un CPA passent en solution dans ce milieu qui n'attaque pas les granulats.

L'avantage principal réside dans l'inocuité totale de ce type d'attaque vis-à-vis des granulats, par contre, l'inconvénient majeur vient du fait que la totalité du liant n'est pas solubilisée. Ceci impose soit la connaissance de l'eau d'hydratation liée aux silicates calciques et à la Portlandite, soit une seconde attaque, à l'eau sucrée par exemple, destinée à solubiliser les aluminates sans toucher à la partie calcaire des granulats.

Remarque relative à l'emploi d'acides organiques

D'autres acides organiques, notamment l'acide maléique, ont été employés par différents chercheurs avec les mêmes avantages et les mêmes inconvénients que l'acide salicylique, car les acides incapables de déplacer les carbonates ne solubilisent pas les aluminates.

Il est vraisemblable à ce sujet que la méthode à deux attaques successives acide faible plus sucre serait susceptible d'apporter une solution à ce problème.

3. NECESSITE DE DISPOSER DE PLUSIEURS

METHODES

On peut constater, en ayant passé en revue les différentes méthodes de dosage du ciment dans un béton durci, publiées ou en voie de développement, que chacune d'entre elles présente des avantages et des inconvénients, lesquels couvrent des époques souvent séparés de la vie d'un béton. En effet, celui-ci subit des agressions au cours du temps qui peuvent affecter soit les aluminates, soit les silicates, voire les sulfates; en outre, le liant se carbonate. Il en résultera des disparités dans les valeurs obtenues lorsque la détermination de la teneur en ciment est faite par telle méthode plutôt que par telle autre.

En conséquence, si on désire reconstituer l'histoire d'un béton en vue de comprendre les dégradations dont il a souffert, il est nécessaire de connaître avec la plus grande certitude possible la teneur initiale en ciment; c'est pourquoi il y a intérêt, en s'inspirant d'ailleurs de la philosophie du clacul présenté dans l'Analyse Minéralogique des Sols Argileux [4], à utiliser plusieurs méthodes, si possible indépendantes, de détermination de la teneur en ciment dans le béton durci. Cela permet d'effectuer le plus grand nombre de recoupements possible dans les calculs et les dosages et, par conséquent, d'en dégager le résultat le plus plausible.

* C=CaO, S=SiO₂, H=H₂O, C-S-H était appelé précédemment Tobermorite

A partir de cette teneur en ciment que l'on peut alors considérer comme fiable, il devient possible d'évaluer l'importance des différentes agressions qu'a connues le béton au cours de sa vie. C'est d'ailleurs là le but essentiel de l'analyse minéralogique complète.

Dans cet état d'esprit, et avec les résultats que nous avons en notre possession, il devient évident que l'utilisation d'une attaque par un acide fort très dilué présente un intérêt tout particulier. Car, si on ne peut pas affirmer en toute rigueur que les teneurs en ciment issues des dosages des différents oxydes présents dans le filtrat sont entièrement indépendants, la somme de renseignements que ces dosages peuvent apporter, dépasse largement le cadre du simple dosage en ciment dans le béton durci, en effet ils ont trait à la vie du béton lui-même.

4. LES GRANULATS

Si le ciment est le constituant sans lequel le béton n'existerait pas, les granulats sont les premiers par ordre d'importance pondérale ou volumétrique.

Du choix de leur qualité et de leur granularité [39], dépendent les performances du matériau. Aussi, l'analyse complète d'un béton durci s'intéresse-t-elle à la nature minéralogique et à la granulométrie des granulats.

Pour étudier la granularité d'un béton, il est nécessaire de le désagréger, autrement dit de faire perdre au ciment ses propriétés liantes en affectant le moins possible les caractéristiques des granulats.

On pourrait penser qu'un séjour prolongé dans un milieu acide, par exemple, qui dissout le liant serait capable d'aboutir à ce résultat. A l'échelle de l'année, la désagrégation aurait bien lieu, mais cela n'a aucun sens pour l'analyse en laboratoire, aussi recourt-on à une déshydratation thermique du liant qui, sans le dissoudre, fait perdre toute cohésion au béton. Le principe est simple, mais le problème principal réside dans le choix de la température de traitement, car si celle-ci est trop faible, la désagrégation est incomplète ou trop lente, et si elle est trop forte, la partie calcaire des granulats peut commencer à se décarbonater.

Il est aisé de comprendre qu'une fois décohérent, le béton puisse être soumis à une analyse granulométrique complète.

Cette technique de décohérence thermique a été adoptée par le Cembureau [28] et le Cetic [30], principalement dans le but d'extraire le ciment, représenté par la fraction la plus fine $< 125 \mu$. La réalité est beaucoup plus complexe, car d'une part, certains sables peuvent avoir des grains inférieurs à 125μ , et d'autre part, même déshydraté, le liant peut adhérer partiellement à la surface des

granulats de toutes tailles. Aussi la décohérence thermique est intéressante essentiellement pour réaliser l'analyse granulométrique des granulats.

L'éventail des espèces minéralogiques contenues dans les granulats est très ouvert, mais sauf cas d'exception, elles peuvent être classées dans deux grandes catégories : les minéraux silicatés et les minéraux carbonatés.

Dans la première catégorie, on rencontre le quartz et le calcédoine des silex, les silico-aluminates (feldspaths, micas, amphiboles, pyroxènes, etc ...) constitutifs des granites et quelques minéraux argileux de pollution ou d'altération.

La seconde catégorie est essentiellement représentée par la calcite et la dolomite.

L'attaque chlorhydrique ou autre d'un béton s'effectue sur le matériau "porphyrisé", c'est-à-dire dont les grains les plus gros n'excèdent pas 80μ . Par surcroît, pour des raisons de délais analytiques, le broyage qui conduit à cette finesse a lieu peu de temps avant l'attaque. Des études ont montré que, dans ces conditions, même du quartz pur était très légèrement soluble dans l'acide simplement par amorphisation de surface. En conséquence, dans le filtrat d'une attaque chlorhydrique ou nitrique, on rencontre une faible proportion d'oxydes (silice, alumine) provenant de la solubilisation des granulats. Cette proportion est très faible pour les attaques par un acide très dilué, sauf dans le cas où les granulats sont très altérables.

En principe, les granulats calcaires sont solubilisés par les acides forts, et là encore, mais dans l'autre sens cette fois, la solubilité n'est pas toujours parfaite, en particulier pour la dolomite qui n'est attaquée en pratique que très difficilement à froid. Une attaque incomplète de la dolomite est très gênante lorsqu'on fait l'analyse minéralogique d'un matériau, car il est alors impossible d'équilibrer le béton et les balances de CO_2 , CaO et MgO .

Si les minéraux carbonatés ne possèdent pas d'eau de constitution, il arrive fréquemment que les minéraux silicatés en contiennent dans leur formule, et parfois même sous plusieurs formes. Pour le chimiste, cette eau appartient simplement à la perte au feu, mais pour le minéralogiste, elle doit être distribuée au même titre que tous les oxydes pour entrer dans la composition de chaque minéral et être prise en compte dans le bilan.

Pour l'analyse du béton, cette eau a d'autant plus d'importance qu'elle doit être retranchée de l'eau totale si on désire connaître l'eau d'hydratation du liant. Les problèmes analytiques posés par cette question sont d'autant plus délicats que, suivant les conditions de chauffage (pour effectuer les pertes au feu) certaines eaux de constitution ont un départ réversible contrairement à d'autres. Tout ceci présente beaucoup d'intérêt lorsque l'on veut exploiter complètement

une décomposition thermique comme le fait la méthode Cembureau par exemple. Pour finir, il est bon de signaler que certaines espèces minérales deviennent très réactives juste après déshydratation, ce qui peut entraîner des effets parasites lorsqu'on fait précéder l'attaque du béton par un traitement thermique.

5. L'EAU DANS LE BETON

Indépendamment de l'eau de constitution des granulats dont il vient d'être question, on peut distinguer plusieurs sortes d'eau dans le béton.

- Tout d'abord, il y a l'eau de la formule du béton, c'est-à-dire la quantité qui devrait être ajoutée théoriquement au mélange sec lors de la fabrication.
- Il y a ensuite l'eau de gâchage effectivement introduite dans le malaxeur. Sous l'aspect quantitatif, elle diffère fréquemment de celle prévue dans la formule (le plus souvent en excès), et sous l'aspect qualitatif sa minéralisation, très variable, peut aller jusqu'à celle de l'eau de mer.

Lors de la prise, puis du durcissement du ciment, une partie de l'eau de gâchage sert à l'hydratation du liant : c'est l'eau d'hydratation; le reste demeuré à l'état libre est appelé eau d'imbibition, dont l'excédent engendré par le tassement du matériau, est désigné sous le vocable d'eau de ressuage.

Durant la vie de l'ouvrage, certains phénomènes : dissolution, carbonatation, agissent sur les eaux du béton, d'autres peuvent même faire intervenir les eaux de l'environnement, c'est en particulier le cas des bétons immergés, simplement enterrés ou en zone de marage.

Sur le plan analytique vis-à-vis d'un béton ancien, les seules eaux intéressantes sont : l'eau de constitution des granulats et surtout l'eau résiduelle d'hydratation, c'est-à-dire celle qui reste encore sous forme liée dans la pâte de ciment au moment du prélèvement.

La connaissance de l'eau résiduelle d'hydratation a une grande importance pour l'évaluation de l'état de santé du béton mais pour déterminer sa teneur, il est nécessaire de s'intéresser à l'eau de constitution des granulats comme cela a été expliqué plus haut.

6. LES ARMATURES

Le fer est un élément qui passe assez facilement en solution, c'est une des raisons pour lesquelles il n'est pas conseillé d'effectuer le dosage en ciment d'un béton, surtout armé, à partir du fer. Toutefois, la détermination du "fer soluble" est intéressante car une teneur anormalement élevée est un indice quasi certain de la corrosion des armatures de l'ouvrage.

7. ANALYSE MINÉRALOGIQUE QUANTITATIVE D'UN BETON DURCI

Dans un béton classique, n'ayant pas subi d'agression particulière, le nombre des espèces minérales présentes est relativement restreint. A la limite, et pour schématiser à l'extrême, le chimiste effectuant une attaque par un acide fort très dilué, les classera simplement en espèces insolubles qu'il appellera "insoluble siliceux" parce que la silice y prédomine, et espèces solubles dont le nombre est particulièrement réduit. En effet, sont essentiellement considérés comme solubles : le ciment (ou plus exactement le liant) et la partie carbonatée des granulats, quelquefois accompagnés de gypse ou de chlorure de sodium.

Il n'est pas toujours nécessaire, mais souvent souhaitable de faire l'analyse chimique de la partie insoluble des granulats. Le choix qui découle de cette possibilité débouche sur deux conceptions différentes de l'analyse minéralogique du béton durci.

- La première ne nécessitant que peu de moyens est appelée "analyse minéralogique allégée". Elle est néanmoins capable de résoudre la grande majorité des cas.
- La seconde aussi exhaustive que possible, mais beaucoup plus lourde est nommée "analyse minéralogique complète". Elle est destinée à traiter les cas les plus complexes où le béton a une histoire relativement tourmentée.

L'analyse minéralogique allégée

Partant du principe qu'il n'y a pas d'espèce minérale inconnue dans le filtrat de l'attaque d'un béton par un acide fort très dilué, l'analyse minéralogique allégée se dispense d'une identification des espèces, à l'aide de la diffractométrie des rayons X par exemple. A priori, on considère qu'outre le ciment, passent en solution : calcite, dolomite, gypse et chlorure de sodium.

Pour être mise en oeuvre, l'analyse minéralogique allégée nécessite :

- L'analyse chimique complète du filtrat d'attaque.
- L'insoluble et la perte au feu du béton.
- La teneur en CO₂ d'origine minérale du béton.
- La répartition du CO₂ entre CaO et MgO à partir d'une A.T.D. effectuée en atmosphère CO₂.

A partir de ces éléments, il est possible de calculer la composition minéralogique "virtuelle" de l'échantillon par le programme "Bétondur" (voir plus loin) de la façon suivante :

- La teneur en dolomite est obtenue à partir de la quantité de CO₂ combinée à MgO.

- La teneur en calcite est déduite de la teneur en CO₂ restant disponible.
- La teneur en ciment anhydre est calculée pour chacun des oxydes suivants : SiO₂, Al₂O₃, MgO, CaO et SO₃ par le rapport entre la teneur solubilisée par l'attaque du béton et celle de l'analyse du ciment anhydre. Lorsqu'on ne possède pas cette dernière, une composition moyenne est employée, puis ajustée par itération dans une fourchette de valeurs vraisemblables.

Des différentes teneurs en ciment calculées, on déduit la valeur la plus probable d'une façon parfois empirique et en utilisant dans certains cas des calculs annexes comme celui de la méthode aux insolubles.

- Si SO₃ et CaO se trouvent en excès notable, ces oxydes formeront du gypse (CaSO₄, 2H₂O).
- Si les teneurs en Cl⁻ et Na₂O ne sont pas négligeables, il conviendra d'exprimer Cl⁻ sous forme d'halite (chlorure de sodium).
- La teneur en insoluble du béton, qui représente la partie non calcaire des granulats est désignée comme "*insoluble siliceux*".
- Enfin, la différence entre la perte au feu du béton, la teneur en CO₂, et éventuellement l'eau de constitution du gypse est dénommée "*eau basse température*".

Si l'analyse a été correctement menée, la somme des espèces minérales doit être voisine de cent par défaut, et les balances correspondant à chaque oxyde, après déduction de ceux engagés dans une espèce, doivent être proches de zéro.

L'analyse minéralogique complète

Lorsqu'un béton est très dégradé, ou lorsqu'on désire avoir le maximum de renseignements sur le matériau, il est nécessaire de faire l'analyse minéralogique complète de l'échantillon. Celle-ci met en oeuvre la totalité des méthodes d'investigation dont il a été question au chapitre I. De cette façon, on obtient le plus de renseignements possibles sur la nature exacte des espèces minérales présentes. En particulier, l'identification par diffractométrie des rayons X sera effectuée sur le matériau brut et sur l'insoluble d'une attaque acide. La thermogravimétrie permettra de différencier les dépôts d'eau correspondant aux hydrates du liant et aux hydroxydes des granulats, voire à certains produits de dégradation. L'analyse chimique séparée du résidu insoluble autorisera l'affectation correcte de la teneur en alcalin ou en magnésium qui revient aux silico-aluminates des granulats; les parties solubles correspondantes pouvant être ventilées le cas échéant sur des produits de dégradation du liant.

Dans l'analyse complète le calcul de la composition minéralogique quantitative est soumis aux mêmes règles et guidé par le même

fil directeur qu'un calcul relatif à un sol ou à une roche. Pour chaque échantillon, il s'agit d'un cas d'espèce, d'autant plus complexe avec le béton que les produits de dégradation du liant proviennent à la fois du ciment anhydre et d'apports extérieurs. L'équilibrage du bilan et des balances s'effectue naturellement par affinement des hypothèses lors de chaque itération.

8. DU PROGRAMME "MINÉRAUX" AU PROGRAMME "BETONDUR"

Avant l'utilisation du calcul automatique, la partie la plus astreignante d'une analyse minéralogique était le calcul numérique aboutissant à la composition quantitative. L'emploi du Programme "*Minéraux*" a permis de s'en affranchir. Toutefois, ce programme informatique n'est pas spécifiquement adapté au traitement du problème "*Béton*" en raison de certains calculs annexes que celui-ci nécessite.

Aussi, pour traiter plus particulièrement les analyses de béton durci et tenir compte des possibilités de l'analyse minéralogique allégée, une version spéciale appelée "*Bétondur*" a été réalisée à partir du programme "*Minéraux*". Cette version traite directement suivant le schéma décrit plus haut l'analyse minéralogique allégée d'un béton durci, ou la partie correspondante de l'analyse minéralogique complète, puis dans ce dernier cas, d'une façon exhaustive, les données complémentaires. Elle tient compte de la double provenance de certains produits de dégradation pour permettre d'équilibrer les calculs. Un essai de prise de décision par le calculateur lui-même a été tenté sur la teneur la plus probable en ciment, mais il est nécessaire dans ce cas de sauvegarder la possibilité d'un contrôle manuel.

9. LA METHODE DES "RESTES"

En cours d'itération dans le calcul minéralogique et peut-être plus encore dans le cas de l'analyse allégée, il est intéressant de se pencher sur le déséquilibre des balances d'oxydes, c'est-à-dire sur les restes positifs ou négatifs des oxydes qui n'ont pas été employés comme pilotes pour construire une espèce minérale. En effet, si deux ou plusieurs oxydes pouvant donner un composé habituellement présent dans le béton se trouvent en reste positif dans des proportions approximativement stoechiométriques, il est bon de vérifier si ce composé n'a pas échappé à l'identification.

Par ailleurs, certains restes, souvent négatifs, sont des indicateurs de dégradation. Ils correspondent fréquemment à des produits qui ont été comptabilisés deux fois pour l'oxyde en question : comme provenant du ciment anhydre et sous leur nom d'espèce. Le gypse et l'ettringite posent ce problème. Dans ce cas là, le bilan minéralogique peut être supérieur à cent. (fig.5).

La méthode des restes, dont l'utilisation en tant que diagnostic sera développée au chapitre III, nécessite de grandes précautions dans son application car son emploi doit tenir le plus grand compte des possibi-

lités réelles de l'analyse chimique et de la cohérence des hypothèses émises, tant pour l'équilibrage de la composition minéralogique que pour l'interprétation des résultats.

LE 5.01.1976

ANALYSE MINERALOGIQUE NUMERO : 6324

 * BETON DE CHATEAUDUN *
 * *****

BETON ANCIEN

ANALYSE INITIALE	79.63	1.75	.03	1.57	9.03	.46	.49	.25	.73	.00	.01	3.60	1.00	.24	2.02
COMPOSITION MINERALOGIQUE	SI02	AL203	TI02	FE203	CA0	MGO	S03	K20	NA20	CL-	S--	SISOL.	CO2	H2OHT	H2OBT

:CALCITE : 2.27 :															
-----	79.63	1.75	.03	1.57	7.76	.46	.49	.25	.73	.00	.01	3.60	.00	.24	2.02
:DOLOMIITE : NEANT :															
-----	79.63	1.75	.03	1.57	7.76	.46	.49	.25	.73	.00	.01	3.60	.00	.24	2.02
:CIMENT ANHYDRE : 16.90 :															
-----	76.06	.88	-.02	1.23	-1.92	.04	.00	.09	.68	.00	-.01	.03	.00	.24	1.89
:FELDSPATH ORTHOSE : .55 :															
-----	75.71	.78	-.02	1.23	-1.92	.04	.00	.00	.68	.00	-.01	.03	.00	.24	1.89
:FELDSPATH ALBITE : 5.71 :															
-----	71.78	-.33	-.02	1.23	-1.92	.04	.00	.00	.00	.00	-.01	.03	.00	.24	1.89
:HEMATITE : 1.23 :															
-----	71.78	-.33	-.02	.00	-1.92	.04	.00	.00	.00	.00	-.01	.03	.00	.24	1.89
:QUARTZ : 71.78 :															
-----	.00	-.33	-.02	.00	-1.92	.04	.00	.00	.00	.00	-.01	.03	.00	.24	1.89
:EAU BASSE TEMPER. : 1.89 :															
-----	.00	-.33	-.02	.00	-1.92	.04	.00	.00	.00	.00	-.01	.03	.00	.24	.00

:BILAN ET BALANCES : 100.33 :															
-----	.00	-.33	-.02	.00	-1.92	.04	.00	.00	.00	.00	-.01	.03	.00	.24	.00

CODE D'APPEL DES ESPECES

2 13 0 / 3 13 0 / 1 7 0 / 4 8 0 / 5 9 0 / 28 4 0 / 10 1 0 / 23 15 0 /

Fig. 5 - Le déséquilibre porte à la fois sur Al_2O_3 et CaO . Ceci correspond dans le cas présent à une dissolution préférentielle des aluminates et de la Portlandite par l'eau pure dans un béton trop poreux.

III – LE DEVENIR DU BÉTON

1. PROBLEMES ANALYTIQUES POSES PAR LE VIEILLISSEMENT DU BÉTON

Le béton n'échappe pas à la destinée universelle.

Dès qu'il a été mis en place, et parfois même avant, il subit l'influence chimique du milieu extérieur et les contraintes mécaniques auxquelles on le soumet; de plus, il est en permanence le siège de transformations physico-chimiques internes du fait de son état métastable : en un mot, il vieillit. Toutefois les réactions entrant en jeu dans ce vieillissement sont extrêmement lentes et leur action est de ce fait imperceptible à court terme; enfin, elles sont très variées car elles traduisent les rapports du matériau avec le milieu qui l'entoure.

Sur le plan pratique, le vieillissement du béton sera perçu essentiellement à travers les produits de dégradation qu'il engendre. L'intérêt de l'analyse minéralogique est évident dans ces conditions car elle est en mesure d'apporter des renseignements à la fois sur la nature et sur la quantité de produits de dégradation présents dans le béton. Elle devrait donc donner les éléments de réponse sur la façon dont un béton a vieilli et sur la vitesse à laquelle il se dégrade.

Cette vue euphorique des possibilités de l'analyse minéralogique quantitative doit être tempérée en raison d'une part de la complexité des mécanismes mis en jeu et, d'autre part, du fait que certaines formes de vieillissement n'engendrent pas de produits minéralogiquement distincts de ceux existant normalement dans le béton.

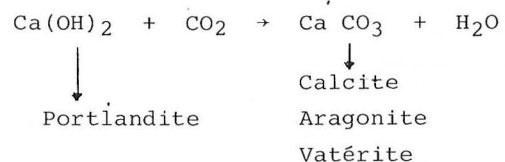
La difficulté existe, mais elle n'est pas insurmontable et l'analyse minéralogique interprétée avec soin est malgré tout à même, grâce sans doute à la lenteur des réactions de vieillissement, de donner en quelque sorte une évaluation de l'état de la santé du béton.

2. LA CARBONATATION

Comme cause de vieillissement, il y a

tout d'abord la carbonatation, principalement celle de la chaux libre issue de l'hydratation du ciment.

Due à la présence du CO₂ atmosphérique, elle s'effectue suivant la réaction :



Cette carbonatation, qui était responsable du durcissement de la chaux grasse de nos aïeux, progresse de l'extérieur vers le cœur du béton à la faveur de la porosité [43]; il s'ensuit que plus un béton est compact, moins la progression sera rapide. La carbonatation n'engendre pas à proprement parler de chutes de résistances, car d'après de multiples travaux la transformation s'effectue par épigénie épitaxiale [44] accompagnée d'une très faible variation de volume. Par contre, elle entraîne une diminution du pH qui passe de 12,5 à 10 telle que lorsqu'elle est complète à un endroit donné, les armatures ne sont plus protégées de l'oxydation.

Sur le plan de l'analyse minéralogique, les conséquences de la carbonatation sont multiples car la calcite formée, indiscernable pratiquement de la calcite des granulats [45] provient du liant pour la chaux et d'un apport extérieur pour le dioxyde de carbone. Il existe d'autres minéraux formés par la carbonatation du liant comme le carboaluminate tétracalcique hydraté (Ca₂ Al(OH)₆) (0,5 CO₃, 2,5 H₂O), la scawtite (Ca₇ Si₆ O₂₁ H₆) (CO₃) et surtout la thaumasite 3 Ca (SiO₃) (CO₃) (SO₄) 14,5 H₂O, mais dans tous les cas, il est possible d'associer un anion CO₃⁻⁻ avec un cation Ca⁺⁺, ce qui revient pour le calcul à créer une "calcite hypothétique" [46].

Dans l'analyse minéralogique, la prise en compte de la carbonatation est traitée à l'aide d'un raisonnement de fausse supposition. (fig.6).

se traduirait au niveau du béton, par un écart de 0,3 point, soit de l'ordre de grandeur des différences constatées entre les déterminations récentes de plusieurs laboratoires pour cet oxyde sur du béton [47]. Par surcroît, dans les cas concrets, on a presque toujours des séries d'échantillons provenant d'un même ouvrage; en ce qui concerne la carbonatation, l'hypothèse formulée sur la composition moyenne du ciment ne fait que décaler l'origine, et le classement des échantillons demeure le même, c'est en définitive le plus important. (fig.7).

Diagramme de Rankin et Wright.

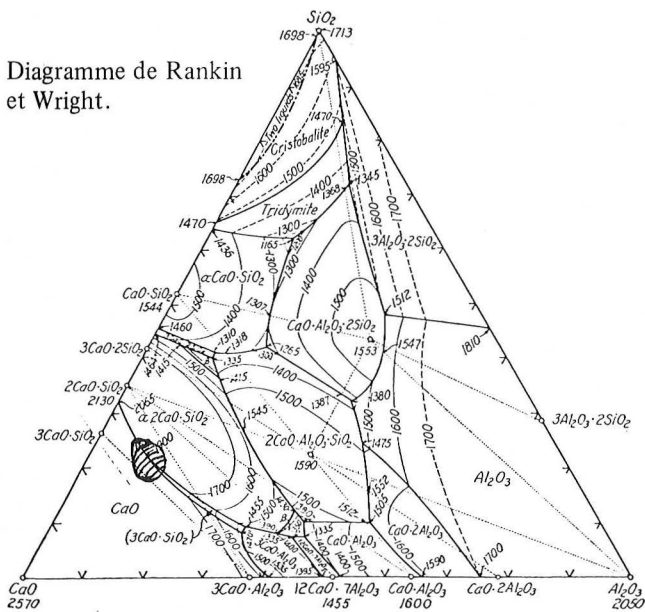


Fig. 7 - Sur ce diagramme, représentant le système CaO - Al₂O₃ - SiO₂, la zone correspondant aux ciments portlands a été hachurée. On constate qu'elle est très petite par rapport à l'ensemble du diagramme. La zone des ciments habituellement produits en France est encore plus réduite.

Par contre, et à l'inverse de l'habitude ancienne qui consistait à transformer automatiquement le CO₂ d'origine minérale en CaCO₃ (pour connaître la teneur en "calcaire"), si la teneur en MgO soluble dans l'attaque acide ménagée excède 0,4 %, il est indispensable de tenir compte de la dolomite, même si cette dernière est indécélable par diffractométrie de rayons X (il y a fréquemment un peu de Mg dans la maille de la calcite, ce qui revient au même sur le plan analytique). En effet, négliger 0,4 % de MgO combiné à CO₂ signifie que l'on affecte 0,56 % de CaO en trop à la calcite, ce qui, pour les calculs de prise en compte de la carbonatation, est à la limite des tolérances. Or, de nombreux granulats calcaires possèdent des teneurs en dolomite allant jusqu'à 20 %, ce qui représente dix fois la tolérance exprimée plus haut.

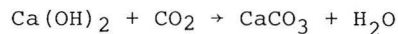
Il semblerait tentant d'employer directement MgO "soluble" pour effectuer le calcul, mais la magnésie peut provenir d'autres minéraux comme la brucite, c'est pourquoi, dans l'état actuel des connaissances, seul le dosage par ATD permet de résoudre ce problème.

Quoique le produit engendré par le vieillissement du liant soit strictement identique à l'un des composants des granulats (la calcite), l'analyse minéralogique quantitative est donc actuellement en mesure de différencier les deux provenances, donc d'accéder par le calcul, à la carbonatation du béton.

L'exemple d'analyse donné ci-dessous illustre bien le fait que la prise en compte de la carbonatation permet d'équilibrer le bilan et les balances de la composition minéralogique d'un béton n'ayant pas subi d'agression particulière.

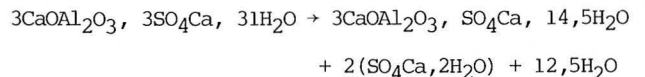
3. DIMINUTION DE LA TENEUR EN EAU D'HYDRATATION

Comme corollaire de la carbonatation du béton, et en partant de la même équation chimique :



on remarque que le vieillissement du matériau s'accompagne d'une diminution de la quantité d'eau d'hydratation du liant. En effet, la portlandite Ca(OH)₂ se transforme en calcite CaCO₃, avec libération d'une molécule d'eau.

L'abaissement de la quantité d'eau d'hydratation d'un béton dans le temps est un phénomène général, et la carbonatation n'en est pas la seule responsable. Par exemple, la transformation progressive de l'ettringite (ou sel de Candlot) en monosulfoaluminate de chaux suivant la réaction :



(qui s'effectue avec libération de 12,5 molécules d'eau).

Hormis pendant la période de durcissement, les réactions qui fixent de l'eau sont très rares durant la vie d'un béton. Quand elles existent, elles sont issues d'attaques extérieures par un milieu particulièrement agressif, et l'on peut dire en schématisant à l'extrême, que le vieillissement naturel du béton est caractérisé par une augmentation de la teneur en carbonates accompagnée d'une diminution de la quantité d'eau d'hydratation.

Sur le plan analytique, la thermogravimétrie est certainement la technique la mieux adaptée pour accéder à l'eau dans le béton sous toutes ses formes. Elle est capable, moyennant quelques artifices, de distinguer l'eau provenant de l'hydratation des silicates et des aluminates, de celle issue de la chaux libre [46] [49].

Par contre, le simple bilan de perte au feu : à savoir la répartition entre CO₂ et H₂O, ne permet pas de connaître l'eau globale d'hydratation du béton, ce qui pourtant serait suffisant dans le cas de l'analyse minéralogique allégée. En effet, il faut tenir compte de l'eau de constitution des granulats non calcaires dont la détermination précise n'est pas aisée [50].

La première idée qui vient à l'esprit est de déterminer la perte au feu du résidu d'une attaque du béton par un acide très dilué, puisque ce résidu est justement constitué par les granulats non calcaires. Malheureusement, certaines études ont montré que broyé, le résidu en question était capable de retenir, même après séchage à l'acétone, une quantité d'eau adsorbée qui perturbe la détermination [51].

En conséquence, dans l'état actuel de la recherche, seule la thermogravimétrie est à même de déterminer l'eau d'hydratation d'un béton.

Néanmoins, on peut faire à propos de l'eau de constitution des granulats, pour la perte d'eau d'hydratation, la même remarque qu'à propos de l'analyse du ciment dans la prise en compte de la carbonatation du liant. Dans les cas concrets, on analyse en général des séries d'échantillons issus du même béton, les différents échantillons, sauf exception, contiennent les mêmes granulats, car la nature de ces derniers ne varie pas en principe d'un point à un autre d'une même partie d'ouvrage. Il s'ensuit que l'erreur entraînée par l'ignorance ou la mauvaise appréciation de l'eau de constitution des granulats ne fera que décaler l'origine de la perte en eau d'hydratation du liant, ce qui ne modifie pas le classement des échantillons.

Dans l'analyse minéralogique allégée, l'eau d'hydratation du béton apparaît simplement comme étant "l'eau basse température" sur laquelle, en principe, aucun prélèvement n'a été fait pour construire une espèce minérale.

Sachant que d'une façon générale l'eau d'hydratation représente quelque 22 % du poids de ciment sec en fin de durcissement, il est facile d'en déduire la diminution de celle-ci en fonction du vieillissement du béton.

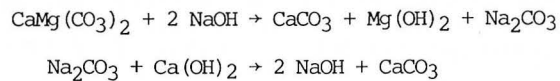
4. LA REACTION ALCALI-GRANULAT

Dans certains cas, l'évolution minéralogique du matériau est influencée par la nature même de ses constituants vers une autre forme de dégradation que le vieillissement naturel; c'est en particulier vrai pour les phénomènes d'alcali-réaction. Sous ce vocable, sont regroupés les désordres, généralement gonflements, engendrés par plusieurs chaînes de réactions assez différentes les unes des autres, mais faisant toujours intervenir les alcalis.

Très récemment, R. Lesage et R. Sierra ont publié une mise au point sur cette question [52] en distinguant essentiellement trois types de réactions alcalis granulats :

- Réaction alcali-silice dans laquelle la solution basique de la pâte de ciment dissout la silice des granulats pour la transformer en un gel de silice ou de silicates alcalins.

- Réaction alcali-silicates très proche de la précédente, où le silicate alcalin peut être accompagné de l'apparition d'une argile gonflante:
- Réaction alcali-carbonate principalement dédolomitisation suivant la suite de réactions :



Le désordre peut, dans ce cas, être dû à la brucite $[\text{Mg}(\text{OH})_2]$ ou à la libération d'argiles gonflantes emprisonnées primitivement dans la dolomite. Cependant le cycle est autoentretenu.

Si les deux premiers types de réaction sont voisins, ils diffèrent essentiellement par la présence obligatoire d'alcalis au sein même des silicates constituant les granulats, alcalis dont la libération autoentretient la réaction de dégradation. Nous verrons, à propos de l'un des cas concrets, que les résultats de l'analyse minéralogique ne peuvent pas s'expliquer autrement.

Comme les granulats employés pour faire un béton sont, à de très rares exceptions près, essentiellement constitués de silice, de silicates et de calcaires plus ou moins dolomitiques, il est permis de penser que les réactions alcali-granulats sont un phénomène absolument général, mais le gonflement des gels issus de ces réactions ne peut entraîner de désordres dans le béton que s'ils sont produits en quantités suffisantes. Autrement dit, l'alcali réaction ne se manifeste par ces désordres que si la surface des granulats accessible aux alcalis est suffisamment importante (schistes par exemple). Dans le cas contraire, on peut même penser que les gels provenant des réactions en cause participent à la solidité du béton au même titre que ceux issus de l'hydratation du ciment [53]. (fig.8).

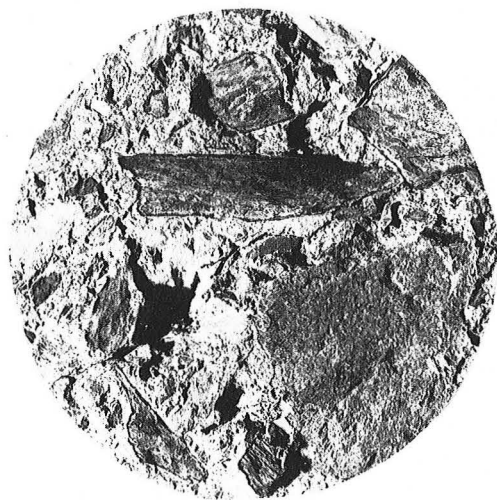


Fig. 8 - Béton en voie d'altération par réaction alcalis-silicates. On observe très bien les auréoles à la périphérie de certains granulats schisteux. Dans le cas présent, l'analyse allégée met en évidence des excédents simultanés de silice soluble et de soude dans le filtrat d'attaque par HCl 1 : 50.

Sur le plan analytique, il est important de savoir que les gels de silice et de silicates alcalins sont solubles dans les acides dilués. Il s'ensuit que dans l'analyse minéralogique même allégée, si on obtient la quantité de ciment anhydre à partir de plusieurs méthodes dans le cas d'une réaction alcali-silice ou alcali-silicates, la teneur trouvée à partir de la silice soluble, est anormalement forte, et dans le deuxième cas, la teneur en alcalis solubles sera également aberrante par rapport à la quantité de ciment.

Le nombre d'échantillons étudiés à ce jour présentant les signes manifestes d'une réaction alcali-granulats du type alcali-silice ou alcali-silicates, est beaucoup trop faible pour que l'on puisse tirer des conclusions même semi quantitatives quant au développement du phénomène.

Par contre, si l'analyse minéralogique détecte les anomalies citées plus haut, il sera bon de recouper ces résultats par des observations microscopiques (optiques ou électroniques) accompagnées de microanalyse si possible. Ces techniques nous ont donné des renseignements très précieux pour étayer les résultats des bilans et balances de la composition minéralogique. L'exemple ci-dessous est une illustration d'une telle alcali-réaction. (fig.9).

Le cas de la dédolomitisation est plus difficile à traiter pour la simple raison qu'il n'a pas été mis en évidence avec certitude au cours de nos travaux. Certains éléments d'analyse peuvent néanmoins être annoncés à son sujet.

La brucite $Mg(OH)_2$, issue de la réaction soluble dans un acide fort très dilué

ne peut pas être confondue avec la dolomite par l'analyse thermique différentielle car elle n'est pas recarbonatée à sec, même en atmosphère CO_2 , contrairement à la chaux. Il est donc possible de constater après calcul de la dolomite dans le cas de l'analyse minéralogique allégée s'il y a un reste de magnésie incompatible avec la teneur en ciment. Le cas a été constaté pour un béton de chaux immergé en eau saumâtre mais, comme il ne s'agissait pas de ciment d'une part, et que l'eau de mer contient de la magnésie d'autre part, il était impossible de conclure avec certitude à une dédolomitisation.

Enfin, il est bon de remarquer que le terme de "réaction alcali-granulats" ne sous-entend pas obligatoirement que les alcalis en question proviennent exclusivement du ciment. Preuve en est que dans le cas présenté pour la réaction alcali-silicate, la quantité de Na_2O soluble dans l'ouvrage correspond à une teneur de beaucoup supérieure à celle du ciment pur. Toutefois, ces considérations sortent du strict cadre de l'analyse minéralogique pour appartenir à celui de l'explication des mécanismes.

5. LES AGRESSIONS PAR LE MILIEU EXTERIEUR

Les bétons de fondation, d'ouvrages souterrains, de cuvelages, ceux qui sont immergés ou en zone de marnage, soit en eau douce, soit à la mer, sont soumis plus fréquemment que les autres à l'agressivité du milieu qui les entoure.

En raison même de la diversité des environnements [54], chaque problème d'altéra-

15 00 1977

ANALYSE MINÉRALOGIQUE LIBERO : 7702

 * REACTION ALCALI-GRANULATS *
 * *****

ELIOM AMIUM

ANALYSE INITIALE	SiO2	Al2O3	TiO2	FePO3	CaO	MgO	SO3	K2O	Na2O	Cl-	S--	SISOL	LiOH	H2OPI	H2OPI
*****	83.35	.20	.02	.02	5.02	.20	.06	.04	.21	.00	.00	2.30	.00	.00	7.06
COMPOSITION MINÉRALOGIQUE	SiO2	Al2O3	TiO2	FePO3	CaO	MgO	SO3	K2O	Na2O	Cl- <td>S--</td> <td>SISOL</td> <td>LiOH</td> <td>H2OPI</td> <td>H2OPI</td>	S--	SISOL	LiOH	H2OPI	H2OPI

:CLÉF ET A. HYDRÉ :	83.76														

:CALCITE :	83.25	.25	-.01	.24	.00	.02	-.18	-.02	.20	.00	.00	.62	-.08	.00	6.90

:INSOLUBLE STICHIOM :	83.25	.25	-.01	.24	.00	.02	-.18	-.02	.20	.00	.00	.62	-.08	.00	6.90

:EAU BASSE TEMP. :	6.90														

: :	.00	.25	-.01	.24	.00	.02	-.18	-.02	.20	.00	.00	.62	-.08	.00	.00

:BILAN ET BALANCES :	98.91														

	.00	.25	-.01	.24	.00	.02	-.18	-.02	.20	.00	.00	.62	-.08	.00	.00

COUP D'APPEL DES ESPECES

1 5 0 / 2 13 0 / 33 1 0 / 23 15 0 /

Fig. 9 - On trouve à la fois un excès de silice soluble et de sodium qui indiquent une dégradation des granulats sans préjuger pour autant de l'origine des alcalins responsables. L'excès d'alumine provient vraisemblablement de la décomposition d'un silico-aluminate des granulats.

ANALYSE MINÉRALOGIQUE NUMERO : 136

 * SAC A SUIVRE *
 *

PERIODIQUITE

ANALYSE PERIODIQUITE	SiO2	Al2O3	Fe2O3	CaO	MgO	SO3	K2O	Na2O	Cl-	S--	SISOL	CO2	H2OHT	H2OBT
ANALYSE PERIODIQUITE	73.05	.00	.00	.15	6.86	.02	10.33	.04	.05	.00	.00	.00	.00	8.83
COMPOSITION MINÉRALOGIQUE	SiO2	Al2O3	Fe2O3	CaO	MgO	SO3	K2O	Na2O	Cl-	S--	SISOL	CO2	H2OHT	H2OBT
CONTENU EN GYPSE : <u>PERMIS</u>	73.05	.00	.00	.15	6.86	.02	10.33	.04	.05	.00	.00	.00	.00	8.83
CONTENU EN SILICE : 75.05	.00	.00	.00	.15	6.86	.02	10.33	.04	.05	.00	.00	.00	.00	8.83
GYPSE : <u>22.05</u>	.00	.00	.00	.15	.37	.02	.00	.04	.05	.00	.00	.00	.00	4.18
SOUFRE : 1.60	.00	.00	.00	.15	.37	.02	.00	.04	.05	.00	.00	.00	.00	4.18
CALCITE : PERMIS	.00	.00	.00	.15	.37	.02	.00	.04	.05	.00	.00	.00	.00	4.18
EAU BASSE TEMP.	.00	.00	.00	.15	.37	.02	.00	.04	.05	.00	.00	.00	.00	.00
BTLS ET PALMULES : 100.52	.00	.00	.00	.15	.37	.02	.00	.04	.05	.00	.00	.00	.00	.00

CODE D'APPEL DES ESPÈCES

1 12 0 / 35 1 0 / 16 7 0 / 46 0106 / 2 5 0 / 25 15 0 /

Fig. 10 - Le ciment a été remplacé par du gypse (il n'y a plus de silice soluble). Ce type de dégradation dû ici à une oxydation lente du soufre est à rapprocher de l'attaque sulfurique des bétons, d'origine bactérienne dont le responsable est "Throbaccillus Concretivorus" au nom évocateur.

d'hydratation changent. Il n'en va pas de même en cas d'alcali-réaction, où d'une agression quelconque par le milieu ambiant.

Dans le calcul minéralogique, si la carbonatation peut être prise en compte, les bilans et balances de l'analyse allégée d'un béton qui vieillit normalement doivent être équilibrées, aux imprécisions analytiques près, alors que les balances d'un béton ayant subi une agression quelconque ou sujet à l'alcali-réaction, feront apparaître des restes irréductibles témoins de l'agression en question. Cette constatation conduit directement à la notion de "Bilan de santé" d'un béton ancien.

- Sera considéré comme minéralogiquement sain, tout béton pour lequel l'équilibre des bilans et balances de l'analyse allégée s'effectue sans difficultés.
- A l'inverse, sera considéré comme malade, tout béton dont le tableau d'analyse fait apparaître un ou plusieurs restes irréductibles dont l'interprétation fait appel à une forme quelconque d'agression.

Dans le cas d'un béton malade, il est conseillé d'effectuer l'analyse minéralogique complète du matériau pour tenter d'élucider le mécanisme de la dégradation, afin de remédier aux causes dans la mesure du possible.

Pour un béton sain, c'est le degré de vieillissement qui constitue la donnée la plus intéressante, or celui-ci est accessible au minéralogiste simplement par la bascule existante

entre la carbonatation du liant et l'eau d'hydratation restante puisqu'aucun phénomène extérieur n'est venu perturber l'évolution normale du liant.

Plusieurs formules peuvent être proposées pour exprimer la bascule carbonatation hydratation :

$$\text{L'indice de vitalité} = Kx \frac{\text{Teneur en eau d'hydratation}}{\text{Teneur en CaCO}_3 \text{ de carbonatation}}$$

décroît au fur et à mesure que le béton vieillit, le coefficient K peut être ajusté de manière à ce que le passage par l'unité corresponde aux premiers signes d'inquiétude. Quand le béton est complètement carbonaté, son indice de vitalité est nul.

L'indice d'âge

$$= \frac{\text{CaCO}_3 \text{ de Carbonatation}}{\text{Ciment anhydre}} + \frac{22.0}{100} - \frac{\text{Eau d'hydratation}}{\text{Ciment anhydre}}$$

augmente avec l'âge du béton jusqu'à la carbonatation complète de celui-ci. La valeur 22.0 représente forfaitairement la proportion d'eau d'hydratation du ciment.

Il est évident que l'indice de vitalité et l'indice d'âge, qui finalement traduisent le même phénomène, sont liés d'une façon univoque par une relation homographe, mais si l'indice de vitalité est plus intéressant pour donner l'alarme, l'indice d'âge permet de comparer plus commodément des échantillons voisins d'un même ou-

vraie. En effet, deux bétons provenant de la même gâchée, mais n'ayant pas reçu le même serrage lors de la mise en place, risquent d'avoir des indices d'âge différents en raison de la progression plus rapide de la carbonatation dans le béton le plus poreux. On peut même suivre par cette méthode l'évolution du vieillissement dans un béton homogène de la surface vers le cœur ou dans le temps.

En résumé, et en schématisant, on peut dire que le bilan de santé d'un béton est donné à partir de l'analyse minéralogique allégée par deux informations :

- 1°- L'équilibre des balances qui permet de dire si un béton est malade ou non.
- 2°- Si le béton est sain, l'indice de vitalité ou l'indice d'âge qui donne le de-

gré de confiance que l'on peut avoir dans le matériau, notamment en matière de protection des armatures.

Dans la pratique courante, il est rare qu'un béton soumis à l'analyse minéralogique ne soit pas un peu malade. Le rôle du minéralogiste consiste alors à apprécier le degré de dégradation du matériau pour savoir s'il peut ou non appliquer l'indice de vitalité du béton (ou son indice d'âge), et s'il doit effectuer les investigations complémentaires nécessaires à l'analyse minéralogique complète. (fig.11).

Cette démarche intellectuelle se compare assez bien à la façon de procéder du milieu médical, où le généraliste effectue un premier diagnostic, et ne dirige son patient vers un spécialiste, que si ce diagnostic a mis en évidence quelque anomalie.

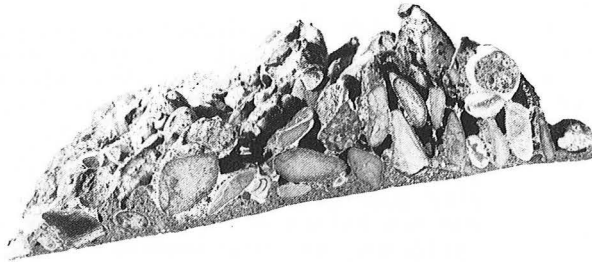


Fig. 11 - Béton dégradé jusqu'à l'état de dentelle. L'état présent résulte de phénomènes physiques : surcharge, alternance d'immersion et de dessiccation accompagnées l'hiver de cycles gel-dégel. Ici, il n'y a pas de départ préférentiel de certains hydrates du ciment.

IV – POSSIBILITÉS ACTUELLES ET FUTURES DE L'ANALYSE MINÉRALOGIQUE

Nous avons vu au cours des trois chapitres précédents, comment les techniques employées en analyse minéralogique, dont certaines ont dû être adaptées au béton, et surtout le calcul normatif qui conduit à la composition minéralogique quantitative, permettent de dresser un bilan de santé du matériau.

Les méthodes d'investigation utilisées ne sont pas originales, ce qui l'est plus, c'est l'esprit dans lequel elles sont mises en oeuvre, car en réalité on ne devrait pas parler de l'analyse minéralogique, mais des analyses minéralogiques.

1. COMPLEMENTARITE DES DEUX TYPES D'ANALYSE

En fait, l'analyse minéralogique complète et l'analyse allégée ne sont pas de même nature : la première vise à déterminer la composition actuelle du matériau en prenant en compte les différents produits de dégradation du liant et la pétrographie des granulats; la seconde, au contraire, cherche à reconstituer la composition du béton mis en place pour s'intéresser à ce qui a pu changer sur le plan chimique au cours de la vie de l'ouvrage sans trop se préoccuper de la nature des granulats.

Ces deux aspects de l'analyse ne sont pas opposés, ils sont complémentaires. Ceci montre d'ailleurs le rôle de révélateur joué par l'analyse minéralogique surtout par l'analyse allégée.

L'analyse minéralogique a été, et est encore, considérée comme une investigation lourde, à laquelle on préfère généralement des mesures physiques telles que l'auscultation dynamique ou les essais mécaniques sur carottes, pour n'avoir recours à elle qu'en dernier ressort, pratiquement quand le béton est déjà condamné.

Il serait souhaitable que cet état d'esprit change, car si l'analyse minéralogique complète demeure une investigation pesante et onéreuse, l'analyse allégée, qui ne requiert somme toute qu'une analyse chimique et le calcul associé, voire une ATD* dans

certaines circonstances, est en mesure de donner un premier bilan de santé du béton pour un coût très modeste. Dans la plupart des cas, si l'emploi de l'analyse minéralogique se généralise un jour, les investigations en resteront là. Quand on devra les pousser plus loin, ce sera en toute connaissance de cause.

Grâce à l'informatique qui permet de traiter par l'emploi des programmes "Minéraux" ou "Bétondur", l'ensemble des calculs que nécessite l'établissement d'une composition minéralogique quantitative, on a pu imaginer la méthode des restes. Sur ce sujet, le chapitre III s'est longuement étendu, à l'aide d'exemples pour montrer la contribution que l'examen des bilans et balances apporte à la connaissance des interactions existant entre le béton et le milieu extérieur, en fait les dégradations subies par le matériau.

L'utilisation de la méthode des restes mériterait un développement important, car c'est peut-être la partie la plus fructueuse de l'interprétation de l'analyse minéralogique allégée.

Toutefois, cette méthode demande à être maniée avec prudence, car son utilisation ne doit conduire, en aucun cas, à interpréter comme dégradation du béton les tolérances obligatoires de l'analyse chimique. Les recherches que l'on peut envisager à ce sujet portent évidemment sur le resserrement des fourchettes admises pour la détermination de chaque oxyde mais également sur une meilleure connaissance du comportement de certains granulats vis-à-vis de l'attaque employée.

L'exploitation de l'analyse minéralogique complète ne peut pas être dissociée de la quête des mécanismes qui concourent à la dégradation du béton, ceci à travers les produits actuellement présents en son sein. Pour cela, elle dispose, quantitativement pour chaque espèce minérale, de l'état initial et de l'état final du matériau, des connaissances que nous avons sur les réactions qui interviennent dans le processus de dégradation mis en cause, et d'une idée de la célérité de ces réactions.

* ATD : Analyse Thermique Différentielle

De même que les principes qui gouvernent l'analyse complète d'un béton ancien sont les mêmes que ceux qui régissent l'analyse minéralogique d'une roche ou d'un sol argileux, l'exploitation des résultats procède du même mode de raisonnement, et chaque cas doit être pris isolément. Moyennant cette condition, très astreignante, il faut le reconnaître, l'interprétation d'une analyse minéralogique complète est en mesure de chiffrer l'état d'un béton sous tous ses aspects "matière".

Ce type d'investigation, qui dépasse largement le simple cadre de l'analyse et relève plus de l'enquête que du contrôle, est certes réservé à des études particulières, mais il a déjà contribué et contribuera encore beaucoup à la connaissance du comportement des bétons [57].

2. LA PREVISION DU COMPORTEMENT DU BETON

La prévision du comportement d'un matériau ne peut être en toute logique que l'extrapolation des connaissances que nous avons de son évolution, depuis sa mise en place jusqu'au moment du prélèvement de l'échantillon.

Sur le plan physico-chimique, l'analyse minéralogique, surtout l'analyse complète, s'efforce de nous fournir les connaissances en question d'une manière chiffrée. Le problème est alors, dans chaque cas, de savoir quel type d'extrapolation il faut adopter pour prévoir d'une façon correcte les phénomènes futurs.

A partir de là, la question n'est plus uniquement du ressort de la minéralogie, car elle fait intervenir l'évolution des contraintes subies par le matériau en fonction de l'affaiblissement de sa résistance. Autrement dit, l'extrapolation du phénomène physico-chimique conduit-il à une évolution catastrophique du comportement de l'ouvrage ? Ou bien n'affecte-t-il que d'une façon quantitative les performances du béton sans risque d'emballement du processus.

Même si la minéralogie, au sens large du terme, ne peut que participer à l'élaboration des solutions concernant l'avenir du matériau, elle apporte des éléments de réponse primordiaux et heureusement suffisants dans bien des cas [58].

L'exemple de la protection des armatures par la portlandite est typique à cet égard. En effet, outre l'aspect signal d'alarme qu'il revêt quand il devient inférieur à l'unité, l'indice de vitalité intègre en quelque sorte la quantité de Ca(OH)_2 encore consommable avant que le pH ne risque de descendre de 12,5 à 10. Dans la pratique, cela peut se traduire en estimation du temps disponible avant que l'évolution ne prenne un caractère catastrophique. Ce temps est bien conditionné par l'abaissement du pH local qui entraîne un changement qualitatif du processus. A la carbonatation progressive

du matériau qui n'altère pas ses propriétés intrinsèques, se superpose alors un autre phénomène : la rouille des armatures, accompagnée d'un gonflement qui peut provoquer l'éclatement du béton. A partir de là, c'est au spécialiste des structures de prévoir les réparations à effectuer, et au responsable de l'ouvrage de les programmer en temps utile.

Dans le même ordre d'idées, on peut citer l'examen microscopique des auréoles d'une réaction alcali-granulat qui, conjointement avec l'excès de silice soluble constaté dans l'analyse minéralogique, est en mesure de donner une estimation de l'importance du phénomène et de la vitesse de son évolution. Sachant que la célérité d'une telle réaction est approximativement constante, les éléments qui précèdent permettent de prévoir l'époque où le degré d'avancement nécessitera une intervention, et là encore, cette dernière pourra être minutieusement préparée.

Le même raisonnement est valable pour les autres types d'agression sous la condition impérative que dans chaque cas le mécanisme de la dégradation soit connu avec une précision suffisante ou que sa vitesse d'évolution soit mesurable.

Eu égard à ce qui précède, on peut donc dire que d'une façon générale, à travers le bilan de santé du béton qu'elle fournit, l'analyse minéralogique même allégée peut participer d'une façon importante à la prévision du comportement futur d'un ouvrage. C'est finalement la mission essentielle de ce type d'investigation.

3. POURSUITE DE LA RECHERCHE

Comme l'historique et le chapitre I l'ont évoqué, l'étude minéralogique du béton ne date pas d'aujourd'hui, mais l'analyse se bornait généralement à déterminer, avec le moins d'imprécision possible, la teneur en ciment du matériau. Cette façon de voir ne conduisait pas, sauf exception, à un diagnostic sur l'état de santé du béton [59].

A côté de cela, il y a eu de nombreux travaux, fort intéressants dans leur majorité pour essayer de comprendre individuellement chacun des principaux types d'évolution du béton, mais toutes ces recherches ne touchent qu'un aspect de la question à la fois.

Les travaux présentés ici ont pour objectif le diagnostic de l'état clinique du matériau, et comme la méthodologie à mettre en oeuvre dans un premier stade n'est pas lourde (analyse allégée), elle peut être employée d'une manière systématique alors que précédemment l'analyse minéralogique n'était utilisée que d'une manière sporadique.

Les exemples que nous avons pu étudier, et qui ont servi à définir les modalités

d'élaboration et d'exploitation des analyses minéralogiques, ne sont pas assez nombreux pour qu'il nous ait été possible de déterminer d'une façon rigoureuse les limites d'application de cette technique.

Par exemple, la valeur du coefficient K de l'indice de vitalité d'un béton demande à être précisée et cela ne pourra se faire qu'en analysant nombre d'échantillons réels prélevés sur des ouvrages en service.

Si les fourchettes analytiques correspondant aux différents oxydes peuvent être indiquées, leur incidence sur l'utilisation quantitative de la méthode des restes ne peut pas être précisée à l'heure actuelle, ce qui serait pourtant hautement souhaitable.

Enfin, il est très vraisemblable que l'étude de la composition minéralogique d'un béton durci recèle des renseignements sur l'état du matériau, qui n'ont pas encore été exploités.

Seul, l'emploi systématique de l'analyse minéralogique permettra de répondre d'une façon précise à toutes ces questions par la confrontation entre les prévisions qu'elle peut fournir, et le comportement réel du béton. Il s'agit là, en réalité, du développement normal de la recherche et celui-ci concerne autant les autres disciplines que la minéralogie.

Le domaine dans lequel l'analyste peut continuer à chercher, concerne plus restrictivement l'affinement constant des méthodes dont nous savons bien qu'elles sont encore loin d'être parfaites.

Une attaque idéale a été définie au chapitre II, comme ne devant solubiliser que le liant, sans toucher aux granulats. Certaines études en cours sont en voie de déboucher sur une méthode qui répondra à la définition.

La méthode des restes, pour permettre d'exploiter toutes ses richesses, implique des analyses chimiques de plus en plus précises et une connaissance encore approfondie du comportement de chaque composant du béton.

Chaque amélioration d'une technique d'investigation, ou chaque découverte d'un procédé nouveau d'étude minéralogique doit pouvoir être pris en compte par le calcul automatique pour se montrer pleinement efficace. Les programmes "minéraux" et "bétondur" doivent s'adapter continuellement à toutes ces exigences. Enfin, rien n'interdit d'imaginer un traitement informatique encore plus complet. Il y a encore beaucoup à faire pour optimiser la programmation.

Malgré le récent Congrès de Reyjavik [60], bien des aspects de la réaction alcali-granat demeurent obscurs et l'utilisation de l'analyse minéralogique est de nature à fournir des éclaircissements sur ce problème, en particulier l'observation par microscopie, l'analyse ponctuelle du rayonnement X, et la diffraction électronique.

En conclusion, si la minéralogie sous toutes ses formes, a déjà beaucoup contribué à la connaissance du béton, de nombreuses voies de recherche lui sont encore ouvertes.

V - CONCLUSIONS

Le présent travail a consisté à bâtir une méthodologie cohérente pour étudier les bétons durcis, en partant des différentes techniques d'investigation de l'analyse minéralogique quantitative et des possibilités offertes par le calcul automatique avec la création des programmes "Minéraux" et "Bétondur". Ceci dans le but d'établir un bilan de santé du matériau susceptible de fournir des indications sur son comportement futur.

Les recherches, animées par l'esprit du travail effectué antérieurement à propos des sols argileux, ont abouti à la présentation d'un programme d'investigation en deux temps :

- 1°- Une analyse minéralogique dite allégée, simple et rapide, destinée à reconstituer, dans la mesure du possible, la composition initiale du béton.
- 2°- L'analyse minéralogique quantitative complète, longue, délicate mais exhaustive, destinée au traitement individuel des cas les plus complexes.

Le premier temps fait appel à une analyse chimique avec attaque de l'échantillon par HCl ou HNO₃ très dilué 1:50 ou 0,25 N et dosage des principaux oxydes dissous :

SiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃, CaO, MgO, SO₃, K₂O, Na₂O, détermination de la perte au feu, du résidu insoluble et de la teneur en CO₂.

Cette analyse, complétée éventuellement par une ATD en atmosphère d'anhydride carbonique, si la teneur en MgO dépasse 0,4 %,

est exploitée à l'aide d'un calcul minéralogique informatisé, programme "Bétondur". Le tableau d'analyse issu de cette exploitation fournit les éléments d'un premier bilan de santé du béton, qui suffit dans la plupart des cas et permet d'orienter les travaux si une investigation plus poussée est nécessaire.

Le deuxième temps à mettre en oeuvre, lorsque le premier a révélé une anomalie, nécessite impérativement l'étude de l'échantillon par diffractométrie de rayons X, par analyse thermique différentielle et thermogravimétrique, par l'analyse chimique complète du résidu insoluble et, très fréquemment, l'usage de la microscopie optique ou électronique. La composition minéralogique quantitative du matériau dans son état actuel, est calculée en partant de ces éléments grâce au programme "Minéraux". Chaque cas est traité en quelque sorte comme une étude particulière destinée à préciser l'interaction entre le milieu extérieur et le béton.

Dans les deux cas, le calcul minéralogique joue le rôle de révélateur vis-à-vis des informations existant à l'état latent dans l'analyse chimique.

L'investigation en deux temps a le gros avantage de n'imposer les lourdeurs habituelles de l'analyse minéralogique que lorsqu'une étude approfondie du matériau s'avère nécessaire.

On peut donc envisager une utilisation intensive de l'analyse allégée dont la raison d'être est le bilan de santé du béton.

TERMES ET EXPRESSIONS

EMPLOYES EN ANALYSE MINÉRALOGIQUE

Minéralogie :

Science qui a pour objet l'étude des minéraux.

Analyse chimique centésimale (ou élémentaire) :

Opération qui consiste à déterminer la composition quantitative en oxydes (ou en éléments) d'un échantillon. Par extension on désigne parfois sous ce vocable la composition chimique elle-même.

Composition chimique (Centésimale ou élémentaire)

Résultat de l'analyse chimique centésimale.

Espèce minérale :

Composé chimique défini ayant, sauf exception une identité cristallographique, exemples:Le Quartz (SiO_2), la Calcite ($CaCO_3$), la Vâtérite (autre forme de $CaCO_3$), la Pyrite (FeS_2).

Analyse minéralogique qualitative :

Opération qui consiste à déterminer la nature des espèces minérales présentes dans un échantillon. Par extension, on désigne parfois sous ce vocable la composition minéralogique qualitative.

Composition minéralogique qualitative :

Résultat de l'analyse minéralogique qualitative.

Analyse minéralogique quantitative :

Ensemble des déterminations et des calculs qui permettent d'établir une composition minéralogique quantitative.

Composition minéralogique quantitative :

Composition quantitative d'un échantillon en espèces minérales. Les quantités ou teneurs correspondant à chaque espèce sont traditionnellement exprimées en pour cents pondéraux. C'est le résultat de l'analyse minéralogique quantitative.

Teneur :

Proportion d'un élément dans une composition quantitative. Ce terme s'applique aussi bien aux oxydes dans la composition chimique qu'aux espèces minérales dans la composition minéralogique.

Dosage :

Suite des opérations consistant à déterminer la teneur en un oxyde spécifié (pour l'analyse chimique) ou en un minéral donné (pour l'analyse minéralogique quantitative).

Bilan :

Somme des teneurs en oxyde ou en espèces minérales dans une composition quantitative. Il s'applique aussi bien à la composition chimique qu'à la composition minéralogique quantitative. Le bilan doit être voisin de 100,00.

Méthode des restes :

Interprétation des balances positives ou négatives non imputables aux tolérances analytiques qui peuvent exister à la suite du calcul de la composition minéralogique virtuelle en analyse allégée.

Epigénie épitaxique :

Remplacement progressif d'un minéral par un autre à partir d'un plan cristallo-graphique commun. L'épigénie épitaxique peut être considérée comme la transposition plane de la syncristallisation. Le couple Calcite (CaCO_3) - Portlandite (Ca(OH)_2) donne lieu à ce phénomène dans les bétons.

Balances :

Dans le calcul d'une composition minéralogique quantitative, il s'agit, pour chaque oxyde de l'analyse chimique, de la différence entre la teneur dosée et la somme des quantités pondérées de cet oxyde entrant dans les espèces minérales. Les balances doivent être voisines de 0,00 (aux tolérances analytiques près) et seules celles des oxydes n'ayant pas servi comme pilote pour calculer une teneur en espèce minérale, ont une signification, (les autres étant nulles par définition).

Analyse minéralogique allégée (ou analyse allégée) :

Méthode d'investigation quantitative ne faisant pas intervenir de déterminations minéralogiques qualitatives sur l'échantillon. La composition qualitative étant postulée a priori.

Composition minéralogique virtuelle :

Composition minéralogique quantitative d'un échantillon pour lequel la composition qualitative a été postulée a priori. La composition minéralogique virtuelle résulte d'une analyse allégée.

Analyse minéralogique complète :

Synonyme d'analyse minéralogique quantitative. Cette expression est utilisée par opposition à analyse allégée.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] FLORENTIN D., Annales de chimie analytique 8 321, 324, 1926. Revue des mat. de construction et des travaux publics, n° 203, p. 329-340, 1926.
- [2] VOINOVITCH I.A. et al., Analyse rapide des ciments, Chem. Anal., vol. 50, 6, juin 1968, p. 334-349.
- [3] DELOYE F.X., SIERRA R., STRUILLOU R., Les analyses minéralogiques des sols argileux effectuées au LCPC, Bull. des Argiles, t. XIX, 1, 1967.
- [4] VOINOVITCH I.A. et al., L'analyse minéralogique des sols argileux, Ed. Eyrolles, Paris, 1971.
- [5] DELOYE F.X., Analyse minéralogique des bétons durcis, Bull. Liaison Labo. P. et Ch., 89, mai-juin 1977, p. 25-32.
- [6] NALIMOV V.V., The application of mathematical statistics to chemical analysis, Pergamon Press, Oxford, London, Paris, Frankfurt, 1963.
- [7] VOINOVITCH I.A. et al., L'analyse des silicates, Ed. Hermann, Paris, 1962.
- [8] GUINIER A., Théorie et technique de la radiocristallographie, Ed. Dunod, Paris, 1964.
- [9] EBERHART J.P., Méthodes physiques d'étude des minéraux et des matériaux solides, Ed. Doin, Paris, 1976.
- [10] A.S.T.M., X ray powder data file, Philadelphia, 3 PA, USA (parution annuelle).
- [11] LE CHATELIER H., Z. Physik, Chem., 1 1887, p. 396.
- [12] ROBERTS-AUSTIN W.C., Metallographist, 2, 1899, p. 186.
- [13] MACKENZIE R.C., Scifax Differential Thermal Analysis Data Index Cleaver Hume Press Ltd., London, 1962 et 1964 first supplement.
- [14] BERNARD A. et POINDEFERT A., Compte rendu de recherche : Le dosage de la dolomite en présence de calcite, LCPC, Service Chimie, juillet 1977.
- [15] DUVAL C., Inorganic thermogravimetric analysis, Elsevier Publishing Company, Amsterdam, 2nd ed., 1963.
- [16] LONGUET P., Application de la thermogravimétrie à la chimie des ciments, Matériaux de Construction, Ciments et Bétons, juin à septembre 1960.
- [17] BERNARD A. et POINDEFERT A., Méthode rapide de dosage de la chaux libre dans les liants hydrauliques, Bull. Labo. P. et Ch., 59, mai-juin 1972, p. 71-74.
- [18] BERTRAND L. et ROUBAULT M., L'emploi du microscope polarisant, Ed. Lamarre, Paris, 2ème éd., 1954.
- [19] DELOYE F.X. et CADOR Ch., Méthode simple et pratique pour le dépouillement des microdiffractions, Journal de Microscopie, vol. 15, 1, 1972, p. 99-102.
- [20] DELOYE F.X. et LOUARN N., Etude par microscopie et diffraction électronique de la frange bélitique dans les clinkers de ciment Portland, C.R. Acad. Sc., Paris, t. 279, série D, 26 août 1974, p. 707-709.
- [21] LE ROUX A., Le microscope électronique à balayage, Applications à l'étude des marnes, Bull. Liaison Labo. P. et Ch., 54, août-sept. 1971, p. 6-13.
- [22] REGOURD M. et HORNAIN M., Application de la microscopie électronique à balayage, Rev. Matériaux Const., 693, mars-avril 1975, p. 73-87.
- [23] REGOURD M., L'action de l'eau de mer sur les ciments, Annales de l'ITBTP, Liants Hyd., 25, Sup. 329, juin 1975.
- [24] GAST R., Nachträgliche Bestimmung der Zusammensetzung von Beton (Détermination après coup de la composition du

- béton par une méthode stéréologique), Béton, 10, 1975, p. 347-350, Trad. UTI, 75/19.
- [25] DELOYE F.X., Utilisation du calcul automatique en analyse minéralogique quantitative, Bull. Liaison Labo. P. et Ch., 89, mai-juin 1977, p. 33-38.
- [26] BOGUE R.H., La chimie du ciment Portland, Ed. Eyrolles, Paris, 1952.
- [27] HAMEAU G., La détermination par analyse chimique de la teneur en liant d'un béton ou d'un mortier âgé, Bull. Liaison Labo. P. et Ch., 12, mars-avril 1965, p. I.38-I.39.
- [28] CEMBUREAU Test Method, A comprehensive method for the chemical analysis of hardened concrete, Ed. European Cement Association, sept. 1970, UDC 666 97 017.
- [29] BERGUE J.M., CHATELIER D., Compte rendu de recherche : Mise en oeuvre d'une méthode générale d'analyse chimique du béton durci, L.R. de Rouen, 1975.
- [30] Commission Chimique du CETIC, Analyse des bétons durcis, Revue des Mat. de Const., avril 1973, p. 16-26.
- [31] Commission Chimique du CETIC, Analyse des bétons durcis, Revue des Mat. de Const., avril 1973, p. 17, remarque hors texte.
- [32] Commission Chimique du CETIC, Analyse des bétons durcis, Revue des Mat. de Const., avril 1973, p. 24, Formule (7)'.
(7)'
- [33] KOSSIVAS K.G., Cement content determination in hardened concrete. Road processing chemical research seminar, W.R. Grace and Company, Chicago, march 6, 1969.
- [34] DELOYE F.X., MAIRE G. et BUISSON M.J., Compte rendu de recherche : Dosage du ciment dans les bétons durcis. Utilisation des sulfates, LCPC, Service de Chimie, et L.R. de Blois, 1977.
- [35] TABIKH A.A., BALCHUMAS M.J., SCHAEFER D.M., A method used to determine cement content in concrete, Highway Research Record, Highway Research Board, 370, 1971, p. 1-35.
- [36] TAKASHIMA, Dissolution sélective des silicates calciques dans les ciments Portland commerciaux par des solutions d'acides organiques, Semento Gijutsu Nenpo, XII, 1953, p. 12-13.
- [37] MUSIKAS N., Dosage des constituants secondaires dans les ciments composés, Bull. Liaison Labo. Routiers, Spécial O, 1970, p. 112-121.
- [38] SCHWARTZ J., Contribution à l'étude de la phase aluminoferritique des clinkers de ciment Portland, Mémoire d'Ingénieur CNAM, Paris, 1967.
- [39] DELOYE F.X., Granularité et granulométrie, Bull. Soc. Fr. Ceram., 95, 1972, p. 3-7.
- [40] L'HERMITE R., Propriétés des granulats naturels destinés au béton, Annales de l'ITBTP, Sup. 277, janvier 1971.
- [41] BUTTGEBACH H., Les minéraux et les roches, Ed. Dunod, Paris, 1953.
- [42] LAFUMA H., Liants Hydrauliques. Propriétés, Choix, Conditions d'emploi, Ed. Dunod, Paris, 1965.
- [43] VENUAT M. et ALEXANDRE J., De la carbonatation du béton, Revue des Mat. de Const., 638 à 640, nov. 1968 à janv. 1969.
- [44] FARRAN J., Contribution minéralogique à l'étude de l'adhérence entre les constituants hydratés du ciment et les matériaux enrobés, Thèse de Docteur ès Sciences, Toulouse, 1956.
- [45] ELICES M., Détermination du degré de carbonatation atmosphérique dans un ciment qui contient une addition de calcaire, Silicates Industriels, 42, n° 6, juin 1977.
- [46] GRANDET J., Contribution à l'étude de la prise et de la carbonatation des mortiers au contact des matériaux poreux, Thèse de Docteur ès Sciences, Toulouse, 1975.
- [47] A.F.R.E.M., Compte rendu de la réunion du 31 décembre 1977.
- [48] FARRAN J., GRANDET J. et MASO J.C., Variation de concentration de portlandite et d'ettringite dans les pâtes de ciment Portland au contact des terres cuites poreuses, C.R. Acad. Sc. Paris, t. 271, 1970, série D, p. 4.
- [49] SIERRA R., BERNARD A. et LOUVRIER J., La chaux libre des ciments, son dosage, Chim. Anal., 49, n° 7, juillet 1967.
- [50] BARON J.P., Détermination de la teneur en eau des granulats et du béton frais par méthode neutronique, Rapport de recherche LCPC n° 72, novembre 1977.
- [51] PANNIER G. et LOOS G., Compte rendu de recherche : Perte au feu des insolubles d'attaque chlorhydrique 1:50, L.R. de Strasbourg, décembre 1977.

- [52] LESAGE R. et SIERRA R., Le point sur les réactions alcalis-granulats dans les bétons hydrauliques, Bull. Labo. P. et Ch., 90, juil.-août 1977.
- [53] JAVELAS R., MASO J.C., OLLIVIER J.P. et PERRIN B., Méthodes expérimentales d'étude à très fine échelle des pâtes de ciment hydraté et de leur adhérence aux granulats, Colloque Rilem, Toulouse, nov. 1972.
- [54] KLEINLOGEL A., L'influence des divers éléments physico-chimiques sur les bétons, Ed. Dunod, Paris, 1960.
- [55] D'ANS J. et EICK H., Untersuchungen über das Abbinden hydraulischer Hochofenschlacken, Zement Kalk Gips, 1954.
- [56] GRANDET J. et THENOZ B., Evolution dans le temps des constituants d'une pâte de ciment Portland au contact des matériaux poreux, Colloque Rilem, Toulouse, nov. 1972.
- [57] MILLET J. et HOMMEY R., Mesure de la profondeur de carbonatation des bétons durcis par diffractométrie de rayons X, Bull. Liaison Labo. P. et Ch., 93, janv.-fév. 1978.
- [58] MIELENZ R.C., Diagnosing concrete failures, Cement lime and gravel, R.U., 1965, p. 4-5.
- [59] FIGG J.W. and BOWDEN S.R., Her Majesty's stationery office, London, 1971.
- [60] Symposium on alkali aggregate reaction, Reykjavik, août 1975.

ANNEXE

PROGRAMME « MINÉRAUX » EN FORTRAN IV

```

1.   C   PROGRAMME D'ANALYSE MINÉRALOGIQUE                               F.X.D.
2.   COMMON/C1/TANAL(10,20)/C2/NOM(50,25)
3.   DIMENSION NE(20,3),LIBELLE(8),NR(7,3)
4.   DATA ((NR(I,J),J=1,3),I=1,7)/1,12,0,3,6,0,2,5,0,17,9,0,33,1,0,23,
5.   $15,0,45,13,0/
6.   LDC=105
7.   IMP=108
8.   C   DONNEES ET ENTETE
9.   51 READ(LDC,87,END=200)(LIBELLE(I),I=1,8)
10.  READ(LDC,92)6,0,L,M,NA,K,KE
11.  READ(LDC,92)20,((TANAL(I,J),J=1,20),I=1,NA)
12.  WRITE(IMP,93)0,L,M,(LIBELLE(I),I=1,8)
13.  KF=KE+45
14.  IF(KE.GT.45)READ(LDC,85)((NOM(I,J),J=1,25),I=46,KE)
15.  IF(K)52,53,54
16.  52 WRITE(IMP,94)(TANAL(2,J),J=1,15)
17.  GO TO 55
18.  53 WRITE(IMP,95)
19.  GO TO 55
20.  54 WRITE(IMP,96)
21.  55 WRITE(IMP,99)(TANAL(1,J),J=1,15)
22.  DO 56 I=1,20
23.  56 TANAL(10,I)=TANAL(1,I)
24.  IF(NA.EQ.2.AND.K.EQ.-2)GO TO 152
25.  I=0
26.  150 I=I+1
27.  READ(LDC,92)3,(NE(I,J),J=1,3)
28.  IF(NE(I,1))151,151,150
29.  151 NP=I-1
30.  GO TO 154
31.  C   CAS D'UN BETON DURCI EN ANALYSE ALLÉGÉE
32.  152 DO 153 I=1,7
33.  DO 153 J=1,3
34.  153 NE(I,J)=NR(I,J)
35.  NP=7
36.  C   EXECUTION DES CALCULS DE COMPOSITION MINÉRALOGIQUE
37.  154 SOM=0
38.  DO 70 I=1,NP
39.  TEN=FLOAT(NE(I,3))/100.0
40.  TAN=0.0
41.  IA=1
42.  GO TO(1,2,60,60,60,60,60,8,9,60,60,60,60,60,60,60,17,18,19,60,60,6
43.  $0,60,60,25,60,60,60,60,30,31,32,60,60,60,60,60,38,60,40,41,60,60,6
44.  $0,60,60,60,60,60,60),NE(I,1)
45.  C   TRAITEMENT DES CAS PARTICULIERS
46.  C   CAS DU CIMENT
47.  1 CARB=0.0
48.  IA=TA+1
49.  CALL CONSTITUANT(1,NE(I,2),TEN,FLOAT(NE(I,3)),TAUX,IA,&71)
50.  IF(TANAL(3,13).GT.0.0)CARB=TANAL(TA,13)*TAUX/44.0
51.  IF(CARB.GT.0.0)TX=TANAL(IA,13)*TAUX/100.0;WRITE(IMP,90)TX,CARB;SOM
52.  S=SOM+TX
53.  GO TO 61
54.  C   CAS DU COUPLE CALCITE-DOLOMITE
55.  2 J=I+1
56.  IF(NE(I,3).NE.0)GO TO 60
57.  IF(NE(J,1).NE.3)GO TO 59
58.  IF(NE(J,3).EQ.0)TEN=TANAL(10,13)-2.0*TANAL(10,6)*44.0/40.0;NE(I,2)

```

```

59.      S=13
60.      IF (NE(J,2).EQ.0) TEN=FLOAT(NE(T,3)/100*88/184)
61.      IF (NE(J,2).EQ.6.AND.NE(J,3).NE.0) TEN=TANAL(10,13)-FLOAT(NE(J,3))/
62.      S100.0*2.0
63.      IF (TEN) 57,57,58
64.      57 NE(J,2)=13;TAUX=0.0;GO TO 61
65.      58 NE(J,2)=6
66.      IF (TEN.GT.TANAL(10,5)*44.0/56.0) NE(T,2)=5;TEN=TANAL(10,5)-TANAL(10
67.      S,6)*56.0/40.0
68.      GO TO 60
69.      C      CAS DE LA CALCITE SEULE
70.      59 IF (TANAL(10,5).LT.TANAL(10,13)*56.0/44.0) NE(I,2)=5
71.      IF (TANAL(10,5).GE.TANAL(10,13)*56.0/44.0) NE(I,2)=13
72.      GO TO 60
73.      C      CAS DE LA BIOTITE
74.      8 CALL ESPECE(8,NE(I,2),TEN,TAN,TMAG,862)
75.      62 TEN=0.0
76.      TAN=0.0
77.      CALL ESPECE(9,NE(T,3),TEN,TAN,TFER,863)
78.      63 IF (NE(I,1).EQ.8) TFER=TFER*1024.0/1072.0
79.      TAUX=TFER+TMAG
80.      IF (TAUX.LE.0.0001) GO TO 70
81.      WRITE (IMP,89) TFER, TMAG
82.      GO TO 61
83.      C      CAS DE LA GLAUCONITE
84.      9 GO TO 8
85.      C      CAS DU SEL GEMME
86.      17 CALL ESPECE(NE(T,1),NE(I,2),TEN,FLOAT(NE(T,3)),TAUX,871)
87.      TAUX=TAUX*117.0/133.0
88.      GO TO 61
89.      C      CAS DE LA PYRITE
90.      18 CALL ESPECE(NE(T,1),NE(T,2),TEN,FLOAT(NE(T,3)),TAUX,871)
91.      TAUX=TAUX*240.0/288.0
92.      GO TO 61
93.      C      CAS DES MATIERES ORGANIQUES
94.      19 CALL ESPECE(NE(T,1),NE(T,2),TEN,FLOAT(NE(T,3)),TAUX,871)
95.      GO TO 61
96.      C      CAS DE L'ILMENITE
97.      25 CALL ESPECE(NE(T,1),NE(T,2),TEN,FLOAT(NE(T,3)),TAUX,871)
98.      TAUX=TAUX*304.0/320.0
99.      GO TO 61
100.     C      CAS D'UN CONSTITUANT ANALYSE
101.     30 IA=IA+1
102.     CALL CONSTITUANT(30,NE(T,2),TEN,FLOAT(NE(T,3)),TAUX,IA,871)
103.     GO TO 61
104.     C      CAS DE LA STDFROSE
105.     31 CALL ESPECE(NE(T,1),NE(T,2),TEN,FLOAT(NE(T,3)),TAUX,871)
106.     TAUX=TAUX*232./248.
107.     GO TO 61
108.     C      CAS DE L'ANKERITE
109.     32 CALL ESPECE(NE(T,1),NE(T,2),TEN,FLOAT(NE(T,3)),TAUX,871)
110.     TAUX=TAUX*1168./1184.
111.     GO TO 61
112.     C      CAS DE LA FAYALITE
113.     38 GO TO 60
114.     C      CAS DU COUPLE NEPHELINE-ALBITE
115.     40 J=I+1
116.     IF (NE(J,1).NE.5) GO TO 60

```

```

117.         IF (NE(I,2).EQ.9.AND.NE(I,3).LT.0)TEN=TANAL(10,1)-(TANAL(10,1)-TANA
118.         SL(10,9)/62.0*120.0)*3.0/2.0;NE(I,2)=1
119.         IF(TEN)71,71,60
120.   C       CAS DU DIOPSIDE
121.   41 IF (NE(I,3).LT.0)NE(I,3)=INT(100.0*(TANAL(10,5)/56.0+TANAL(10,9)/62
122.   S.0+TANAL(10,8)/94.0-TANAL(10,2)/102.0)*216.0);NE(I,2)=0
123.         GO TO 60
124.   C       CAS GENERAL
125.   60 CALL ESPECE(NE(I,1),NE(I,2),TEN,FLOAT(NE(I,3)),TAUX,&71)
126.   61 SOM=SOM+TAUX
127.   C       SORTIE DES ESPECES MINERALOGIQUES
128.   WRITE(IMP,97)(NOM(NE(I,1),J),J=21,25),TAUX
129.         GO TO 72
130.   71 WRITE(IMP,88)(NOM(NE(I,1),J),J=21,25)
131.   72 WRITE(IMP,98)(TANAL(10,J),J=1,15)
132.   70 CONTINUE
133.         WRITE(IMP,100)SOM
134.         WRITE(IMP,98)(TANAL(10,J),J=1,15)
135.         WRITE(IMP,86)NP,((NE(I,J),J=1,3),I=1,NP)
136.         WRITE(IMP,91)
137.         GO TO 51
138.   200 STOP
139.   C       FORMATS
140.   85 FORMAT(20I2,5A4)
141.   86 FORMAT(1X,6(/),50X,'CODE D''APPEL DES ESPECES',//,5X,N(3I3,2H /))
142.   87 FORMAT(8A4)
143.   88 FORMAT(5X,5A4,' NEANT :')
144.   89 FORMAT(1H-,37(H ),'DONT PARTIE FERRIFERE',F6.2,' ET PARTIE MAGNE
145.   SSIENNE',F6.2)
146.   90 FORMAT(5X,':CO2 CARR. DU CIMENT ',F6.2,' : CARBONATE DU CIMENT
147.   S ',F6.2)
148.   91 FORMAT(1H1)
149.   92 FORMAT(N(F))
150.   93 FORMAT(20X,'LE',F6.2,15,//,50X,'ANALYSE MINERALOGIQUE NUMERO :',15
151.   S,/,50X,35(H*),/,50X,1H*,33X,1H*,/,50X,2H* ,8A4,1H*,/,50X,1H*,33X,
152.   S1H*,/,50X,35(H*),/)
153.   94 FORMAT(60X,'BETON ANCIEN',//,16X,'ANALYSE DU CIMENT --+',15F6.2,/)
154.   95 FORMAT(60X,'ARGILE',/)
155.   96 FORMAT(60X,'ROCHE',/)
156.   97 FORMAT(5X,5A4,F7.2,' :')
157.   98 FORMAT(5X,':-----: ',3X,15F6.2)
158.   99 FORMAT(16X,'ANALYSE INITIALE ---+',15F6.2,/,5X,29(H*),/,5X,'*COMPO
159.   SITION MINERALOGIQUE * SI02 AL2O3 TI02 FE2O3 CAO MGO S
160.   SO3 K2O NA2O CL- S-- SISOL. CO2 H2OHT H2OBT',/,5X,29(H*))
161.   100 FORMAT(5X1H:,20X,6(H-),' : ',90(H-),/,5X,':BILAN ET BALANCES : '
162.   S,F6.2,' :')
163.         END

```

```

;
;
;

```

HIGHEST ERROR SEVERITY: 0 (NO ERRORS)

```

;
;
;
;
;

```

	DEC	HEX
	WORDS	WORDS
	-----	-----
GENERATED CODE:	1012	003F4
CONSTANTS:	33	00021
LOCAL VARIABLES:	109	0006D

abstract

MINERALOGICAL ANALYSIS : APPLICATION TO HARDENED CONCRETE

IN CONNECTION WITH THE DURABILITY OF STRUCTURES

Mineralogical analysis involves a series of investigatory techniques : chemical analysis, X-ray diffraction, optical and electron microscopy, whose results are compared in order to ensure coherence. Subsequently, mineralogical calculation makes it possible to proceed from the chemical composition of the material to the quantitative mineralogical composition. To facilitate this calculation, a special programme called Mineraux has been written in Fortran IV. It processes the results of the chemical analysis and other techniques directly on a computer and gives the quantitative composition of the sample in terms of mineral species.

Critical examination of the different methods of determining the proportion of cement in a hardened concrete has shown that in order to be dependable this determination requires the complete chemical analysis of the filtrate of the sample after being attacked by a very dilute strong acid. This forms the basis of the reduced mineralogical analysis which determines, a priori, a virtual qualitative composition of the concrete.

The mineralogical calculation then concerns only the solubilized part of the material : calcareous aggregates and binder. It makes it possible to determine the degree of carbonatation of the latter and to detect, by examination of the results of the mineralogical calculation, the nature of any possible aggression of the concrete by the external medium.

The principal types of deterioration : carbonatation, attack by sulphates or magnesium, and reaction between alkali and aggregate, are examined from the mineralogical aspect.

The reduced mineralogical analysis makes it possible to establish, simply and rapidly, a veritable bill of health of the concrete.

The complete mineralogical analysis, involving all the techniques of investigation in order to give the detailed mineralogical composition of the sample, is carried out only to elucidate the mechanisms of deterioration if this proves necessary.

zusammenfassung

MINERALOGISCHE ANALYSE - ANWENDUNG FÜR FESTBETON

IN ANBETRACHT DES FORTBESTANDS DER BAUWERKE

Die mineralogische Analyse stützt sich auf eine umfassende Reihe von Untersuchungsverfahren (chemische Analyse, Röntgenstrahlenbeugung, thermische Verfahren, optische und elektronische Mikroskopie), deren Ergebnisse im Hinblick auf eine sichere Übereinstimmung gegenübergestellt werden. Daran anschliessend gelangt man über die mineralogische Berechnung von der chemischen Zusammensetzung des Materials zur quantitativen mineralogischen Zusammensetzung. Um sich von der Last dieser Berechnung zu befreien, ist ein Sonderprogramm in Fortran IV, "MINERAUX" genannt, aufgestellt worden. Es verarbeitet die Ergebnisse der chemischen Analyse und der anderen Verfahren direkt im Rechner und liefert die quantitative Probenzusammensetzung in Mineralarten.

Die kritische Untersuchung der verschiedenen Methoden zur Messung der Zementdosierung in Festbeton hat gezeigt, dass diese Bestimmung eine vollständige chemische Analyse des Filtrats aus dem Angriff der Probe mittels sehr verdünnter starker Säure bedingt, um zuverlässig zu sein. Sie bildet in der Tat die Grundlage der vereinfachten mineralogischen Analyse, die zunächst eine virtuelle qualitative Zusammensetzung des Betons bestimmt.

Die mineralogische Berechnung betrifft also lediglich den gelösten Teil des Materials : Kalkzuschläge und Bindemittel. Sie ermöglicht die Bestimmung des Erhärtsgrades des letzteren sowie - nach Prüfung der Bilanzen aus der mineralogischen Berechnung - die Feststellung der Natur eventueller Angriffe des Betons durch die äussere Umgebung.

Die wichtigsten Ursachen der Güteminderung werden vom mineralogischen Standpunkt aus betrachtet : Erhärtung, Angriff durch Sulfate oder Magnesia, Alkali-Zuschlagstoff Reaktion.

Durch die vereinfachte mineralogische Analyse kann eine regelrechte Gesundheitsbilanz des Betons auf einfache und schnelle Weise aufgestellt werden.

Die vollständige mineralogische Analyse, bei der alle Untersuchungstechniken zur Anwendung kommen, um die detaillierte mineralogische Probenzusammensetzung zu ermitteln, ist zur Erklärung der Güteminderungsmechanismen nur dann einzusetzen, wenn sich dies als notwendig erweist.

resumen

ANÁLISIS MINERALÓGICO - APLICACIÓN A LOS HORMIGONES ENDURECIDOS VINCULADA CON LA PERENNIDAD DE LAS OBRAS

Recurre el análisis mineralógico a un conjunto de técnicas de investigación como son : el análisis químico, difracción de los rayos X, métodos térmicos, microscopía óptica y electrónica, cuyos resultados se confrontan con el fin de determinar la coherencia de los mismos. A continuación, permite el cálculo mineralógico pasar de la composición química del material a su composición mineralógica cuantitativa. Para liberarse de la complejidad del citado cálculo, se ha escrito en "fortran IV" un programa especial que se denomina "MINERAUX" (Minerales) destinado a procesar directamente los resultados del análisis químico y de las otras técnicas mediante una computadora que determina la composición cuantitativa de la muestra en especies minerales.

El examen crítico de los diferentes métodos de dosificación del cemento dentro de un hormigón endurecido ha probado que para ser fiable dicha determinación requiere el análisis químico completo del filtrado de ataque de la muestra por un ácido fuerte muy diluido, constituyendo aquél la base del análisis mineralógico aligerado que determina a priori una composición cualitativa virtual del hormigón.

El cálculo mineralógico entonces sólo interesa a la parte solubilizada del material : áridos calizos y ligante. Permite la determinación de la tasa de carbonatación de éste último y descubrir, mediante el examen de los balances del cálculo mineralógico, la naturaleza de una posible agresión del hormigón por parte del medio exterior.

Los principales tipos de degradación como son la carbonatación, el ataque por los sulfatos o la magnesia, la reacción alcalí-árido se examinan desde el punto de vista de la mineralogía.

Permite el análisis mineralógico aligerado establecer un verdadero balance de salud del hormigón con un modo simple y rápido de determinación.

El análisis mineralógico completo que hace intervenir todas las técnicas de investigación para presentar la composición mineralógica detallada de la muestra sólo conviene utilizarlo para elucidar cuales son los mecanismos de degradación caso de que proceda conocerlos.

резюме

МИНЕРАЛОГИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ. ПРИМЕНЕНИЕ К ЗАТВЕРДЕВШИМ БЕТОНАМ В СВЯЗИ С ДОЛГОВЕЧНОСТЬЮ СООРУЖЕНИЙ.

Минералогический анализ использует совокупность исследовательских методов : химический анализ, дифракцию рентгеновских лучей, термические методы, оптическую и электронную микроскопию, результаты которых сравниваются с тем, чтобы обеспечить их увязку. Затем минералогический расчёт позволяет перейти от химического состава материала к количественному минералогическому составу. Чтобы избежать трудоёмкости этого расчёта, на языке фортране IV разработана специальная программа, названная "MINERAUX" благодаря которой результаты химического анализа и прочих методов исследования непосредственно обрабатываются ЭВМ с выдачей количественного состава пробы в минеральных видах.

Критическое изучение различных методов определения цемента в затвердевшем бетоне показало, что для того чтобы надёжным, это определение требует полного химического анализа фильтрата растворения пробы в очень разбавленной сильной кислоте. Это определение является в сущности основой упрощённого минералогического анализа, который устанавливает априори возможный качественный состав бетона.

Минералогический расчёт относится, в таком случае, только к растворённой части материала : известняковым зёрнам и вяжущему. Он позволяет определить степень образования карбонатов в вяжущем и обнаружить, при помощи рассмотрения балансов минералогического расчёта, природу возможного воздействия окружающей среды на бетон.

Рассматриваются основные типы повреждения с минералогической точки зрения : образование карбонатов, воздействие сульфатов или магнезии, реакция щёлочь - каменный материал.

Упрощённый минералогический анализ позволяет просто и быстро установить настоящий "баланс здоровья" бетона.

Полный минералогический анализ, требующий использования всех исследовательских методов для определения подробного минералогического состава пробы, применяется только в случае необходимости для выявления механизмов разрушения.

**RAPPORTS DE RECHERCHE
DES LABORATOIRES DES PONTS ET CHAUSSÉES**

publiés par le LCPC

- | | |
|---|--|
| <p>1 Recherche sur l'évolution des propriétés des matériaux alluvionnaires dans un bassin et mise en évidence de quelques caractéristiques générales, L. Primel (1969) — AR 04 : <i>Reconnaissance des tracés et sites.</i></p> <p>2 Application de la spectrométrie infrarouge à l'étude des argiles et ciments hydratés, A. Baron (1969) — AR 63 : <i>Méthodes chimiques et physico-physiques.</i></p> <p>3 Compacité et maniabilité des bétons hydrauliques, J. Baron et R. Lesage (1969) — AR 31 : <i>Bétons et liants hydrauliques.</i></p> <p>4 La résistance à la traction des roches, C. Tourenq et A. Denis (1970), (épuisé) — AR 09 : <i>Mécanique des roches et ouvrages souterrains.</i></p> <p>5 Mesure des teneurs en eau des sols par les méthodes électriques - Etude d'une méthode capacitive, Tran Ngoc Lan, P. Chaigne et A. Philippe (1970), (épuisé) — AR 03 : <i>Terrassements.</i></p> <p>6 La gélivité des roches — Application aux granulats C. Tourenq (1970) — AR 35 : <i>Granulats.</i></p> <p>7 Corrélation entre frottement longitudinal roue bloquée et frottement transversal à dérive élevée, B. Torchet et B. Lajoinie (1970) — AR 02 : <i>Confort et sécurité de la circulation (en relation avec la glissance et l'uni des chaussées).</i></p> <p>8 La méthode des éléments finis et ses applications aux problèmes de génie civil, P. Guellec (1970), (épuisé) — AR 09 : <i>Mécanique des roches et ouvrages souterrains.</i></p> <p>9 Interprétation des vibrations de surface sur les structures routières, R. Guillemin (1970) — AR 01 : <i>Dimensionnement des chaussées.</i></p> <p>10 Remblais sur sols compressibles - Synthèses des recherches effectuées dans les Laboratoires des Ponts et Chaussées, F. Bourges (1970), (épuisé) — AR 06 : <i>Ouvrages en terre.</i></p> <p>11 Calcul des écoulements en milieu poreux par la méthode des éléments finis, P. Guellec (1970), épuisé — AR 09 : <i>Mécanique des roches et ouvrages souterrains.</i></p> <p>12 Chaussées en béton - Constatations 1966-1967-1968, Groupe de travail LCPC-LR (1970) — AR 31 : <i>Bétons et liants hydrauliques.</i></p> <p>13 Consolidation d'un sol sous charge variable - Théorie - Vérification en laboratoire, M. Peignaud (1971) — AR 05 : <i>Fondations des ouvrages.</i></p> <p>14 Etude de la pression interstitielle, H. Josseume (1971), (épuisé) — AR 06 : <i>Ouvrages en terre.</i></p> <p>15 Fissuration du béton par hydratation localement différée du ciment, J. Baron (1971) — AR 31 : <i>Bétons et liants hydrauliques.</i></p> <p>16 Identification et dosage des différents sucres présents dans les plastifiants réducteurs d'eau, C. Laval et F. Durrieu (1971) — AR 31 : <i>Bétons et liants hydrauliques.</i></p> <p>17 Etude de la terre armée à l'appareil triaxial, Nguyen Thanh Long, Y. Guégan et G. Legeay (1972) — AR 06 : <i>Ouvrages en terre.</i></p> <p>18 Contribution à l'étude de la dilatation thermique des bétons, Mahmoudzadeh-Rahimi (1972) — AR 31 : <i>Bétons et liants hydrauliques.</i></p> <p>19 Elaboration de liants goudrons époxydes pour enrobés à hautes performances mécaniques, G. Brun (1972) — AR 33 : <i>Liants hydrocarbonés et enrobés.</i></p> | <p>20 Machines foreuses pour tunnels et galeries - Techniques et bases théoriques de l'abattage mécanique des roches, D. Fourmaintraux (1972) — AR 09 : <i>Mécanique des roches et ouvrages souterrains.</i></p> <p>21 Influence des gradients de pression interstitielle sur les résultats de l'essai triaxial, H. Josseume (1972) — AR 06 : <i>Ouvrages en terre.</i></p> <p>22 Mesure des pressions derrière et sous un mur de soutènement, J.-P. Levillain (1973) — AR 06 : <i>Ouvrages en terre.</i></p> <p>23 Etude sur la perméabilité des sols fins mesurée en laboratoire, S. Amar et H. Dupuy (1973) — AR 05 : <i>Fondations des ouvrages.</i></p> <p>24 Compactage des terrassements - Efficacité en profondeur de trois rouleaux vibrants, P. Chaigne, E. Leflaive, J. Oczkowski, R. Franceschina, G. Morel et A. Quibel (1973) — AR 03 : <i>Terrassements.</i></p> <p>25 Remblais sur sols mous équipés de banquettes latérales - Elaboration des abaques de calcul de stabilité, G. Pilot et M. Moreau (1973) — AR 06 : <i>Ouvrages en terre.</i></p> <p>26 Etude des voûtes en terre armée, C. Behnia (1973), (épuisé) — AR 06 : <i>Ouvrages en terre.</i></p> <p>27 Contribution à l'étude de la cohésion dans une pâte de laitier granulé, Ph. Petit (1973) — AR 63 : <i>Méthodes chimiques et physico-chimiques.</i></p> <p>28 La stabilité des ouvrages souterrains - Soutènement et revêtement, M. Panet (1973) — AR 09 : <i>Mécanique des roches et ouvrages souterrains.</i></p> <p>29 Calcul des contraintes dans un massif d'épaisseur limitée soumis à une charge trapézoïdale, B. Mandagaran (1973) — AR 06 : <i>Ouvrages en terre.</i></p> <p>30 Etude des murs en terre armée sur modèles réduits bidimensionnels, Nguyen Thanh Long, F. Schlosser, Y. Guégan et G. Legeay (1973) — AR 06 : <i>Ouvrages en terre.</i></p> <p>31 Etudes sur l'uni des revêtements routiers et le confort du véhicule automobile, M. Abrache (1974) — AR 02 : <i>Confort et sécurité de la circulation (en relation avec la glissance et l'uni des chaussées).</i></p> <p>32 Dispositif d'enregistrement adaptable à l'essai de classement des sols selon leur degré de gélivité, J.-C. Laporte (1974) — AR 01 : <i>Dimensionnement des chaussées.</i></p> <p>33 Compactage des terrassements - Compactage en grande épaisseur au moyen de rouleaux à cylindres vibrants lourds et d'un compacteur à pneus lourd, P. Chaigne, R. Franceschina, G. Morel, J. Oczkowski et A. Quibel (1974) — AR 03 : <i>Terrassements.</i></p> <p>34 Auscultation dynamique des superstructures par les méthodes classiques, G. Cannard, J. Carracilli, J. Prost et Y. Vénec (1974) — AR 62 : <i>Auscultation des ouvrages d'art.</i></p> <p>35 Etude du mécanisme de modification des propriétés des bétons, mortiers et coulis hydrauliques par addition de résines thermodurcissables, A.-M. Paillère (1974) — AR 31 : <i>Bétons et liants hydrauliques.</i></p> <p>36 Calcul de la stabilité des pentes en rupture non circulaire, P. Raulin, G. Rouquès et A. Toubol (1974) — AR 06 : <i>Ouvrages en terre.</i></p> <p>37 Etude expérimentale de la mise en place du béton frais, R. Lesage (1974) — AR 31 : <i>Bétons et liants hydrauliques.</i></p> |
|---|--|

- 38 Mécanisme de la prise du laitier granulé sous activation alcaline, R. Dron (1974) — AR 63 : *Méthodes chimiques et physico-chimiques.*
- 39 Contribution à l'étude de l'hydratation des silicates calciques hydrauliques, R. Sierra (1974) — AR 63 : *Méthodes chimiques et physico-chimiques.*
- 40 Etude expérimentale de la compatibilité de résines époxydes avec le bitume - Application à la prévision de systèmes compatibles, C. Laval et B. Brûlé (1974) — AR 63 : *Méthodes physiques et physico-chimiques.*
- 41 Etude d'un remblai sur tourbe à Caen, J. Vautrain (1975) — AR 06 : *Ouvrages en terre.*
- 42 Etude théorique et expérimentale de la préparation d'une résine époxyde compatible avec le bitume, B. Brûlé et C. Laval (1975) — AR 63 : *Méthodes chimiques et physico-chimiques.*
- 43 Redistribution des effets hyperstatiques des ponts en béton précontraint par fluage linéaire, M.-Y. Lau (1975), épuisé — AR 10 : *Ponts en béton précontraint.*
- 44 Etude des massifs continus à comportement non linéaire - Applications aux problèmes de génie civil, A. Ricard (1975) — AR 09 : *Mécanique des roches et ouvrages souterrains.*
- 45 Evolution sur route de liants et d'enrobés bitumineux - Etude de laboratoire sur prélèvements, Doan Tu Ho, A. Grignard et P. Ugé (1975) — AR 33 : *Liants hydrocarbonés et enrobés.*
- 46 Etude théorique du comportement des pieux sous charge verticale - Introduction de la dilataance, R. Frank (1975) — AR 05 : *Fondations des ouvrages.*
- 47 Consolidation d'un sol avec drains verticaux sous charge variable, D. Chaput et G. Thomann (1975) — AR 06 : *Ouvrages en terre.*
- 48 Centrifugation de modèles réduits d'ouvrages en terre et de fondations, G. Pilot (1975) — AR 06 : *Ouvrages en terre.*
- 49 Influence des matières minérales en suspension sur la qualité des eaux de surface, D. Robbe (1975) — AR 67 : *Eau.*
- 50 Etude expérimentale des phénomènes différés dans les ouvrages en béton précontraint, M. Diruy (1975) — AR 10 : *Ponts en béton précontraint.*
- 51 Les meulières du sud de la région parisienne, J. Prévot (1975) — AR 04 : *Reconnaissance des tracés et sites.*
- 52 Etude hydrogéologique des formations de pente de la butte d'Amance, M. Livet (1976) — AR 04 : *Reconnaissance des tracés et sites.*
- 53 Etude de mortiers de résine pour revêtements superficiels routiers, A. Denis (1976) — AR 35 : *Granulats.*
- 54 Utilisation des textiles non-tissés pour le drainage - Application aux remblais de sols fins en cours de consolidation, M. Bourdillon (1976) — AR 03 : *Terrassements.*
- 55 Etude lithologique du calcaire de Saint-Ouen dans la région parisienne - Quelques conséquences d'ordre géotechnique, B. Caron (1976) — AR 04 : *Reconnaissance des tracés et sites.*
- 56 Dalles orthotropes, M.-Y. Lau (1976) — AR 11 : *Ponts métalliques et ponts mixtes.*
- 57 Méthodes de contrôle de la pollution des eaux - Utilisation des électrodes spécifiques, M. Cathelain (1976) — AR 63 : *Méthodes chimiques et physico-chimiques.*
- 58 Influence des paramètres de formulation sur le comportement à la fatigue d'un enrobé bitumineux, S. Soliman (1976) — AR 33 : *Liants hydrocarbonés et enrobés.*
- 59 Interprétation de l'efficacité des compacteurs vibrants, J.-M. Machet (1976) — AR 03 : *Terrassements et AR 34 : Assises traitées.*
- 60 Etude des mortiers des graves traitées aux liants hydrauliques et aux liants mixtes en vue de la réduction de leur fissuration de retrait, Y. Toklu (1976) — AR 34 : *Assises traitées.*
- 61 Les roches granitiques et leur altération - Reconnaissance géotechnique de tracés en Bretagne, G. Chevassu (1976) — AR 04 : *Reconnaissance des tracés et sites.*
- 62 Revêtement en béton de liants hydrocarbonés modifiés - Etude de laboratoire, J.-P. Grimoux, A. Grignard et M. Huet (1976) — AR 33 : *Liants hydrocarbonés et enrobés.*
- 63 Compactage des graves-bitume au moyen de rouleaux vibrants, J.-M. Machet, G. Morel et J.-C. Valeux (1976) — AR 33 : *Liants hydrocarbonés et enrobés.*
- 64 La composition du béton hydraulique du laboratoire au chantier, J. Baron et R. Lesage (1976) — AR 31 : *Bétons et liants hydrauliques*
- 65 Relations entre les propriétés physico-chimiques et les caractéristiques mécaniques des sols compressibles — J.-F. Vidalie (1977) — AR 03 : *Terrassements.*
- 66 Contribution à l'étude de la tensio-activité cationique des bitumes routiers, F. Durrieu (1977) — AR 63 : *Méthodes physiques et physico-chimiques.*
- 67 Contribution à l'étude des propriétés de matériaux - Le traitement des sables, M. Hamzé (1977) — AR 33 et 34 : *Liants hydrocarbonés et enrobés - Assises traitées.*
- 68 Effets des forces de précontrainte concentrées dans les poutres caissons, Ly Kim Ty (1977) — AR 10 : *Ponts en béton précontraint.*
- 69 Comportement du béton hydraulique : fissurabilité et fragilité - Etude bibliographique et critique, J. Baron (1977) — AR 31 : *Bétons et liants hydrauliques.*
- 70 Compactage des terrassements - Efficacité en profondeur de plaques et de rouleaux vibrants et influence de l'épaisseur des couches sur la qualité du compactage, P. Chaigne, R. Franceschina, J. Oczkowski et A. Quibel (1977) — AR 03 : *Terrassements.*
- 71 Comportement en traction simple des enrobés hydrocarbonés, R. Linder (1977) — AR 33 : *Liants hydrocarbonés et enrobés.*
- 72 Détermination de la teneur en eau des granulats et du béton frais par méthode neutronique, J.-P. Baron (1977) — AR 65 : *Méthodes physiques.*
- 73 Stabilisation des massifs rocheux fissurés par barres d'acier scellées, J.-J. Azuar (1977) — AR 09 : *Mécanique des roches et ouvrages souterrains.*
- 74 Application des modèles élastoplastiques de l'Université de Cambridge au calcul du comportement d'un remblai expérimental sur sols mous (Cubzac-les-Ponts), M.-T. Dang et J.-P. Magnan (1977) — AR 06 : *Ouvrages en terre.*
- 75 Contribution à l'étude des états structuraux des bitumes, R. Dron, M. Bestougeff et I.A. Voinovitch (1978) — AR 63 : *Méthodes chimiques et physico-chimiques.*
- 76 Contribution de la chromatographie sur gel perméable (G.P.C.) à la caractérisation qualitative et quantitative des bitumes. Structure colloïdale, B. Brûlé (1978) — AR 33 et 63 : *Liants hydrocarbonés et enrobés - Méthodes chimiques et physico-chimiques.*
- 77 Application de la chromatographie sur gel perméable à l'analyse des liants de peinture pour signalisation horizontale, F. Migliori (1978) — AR 63 : *Méthodes chimiques et physico-chimiques.*

- 78 Perte de tension d'origine thermique intervenant au cours de fabrication des éléments précontraints par pré-tension traités thermiquement, M. Hassan (1978) — AR 10 : *Ponts en béton précontraint.*
- 79 Propriétés générales des graves traitées par des ciments spéciaux et des retardateurs de prise, J. Alexandre, A. Broccoli, C. Cimpelli, J.-L. Paute (1978) — AR 34 : *Assises traitées aux liants hydrauliques.*
- 80 Éboulements et chutes de pierres sur les routes. I. - Méthode de cartographie, Groupe d'études des falaises (1978) — AR 09 : *Mécanique des roches et ouvrages souterrains.*
- 81 Éboulements et chutes de pierres sur les routes. II. - Recensement des parades, Groupe d'études des falaises (1978) — AR 09 : *Mécanique des roches et ouvrages souterrains.*
- 82 Diagraphies de densité et de teneur en eau. Sondes nucléaires de première génération, J. Ménard et J. Cariou (1978) — AR 64 : *Emploi des radio-isotopes.*
- 83 Analyse minéralogique — Application aux bétons durcis en liaison avec la pérennité des ouvrages, F.-X. Deloye (1978) — AR 31 et 63 : *Bétons et liants hydrauliques — Méthodes chimiques et physico-chimiques.*
- 84 Application de l'holographie à l'analyse des contraintes, J.-M. Caussignac (1978) — AR 65 : *Méthodes physiques.*

Les rapports de recherche disponibles peuvent être demandés au Service des Publications du LCPC.

Les rapports de recherche épuisés peuvent être fournis sous forme de micro-fiches 105 x 148 mm.

