Quelques appareillages remarquables du CRIC-OCCN

CRIC-OCCN

Table des matières

1. Analyse thermogravimétrique (TG) et de calorimétrie différentielle à balayage (DSC) 3
2. Diffraction des Rayons X (DRX) 4
3. Fluorescence des Rayons X (FRX) 6
4. Microscope électronique de table (MEB), couplé à l'analyse des rayons X par dispersion d'énergie (EDS) 7
5. Couplage torche à plasma - spectromètre de masse (ICP (inductively coupled plasma)-MS) 8
6. Couplage torche à plasma - spectromètre d'émission atomique (ICP (inductively coupled plasma)-AES (ou OES)) 8
7. Chromatographie ionique 9
8. Conductivimètre 10
9. Calorimétrie à conduction 10
10. Minipénétromètre 11
11. Système d'analyses potentiométriques et spectrophotométriques, chaîne de titration des chlorures 12
12. Spectrométrie UV-visible 13
13. Granulomètre laser 13
14. Rhéomètre à mortier 14
15. Spectrométrie InfraRouge à Transformée de Fourrier (IRTF) 15
16. Chambre de carbonatation accélérée 16
17. Frigos programmables pour la résistance au gel-dégel des bétons 17
18. Réacteur pour déterminer la résistance d'un béton à la Réaction Alcali Silice (RAS) 18
19. Appareillage pour la lixiviation de poudres 20
20. Appareillage de lixiviation accélérée 21
21. Mesures de teneurs en Poussières Alvéolaires dans l'air 22
22. Analyseur de résonance – module de Young dynamique de petits échantillons 24
23. Analyseur de résonance – module de Young dynamique de grands échantillons 25
24. Chaine d'acquisition polyvalente pour mesures de déplacements 25
25. Appareillages pour déterminer la constante de diffusion des chlorures 26
26. Chaine de maintien à pH constant pour la détermination des phosphates solubles dans l'eau 27
27. Mesures de polissage accéléré, d'usure et de fragmentation de granulats 28
28. Spectrophotomètre pour la mesure des couleurs 29
29. Appareillage de mesure de conductivité thermique 30

1. Analyse thermogravimétrique (TG) et de calorimétrie différentielle à balayage (DSC)

Bases et théorie de la technique

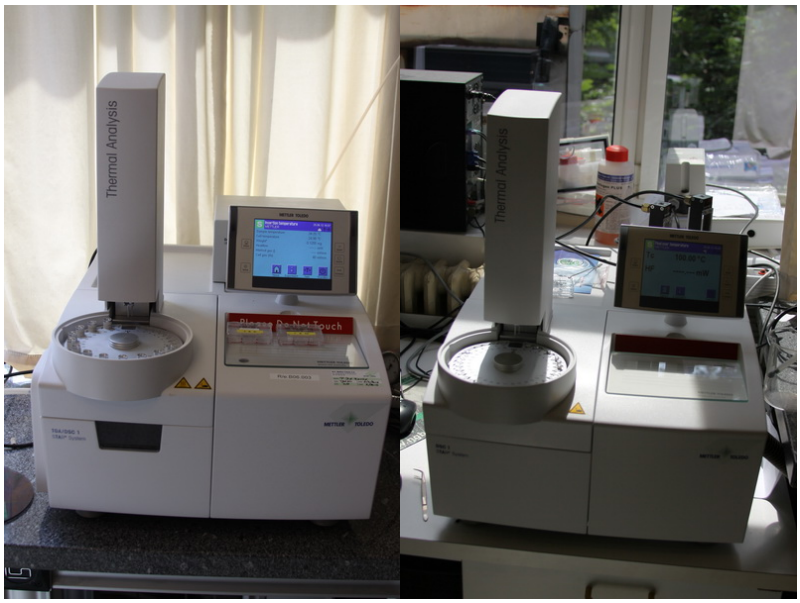
La thermogravimétrie (TG) est une technique qui permet de visualiser les variations de la masse d'un échantillon en fonction de la température ou du temps, lorsque l'échantillon est soumis à un programme de chauffe dans une atmosphère contrôlée (argon, air…), la température du four pouvant atteindre 1600°C. Un changement de masse se produit lorsque, par suite d'une réaction thermique de l'échantillon, des substances volatiles ont été formées, par exemple de l'eau (sous forme de vapeur), du gaz carbonique et des substances semblables. Selon l'atmosphère, des oxydations peuvent également se produire à côté de décompositions. Les mesures de variation de masse sont effectuées à l'aide d'une thermobalance. Chaque variation dans le thermogramme correspond à une réaction et peut être attribuée à la formation d'une substance donnée.

La possibilité est donnée d'effectuer des mesures de calorimétrie différentielle à balayage (DSC). Cette technique sert à étudier les transitions thermiques d'un matériau, c'est-à-dire la chaleur absorbée ou dégagée par l'échantillon : ces manifestations endo- ou exothermiques résultent de phénomènes tels une transformation de phase, une réaction chimique subie par l'échantillon ou une fraction de celui-ci, des propriétés absorptives ou adsorptives, lorsque l'échantillon est soumis à un programme de chauffe.

Etant donné l'âge avancé de notre ancienne TG/DSC (Netzsch STA 409) et l'utilisation abondante dans la certification des ciments (détermination du CO_2), nous avons fait l'acquisition d'une nouvelle TG/DSC en 2010 ainsi qu'une DSC indépendante. Les deux nouveaux appareillages sont munis de passeurs d'échantillon pour permettre de mesurer séquentiellement un grand nombre de matériaux en un minimum de temps. La DSC indépendante est munie d'un capteur haute résolution qui permet même de mesurer des transitions de phases cristallines (< 700°C). Nous évaluons la possibilité d'utiliser ce dernier appareillage pour des mesures de routine de certification ciment.

Intérêt dans le cadre de la Recherche

- Evaluation de la composition de ciments (taux de CO_2, perte au feu…).
- Evaluation de la composition de bétons ou mortiers (quantité de chaux, eau libre, granulats calcaires, carbonatation, etc ; par exemple dans le cadre de la NBN B 15-250, analyse du béton durci).
- Etude des mécanismes d'hydratation du ciment, des transformations de phase (DSC).



A gauche TGA/DSC ; à droite DSC haute résolution

Type d'appareillage

Netzsch STA 409 (TG/DSC).
Mettler Toledo TGA/DSC 1 Star System.
Mettler Toledo DSC 1 Star System.

2. Diffraction des Rayons X (DRX)

Bases et théorie de la technique

Les rayons X, tout comme la lumière, sont des rayonnements électromagnétiques mais de longueurs d'ondes très courtes, et donc très énergétiques. Tout atome de matière atteint par un photon X, voit ses électrons entrer en vibration à la même fréquence que l'onde et il émet à son tour une onde électromagnétique de même longueur d'onde.

Chaque atome devient ainsi une source secondaire de rayons X. Les vibrations diffusées par 2 atomes voisins vont pouvoir interférer, de manière destructrice (pas de signal) ou constructrice, si la différence de parcours des 2 vibrations est égale à un nombre entier de fois la longueur d'onde (vibrations en phase, loi de Bragg). L'onde résultante sera intense. C'est la diffraction, qui nécessite donc 2 conditions : les atomes du matériau doivent être organisés périodiquement (cristal) et l'angle d'incidence des rayons X doit obéir à la loi de Bragg pour avoir une interférence constructive du rayonnement diffusé (qui devient diffracté). Ceci est illustré ci-dessous.

Une analogie peut être faite avec la lumière qui est réfléchie par un miroir avec un angle égal à celui du faisceau de lumière incidente X ; dans un cristal, si l'angle d'incidence et donc la loi de Bragg est respectée, les plans réticulaires contenant les atomes agissent comme autant de miroirs pour un faisceau de rayons X.

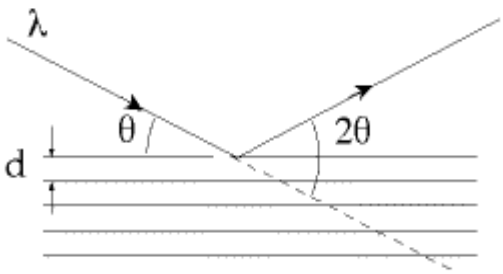


Schéma descriptif de la loi de Bragg

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

λ: longueur d'onde des rayons X
d : distance entre les plans atomiques
θ : angle d'incidence du faisceau

La répartition spatiale des intensités diffractées dépend du type de la distribution spatiale des atomes diffuseurs.

Matière amorphe : la répartition des atomes est aléatoire, ou non régulière. L'onde résultante n'est jamais intense par suite de l'incohérence du phénomène. Il en résulte une diffusion continue.

Matière cristallisée : chaque structure cristalline présente une « figure de diffraction » qui lui est propre, et qui, telle une empreinte digitale, permet de l'identifier.

En variant l'angle de diffraction par rapport au détecteur, on obtient un spectre de diffraction (intensité du signal diffracté en fonction de l'angle) appelé diffractogramme.

La technique de DRX permettait - il n'y a pas si longtemps - que de faire des déterminations qualitatives (identification de phases minérales). Ces déterminations sont effectuées en comparant la position des pics de diffraction des diffractogrammes avec ceux d'une base de données. Lors du remplacement de notre ancienne DRX en 2008, nous avons acquis les outils pour faire de la détermination quantitative de ces mêmes phases. Celle-ci est obtenue en utilisant l'information de la hauteur et de la surface des pics de Diffraction, les déterminations qualitatives et un logiciel puissant d'itération.

Intérêt dans le cadre de la Recherche

- Méthode des poudres, appliquée au laboratoire :

une poudre est un ensemble de grains tous orientés de manière aléatoire si bien qu'à chaque instant, au moins quelques cristallites se retrouvent dans les conditions de Bragg. Chaque pic correspond à la position du faisceau diffracté par une famille de plans atomiques de la structure : position et intensité constituent l'empreinte "digitale" du composé que l'on compare aux standards pour l'identification.

Applications : identifications des constituants du ciment (clinker, filler calcaire, cendres volantes, laitier…).

identifications des phases constitutives du ciment (C_3S, C_2S, C_3A, C_4AF et régulateur).

identification des granulats (origine, type…).

identification de produits secondaires ou de dégradation du béton.

quantification des constituants du ciment par la méthode Rietveld.

quantification des teneurs en Silice Cristalline (quartz, tridymite et cristobalite) dans les Poussières Alvéolaires Totales (voir plus loin).

Type d'appareillage
Bruker D8 Advance

3. Fluorescence des Rayons X (FRX)

Bases et théorie de la technique

Les rayons X, et les photons qui leur sont associés, ont la faculté de pouvoir arracher un des électrons des couches internes d'un atome qu'ils rencontrent. Celui-ci se retrouve dans un état très instable et va réorganiser ses électrons pour retrouver une stabilité : un ou des électrons des couches plus externes que celle de l'électron éjecté « redescendent » et viennent combler la place laissée vacante. La différence d'énergie qui résulte de ce mouvement est libérée sous forme de photons X. C'est le phénomène de fluorescence.

La fluorescence peut être primaire (effet direct du rayonnement X incident sur l'atome considéré), secondaire (la fluorescence primaire servant de rayonnement incident à son tour sur un autre élément) ou interéléments.

Les rayonnements de fluorescence sont collectés et diffractés sur un cristal analyseur. L'intensité du signal est convertie en concentration de l'élément de l'échantillon produisant cette raie.

Il n'est pas nécessaire de séparer chimiquement les substances à analyser car les spectres sont aisément différentiables. Cependant, la taille des particules intervient dans l'analyse ; le processus de préparation implique souvent une dissolution à haute température (fonte) de l'échantillon mélangé à un fondant (tétraborate de lithium).

Intérêt dans le cadre de la Recherche

Analyse quantitative élémentaire de poudres et de leurs constituants (ciments, bétons…, mais aussi cendres volantes, laitiers…). Détermination des éléments majeurs et mineurs avec une très grande précision (1 à 20 ppm).

Type d'appareillage

Thermo ARL Advant XP+ Sequential XRF

4. Microscope électronique de table (MEB), couplé à l'analyse des rayons X par dispersion d'énergie (EDS)

Bases et théorie de la technique

Le principe du balayage consiste à explorer la surface de l'échantillon par lignes successives et à transmettre le signal du détecteur à un écran cathodique dont le balayage est exactement synchronisé avec celui du faisceau incident. Les microscopes à balayage utilisent un faisceau très fin d'électrons qui balaie point par point la surface de l'échantillon.

En pénétrant dans l'échantillon, le fin pinceau d'électrons diffuse peu et constitue un volume d'interaction dans lequel les électrons et les rayonnements électromagnétiques produits sont utilisés pour former des images (électrons secondaires) ou pour effectuer des analyses physico-chimiques (rayons X). Pour être détectés, les particules et les rayonnements doivent pouvoir atteindre la surface de l'échantillon. La profondeur maximale de détection, donc la résolution spatiale, dépend de l'énergie des rayonnements.

Le contraste de l'image en électrons secondaires est surtout donné par le relief de l'échantillon mais on peut également observer un contraste chimique dans le cas de grandes différences de numéros atomiques ; les électrons primaires rétrodiffusés et qui « rebondissent » sur l'échantillon induisent selon leur intensité, des contrastes différents en fonction de la masse atomique de la cible.

L'impact des électrons sur l'échantillon provoque également l'émission des rayons X caractéristiques des éléments le constituant, et peut donner des indications sur la composition chimique de la surface (EDS)

Intérêt dans le cadre de la Recherche

Sur fracture : imagerie d'échantillons, identification de phases ou cristaux grâce aux morphologies particulières.

Analyse qualitative et semi-quantitative atomique sur sections polies, détection d'éléments caractéristiques de celles-ci

.

Type d'appareillage

Phenom XL Desktop de Benelux Scientific

5. Couplage torche à plasma - spectromètre de masse (ICP (inductively coupled plasma)-MS)

Bases et théorie de la technique

Cette technique est basée sur le couplage d'une torche à plasma générant des ions et un spectromètre de masse quadripolaire pour séparer ces ions en masse. Le principe de la machine est présenté dans la figure ci-dessous. L'échantillon est amené jusqu'à la torche à plasma par une pompe péristaltique. Au contact avec l'argon, l'échantillon est alors nébulisé, puis transporté jusqu'au centre du plasma où les températures atteignent 6000 à 8000 °C. L'échantillon est alors atomisé puis ionisé dans sa totalité sous forme de cations monovalents. Une interface composée de deux cônes de nickel et d'une série de lentilles permet de stopper les photons et de focaliser les ions pour les amener au quadripôle pour la séparation en masse. Cette séparation est effectuée pour chaque ion en fonction du rapport masse atomique/charge. Le faisceau ionique est amené sur un détecteur de type multiplicateur d'électrons.

Intérêt dans le cadre de la Recherche

Utilisation pour l'identification et la détermination quantitative de traces de composés (ppt), par exemple les métaux lourds dans les ciments et les eaux de lixiviation de structures en béton.

Type d'appareillage

ICP-MS Série 7700x d'Agilent

6. Couplage torche à plasma - spectromètre d'émission atomique (ICP (inductively coupled plasma)-AES (ou OES))

Bases et théorie de la technique

L'ICP-AES peut permettre le dosage d'une cinquantaine d'éléments sur toute solution susceptible d'être nébulisée. L'échantillon atomisé sous forme de vapeur soit par nébulisation en milieu liquide, est transféré dans un plasma d'argon. L'énergie apportée excite les atomes présents qui émettent un spectre de raies. Un système optique dispersif sélectionne les raies utiles qui permettent d'identifier et de quantifier les éléments. Cette technique a remplacé notre ancienne absorption atomique.

Intérêt dans le cadre de la Recherche

Utilisation pour l'identification et la détermination quantitative des éléments majeurs et mineurs de composés connus ou non (ppm au ppb), par exemple dans les eaux de lixiviation de structures en béton ou pour un dosage des adjuvants (sodium et potassium). Elle constitue un complément de l'ICP-MS, utilisée quant à elle pour le dosage à des concentrations plus faibles (traces jusqu'au ppt).

Type d'appareillage

Varian Vista-MPX.

7. Chromatographie ionique

Bases et théorie de la technique

Cette méthode est destinée à l'analyse des cations et anions majeurs présents dans une eau. Elle ne permet pas le dosage de très faibles concentrations, de l'ordre du ppm au 1/10ème de ppm. Un échantillon est injecté dans une colonne analytique à résines échangeuses d'ions (à base de polymère de type polystyrène et/ou polyacrylate). Un flux d'éluant, généré par l'appareil, permet la migration des espèces ioniques présentes en fonction de leur taille et de leur polarisabilité. La colonne sépare les différents ions en fonction de leurs temps de rétention respectifs. Les ions sortant de la colonne sont détectés par conductimétrie et/ou détection UV-visible, ces mesures étant directement reliées à leur concentration. L'identification de l'espèce ionique est assurée par la comparaison des temps de rétention des différents pics observés avec ceux de standards.

Intérêt dans le cadre de la Recherche

Utilisation pour l'identification et la détermination d'éléments majeurs dans des solutions aqueuses, par exemple dans les eaux de lixiviation de structures en béton. Précision : du ppm à 100 ppb

Type d'appareillage

Système Dionex.

8. Conductivimètre

Bases et théorie de la technique

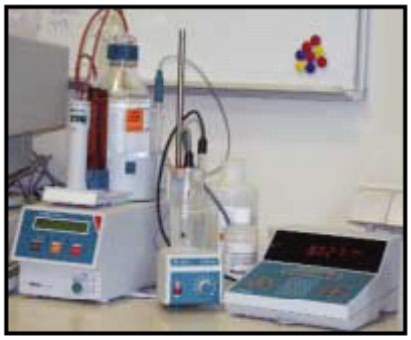
La mesure de la conductivité (notion inverse de la résistivité) de l'eau se fait via une cellule, dont le principe de mesure est basé sur le pont de Wheatstone. Une relation peut être établie entre la conductivité d'une eau et sa minéralisation, c'est-à-dire la teneur en sels dissous.

Intérêt dans le cadre de la Recherche

Indications et détermination de la conductivité, et donc de la minéralisation d'eaux de relarguage dans le cadre de la lixiviation des bétons par exemple.

Type d'appareillage

Système Metrohm.



9. Calorimétrie à conduction

Bases et théorie de la technique

Les méthodes calorimétriques visent à étudier et évaluer les chaleurs d'hydratation des ciments et éventuellement les différents stades d'évolution de la réaction d'hydratation.

L'essai de calorimétrie à conduction se déroule de manière isotherme, les cellules de mesure étant immergées dans un bain thermostatisé. La chaleur dégagée par l'hydratation est éliminée par conduction à travers un fluxmètre thermique. Le potentiel électrique relevé aux bornes de ce fluxmètre est proportionnel au dégagement instantané de chaleur dQ/dt, qu'il faut intégrer dans le temps pour obtenir la chaleur d'hydratation.

Il est possible grâce à cette technique de suivre le dégagement de chaleur tout au long de la réaction, depuis le gâchage (pic de mouillage) jusqu'aux étapes de prise et de durcissement. L'essai est réalisé sur ciment, qui est gâché avec de l'eau déminéralisée (généralement on réalise un mélange ayant un E/C = 0,5).

Intérêt dans le cadre de la Recherche

Mesure des propriétés d'hydratation des ciments : chaleur dégagée, visualisation des stades de l'hydratation, influence de la composition, des adjuvants sur l'hydratation.

Type d'appareillage

~~Wexham~~ Nouveau ?

10. Minipénétromètre

Bases et théorie de la technique

Le minipénétromètre permet de tester la résistance à l'enfoncement d'une aiguille, reliée à un capteur de pression, dans une pâte de ciment. De là il est possible de déduire des caractéristiques rhéologiques. Le minipénétromètre est placé dans une enceinte thermostatisée pour effectuer des mesures à plusieurs températures (de 10 à 30°C).

Intérêt dans le cadre de la Recherche

Etude de la prise du ciment et des caractéristiques rhéologiques de la pâte de ciment.

Type d'appareillage

Fabrication CRIC-OCCN

11. Système d'analyses potentiométriques et spectrophotométriques, chaîne de titration des chlorures

Bases et théorie de la technique

Le principe des analyses potentiométriques se base sur la mesure d'une différence de potentiel entre une électrode plongeant dans une solution à analyser et une électrode de référence. L'électrode d'analyse est spécifique à un ion (électrode d'argent pour l'analyse des chlorures p.ex.) ou une fonction (électrode de verre pour la mesure du pH).

L'analyse spectrophotométrique permet de détecter, via un changement de coloration d'une solution, le point d'équivalence d'un dosage basé sur une réaction colorimétrique ou complexométrique. L'appareillage travaillant à une longueur d'onde donnée, le changement d'absorbance/transmittance de la solution est mesuré.

Intérêt dans le cadre de la Recherche

- pH-mètres.

- Analyses des chlorures via le système Ag^+/électrode d'argent (équivalence détectée après formation complète d'un précipité d'AgCl), analyse automatique de 10 solutions successives.

- Titrages complexométriques de la chaux, de l'oxyde de magnésium, titrage iodométrique des sulfures.

- titrage conductimétrique de la chaux libre.

Type d'appareillage

Systèmes Metrohm.

12. Spectrométrie UV-visible

Bases et théorie de la technique

Le principe est identique à celui de la spectrophotométrie, mais propose une résolution plus élevée que cette dernière.

Intérêt dans le cadre de la Recherche

Possibilité de réaliser un « scan » et d'évaluer la pureté d'une substance donnée.

Réalisation de tout dosage colorimétrique UV et visible.

Détermination de la concentration en chrome hexavalent dans les ciments, par plusieurs modes opératoires de préparation et établissement de droites d'étalonnage.

Type d'appareillage

Varian Cary 50 Conc.

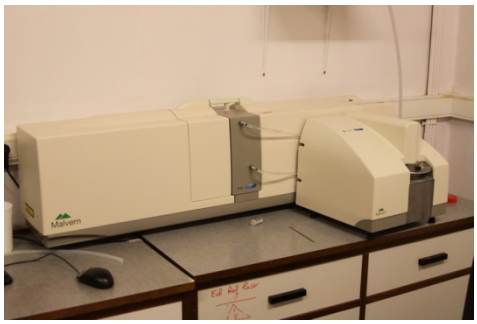
13. Granulomètre laser

Bases et théorie de la technique

La granulométrie a pour objet la détermination de la taille des particules élémentaires qui constituent les ensembles de grains de substances diverses, telles que ciments, cendres volantes, poudres, sables,… et la fréquence statistique des différentes tailles de grains dans l'ensemble étudié. La technique de la granulométrie laser utilise le principe de diffraction et de diffusion d'un faisceau laser : elle repose sur les théories de Fraunhofer (particules > 30 µm, diffractantes) et de Mie (particules de taille proche de la longueur d'onde (particules diffractantes, absorbantes et diffusantes). L'hypothèse retenue est la forme sphérique des particules. Les dispositifs actuels permettent aisément d'observer une gamme de taille allant de 0,02 µm à 2000 µm. Les mesures sont réalisées par voie humide. La dispersion des particules dans le liquide (généralement un alcool) est améliorée par un système ultrasonique.

Intérêt dans le cadre de la Recherche

Etude des tailles de grains et de leur répartition statistique pour différents matériaux (ciments, cendres volantes, laitiers…) dispersées dans un milieu liquide chimiquement inerte vis-à-vis des poudres (éthanol).



Type d'appareillage

Malvern Master Sizer 200S.

14. Rhéomètre à mortier

Bases et théorie de la technique

Le rhéomètre est utilisé dans le but de caractériser la rhéologie d'un mortier, placé dans un bol qui peut être thermostatisé via un régulateur de température. La valeur caractéristique relevée pendant la manipulation est la contrainte de cisaillement en fonction de la vitesse de déformation appliquée au mortier via la rotation d'une ancre. La variation de la contrainte de cisaillement en fonction de différentes vitesses de déformation va permettre de déterminer la viscosité plastique et le seuil de cisaillement qui, selon le modèle de Bingham, caractérisent la rhéologie du mortier.

Intérêt dans le cadre de la Recherche

Evolution de la rhéologie du mortier en fonction du temps.
Influences des éléments entrant dans la composition du mortier (ciment, E/C, fillers et adjuvant) sur la rhéologie de celui-ci.

Type d'appareillage

RhéoCAD

15. Spectrométrie InfraRouge à Transformée de Fourrier (IRTF)

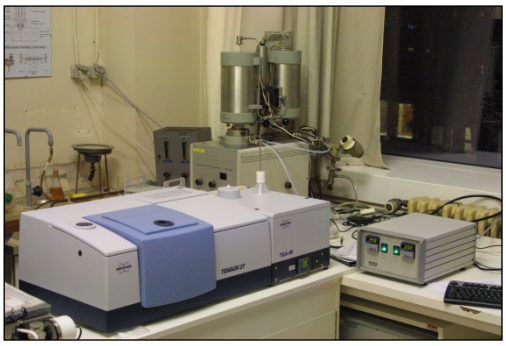
Bases et théorie de la technique

Les rayons Infra-Rouge (IR), tout comme la lumière visible, sont des rayonnements électromagnétiques mais de longueurs d'ondes plus longues et donc moins énergétiques. C'est cette partie des rayonnements du soleil que l'on ne voit pas et qui nous chauffent.

La Spectroscopie Infra-Rouge à Transformée de Fourier (plus connue en anglais comme FTIR : Fourier Transformed InfraRed spectroscopy) est basée sur l'absorption d'un rayonnement IR par le matériau analysé. Elle permet via la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques d'effectuer l'analyse des fonctions chimiques présentes dans le matériau.

Lorsque la longueur d'onde (et donc indirectement l'énergie) apportée par le faisceau lumineux est voisine de l'énergie de vibration de la molécule, cette dernière va absorber le rayonnement et on enregistrera une diminution de l'intensité réfléchie ou transmise. Le domaine IR entre 4 000 cm^{-1} et 400 cm^{-1} (2,5 à 25 µm) correspond au domaine d'énergie de vibration des molécules.
Toutes les vibrations ne donnent pas lieu à une absorption, cela va dépendre aussi de la géométrie de la molécule et en particulier de sa symétrie. Pour une géométrie donnée on peut déterminer les modes de vibration actifs en Infra-Rouge. La position de ces bandes d'absorption va dépendre en particulier de la différence d'électronégativité des atomes et de leur masse.

Par conséquent, à un matériau de composition chimique et de structure donnée va correspondre un ensemble de bandes d'absorption caractéristiques permettant d'identifier le matériau.



Les informations tirées des spectres sont de deux sortes :

- **Informations qualitatives** : Les longueurs d'onde, auxquelles l'échantillon absorbe, sont caractéristiques des groupes chimiques présents dans le matériau analysé. Des bases de données permettent d'attribuer les absorptions aux différents groupes chimiques présents. Un même groupe peut donner lieu à plusieurs types de vibrations et donc à des absorptions à différentes fréquences.
-
- **Informations quantitatives** : L'intensité de l'absorption à la longueur d'onde caractéristique est reliée à la concentration du groupe chimique responsable de l'absorption. En mesurant l'aire du signal caractéristique on peut, si l'on connaît l'épaisseur de la couche, comparer la proportion d'un groupement chimique donné dans plusieurs échantillons ou, si on a une composition constante, avoir une idée de l'épaisseur des films les uns par rapport aux autres. Pour avoir une mesure

absolue, il convient d'étalonner auparavant les couches par une autre technique pour pouvoir établir une relation expérimentale entre intensité du signal et proportion ou épaisseur.

Cette méthode d'analyse est simple à mettre en œuvre et non destructrice. Elle permet d'analyser aussi bien les matériaux organiques que les matériaux inorganiques. La grande diversité des montages expérimentaux permet la caractérisation de pratiquement tout type d'échantillon, quel que soit leur état physique ou de surface :

- Couches déposées sur un substrat transparent en infrarouge : montage en transmission ;
- Couches déposées sur un substrat non-transparent en infrarouge : montage de Réflexion Totale Atténuée (ATR) ;
- Poudres (dispersée dans une pastille de KBr) : montage en transmission.

C'est le dernier montage que nous utilisons le plus souvent. Le spectromètre peut être couplé via un tube chauffé (pour éviter toute condensation) à la ThermoGravimétrie (TG). Ceci nous permet de déterminer le type de volatile (phase gazeuse) qui a créé la perte de masse de la TG à une certaine température.

Intérêt dans le cadre de la Recherche

Identification et quantification de molécules organiques (exemple adjuvants de deuxième et troisième génération) et non-organiques ;

Identification des volatiles libérés par la thermogravimétrie ;

Identification de molécules en surface (petit microscope IR).

Type d'appareillage

Bruker Tensor 27 + module TGA – IR + Microscope.

16. Chambre de carbonatation accélérée

Bases et théorie de la technique

La résistance à la carbonatation est un indicateur de durabilité essentiel pour un matériau à base de ciment. En effet, la carbonatation est une des deux causes de corrosion possible des armatures du béton armé. La concentration naturelle de CO_2 est de 0,03 % dans un milieu rural. Elle peut atteindre 0,1 % dans des locaux mal ventilés et jusqu'à 0,3 - 1 % dans les villes. Le phénomène de carbonatation est lent et dépend évidemment de l'humidité relative et de la température. Il est donc naturel de vouloir accélérer le procédé en soumettant les matériaux à des concentrations élevées par rapport à la concentration naturelle.

La chambre de carbonatation accélérée dont nous disposons permet de soumettre des échantillons de grandes tailles (par exemple des prismes de 10 x 10 x 40 cm^3) à une combinaison des trois paramètres c'est-à-dire une concentration en CO_2, une température et une humidité relative. La concentration en CO_2 peut être régulée de 0 à 5 % avec une précision du dixième. La température et l'humidité relative - qui peuvent être séparément obtenues - sont de +10 à 90°C et de 10 à 98 %. Les combinaisons des trois paramètres qui peuvent être simultanément atteints permettent de réaliser la plupart des essais de carbonatation accélérée que l'on trouve dans la littérature et dans les normes.

Au terme d'un certain nombre de jours d'exposition, le front de carbonatation est mesuré en fendant le prisme et en mesurant la profondeur de carbonatation en aspergeant les surfaces fracturées avec un indicateur de pH à la phénolphtaléine. Ce dernier change de couleur rose – fuchsia à incolore quand

le pH du béton s'abaisse en-dessous de la valeur de 8,2. La diminution de pH suite à la carbonatation du béton peut s'expliquer principalement par la transformation de la Portlandite en carbonate de calcium. Le front de carbonatation est mesuré en déterminant la distance moyenne de la partie non attaquée rose-fuchsia à la surface de l'échantillon.

Intérêt dans le cadre de la Recherche

Indicateur de durabilité pour les matériaux à base de ciment.

Type d'appareillage

Vötsch type VCC 0060 construite par Weiss Technik Belgium.

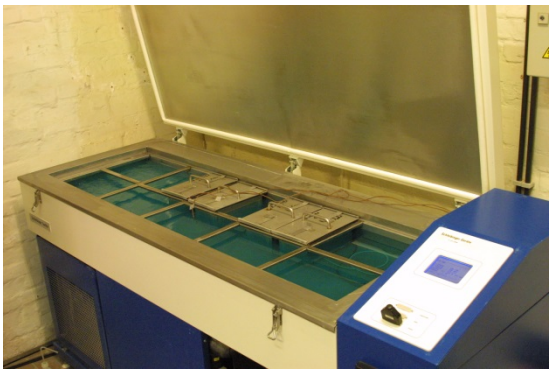
17. Frigos programmables pour la résistance au gel-dégel des bétons

Bases et théorie de la technique

La résistance au gel-dégel des bétons est un autre indicateur de durabilité incontournable. Les essais sont de deux types.

Dans le premier cas, l'on mesure la perte par écaillage d'une surface de béton soumise à l'action combinée de cycles de gel-dégel (typiquement de -20 à 20°C en 12 ou 24 h) et de sels de déverglaçage. Suivant le type d'essai demandé, la taille ainsi que la surface en contact avec la saumure varie. Pour être conforme, les échantillons doivent être refroidis et réchauffés entre deux faisceaux de températures pendant la durée du cycle. Pour certains essais (par exemple Slab-Test de la CEN/TS 12390-9), c'est seulement la surface des éprouvettes qui doivent respecter les variations de température imposées pour les cycles de gel-dégel et des frigos programmables avec refroidissement à l'air suffiront. Pour réaliser les méthodes alternatives de la même spécification technique (par exemple Cube Test de la CEN/TS 12390-9), c'est le centre de l'échantillon qui doit être refroidi dans les faisceaux de température imposés. Des frigos avec une énergie calorifique importante (refroidissement à l'éthylène glycol) doivent être utilisés.

Dans le deuxième cas, l'on mesure la perte de résistance mécanique d'éprouvettes de béton de volume plus important (typiquement 10 x 10 x 40 cm^3) après l'application d'un certain nombre de cycles de gel-dégel avec un refroidissement à l'air (-18°C) et un réchauffement à l'eau (typiquement 13°C). Ce type d'essai est appelé essai de gel interne (exemple CEN/TR 1577) puisque l'on mesure non plus des résistances de surface, mais bien de volume aux actions du gel.



A gauche : frigo pour gel interne (refroidissement à l'air et réchauffement à l'eau) ;
A droite : frigo pour essai CF-CDF refroidi au glycol.

Intérêt dans le cadre de la Recherche

Déterminer la résistance au gel-dégel de formulations de béton.
Comparer la résistance au gel-dégel de mêmes bétons formulés avec des ciments différents.

Type d'appareillage

Frigo pour essais d'écaillage avec sels de déneigement du Slab-Test par exemple.

Weiss Technik type VT3050 (pour essais d'écaillage type Slab-Test).
Schleibinger CIF Tester (pour essais d'écaillage type CF-CDF).
Weiss Technik Type WEBK 20.20.100 (pour essais d'écaillage type Cube-Test).
Weiss Technik Type BT 1600/20 – WB (pour essais de gel interne).

18. Réacteur pour déterminer la résistance d'un béton à la Réaction Alcali Silice (RAS)

Bases et théorie de la technique

Le développement de la RAS se traduit par une expansion. C'est donc précisément ce paramètre qu'il faut mesurer pour quantifier l'importance du phénomène. Les réactions RAS sont bien activées thermiquement comme beaucoup de réactions chimiques. Ainsi, l'expansion augmente avec la

température, mais uniquement pour des périodes courtes de l'ordre de 3 mois. Pour des périodes plus longues, le comportement en fonction de la température s'inverse.

Le principe général des essais accélérés d'expansion consiste à exposer des éprouvettes de mortier ou de béton à la combinaison de conditions de température et d'humidité élevées. L'expansion des éprouvettes est mesurée à intervalles de temps réguliers. Dans cet essai, les prismes (7 x 7 x 28 cm³) de béton sont placés verticalement dans des récipients fermés dont le fond est rempli d'eau. Les récipients sont eux-mêmes placés dans le réacteur en bain marie dans de l'eau chauffée à 60°C. Les échantillons sont ainsi dans des conditions d'humidité relative supérieure à 95%. La norme d'essai française suivie (NF P18-454) est celle intitulée « Réactivité d'une formule de béton vis-à-vis de l'alcali-réaction ». La norme qui définit les critères d'expansion à terme est la FD P18-456. L'essai est connu aussi sous le nom Rilem AAR-4 et anciennement « LCPC ».

La première recherche - qui a été réalisée avec ce type de réacteur - a été faite à la demande de l'industrie cimentière. Elle avait pour but de déterminer, les limites supérieures de Na_2O éq. pour un grand nombre de ciments représentatifs de notre marché. Il s'agissait de vérifier le bien-fondé du parallèle établi entre la teneur maximum en alcalis du ciment et le contenu maximum en alcalis du béton (bilan alcalin).

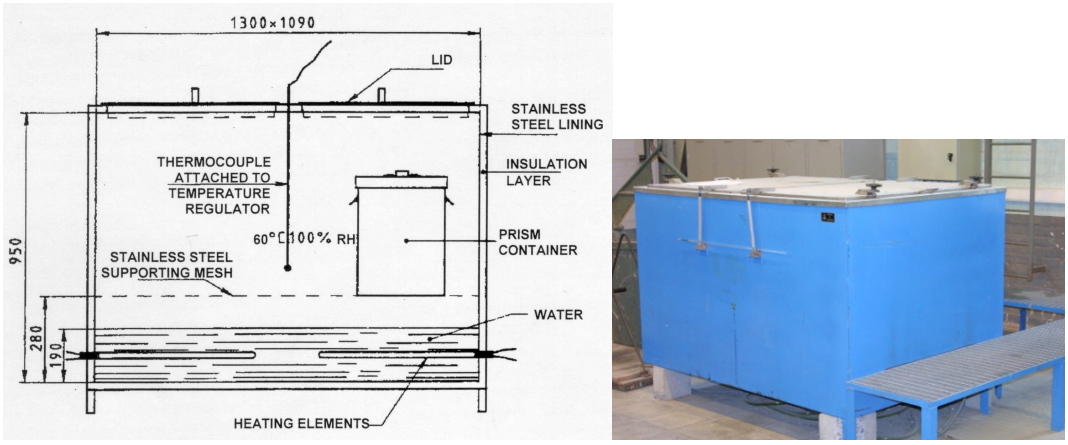
Le deuxième projet RAS était le projet européen appelé « Partner ». Ce projet auquel ont participé 23 institutions de 13 pays européens avait pour objectifs :

- d'établir un atlas des roches européennes réactives ;
- de comparer différents méthodes d'essais accélérées de RAS ;
- d'étudier la répétabilité et la reproductibilité de ces méthodes d'essais.

Il est intéressant de noter que pour le projet Partner, le but était de tester la réactivité de différents granulats avec un même ciment connu pour ses hautes teneurs en alcalis. Le premier projet, par contre, a permis d'étudier la réactivité des ciments avec un même type de granulat. Ces deux études sont donc complémentaires.

Actuellement le réacteur est surtout utilisé pour des essais clients.

.



A gauche description schématique du réacteur ; A droite photo du réacteur RAS.

Intérêt dans le cadre de la Recherche

Déterminer la réactivité de formulations de béton.

Type d'appareillage

Réacteurs RAS

19. Appareillage pour la lixiviation de poudres

Bases et théorie de la technique

Il est fort utile de pouvoir déterminer le comportement de poudres (souvent des déchets) par rapport à la lixiviation et d'ainsi pouvoir évaluer leur impact environnemental. Nous pouvons, par exemple, déterminer le relarguage de Résidus de Fumées d'Incinérateur d'Ordures Ménagères (REFIOM) avant et après traitement. Deux types d'essai existent qui sont connus respectivement sous le nom d'essai de percolation et d'essai dépendant du pH. C'est pour le second que nous avons opté. L'essai est réalisé sur des matériaux broyés ou granulés. En effet, le document normatif (par exemple CEN/TS 14997) prévoit que 95% des particules (fraction massique) doivent avoir un diamètre inférieur à 1 mm. Pour réaliser l'essai, il faut pouvoir disposer d'un récipient avec un rapport liquide sur solide de 10 l/kg et pouvoir le maintenir pendant toute la durée de l'essai à un pH constant. L'essai est conçu pour permettre des conditions d'équilibre chimiques et physiques de la poudre mise en suspension.

Le système dont nous avons fait l'acquisition n'est rien d'autre qu'un titrateur automatique - qui permet de maintenir à différentes valeurs de pH (basiques jusqu'à acides) - la solution en contact avec la poudre par ajout de bases ou d'acide (dépendant du cas) avec un système de rétroaction rapide.

La norme prévoit de maintenir le pH constant à la valeur désirée et de mesurer la concentration des éléments traces dans le lixiviat après un équilibre de 48 heures.

Intérêt dans le cadre de la Recherche

Pouvoir déterminer l'impact environnemental de poudres quand elles sont dans un certain milieu comme, par exemple, le milieu alcalin d'une matrice cimentaire.

Type d'appareillage

Deux Systèmes Titrando 836 de Metrohm permettant de réaliser quatre essais en parallèle.

20. Appareillage de lixiviation accélérée

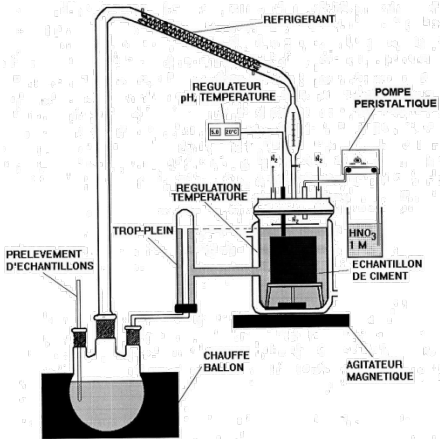
Bases et théorie de la technique

La nouvelle génération d'adjuvants utilisés pour la fabrication des bétons et des ciments fait partie de la famille des molécules organiques. Ces dernières ont un poids moléculaire élevé (grandes molécules) et peuvent même être de type polymèrique (par exemple les polycaboxylates qui sont utilisés en tant que superplastifiants). Ces dernières années se pose de plus en plus le problème d'évaluer l'impact environnemental des matériaux pendant la totalité de leur cycle de vie. Le CRIC-OCCN avec l'Université de Metz a effectué une thèse de doctorat - à la demande des secteurs du ciment et des adjuvants français - pour étudier la faculté de ces molécules à lixivier du béton dans l'eau potable (applications : châteaux d'eau, conduites, ….). Etant donné que les taux de relarguages attendus étaient très faibles, une technique de lixiviation dynamique accélérée développée au CTG de Guerville (Groupe Italcementi) a été appliquée au CRIC-OCCN pour étudier ce problème posé.

Le protocole CTG-LEACHCRETE découle d'un principe Soxhlet. L'eau contenue dans un ballon est portée à ébullition, puis est recondensée devenant une solution lixiviante déminéralisée attaquant l'éprouvette cylindrique de ciment dans le réacteur de lixiviation. Ce réacteur est maintenu à volume constant grâce à une garde hydraulique, l'excès de liquide est alors redéversé dans le ballon contenant le lixiviat.

Le réacteur de lixiviation est de forme cylindrique et contient la solution lixiviante dans laquelle l'éprouvette de ciment (ou béton) est immergée. Cette éprouvette repose sur un trépied en verre sous lequel se trouve un barreau aimanté gainé de téflon permettant l'homogénéisation continue de la solution lixiviante dans laquelle une solution d'acide nitrique est déversée de manière contrôlée. Le pH de cette solution est régulé et contrôlé d'une part grâce à un système de pompe péristaltique déversant des quantités d'acide nitrique et d'autre part par une électrode de pH baignant dans la solution contenue dans le réacteur. Le montage peut également être régulé en température grâce à l'adjonction d'un bain thermostatisé.

Le renouvellement de la solution lixiviante s'opère avec une vitesse de 6 $ml.min^{-1}$. L'utilisation d'un montage en circuit fermé permet aux matières relarguées de s'accumuler dans le ballon.



Principe du montage expérimental de lixiviation dynamique accélérée CTG-LEACHCRETE

Cinq montages CTG-LEACHCRETE ont été réalisés et mis en place au CRIC-OCCN.

Montages CTG-LEACHCRETE.

Les lixiviats sont prélevés en démontant le ballon après refroidissement du montage. La quantité de molécules organiques dans ceux-ci est déterminée par une technique d'essai très sophistiquée développée dans le cadre de ce travail à l'Université de Metz (basée entre-autre sur un Spectromètres de Masse à temps de vol). Nous avons pu montrer que même avec des dosages artificiels (par dopage) largement supérieurs à ceux utilisés, le taux de relarguage de ces adjuvants est du niveau de la détection analytique.

Intérêt dans le cadre de la Recherche

Aspect stratégique - écologique - prévisionnel des matériaux à base de ciment dans leur utilisation en contact avec l'eau potable.

Type d'appareillage

5 Montages CTG-LEACHCRETE.

21. Mesures de teneurs en Poussières Alvéolaires dans l'air

Bases et théorie de la technique

Le contexte de ce projet est la signature de l'Accord Européen intersectoriel sur la Silice Cristalline Alvéolaire (SCA) dans l'air qui est d'application depuis janvier 2007.

Le CRIC-OCCN ainsi que le CTP (Centre technologique international de la Terre et de la Pierre) ont décidé d'unir leurs forces - depuis la publication de l'Accord - pour aider les Industries qu'ils représentent à se mettre en accord avec cette nouvelle législation européenne. L'accent de ce projet (soutenu dans sa phase de démarrage par la Région wallonne) a été mis sur la prévention et donc la détermination des moyens pour diminuer les émissions de ces poussières nocives pour la santé. Plus concrètement, nous avons souhaité aider particulièrement les PME de nos différents secteurs (par exemple les petites carrières) à appréhender les risques encourus et minimiser les coûts des prélèvements et d'analyses de poussières.

La première étape pour la détermination de la SCA est la celle du prélèvement et de la mesure Poussière Alvéolaire Totale (PAT, la plus fine et donc la plus dangereuse) dans l'air. La teneur en PAT est d'ailleurs limitée en Belgique à 3 mg/m³ d'air. Le système de prélèvement nécessite l'échantillonnage sélectif de la fraction Alvéolaire. C'est pourquoi, il est nécessaire de pouvoir mesurer l'exposition réelle en échantillonnant la poussière respirable des personnes exposées à la SCA. Idéalement ce dispositif de prélèvement portable doit être le plus petit possible de manière à ne pas

gêner le travailleur dans l'accomplissement de sa tâche. Il doit aussi être représentatif du débit (volume d'air inhalé multiplié par la fréquence respiratoire) de la respiration humaine.

Il y a deux types de système d'échantillonnage personnels utilisés le plus fréquemment pour l'évaluation de la fraction alvéolaire d'une poussière :

- Le Cyclone (déposition sur filtre) ;
- Le CIP 10 (déposition sur mousses en Polyuréthane).

Le Cyclone est plus utilisé que le CIP 10 dont le nom provient de l'abréviation de « Capteur Individuel de Poussière ». Cet appareil, souvent appelé système à coupelle rotative, a été développé en France où il est le plus souvent utilisé, de même qu'au Canada.

Nous avons choisi ce dernier pour trois raisons :

- Les débits du système CIP 10 (10 l/min) sont plus importants que ceux des Cyclones ;
- Les caractéristiques d'échantillonnage du CIP 10 sont plus proches de celles de la respiration humaine moyenne ;
- Il est facile à utiliser et ne se bouche pas facilement. Il rejette également les particules inférieures à 0,2 µm ; ce qui est plus proche de la réalité de fonctionnement de l'appareil respiratoire d'un être humain.

La mesure de PAT nécessite également une pesée très précise avant et après le prélèvement des coupelles tournantes avec la résolution du µg (balance spéciale). Des échantillons témoins sont d'ailleurs utilisés pour obtenir la précision attendue. La durée de l'échantillonnage doit être supérieure à 4 h pour minimiser l'erreur avec ce type d'appareillage.

La détermination de la SCA dans la PAT est effectuée par une analyse indirecte quantitative de Diffraction des Rayons X (voir appareillage DRX).

A gauche Capteur Individuel de Poussière CIP 10 ; A droite balance de ultrahaute précision (µg).

Intérêt dans le cadre de la Recherche

Santé – environnement et aide à nos industries pour se mettre en conformité avec l'Accord Européen sur la SCA.

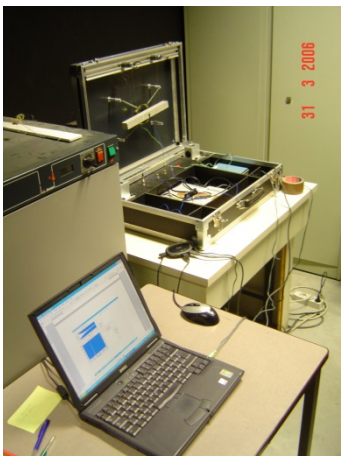
Type d'appareillage

- 5 Capteurs Individuels de Poussières type CIP 10 et tachymètre.
- Une balance de très haute précision Mettler Toledo autocalibrante type XP 56.

22. Analyseur de résonance – module de Young dynamique de petits échantillons

Bases et théorie de la technique

La technique de mesure du module de Young disponible au CRIC-OCCN n'est pas adéquate pour les prismes de petites dimensions. Pour la recherche sur les attaques sulfatiques effectuée pendant 4 ans, nous avons donc fait l'acquisition et utilisé une autre technique de résonance mécanique développée par la VUB (Service de Mécanique des Matériaux et Constructions – MEMC du Professeur Sol).



Appareillage de mesure de résonance mécanique.

L'échantillon prismatique est suspendu à l'aide de deux fils fins pour assurer son déplacement libre. Le prisme est soumis à une impulsion mécanique ou acoustique. Le module de Young peut être calculé en fonction de la fréquence de résonance, la masse volumique, le moment d'inertie, la masse et les différentes dimensions du prisme. Avant la mesure, les échantillons sont légèrement tamponnés sur un papier pour enlever l'excédent d'eau. Ils sont ensuite remis le plus rapidement possible en solution après la mesure de leur masse et de leurs dimensions afin d'éviter l'apparition de fissurations. Les dimensions de la section du prisme utilisées pour le calcul sont la moyenne de trois mesures prises respectivement à 3 cm des deux extrémités et au centre.

Cette mesure est donc idéale puisqu'elle permet la détermination non-destructive d'une propriété intrinsèque mécanique du matériau qui est normalement obtenue par des mesures destructives de compression.

Cette technique nous a permis de prévoir la destruction de mortiers soumis aux attaques sulfatiques et permettrait donc de définir un critère pour l'essai d'attaque sulfatique suivi.

Intérêt dans le cadre de la Recherche

Mesures non destructives du module dynamique de Young.

Type d'appareillage

Resanalyzer

23. Analyseur de résonance – module de Young dynamique de grands échantillons

Bases et théorie de la technique

Type d'appareillage

Type d'appareillage

Grindosonic MK 7

24. Chaine d'acquisition polyvalente pour mesures de déplacements

Bases et théorie de la technique

Cet équipement polyvalent peut être utilisé pour mesurer aussi bien des tensions analogiques que des mesures de déplacement, de température,… L'acquisition des mesures est réalisée via un module spécifique qui permet d'obtenir les résultats de celles-ci directement dans une page de calcul de type Excel.

Actuellement notre laboratoire est équipé pour mesurer des déplacements maximum de 5, 20, 50 mm et des tensions 0/10V.

Intérêt dans le cadre de la Recherche

Une des grandes difficultés, lors de la réalisation d'essais mécaniques sur des structures, est de pouvoir combiner d'une part les informations liées au pilotage de la machine d'essai avec d'autre part celles de capteurs indépendants extérieurs (par exemple des grands déplacements).

Chacune des deux bases de données se trouvent alors stockée séparément mais ne possède pas forcément la même synchronisation temporelle.

Cet équipement numérique nous permet donc de résoudre cette difficulté en n'ayant plus qu'une base de données unique. Celui-ci peut être utilisé pour d'autres mesures si nécessaire.

Type d'appareillage

Chaîne de mesure Solartron :

- LVDT de course de 5 mm est utilisable pour :
  - les mesures des déformations longitudinales d'éprouvettes soumises à une compression en vue de déterminer un module d'élasticité par exemple ;
  - les mesures de corps rigide au droit des appuis d'un essai de flexion d'un élément structural.
- LVDT de course de 20 mm et 50 mm est utilisable pour :
  - les mesures de déflexion de grande longueur pour des éléments structuraux de grande taille (essai de flexion et essai de poinçonnement) ;
  - les mesures d'ouverture de fissure importante (essai de flexion de type Rilem).
- Capteurs de tension analogique 0/10V sont utilisables pour :
  - récupérer les signaux de pilotage des machines d'essais tel que le déplacement du piston, l'intensité de la force appliquée à l'éprouvette ;
  - récupérer toute l'information scientifique issue d'un appareillage spécifique qui disposerait d'une tension de sortie de type analogique correspondant à une grandeur physique.

25. Appareillages pour déterminer la constante de diffusion des chlorures

Bases et théorie de la technique

Un autre paramètre qu'il est important de déterminer pour évaluer la durabilité d'un béton est sa résistance à la diffusion des chlorures. En effet les chlorures sont la deuxième cause de corrosion après la carbonatation des armatures en fer du béton armé. La méthode suivie par le CRIC-OCCN dans le passé était celle décrite dans la norme NT Build 443 Nordtest Method. Depuis son apparition, nous appliquons la Spécification Technique européenne CEN/TS 12390-11 : 2010. Le principe général de ces méthodes d'essai est essentiellement le même. Il revient après un certain conditionnement à couvrir toutes les faces d'un cube ou d'un cylindre excepté la surface d'essai avec une résine époxy. Le cube ou le cylindre est ensuite transféré dans une solution de NaCl pendant une certaine durée (par exemple 35 jours). Suite à la période d'immersion, la surface d'essai est soumise à une érosion millimètre par millimètre (typiquement jusqu'à 10 mm). La teneur en chlorures déterminée dans chaque échantillon de poussière permet de déterminer un profil de diffusion de chlorure et donc une constante de diffusion. La détermination de la teneur en chlorure au centre de l'échantillon, loin de la surface permet d'établir la quantité initiale de chlorure du béton.

Nous possédons également un appareillage pour déterminer cette constante de diffusion par une méthode électrique (par exemple NT Build 355 Nordtest Method). La technique revient à mettre les

surfaces planes d'une éprouvette cylindrique de béton - après conditionnement - en contact avec une solution d'une part de NaCl et d'autre part de NaOH. Une électrode qui va servir de cathode et d'anode est placée respectivement dans la solution de NaCl et de NaOH. Un champ électrique est appliqué entre les deux électrodes ce qui va avoir pour effet de déplacer les ions chlorures chargés négativement de la cathode (pôle négatif de la source de tension) à l'anode (pôle positif de la source de tension). La concentration en chlorure mesurée dans la solution de NaOH en fonction du temps (qui permet de déterminer le courant des ions chlorures) ainsi que la chute de potentiel due au passage du courant électrique à travers le béton permettent de calculer une constante de diffusion.

Intérêt dans le cadre de la Recherche

Détermination d'un paramètre important de durabilité.

Type d'appareillage

Profile Grinder PF-1100 (Germann instruments, Danemark).

26. Chaine de maintien à pH constant pour la détermination des phosphates solubles dans l'eau

Bases et théorie de la technique

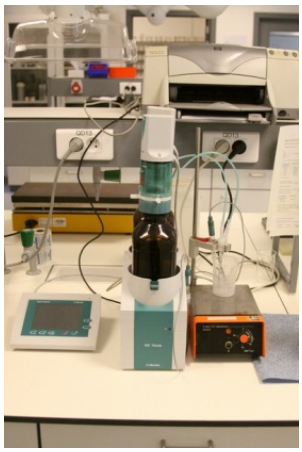
Cet appareillage est nécessaire pour la détermination des phosphates solubles dans l'eau. Cette méthode est applicable à toutes les cendres volantes et est exigée dans le cas de cendres volantes issues de la co-combustion.

Le principe revient à mesurer la concentration en pentoxyde de phosphore (mg/kg) dans une suspension d'eau déminéralisée agitée avec une quantité fixe de cendres volantes à pH constant de 8,5 ± 0,2.

Le principe général est assez semblable à celui décrit dans la chaine de lixiviation sur poudres.

Intérêt dans le cadre de la Recherche

Détermination d'une caractéristique importante des cendres volantes.



Type d'appareillage

Metrohm Touch Control Titrando 836.

27. Mesures de polissage accéléré, d'usure et de fragmentation de granulats

Bases et théorie de la technique

A faire

Type d'appareillage

A faire

Type d'appareillage

CPA & PSV de Cooper Wessex ; Micro-Deval et Los-Angeles de Mac-Ben

28. Spectrophotomètre pour la mesure des couleurs

Bases et théorie de la technique

A faire

Type d'appareillage

A faire

Type d'appareillage

Elscolab

29. Appareillage de mesure de conductivité thermique

Bases et théorie de la technique

A faire

Type d'appareillage

A faire

Type d'appareillage

Netzsch HFM 436