

## Présentation du dispositif expérimental

La figure 2.4 représente la ligne expérimentale. L'architecture générale du montage est similaire à celle du montage utilisé lors des travaux expérimentaux préliminaires exposés au chapitre 1 : la réaction se déroule en batch dans un réacteur pression-température connecté à une presse permettant l'injection de CO<sub>2</sub> à l'état supercritique et le maintien de la pression tout au long de l'expérience. Cependant, la ligne a été davantage instrumentée afin de répondre aux objectifs de quantification. Nous allons détailler dans les paragraphes qui suivent les différents éléments de ce banc expérimental.

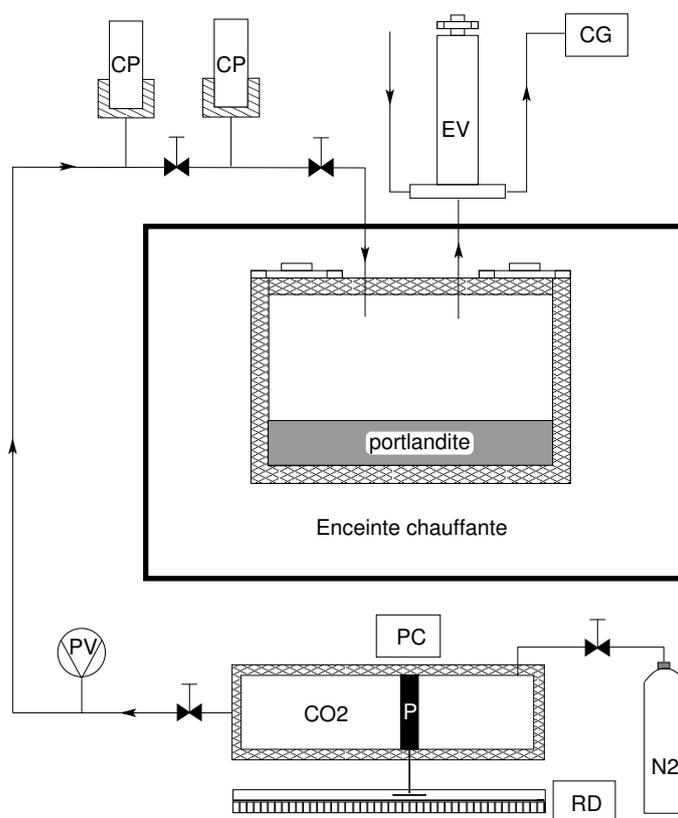


FIG. 2.4 – Schéma du dispositif expérimental. CP : capteur de pression; EV : échantillonneur en phase vapeur de type ROLSI™; P : piston; PV : pompe à vide; PC : presse chauffante; RD : règle de déplacement.

### La cellule de réaction

La figure 2.5 montre les deux réacteurs utilisés dans cette étude. Tous deux ont été usinés en titane. Les cellules sont cylindriques et développent un volume interne de 7.25 cm<sup>3</sup> pour la plus petite et de 12.95 cm<sup>3</sup> pour l'autre.

Le volume des cellules a été dimensionné pour permettre la réalisation des condi-

## 2.4 Présentation du dispositif expérimental

---

tions expérimentales propres aux trois expériences. La petite cellule est réservée aux expériences P<sub>0</sub>, P<sub>1</sub> et P<sub>3</sub>. La plus grande est dédiée à l'expérience P<sub>2</sub> pour laquelle un volume plus important est nécessaire afin que le fluide réactionnel demeure monophasique vapeur tout au long de la réaction.

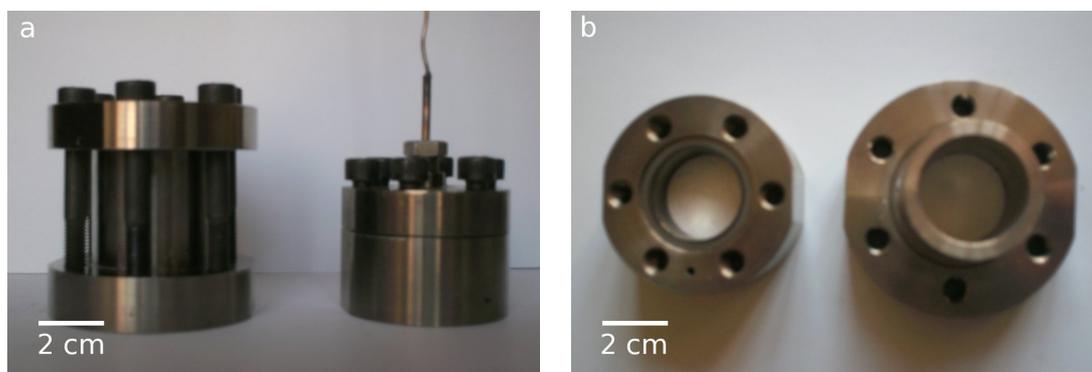


FIG. 2.5 – Vue des deux cellules de réaction : fermées (a) et ouvertes (b), on aperçoit alors la portlandite déposée au fond.

### L'échantillonneur de la phase vapeur

La grande cellule a été équipée d'un échantillonneur automatique afin de prélever la phase vapeur au cours de l'expérience P<sub>2</sub>. Cet appareil est un ROLSI<sup>TM</sup> électromagnétique, développé au Centre Énergétique et Procédés de l'École des Mines de Paris (Guilbot et al., 2000). Cet échantillonneur est monté au-dessus du corps de la cellule (cf. Fig. 2.6). Il permet de prélever, au cours de la réaction, aux conditions de pression et de température de l'expérience, un échantillon de la phase vapeur du fluide réactionnel. Il est relié à un chromatographe en phase gazeuse qui assure l'analyse du prélèvement.

L'intérêt de cet échantillonnage est de suivre *in situ* l'évolution de la composition du fluide réactionnel sans pour autant perturber le système : le volume prélevé est en effet très petit par rapport au volume interne de la cellule : 1 à 5  $\mu\text{L}$  à comparer aux 13 mL du réacteur.

### La presse chauffante et la règle de déplacement

L'alimentation en CO<sub>2</sub> est assurée par une presse à piston se situant à l'extrémité de la ligne expérimentale (cf. Fig. 2.7). Ce réservoir développe un volume voisin de 20 cm<sup>3</sup>. La presse est chauffée à 80°C afin que le CO<sub>2</sub> injecté soit supercritique. La pression est imposée par une bouteille d'azote connectée à l'amont de la presse.

Cet appareil a deux fonctions : assurer l'injection du CO<sub>2</sub> dans la cellule au début de l'expérience, puis maintenir constante la pression tout au long de l'expérience en compensant la variation de pression liée à la consommation de CO<sub>2</sub> et la production d'eau au cours de la carbonatation de la portlandite.

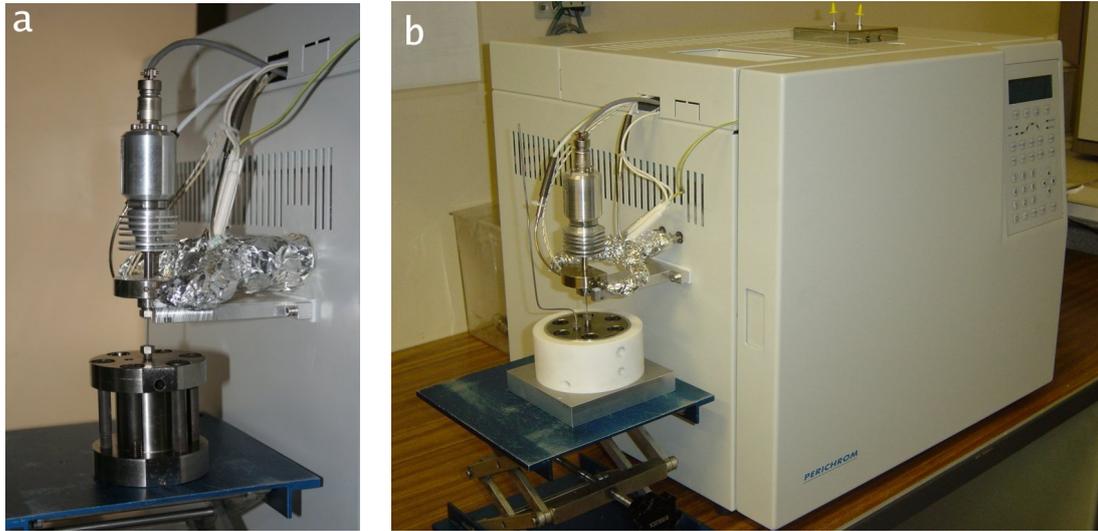


FIG. 2.6 – Vues de l'échantillonneur ROLSI<sup>TM</sup> : (a) monté sur la grande cellule lors d'un run de l'expérience P<sub>2</sub>, (b) relié au chromatographe en phase gazeuse.

Le débit de la presse au cours de l'injection et de la réaction a été suivi par le biais d'une règle de déplacement solidaire de la tige du piston. L'avancée du piston a été enregistrée en fonction du temps pour toutes les expériences de carbonatation *via* une unité d'acquisition.

### Les capteurs de pression et de température

Le banc expérimental est équipé de deux capteurs de pression DRUCK<sup>TM</sup> de type PTX611. Le premier mesure la pression dans la ligne d'injection, le second, la pression dans la cellule lorsque celle-ci est isolée. Les capteurs ont été régulièrement étalonnés par le biais d'une balance à poids morts.

La température de la cellule est mesurée par une sonde de platine Pt100 insérée dans le corps du réacteur. Deux autres sondes de même type ont été utilisées pour contrôler la température de la presse et de la partie aval de la ligne d'injection. Les sondes ont été étalonnées par rapport à une sonde de platine étalon, elle-même calibrée par le Laboratoire National suivant le protocole ITS99.

L'acquisition automatique des signaux des capteurs de pression et de température a été assurée par l'unité HP Agilent 34970A.

## 2.4 Présentation du dispositif expérimental

---



FIG. 2.7 – Vue générale de la ligne d'injection. 1 : enceinte chauffante ; 2 : capteurs de pression ; 3 : presse chauffante ; 4 : règle de déplacement ; 5 : acquisition de la pression et de la température ; 6 : acquisition du déplacement du piston de la presse ; 7 : bouteille d'azote connectée à l'arrière de la presse.

## 2.5 Présentation du protocole expérimental

### 2.5.1 Réactifs initiaux

La portlandite qui a servi de base à notre étude est un minéral synthétique fourni par Merck. Le degré de pureté minimum certifié par l'industriel est de 96% : la poudre contient au maximum 3% de calcite et 1% d'autres impuretés. Nous avons mesuré par la suite que la teneur en calcite initiale était de l'ordre de 1.5%. La portlandite se présente sous la forme d'une poudre blanche très fine. L'observation en microscopie électronique à balayage (cf. Fig. 2.8) révèle que la poudre se compose d'amas constitués de petites plaquettes hexagonales bien définies (jusqu'à 500 nm) et de grains à l'aspect fibreux. Quelques grains bien cristallisés de plus grosse taille (plusieurs microns) sont également visibles.

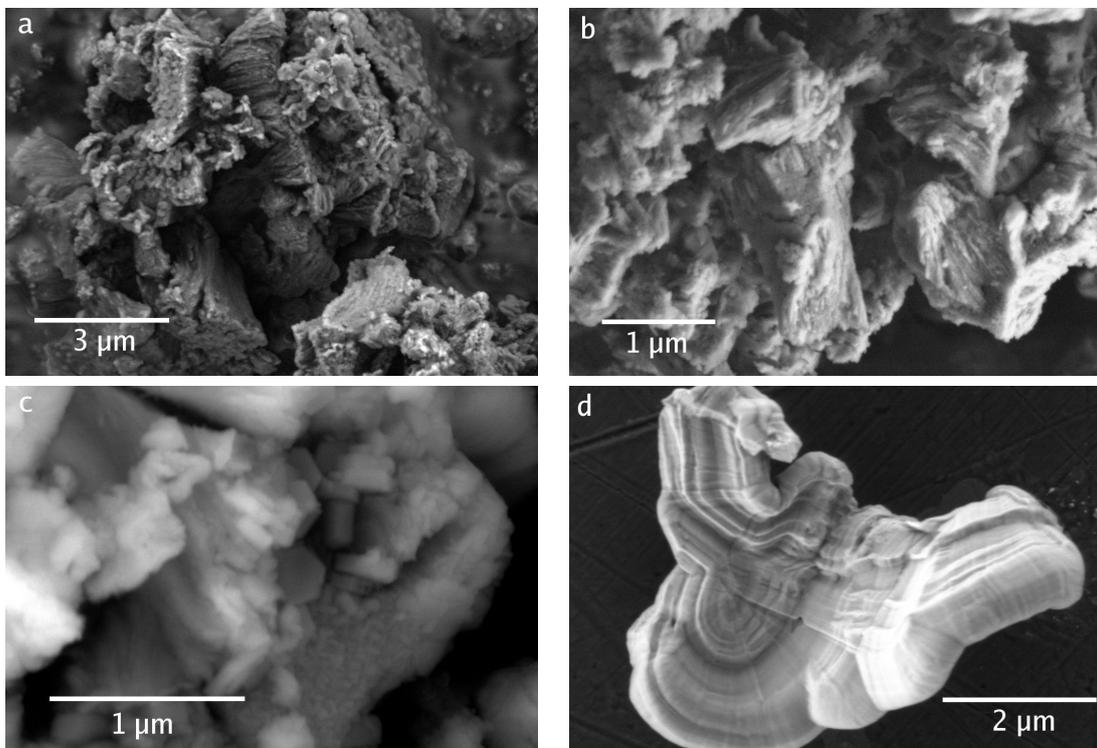


FIG. 2.8 – Photographies MEB de la portlandite avant réaction. Une part importante de la poudre se compose d'amas de grains irréguliers à l'aspect fibreux (a) et (b) ou de petites plaquettes hexagonales bien définies (c). Quelques grains, plus gros, bien cristallisés, sont également présents (d).

Le  $\text{CO}_2$  injecté dans la cellule a été fourni par Messer. Son degré de pureté est de 4.5 soit 99.995 vol%.

De l'eau déionisée a été utilisée pour ajuster la composition en eau initiale pour l'expérience  $P_1$ .

### 2.5.2 Déroulement d'un run de carbonatation

Pour les quatre expériences, le déroulement d'un run de carbonatation se décompose en 8 étapes.

1. La portlandite est pesée et disposée au fond de la cellule : le volume de minéral dans le réacteur représente une galette de 36 mm de diamètre pour une épaisseur de 1 à 2 mm suivant la quantité introduite.
2. La cellule est placée en étuve à 45°C pendant 12 heures afin d'éliminer les éventuelles traces d'eau interstitielle.
3. La cellule est scellée, puis connectée à la ligne d'injection, mais demeure isolée de cette dernière derrière une vanne.
4. La cellule est portée à la température souhaitée : le temps de chauffe varie entre 2 et 4 heures suivant la température du run. Nous avons vérifié, à ce stade, que la portlandite n'était pas altérée par la phase de chauffe, y compris en présence d'eau initiale.
5. Le CO<sub>2</sub> est ensuite injecté dans la cellule. La stabilisation de la pression est très rapide : de l'ordre de quelques secondes. L'injection du CO<sub>2</sub> est considérée comme le temps 0 de la réaction.
6. À la fin du temps de réaction souhaité, la cellule est à nouveau isolée de la ligne, immédiatement dépressurisée et séparée de son système de chauffe, enceinte ou coque chauffante. Cette dépressurisation à chaud assure l'évacuation du CO<sub>2</sub> et de la majeure partie de l'eau initialement présente (éventuellement) et/ou produite par la réaction. Aussi avons-nous considéré que cette étape marquait l'arrêt de la réaction.
7. La cellule est ouverte et à nouveau placée en étuve à 45°C pendant 12h afin d'éliminer de la poudre l'eau qui n'a pas été expulsée lors de la dépressurisation.
8. La poudre est alors prélevée : une petite fraction est réservée et sera observée en microscopie électronique, le restant est destiné à être analysé en diffraction de rayons X.

La figure 2.9 présente le suivi de la température et de la pression de la cellule au cours d'un run de carbonatation de l'expérience P<sub>1</sub> à 200°C. Durant toute la durée de la réaction, 5 minutes pour cet exemple, la pression et la température de la cellule ne varient pas.

Nous avons cependant mesuré, lors de certains chargements, une légère augmentation de la température due à une mise en pression trop rapide. Cet effet a été essentiellement remarqué à 80°C. L'amplitude de la variation n'excède pas 2° à 200°C et 5° à 80°C.

### 2.5.3 Conservation des échantillons

La portlandite étant un minéral particulièrement réactif, nous nous sommes interrogé sur sa possible carbonatation au contact du CO<sub>2</sub> atmosphérique. La figure 2.10 illustre le résultat d'une expérience consistant à préparer un échantillon de portlandite pure et à l'analyser en diffraction de rayons X toutes les 6 heures pendant une période de 12

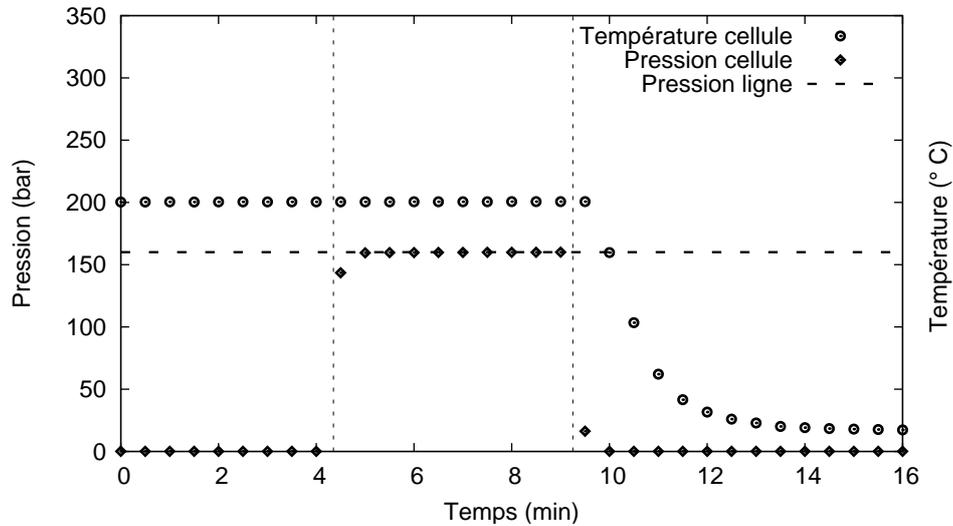


FIG. 2.9 – Enregistrement de la pression et de la température au cours d'un run de carbonatation. Les lignes pointillées verticales marquent le début (injection de  $\text{CO}_2$ ) et la fin du run (dépressurisation de la cellule).

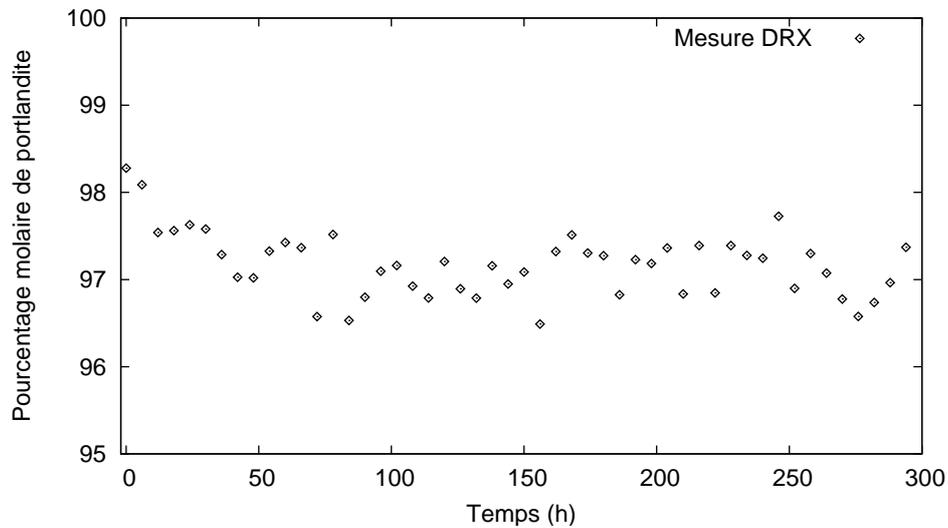


FIG. 2.10 – Carbonatation d'un échantillon de portlandite en conditions atmosphériques.

jours. Le résultat montre bien une carbonatation de l'ordre de 1% de la portlandite se manifestant essentiellement durant les 50 premières heures. L'absence d'une dérive linéaire au cours du temps a été reliée à l'hétérogénéité de la poudre : seule la fraction la plus « fragile », c'est-à-dire la plus mal cristallisée, est sensible sur un temps court aux faibles teneurs en  $\text{CO}_2$  de l'atmosphère. D'autre part, cette carbonatation semble être limitée à la surface de l'échantillon : au terme des 12 jours de l'expérience, la même poudre

a été mélangée, re préparée et analysée en DRX : elle présente un taux de carbonatation semblable à celui de la portlandite fraîche.

Face à la possibilité, limitée mais bien réelle, d'une carbonatation à l'atmosphère, nous avons essayé de procéder rapidement aux analyses DRX de la poudre (dans les deux ou trois jours suivant l'expérience). Quand cela n'a pas été possible, certains échantillons ont été conservés dans des tubes fermés sous atmosphère d'argon.

## 2.6 Observation de la fraction solide en microscopie électronique à balayage

La morphologie de la fraction solide, avant et après carbonatation, a été étudiée par observation en microscopie électronique à balayage (MEB). Deux types d'appareils ont été utilisés.

- Le LEO 774 qui est un MEB à émission thermoïonique (pointe tungstène). Avant l'observation, les poudres sont métallisées avec un alliage or-palladium.
- Le FEI Quanta 600-F qui est un MEB à effet de champ (FEG) environnemental. Le fonctionnement de cet appareil ne nécessite pas la métallisation de l'échantillon<sup>2</sup>. Cet appareil offre une meilleure résolution, en particulier pour les échantillons faiblement carbonatés.

Les réglages des deux appareils sont détaillés dans le tableau 2.4.

TAB. 2.4 – Paramètres d'utilisation des MEB au cours de notre étude.

	LEO 774	FEI Quanta 600-F
<b>Tension d'accélération</b>	15-30 kV	2.5 - 10 kV
<b>Détecteur</b>	BSE	LFD & BSED
<b>Courant de sonde</b>	10-30 pA	-
<b>Pression</b>	10 <sup>-5</sup> Torr	0.5-2.5 Torr
<b>Focalisation</b>	9 mm	5-10 mm
<b>Grandissement</b>	× 15000-60000	× 20000-100000

L'extrême finesse de la poudre initiale a rendu délicate l'observation MEB : nous étions dans les limites d'utilisation des appareils en termes de résolution. Nous disposons cependant de photographies MEB permettant de décrire de manière convaincante l'évolution de la morphologie de la fraction solide pour les trois expériences.

---

<sup>2</sup>En microscopie électronique environnementale, le vide n'est pas poussé dans la chambre. Celle-ci peut contenir un gaz (vapeur d'eau dans notre cas), qui va s'ioniser sous le faisceau d'électrons et c'est le plasma ainsi formé qui décharge la surface de l'échantillon.

## 2.7 Mesure de la surface spécifique par BET

La surface réactive est un paramètre dont dépendent fortement les cinétiques de précipitation et de dissolution minérales. On exprime couramment ces cinétiques par une loi de la forme (Lasaga, 1981) :

$$r = kS(1 - \Omega)$$

avec  $k$ , le coefficient de vitesse de la loi,  $\Omega$  l'état de saturation du milieu par rapport au minéral et  $S$  la surface réactive. Nous mesurerons la cinétique à l'origine de la courbe d'avancement, point pour lequel la surface peut être mesurée avec précision.

La surface spécifique initiale de la portlandite a été mesurée par la méthode de Brunauer, Emmett et Teller (BET) (Brunauer et al., 1938). Cette technique, dérivée de la théorie de Langmuir, est liée à la mesure du volume d'un gaz pouvant être adsorbé sur une surface solide.

Le principe consiste à faire varier la pression, à température constante, et à mesurer le volume de gaz adsorbé à la surface du minéral. L'expression de l'isotherme ainsi obtenue est donnée par :

$$\frac{1}{V_a \left( \frac{P_0}{P} - 1 \right)} = \left( \frac{P_0}{P} \right) \frac{C - 1}{C V_m} + \frac{1}{C V_m}$$

où  $P$  et  $P_0$  désignent la pression du système et la pression de vapeur saturante à la température d'adsorption,  $V_m$  est le volume de la première couche de gaz adsorbé,  $V_a$  est le volume total de gaz adsorbé,  $C$  est une constante dépendant de la chaleur d'adsorption et de la température de liquéfaction du gaz.

La mesure a été réalisée avec de l'azote pour une température de  $77\text{ K}$  et une pression variant entre 52 et 104 mm de mercure. La figure 2.11 montre l'allure de l'isotherme mesurée.

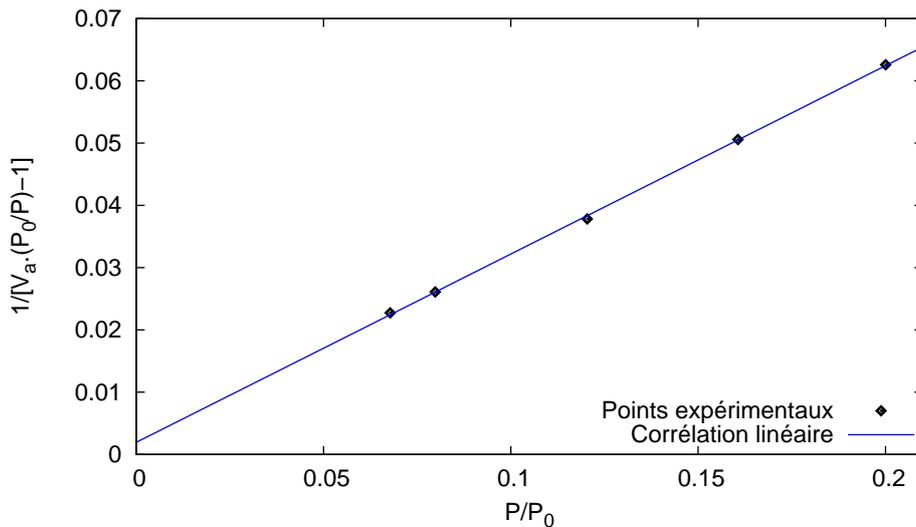


FIG. 2.11 – Isotherme d'adsorption BET à l'azote mesurée à  $77\text{ K}$  pour la portlandite.

Pour la gamme de pression relative considérée, l'isotherme est linéaire, ce qui permet de calculer graphiquement  $V_m$  le volume de la première couche de gaz adsorbé, et la constante  $C$  :

$$\begin{cases} V_m &= \frac{1}{A+B} \\ C &= 1 + \frac{A}{B} \end{cases}$$

où  $A$  et  $B$  désignent la pente et l'ordonnée à l'origine de la droite. La surface spécifique BET est alors déterminée par la relation suivante :

$$S_{BET} = \frac{V_m N s}{V}$$

où  $V$  désigne le volume total du système,  $N$  le nombre d'avogadro, et  $s$  la surface occupée par un atome d'azote.

D'après la méthode BET, la surface spécifique développée par la portlandite utilisée au cours de nos expériences vaut :  $14.3 \pm 0.15 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ . Cette valeur est en accord avec les mesures BET azote réalisées sur de la portlandite synthétique par [Shih et al. \(1999\)](#) : aux alentours de  $10 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ .

## 2.8 Analyse du fluide réactionnel par chromatographie en phase gazeuse.

L'évolution de la teneur en eau dans la phase vapeur a été mesurée au cours de l'expérience  $P_2$  par chromatographie en phase gazeuse (CPG). La présence d'eau liquide, pour l'expérience  $P_1$  impose une teneur en eau constante dans la phase vapeur ; aussi n'y a-t-il pas d'intérêt à la mesurer. Il en est de même pour l'expérience  $P_3$ , après l'apparition de la phase liquide riche en eau (nous verrons par la suite qu'elle se produit très rapidement).

### 2.8.1 Présentation de la méthode

La technique de chromatographie en phase gazeuse a été découverte par [Martin et Synge \(1941\)](#). Elle permet de séparer et de quantifier différents composés dans un mélange gazeux.

La séparation s'effectue au moyen d'une colonne contenant une phase stationnaire dont l'affinité est spécifique pour chacun des composés à analyser. La colonne est balayée par un gaz vecteur qui entraîne l'échantillon, et les différents composés, retenus selectivement, se séparent le long du parcours. Leur temps d'arrivée au détecteur est appelé temps de rétention. Il est caractéristique de la nature du composé pour une colonne donnée. À la sortie de la colonne, un détecteur mesure la quantité de chaque constituant.

La figure 2.12 montre un spectre de chromatographie caractéristique d'une série de prélèvements du fluide réactionnel de l'expérience  $P_2$ . Les pics marquent la sortie des composés  $\text{H}_2\text{O}$  et  $\text{CO}_2$ . La surface des pics est fonction de la proportion du composé. Attention : la sensibilité du détecteur a été multipliée par 10 pour l'eau. À sensibilité égale l'aire du pic caractéristique de l'eau serait en fait beaucoup plus petite.

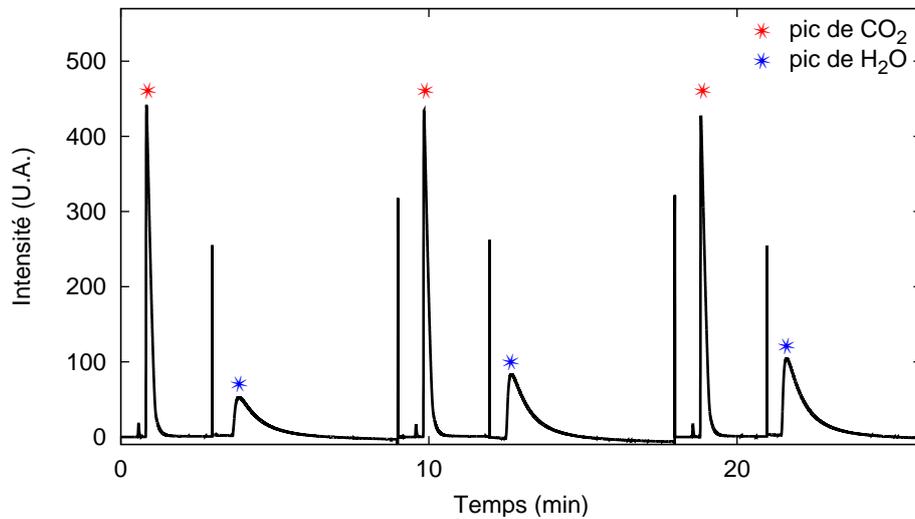


FIG. 2.12 – Spectre de chromatographie en phase gazeuse d'une série de prélèvements. Les pics très fins à 3, 9, 12, 18 et 21 minutes correspondent au changement de sensibilité du détecteur avant et après chaque pic d'eau.

### 2.8.2 Moyens de mesure et d'acquisition.

Les mesures de compositions en phase vapeur ont été réalisées à l'aide du chromatographe PERICHROM PR200. Une colonne de type Porapak Q, fournie par Restek, a été choisie. Elle permet de séparer correctement les composés à analyser : l'eau et le  $\text{CO}_2$ . Pour ce couple de molécules, le facteur de résolution de la colonne  $R_s$  est supérieur à 1, garantissant le non recouvrement de la sortie des composés.

$$R_s = 2 \frac{t_{r1} - t_{r2}}{\omega_1 + \omega_2}$$

$t_r$  est le temps de rétention et  $\omega$  est un facteur de la durée de sortie du composé.

Nous avons utilisé un capteur de type TCD (Thermal Conductivity Detector) dont le principe repose sur la mesure de la conductibilité thermique des mélanges gazeux. Enfin, l'analyse des spectres de chromatographie, c'est-à-dire la mesure du temps de rétention et de l'aire des pics a été faite à l'aide du logiciel WINILAB III développé par Perichrom.

Le tableau 2.5 détaille les réglages de l'appareil.

### 2.8.3 Étalonnage de l'appareil

L'étalonnage du capteur TCD pour l'eau et le  $\text{CO}_2$  a été réalisé par injection de volumes connus, à la seringue, dans la colonne de séparation. On obtient alors une relation entre la surface du pic de sortie du composé et le nombre de moles injectées :

$$n_i = f_i(S_i)$$

TAB. 2.5 – Paramètres d'utilisation du chromatographe en phase gazeuse.

<b>Colonne</b>	
Type	: Porapak Q
Longueur	: 3 m
Température	: 100°C
<b>Gaz vecteur</b>	
Nature	: Argon
Débit	: 23 ml.min <sup>-1</sup>
<b>Détecteur</b>	
Type	: TCD
Température	: 150°C

où  $n_i$  désigne le nombre de moles du composé  $i$  et  $S_i$  la surface du pic de sortie du composé  $i$ .

La figure 2.13 présente la courbe d'étalonnage obtenue pour le CO<sub>2</sub> ainsi que les écarts entre les valeurs expérimentales et les valeurs calculées. La fonction  $f$  que nous avons ajustée est un polynôme de degré 2. L'erreur relative pour le CO<sub>2</sub> est comprise entre  $\pm 1\%$ . Pour l'eau, elle est comprise entre  $\pm 3\%$ .

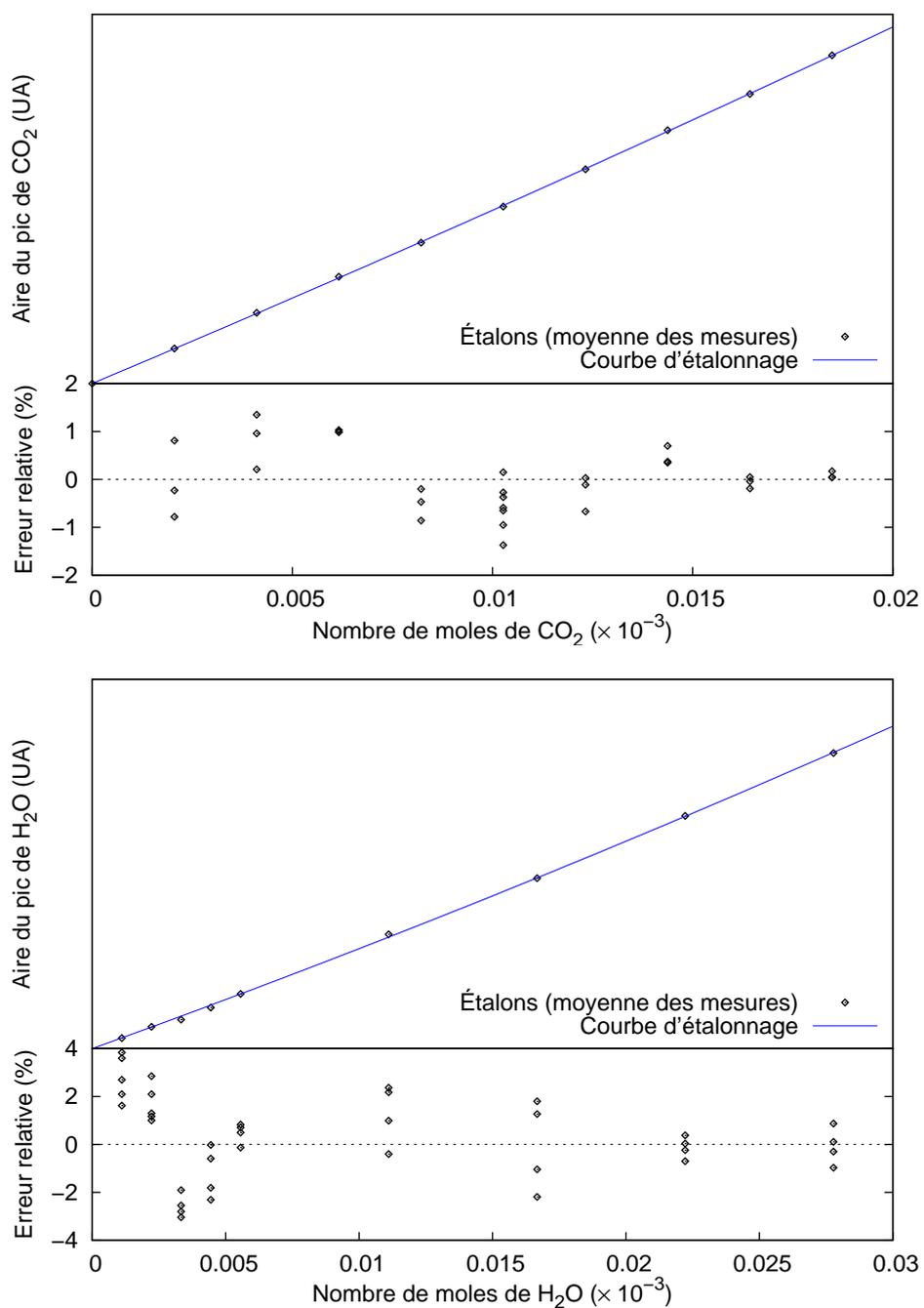


FIG. 2.13 – Courbes d'étalonnage du CPG pour les composés CO<sub>2</sub> et H<sub>2</sub>O et écarts relatifs des points expérimentaux à la courbe d'étalonnage.

## 2.9 Analyse de la fraction solide par diffraction de rayons X

La fraction solide de chaque expérience a été analysée en diffraction de rayons X afin de mesurer le taux de carbonatation de la portlandite. Le taux de carbonatation est défini par :

$$T_{\text{carb}} = \frac{n_{\text{portlandite}}^{\circ} - n_{\text{portlandite}}}{n_{\text{portlandite}}^{\circ}} \times 100 \quad (2.2)$$

où  $n_{\text{portlandite}}$  désigne la quantité de portlandite dans l'échantillon analysé et  $n_{\text{portlandite}}^{\circ}$  la quantité de portlandite initiale introduite dans le réacteur. La quantité de matière  $n$  est exprimée en mol. Il est alors possible, connaissant le nombre total de moles minérales du système :

$$n_{\text{minéral}} = n_{\text{portlandite}} + n_{\text{calcite}} = n_{\text{portlandite}}^{\circ} + n_{\text{calcite}}^{\circ}$$

de calculer le nombre de moles de calcite dans l'échantillon :

$$n_{\text{calcite}} = n_{\text{calcite}}^{\circ} + T_{\text{carb}} n_{\text{portlandite}}^{\circ}$$

L'objectif de l'analyse en diffraction de rayons X est donc de quantifier les proportions respectives de calcite et de portlandite dans la fraction solide.

### 2.9.1 Présentation de la méthode

L'analyse de la structure d'un corps cristallisé par la diffraction des rayons X (DRX) remonte au début du XX<sup>e</sup> siècle. Le phénomène a été découvert par Max von Laue, puis largement étudié par sir William Henry Bragg et son fils sir William Lawrence Bragg. La technique proprement dite de diffraction de rayons X sur poudre fut développée parallèlement par Peter Debye et Paul Scherrer ([Debye et Scherrer, 1916](#)) et Albert Wallace Hull ([Hull., 1917](#)).

Le principe de la méthode consiste à soumettre un cristal à un rayonnement X et à enregistrer le rayonnement X réémis après avoir été diffracté dans le réseau cristallin. La réémission d'un rayonnement électromagnétique par la matière est appelé diffusion Rayleigh. Elle est liée à l'interaction entre les atomes et le rayonnement : la vibration ondulatoire du nuage électronique des atomes, induite par le champ électrique de l'onde, est à l'origine de l'émission d'une onde de même fréquence.

Dans un réseau cristallin, le rayonnement X diffusé est diffracté car les distances interatomiques du réseau cristallin sont du même ordre de grandeur (Å) que la longueur d'onde d'un rayon X comprise entre 5 pm et 10 nm. Au final, le rayonnement X n'est réémis que dans les directions de l'espace pour lesquelles les interférences entre les ondes diffractées sont positives. Ces directions sont appelées pics de diffraction et sont données par la loi de Bragg :

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

avec,  $d$ , la distance interréticulaire,  $\theta$ , le demi-angle de déviation,  $n$ , l'ordre de réfraction et  $\lambda$ , la longueur d'onde du rayonnement X.

Chaque minéral ayant une structure atomique donnée, son analyse en diffraction de rayons X conduit à l'obtention d'une liste de pics de diffraction propres dont la position

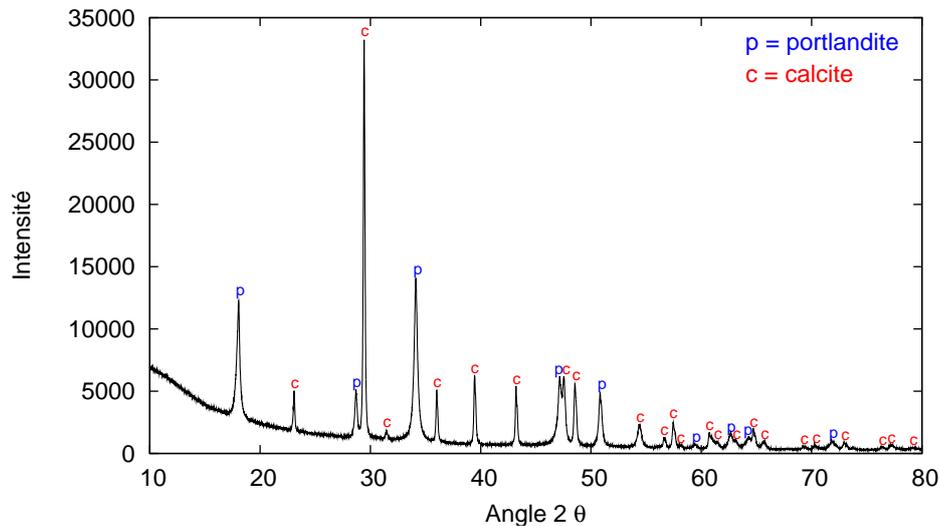


FIG. 2.14 – Diagramme de diffraction de rayons X du mélange portlandite-calcite.

et l'intensité relative comparée à celle du pic principal constituent une véritable signature de la phase cristalline. Le tracé de ces pics de diffraction en fonction, par exemple, du demi angle de déviation, est appelé diagramme de diffraction. La figure 2.14 montre un diagramme DRX obtenu pour un mélange de calcite et de portlandite : chaque pic peut être attribué, soit à la portlandite, soit à la calcite.

### 2.9.2 Moyens de mesure et d'acquisition.

Toutes les mesures DRX de cette étude ont été réalisées à l'aide du diffractomètre de rayons X Philips PW 3040/60. L'acquisition des diagrammes DRX est assurée par le logiciel X'PERT DATA COLLECTOR développé par Philips. Les réglages de l'appareil sont résumés dans le tableau 2.6.

L'analyse des diagrammes DRX a été réalisée à l'aide du logiciel PROFIT développé par Philips. Sur chaque diagramme ont été mesurées la position, l'intensité, la surface et la largeur à mi-hauteur des pics principaux de la calcite et de la portlandite.

### 2.9.3 Quantification par la méthode des surfaces de pics

#### Principe

La méthode de la surface des pics est une technique d'analyse quantitative. Elle repose sur le fait que, dans un mélange, la concentration d'une phase est fonction de la surface des pics de diffraction. Comme l'intensité relative des pics par rapport au pic principal est constante, il est possible de suivre l'évolution de la surface sur un seul pic. On choisit en général un pic bien isolé de forte intensité, le pic principal si possible. La

TAB. 2.6 – Paramètres d'utilisation du diffractomètre de rayons X.

<b>Source de rayons X</b>	
Nature du filament	: Cuivre
Tension - courant	: 40 kV - 30 mA
Longueur d'onde ( $K\alpha$ )	: 1.541874 Å
<b>Balayage</b>	
Domaine d'analyse	: 10°- 80° <sup>a</sup> ou 14°- 42° <sup>b</sup>
Pas d'analyse	: 0.0083731°
Vitesse de balayage	: 0.012497 °.s <sup>-1</sup>

<sup>a</sup>Pour les diagrammes complets

<sup>b</sup>Pour l'étalonnage et les mesures de surfaces sur les pics principaux de la calcite et de la portlandite

concentration d'une phase du mélange s'écrit alors :

$$C_i = f_i(S_i)$$

où  $C_i$  désigne la concentration de l'espèce  $i$  et  $S_i$  la surface du pic principal de diffraction de l'espèce  $i$ .

Nous avons opté pour un protocole de calibration externe consistant à préparer des échantillons de composition connue, à mesurer la surface du pic principal de diffraction de la calcite et de la portlandite et à ajuster une fonction  $f$  sur les points expérimentaux ainsi obtenus.

Remarquons que notre système se prête particulièrement bien à ce mode de quantification. Tout d'abord, les pics principaux de diffraction de la calcite et de la portlandite sont bien isolés dans le diagramme DRX (cf. Fig. 2.14) : l'absence de recouvrement permet une mesure directe de la surface. Vient ensuite la simplicité de la composition du mélange : ne comportant que deux phases, il est possible de ne construire qu'une seule fonction d'étalonnage, pour la calcite par exemple, et les concentrations en portlandite sont alors données par :

$$C_{\text{portlandite}} = 100 - C_{\text{calcite}}$$

où  $C_{\text{calcite}}$  et  $C_{\text{portlandite}}$  désignent les concentrations en calcite et en portlandite exprimées en pourcentage molaire. Nous construirons néanmoins les deux fonctions  $f_{\text{calcite}}$  et  $f_{\text{portlandite}}$ , et nous vérifierons si elles sont concordantes sur les échantillons.

### Préparation des étalons

Nous avons identifié deux facteurs susceptibles d'influer sur l'étalonnage : l'homogénéité du mélange et la cristallinité des cristaux utilisés pour préparer les étalons.

L'homogénéité doit être parfaite car seuls les premiers micromètres de la poudre sont pénétrés par le faisceau de rayons X. La surface même de la préparation doit donc être

représentative de la composition de l'étalon. Aussi avons-nous veillé à mêler longuement les poudres au sein d'un mortier d'agate, puis à confectionner, pour chaque étalon, entre deux et quatre préparations afin de nous assurer de l'homogénéité effective du mélange.

La cristallinité renvoie à la taille des domaines cohérents du cristal, c'est-à-dire à la qualité de cristallisation du minéral. Ce facteur peut s'estimer sur un diagramme DRX à partir des largeurs à mi-hauteur des pics : une bonne cristallinité est associée à des pics fins. Il est alors évident que ce paramètre aura une influence sur la surface des pics principaux de la portlandite et de la calcite. Pour diminuer ce facteur d'imprécision, nous avons utilisé la même portlandite que pour les expériences et nous avons « fabriqué » une calcite dont la cristallinité se rapproche *a priori* de celle qui sera présente dans les échantillons : elle provient de la carbonatation complète de portlandite dans les mêmes conditions que l'expérience P<sub>1</sub> pendant 48 heures.

TAB. 2.7 – Composition des étalons (pour 100 g de poudre par étalon).

Numéro	Préparation (g)		% massique		% molaire	
	calcite	portlandite	calcite	portlandite	calcite	portlandite
1	0	100	1.50 <sup>a</sup>	98.50	1.11	98.89
2	10	90	11.35	88.65	8.66	91.34
3	25	75	26.13	73.87	20.75	79.25
4	50	50	50.50	49.50	43.03	56.97
5	75	25	75.13	24.87	69.09	30.91
6	90	10	90.25	9.75	87.14	12.86
7	100	0	100.00	0.00	100.00	0.00

<sup>a</sup> La portlandite de synthèse contient 1.5% de calcite.

Sept étalons ont donc été préparés en mélangeant des masses définies de poudres « calcite » et « portlandite ». Les pesées ont été effectuées à l'aide d'une balance mécanique Sartorius offrant une précision de 0.1 mg. Le tableau 2.7 détaille la composition des étalons. Notons que la portlandite contient une fraction de calcite qui a été quantifiée à 1.5%. La composition des étalons a été corrigée de cette teneur initiale en calcite et convertie en fraction molaire, unité choisie pour représenter le taux de carbonatation (cf. Eq.2.2).

### Courbes d'étalonnage du diffractomètre.

La figure 2.15 représente les courbes d'étalonnage  $f_{\text{calcite}}$  et  $f_{\text{portlandite}}$ , obtenues à partir de la mesure de l'évolution de la surface des pics principaux de la calcite et de la portlandite. La fonction  $f$  que nous avons ajustée est un polynôme de degré 2.

Pour la calcite, l'erreur relative, c'est-à-dire l'écart des mesures expérimentales à la courbe d'étalonnage, est comprise entre +4 et -2% sur l'ensemble de la gamme et est de l'ordre de  $\pm 1\%$  pour les étalons composés d'au moins 40% de calcite.

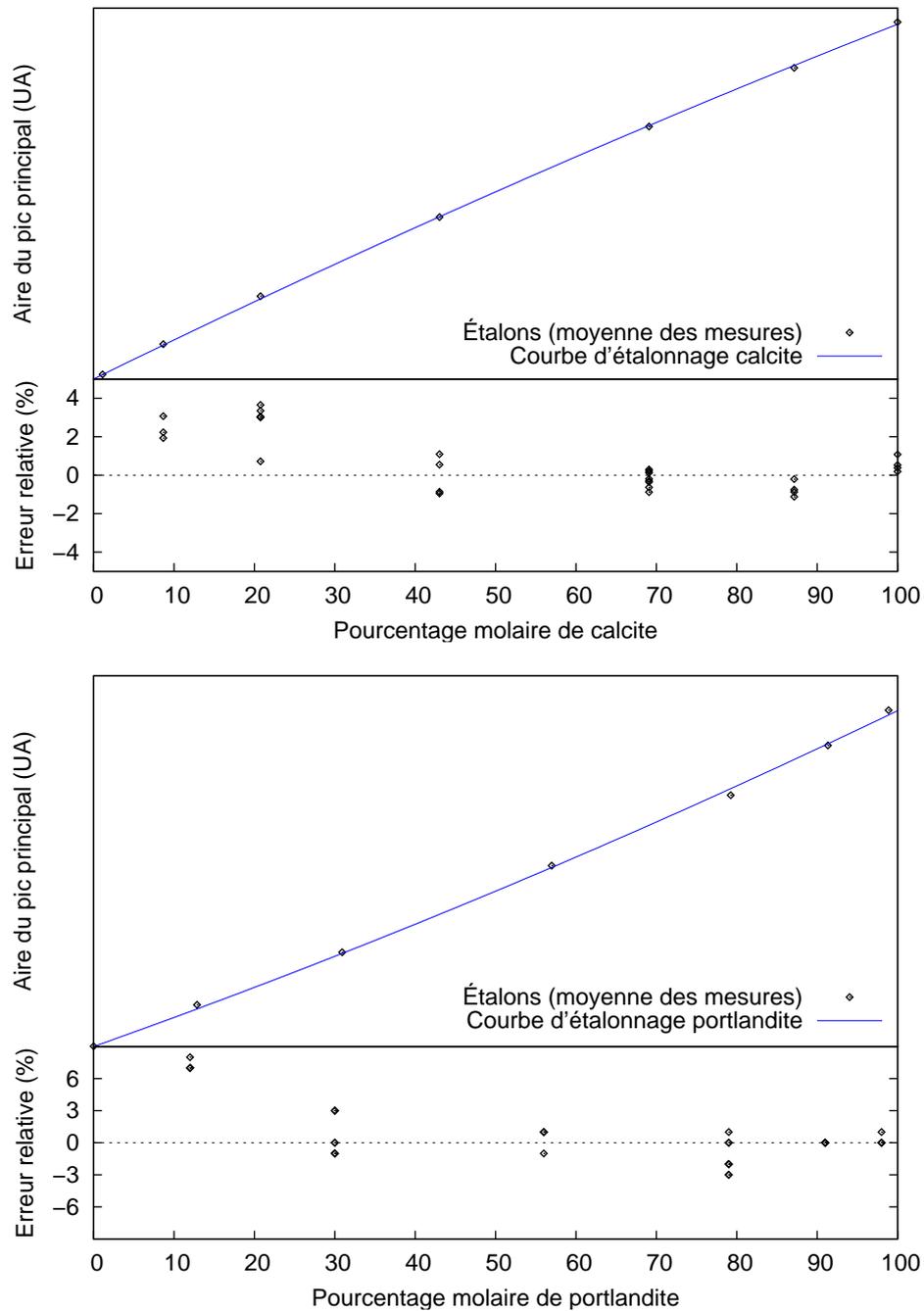


FIG. 2.15 – Courbes d'étalonnage du diffractomètre de rayons X et écarts relatifs des points expérimentaux à la courbe d'étalonnage :  $f_{\text{calcite}}$  en haut et  $f_{\text{portlandite}}$  en bas.

Pour la portlandite, la qualité de l'étalonnage semble moins bonne : l'erreur relative est comprise entre  $-3$  et  $+8$  % pour des concentrations en portlandite supérieure à 10%. Pour un étalon comportant moins de 5 % de portlandite (test non représenté ici), l'erreur

est supérieure à 20%.

Dans la pratique, les échantillons de portlandite « carbonatée » comporteront au minimum 30% de calcite. Aussi préférons-nous la courbe d'étalonnage établie à partir de l'évolution du pic principal de calcite :  $f_{\text{calcite}}$  représente en effet précisément les compositions pour les étalons comportant au moins 40% de calcite.

Nous avons cherché à comprendre la différence de comportement de la calcite et de la portlandite lors de l'étalonnage. La cristallinité des minéraux utilisés en est probablement la cause. Comme nous le verrons par la suite, la calcite fabriquée dans les conditions de  $P_1$  que nous avons utilisée pour les étalons est bien cristallisée. En revanche, la cristallinité de la portlandite ne semble pas homogène : l'observation MEB (cf Fig. 2.8) révèle qu'une fraction importante de la portlandite est fibreuse et *a priori* moins bien cristallisée. Cette hétérogénéité implique que la cristallinité « moyenne » de la portlandite dépend de la proportion de grains fibreux (ou de grains bien cristallisés) à la surface de l'échantillon. Dans ces conditions, l'importance des erreurs relatives enregistrées pour les faibles concentrations en portlandite peut être attribuée à une variation de cette cristallinité moyenne en fonction de la quantité de portlandite dans l'étalon. Au cours de l'expérience, ce biais sera d'autant plus important que l'on s'attend à consommer préférentiellement la partie la plus fine. L'évolution de la granulométrie tendrait alors à faire évoluer plus encore la cristallinité de la portlandite et à s'éloigner de la courbe d'étalonnage.

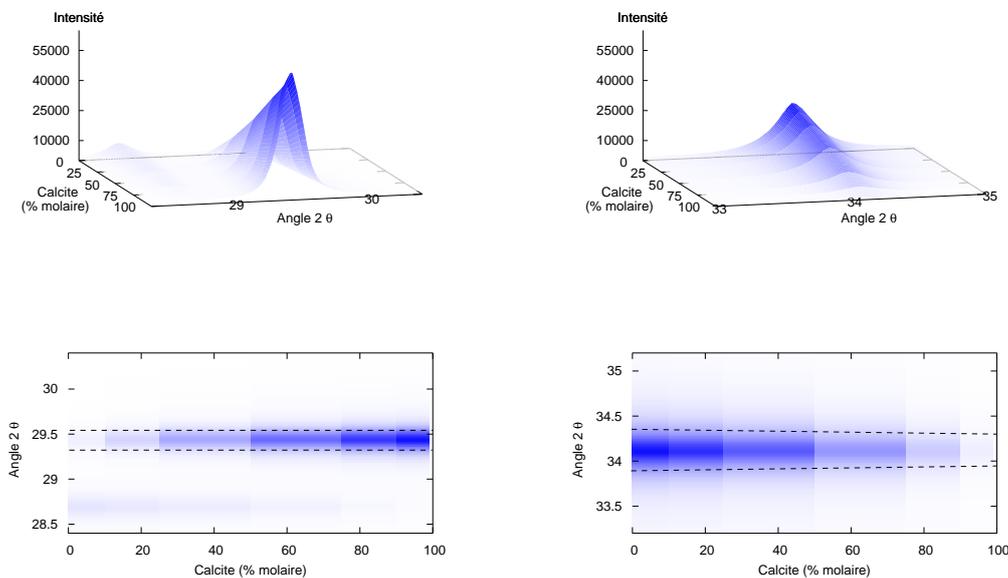


FIG. 2.16 – Évolution de la surface et de la largeur à mi-hauteur du pic principal de diffraction en fonction de la teneur en calcite dans le mélange : à gauche pour la calcite et à droite pour la portlandite. La largeur à mi-hauteur est représentée par les lignes pointillées.

Cette hypothèse semble attestée par la mesure de la largeur à mi-hauteur des pics principaux de la calcite et de la portlandite pour les sept étalons. Ce paramètre, indicateur de la cristallinité du minéral, reste constant pour la calcite quelle que soit sa proportion. En revanche, la largeur à mi-hauteur du pic principal de la portlandite diminue pour les concentrations faibles. La figure 2.16 représente l'évolution de la surface et de la largeur à mi-hauteur des pics principaux de la portlandite et de la calcite en fonction de la fraction molaire de la calcite dans l'étalon.

### Validité de l'étalonnage

Le protocole d'étalonnage apparaît satisfaisant à condition toutefois de s'assurer du respect des hypothèses évoquées en préambule de cette section. Nous avons déjà discuté de l'importance de la cristallinité des minéraux : l'homogénéité de la calcite en terme de cristallinité nous a conduit à retenir la fonction d'étalonnage établie à partir de cette phase. Concernant la qualité du mélange, nous avons vérifié que les mesures de la fraction molaire en calcite pour les différentes préparations de chaque étalon étaient faiblement dispersées : de l'ordre de 1% pour les teneurs en calcite supérieures à 40% (cf. Tab. 2.8). Cette faible dispersion témoigne d'une bonne homogénéité du mélange, mais n'atteste pas que la surface de la préparation est bien représentative de la composition du mélange. Notre crainte est due à la finesse de la poudre « portlandite » qui pourrait être à l'origine d'une ségrégation des phases au niveau de la surface au cours de la préparation de l'échantillon.

TAB. 2.8 – Dispersion des mesures de la fraction molaire en calcite pour les différentes préparations des étalons.

Étalon	Dispersion %
1	4.8
2	2.2
3	4.4
4	1.1
5	0.6
6	0.5
7	0.3

Pour mettre un terme à cette discussion, nous avons procédé à l'analyse Rietveld des étalons. Cette technique permet de quantifier les phases d'un mélange à partir du seul diagramme DRX. La concordance de cette analyse avec les résultats de l'étalonnage externe permettra de valider fortement notre protocole d'étalonnage.

### 2.9.4 Analyse de la calibration par la méthode de Rietveld

#### Principe

La méthode de Rietveld doit son nom au cristallographe Hugo Rietveld. Développée initialement pour la diffraction de neutrons (Rietveld, 1967, 1969) ; son principe consiste à simuler un diagramme de diffraction à partir d'un modèle de la cristallographie de l'échantillon puis à ajuster le diagramme simulé sur le diagramme mesuré par la méthode des moindres carrés :

$$\chi^2 = \sum_i w_i (y_i - I(2\theta, p))^2 \quad (2.3)$$

où  $y_i$  désigne l'intensité mesurée au pas d'analyse  $i$ ,  $I(2\theta, p)$  le diagramme théorique dépendant d'un certain nombre de paramètres groupés dans le vecteur  $p$  et  $w_i$  le poids des mesures. On considère généralement que l'erreur effectuée sur la mesure suit une loi de Poisson (Will, 2006). En pratique, les  $y_i$  sont assez élevés (de l'ordre de  $10^3$  sur nos diagrammes) pour que les fluctuations poissonniennes soient considérées comme gaussiennes, ce qui justifie le recours à la méthode de minimisation des moindres carrés.

Dans le cadre d'une approche quantitative, l'ajustement comprend deux étapes. La première consiste à fixer des concentrations arbitraires<sup>3</sup> et à ajuster tous les paramètres décrivant la structure cristallographique des phases du mélange (Ajustement de Le Bail). Les paramètres relatifs à la nature chimique et à la composition du mélange sont raffinés dans un second temps (Ajustement de Rietveld). Nous ne détaillerons pas davantage la méthode de minimisation, mais il nous a semblé utile de préciser en annexe quels étaient les principaux paramètres que nous avons ajustés.

#### Résultat de l'ajustement par la méthode de Rietveld

L'analyse quantitative des diagrammes DRX par la méthode de Rietveld a été réalisée à l'aide du Logiciel FULLPROF (Rodríguez-Carvajal, 1993). Les données décrivant les éléments de symétrie du réseau cristallin de la calcite et de la portlandite sont issues des tables internationales de cristallographie (Hahn, 1983). Les positions et occupations atomiques, ainsi que les paramètres de Debye-Waller ont été raffinés à partir des mesures expérimentales de Li et al. (2005) pour la calcite et de Henderson et Gutowski (1962) et Nagai et al. (2000) pour la portlandite.

À titre d'illustration, la figure 2.17 représente le résultat de l'ajustement par la méthode de Rietveld pour les diagrammes DRX des étalons 2, 4 et 7.

**Résultat quantitatifs** Quatre diagrammes DRX, correspondant à autant de préparations, ont été analysés pour chaque étalon. Le tableau 2.9 détaille les fractions massiques de calcite obtenues par l'analyse Rietveld. Les résultats présentés correspondent à la moyenne des quatre valeurs calculées pour chaque étalon. L'écart absolu avec la fraction massique de calcite introduite dans l'étalon est compris entre 0.5 et 13.3% sur l'ensemble de la gamme, et est inférieur à 2.5% pour les étalons contenant plus de 50% de calcite en

<sup>3</sup>Les intensités calculées sont alors « calées » sur les intensités observées.

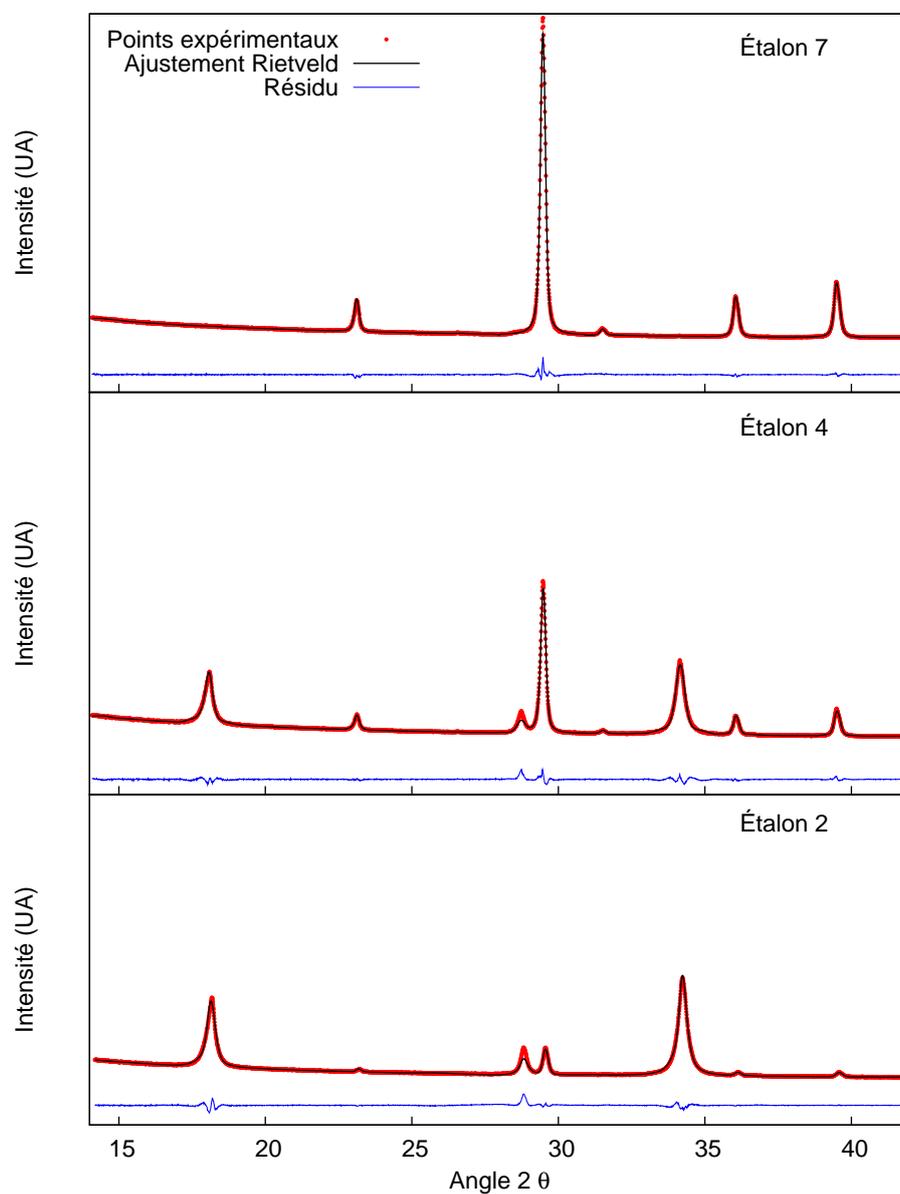


FIG. 2.17 – Résultat de l'ajustement Rietveld sur les diagrammes DRX des étalons 2, 4 et 7.

masse (43% en fraction molaire) soit pour la gamme sur laquelle porteront nos mesures expérimentales.

TAB. 2.9 – Fraction molaire en calcite obtenue par analyse Rietveld des diagrammes DRX des étalons.

Étalon	Calcite étalon (% massique)	Calcite calculée (% massique)	Écart absolu (%)
1	1.5	1.7	13.3
2	11.3	10.5	7.1
3	26.1	29.5	13.0
4	50.7	52.0	2.5
5	75.3	76.0	0.9
6	90.1	88.1	2.2
7	100.0	99.5	0.5

La figure 2.18 permet de visualiser la faible dispersion des quatre analyses Rietveld réalisées pour chacun des étalons, ainsi que l'écart relatif entre la fraction massique de calcite introduite dans l'étalon et celle issue de l'analyse Rietveld.

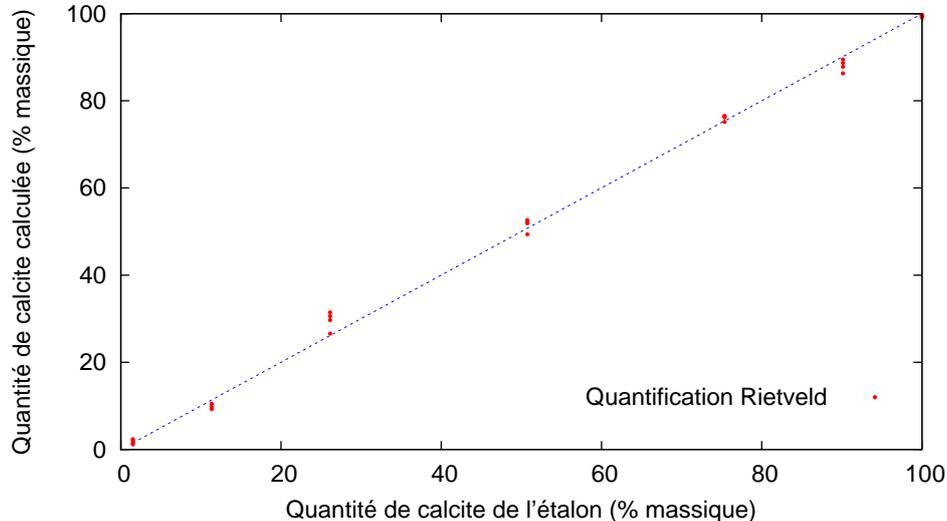


FIG. 2.18 – Écart de l'analyse Rietveld à la composition théorique des étalons.

## Conclusion

L'analyse Rietveld permet de valider fortement le protocole de quantification par mesure de la surface des pics : elle représente remarquablement bien les compositions

des étalons utilisés pour construire les courbes d'étalonnage. Ces résultats démontrent en particulier que la surface de la préparation DRX est bien représentative de la composition du mélange.

Cependant, il est important de garder à l'esprit que notre protocole d'étalonnage est en partie dépendant de la cristallinité des minéraux. Nous avons rejeté la courbe d'étalonnage construite à partir du pic principal de la calcite pour cette raison. La calcite s'est révélée plus « stable » au cours de la calibration, reste à vérifier qu'elle le sera pendant les expériences. Celle que nous avons utilisée pour fabriquer les étalons provient en effet de la carbonatation *complète* de portlandite dans les conditions de l'expérience P<sub>1</sub>.

### 2.9.5 Répétabilité de la mesure DRX

Nous possédons déjà quelques éléments en faveur d'une bonne répétabilité de la mesure DRX sur notre matériel : la dispersion des mesures effectuées sur les différentes préparations de chaque étalon était faible (cf. Tab. 2.8). La dispersion était même d'autant plus faible que la fraction molaire en calcite augmentait : l'influence de l'hétérogénéité de la portlandite sur la qualité du mélange avait été évoquée pour expliquer cette corrélation.

Afin d'avoir une estimation plus précise de l'erreur pouvant être imputée à l'analyse DRX, nous avons réalisé deux séries de mesures.

- La première est destinée à quantifier l'erreur liée à l'analyse DRX elle-même. Les mesures proviennent d'un test que nous avons déjà présenté. Il consistait à analyser un échantillon de portlandite pure toutes les six heures pendant 12 jours (cf. Fig. 2.10). Nous ne considérons évidemment pas les deux premiers jours marqués par une légère carbonatation de la portlandite au contact du CO<sub>2</sub> atmosphérique (cf. Fig. 2.10). La dispersion des 42 points de mesure est très faible : elle est représentée dans la figure 2.19 (figure du haut). L'écart type mesuré sur l'histogramme de dispersion est 0.35.
- La seconde vise à estimer l'erreur effectuée lors du processus complet de la mesure DRX : préparation de l'échantillon et analyse. Nous avons préparé et analysé une trentaine d'échantillons du même mélange calcite-portlandite (type étalon numéro 4). Là encore, la dispersion est faible, caractérisée par un écart type de 0.46 (cf. Fig. 2.19 bas).

La faible dispersion de ces deux séries de mesures atteste que le l'analyse DRX incluant la préparation des échantillons est reproductible. L'erreur imputable à la mesure du taux de carbonatation de la fraction solide est d'après cette analyse de l'ordre de 0.5% en valeur absolue. Il faudra toutefois vérifier que l'expérience de carbonatation elle-même est reproductible : nous verrons au chapitre 4 que de nombreux points ont été répliqués afin de tester ce paramètre.

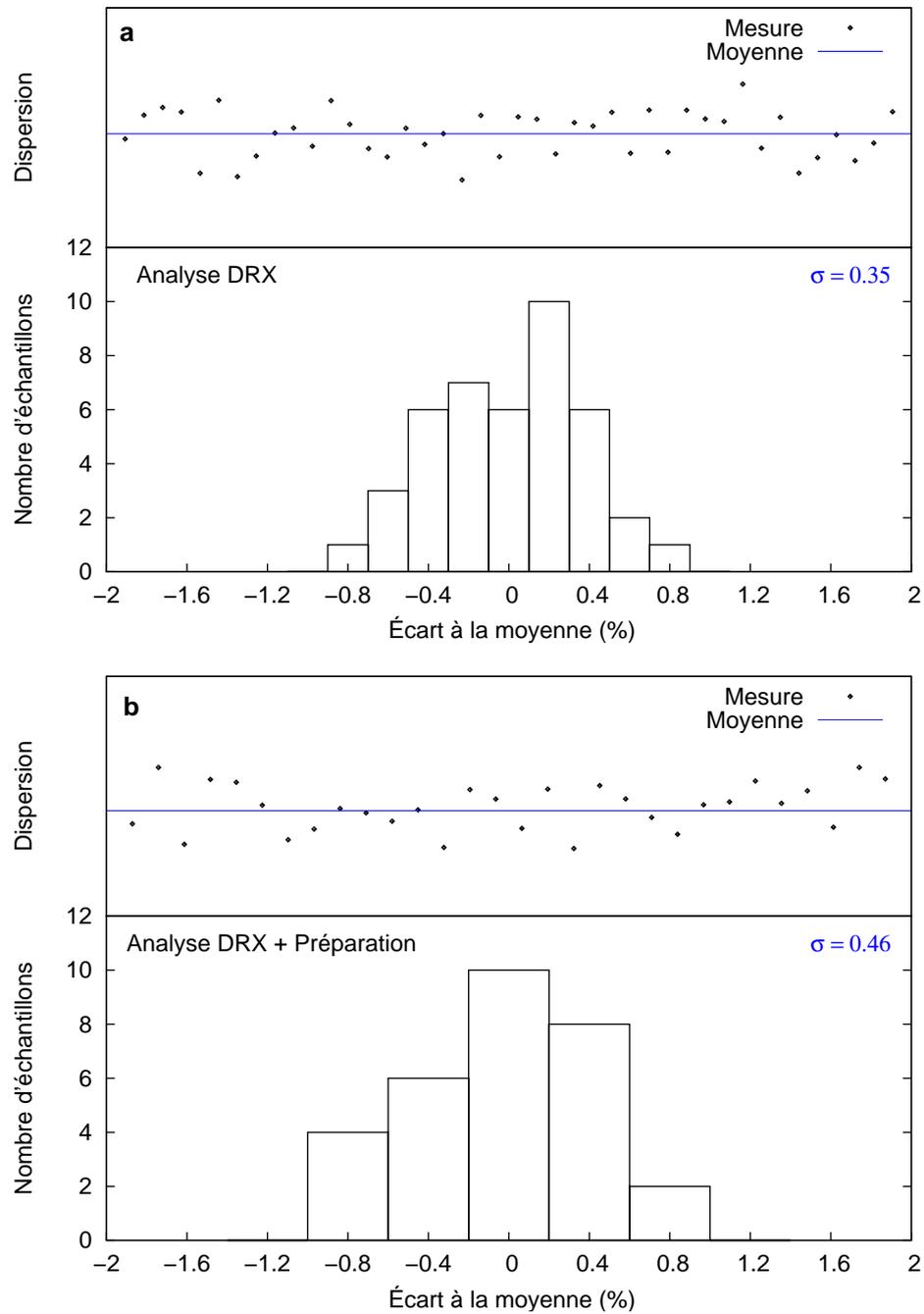


FIG. 2.19 – Répétabilité de la mesure DRX : analyse DRX (a), préparation et analyse DRX (b).