

N° d'ordre :

UNIVERSITE TOULOUSE III - PAUL SABATIER

THESE

En vue de l'obtention du grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE TOULOUSE III

Spécialité: MATERIAUX - STRUCTURE

Soutenue par Laurent PEDESSEAU

Le 20 septembre 2004

**Modélisation atomique à l'équilibre de phases, périphases et interphases.
Vers l'application à des cristaux hydratés.**

Tome I

Co-directrice de thèse : Mme Ginette ARLIGUIE

Co-directeur de thèse : M. David MAINPRICE

Rapporteurs:	André NONAT	DR CNRS	(LRRS, Dijon)
	Henri VAN DAMME	Professeur	(ESPCI, Paris)
Examineurs:	Ginette ARLIGUIE	Professeur	(UPS, Toulouse III)
	David MAINPRICE	DR CNRS	(ISTEEM, Montpellier II)
	Jean-Pierre OLLIVIER	Professeur	(INSA, Toulouse)
	Gérard PEPE	DR CNRS	(GCOM2, Luminy)
Membres invités:	Yves MALIER	Professeur	(ENS, Cachan)
	Sylvain MEILLE	Ingénieur	(LCR Lafarge)

Laurent PEDESSEAU

Modélisation atomique à l'équilibre de phases, périphases et interphases. Vers l'application à des cristaux hydratés.

RÉSUMÉ

La prise et le durcissement des matériaux de Génie Civil (plâtre, C-S-H) reposent sur des interactions entre cristaux et solutions ioniques. Ces interactions mettent en jeu des équilibres entre phases, leurs frontières (dites périphases) et des phases confinées entre périphases (dites interphases).

La partie 1 "Concepts, méthodes et outils" introduit tout d'abord le concept phéno-corpusculaire proposé pour l'étude de ces équilibres, irréductibles à une approche macroscopique via la physique statistique, et d'autre part encore inabordable par la seule voie corpusculaire.

Parmi les méthodes originales présentées, la méthode SASP ouvre la voie phéno-corpusculaire en physico-chimie; puis est proposée la méthode OPTASYM pour définir les positions d'atomes H inconnus dans certains cristaux; enfin est exposée la méthode CAC exploitant simultanément expérience et simulation AFM.

Quant aux outils numériques originaux, ils sont essentiellement dévolus au traitement conjoint cristal/solution, encore embryonnaire en modélisation moléculaire.

La partie 2 "Equilibre massique de phases, périphases et interphases" s'attache tout d'abord à l'élaboration de structures atomiques complètes de cristaux (gypse, ettringite, thaumasite), de structures de molécules et ions, et de structure de solution grâce à la méthode SASP qui débouche numériquement sur la relation fondamentale concentrations/potentiels chimiques.

Ces structures étant définies, leurs interactions sont d'abord traitées par docking entre faces cristallines et molécules ou ions. Puis l'interaction cristal/solution/cristal est présentée via SASP dans le cas d'une solution saturée de gypse. D'où, pour la première fois, l'obtention de la structure d'une interphase d'épaisseur < 1 nm.

La partie 3 "Équilibre mécanique de phases, périphases et interphases" présente, tout d'abord, une étude critique de l'estimation par modélisation moléculaire des contraintes totales de cristaux et solutions ioniques. L'introduction du calcul des contraintes partielles, inabordable expérimentalement, est fort prometteuse pour relier résistance à rupture macroscopique et structure atomique.

L'équilibre mécanique entre phases, périphases et interphases est tout d'abord examiné en déplacement normal jusqu'à rupture d'adhésion, pour divers couples de faces (120), (010) ou (-101), la solution interphase (CaSO_4 , CaCl_2 ou Na_2SO_4) étant en situation ionique non équilibrée (pour simuler des états transitoires ou isolés) avec éventuellement de l'acide citrique. Puis cette étude est reprise en situation ionique équilibrée, via la méthode SASP, pour les faces (120) du gypse en solution saturée.

Enfin une première illustration de cisaillement est donnée dans le cas d'interphase (120), en solution CaSO_4 non équilibrée avec acide citrique.

La conclusion souligne les avancées de ce travail en modélisation atomique de solution en présence de cristal, ainsi que ses perspectives placées dans l'optique générale phéno-corpusculaire.

Mots Clés

Modélisation atomique, phase, périphase, interphase, cristal hydraté, solution ionique, acide citrique

FORMATION DOCTORALE : MATERIAUX - STRUCTURE

INSTITUT NATIONAL DES SCIENCES APPLIQUEES - UNIVERSITE PAUL SABATIER , TOULOUSE, FRANCE.

LABORATOIRE MATERIAUX ET DURABILITE DES CONSTRUCTIONS (L.M.D.C.)

Institut National des Sciences Appliquées - Université Paul Sabatier

INSA Génie Civil, Complexe scientifique de Rangueil,

31 077 Toulouse Cedex 4 , France.