

Cristallisation de sels et dégâts de matériaux

1^{re} partie

V. Furlan et Y. Houst

RÉSUMÉ

La cristallisation et l'hydratation des sels solubles sont parmi les principaux facteurs d'altération des matériaux de construction poreux. Les sels contenus dans les matériaux ou provenant de l'environnement peuvent cristalliser en surface ou dans la masse et donner lieu dans le premier cas, à des efflorescences et, dans le deuxième cas, à des pressions très élevées susceptibles d'entraîner des dégâts allant jusqu'à la destruction du matériau. Des dégâts analogues peuvent être également produits par des variations de volume des sels liées aux variations de l'humidité et de la température de l'air. Les conditions de cristallisation et d'hydratation sont examinées, des exemples de dégâts sont décrits et les moyens de prévention discutés.

ZUSAMMENFASSUNG

Die Kristallisation und die Hydratation wasserlöslicher Salze sind die wichtigsten Schädigungsmechanismen in porösen Baustoffen. Salze, die entweder bereits im Porensystem vorhanden waren oder aber aus der Umgebung aufgenommen werden, können zu Ausblühungen führen wenn diese zur Oberfläche wandern. Findet die Kristallisation dagegen im Porensystem statt, so können sich Drucke bilden, die hoch genug sind, um das Gefüge zu zerstören. Analoge Schäden können beobachtet werden, wenn sich das Volumen der Salze im Porensystem entweder durch Feuchtigkeits- oder Temperaturwechsel verändert. Die Bedingungen für die Kristallisation und die Hydratation der Salze werden diskutiert. Schadenbeispiele werden beschrieben und Vorbeugungsmassnahmen werden empfohlen.

SUMMARY

The crystallization and hydration processes of soluble salts are among the foremost causes of deterioration and damage of porous building materials. Crystallization can cause efflorescence at the exposed surface or lead to high expansive pressure within the pores of the material. Volume changes induced through variations of humidity and/or air temperature also contribute to the degradation. Relevant phenomena governing crystallization and hydration are outlined and discussed with «real-life» illustrative examples to justify appropriate preventive measures.

1. INTRODUCTION

La cristallisation de sels est une des principales causes d'enlaidissement et de dégradation des façades des bâtiments.

La plupart des matériaux de construction et de protection de nature minérale, tels que briques, pierres, bétons, mortiers, etc., contiennent en quantité plus ou moins importante des sels solubles dus aux matières premières, aux procédés de fabrication ou aux processus de formation. D'autres sels solubles peuvent provenir d'échanges ou de réactions des matériaux avec le milieu environnant (atmosphère, terrain...).

L'eau d'infiltration, de condensation, ou présente dans les matériaux à l'origine (cas des bétons et mortiers, par exemple), a la propriété de dissoudre les sels solubles et de les véhiculer, lors des périodes de séchage, vers les zones d'évaporation. Suivant les conditions qui déterminent les phénomènes de séchage (orientation des façades, géométrie des éléments de construction, température, humidité de l'air, etc.), les sels peuvent cristalliser:

- a) A la surface des matériaux et former ainsi ce que l'on appelle communément des efflorescences: amas de petits cristaux d'aspect généralement blanchâtre (fig. 1).
- b) Immédiatement sous la couche superficielle formée, par exemple, d'une croûte de salissures, d'une «patine», voire d'une peinture. Dans

ce cas, le dépôt de sels est désigné par le terme subflorescence.

- c) Dans les pores, capillaires, cavités ou discontinuités (interface entre deux couches de mortier, par exemple) situés à une certaine profondeur. Dans ce cas, on pourrait parler de cryptoflorescence dans le sens de dépôts salins cachés.

Les efflorescences, appelées aussi «salpêtre»* par les praticiens du bâtiment, causent relativement peu de dommages, mais ont des effets parfois très néfastes sur l'esthétique des constructions. De ce point de vue, elles constituent donc un enlaidissement certain qui préoccupe les constructeurs et les architectes et déçoit les utilisateurs des édifices concernés.

La formation de subflorescences ou la cristallisation de sels plus en profondeur, cas b) et c), peut entraîner de très graves dégâts allant jusqu'à la destruction des matériaux, car la cristallisation des sels dans les pores ou cavités relativement fermées peut s'accompagner de pressions très élevées, susceptibles de provoquer localement la rupture des matériaux. Ce phénomène présente une certaine analogie avec le gel, c'est-à-dire la transformation de l'eau, remplissant un espace fermé, en glace.

Suivant la profondeur à laquelle le phénomène a lieu, les caractéristiques physico-mécaniques des matériaux concernés, et la nature des sels, les dégâts se manifestent par des pelliculations, exfoliations, perte de cohésion

(sablage), etc. Dans le cas des peintures et des produits de protection à base de polymères, l'accumulation des sels peut également produire des altérations du type chimique.

En fonction de la température et de l'humidité relative de l'air, certains sels cristallisent avec un nombre variable de molécules d'eau (eau d'hydratation faisant partie du réseau cristallin). Les variations de température et d'humidité relative de l'air provoquent le passage d'une forme à l'autre avec perte ou gain d'eau accompagné d'une diminution ou augmentation de volume. Si l'augmentation de volume est empêchée, il y a alors développement d'une pression (pression d'hydratation) analogue à la pression de cristallisation et susceptible de produire les mêmes effets.

Le but de cet article est de donner un aperçu sur la phénoménologie relative à la cristallisation et à l'hydratation de sels que l'on peut rencontrer dans les matériaux de construction et de protection, de montrer quelques cas typiques

* Le terme salpêtre vient du latin médiéval *salpetrae* qui signifie «sel de pierre», ce qui correspond bien à la définition d'efflorescence. Dans son sens moderne, le salpêtre est un mélange de nitrates qui se forment sur les vieux murs et les parois des étables (Petit Robert). Dans les constructions modernes, la présence de nitrate dans les efflorescences est relativement rare.

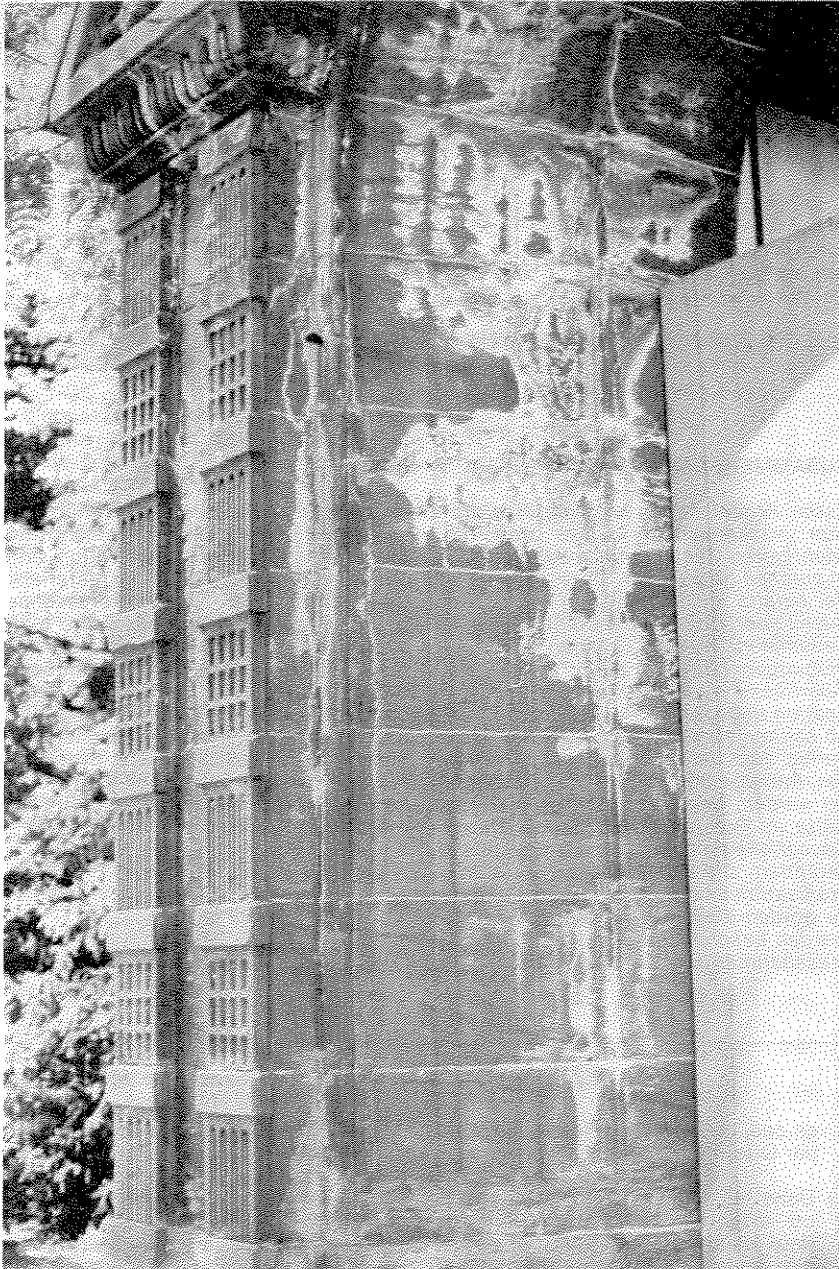


Fig. 1. Efflorescences sur le portail de la chapelle Tell à Lausanne; état avant la restauration de 1982.

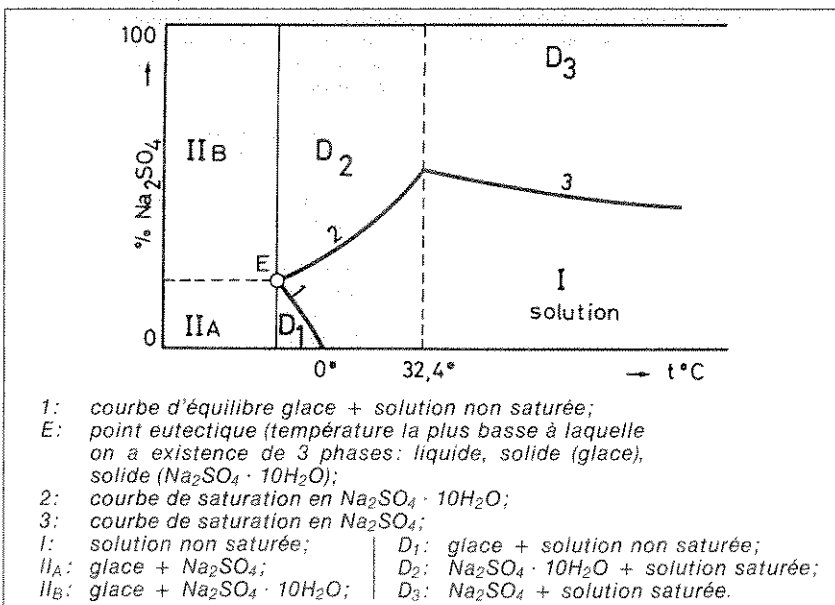


Fig. 2. Diagramme de solubilité de Na_2SO_4 dans l'eau en fonction de la température (les états métastables ne sont pas indiqués).

de dégâts et, par quelques considérations simples, de contribuer sinon à éviter, du moins à minimiser les risques de dommages causés par les sels solubles.

2. CRISTALLISATION ET HYDRATATION DES SELS

2.1 Solubilité

Alors qu'il y a de nombreuses paires de substances qui, comme l'eau et l'alcool éthylique, peuvent être mélangées en toutes proportions pour former des solutions homogènes, on rencontre couramment des solutions pour lesquelles le pouvoir dissolvant du solvant est limité. Lorsqu'on met un solvant en contact avec un excès de soluté et qu'une concentration constante de ce dernier est atteinte, le soluté et la solution sont en équilibre et la solution est dite saturée. La solubilité d'une substance dans un solvant particulier à une température donnée est la concentration du soluté dans la solution saturée. En d'autres termes, la solubilité d'un soluté est la concentration du soluté qui est caractéristique de l'état d'équilibre entre le soluté et la solution. Une solution est sursaturée quand elle contient plus de soluté qu'elle peut en contenir à l'équilibre.

La solubilité des sels dans l'eau est très variable; elle peut être inférieure au mg/litre pour les sels dits « insolubles » (AgCl , AgI , HgS , $\text{Cu}(\text{OH})_2$, ...) et peut atteindre plusieurs centaines de g/litre pour des sels très solubles (NaCl , Na_2SO_4 , Na_2CO_3).

Les sels se dissolvent et se dissocient en cations et anions. Par exemple NaCl , le sel de cuisine, donne les ions Na^+ et Cl^- .

La solubilité est décrite par la « loi d'action de masse » de Guldberg et Waage ou loi de l'équilibre chimique. Les facteurs qui influencent la solubilité sont la nature des espèces présentes, la température et la pression.

L'adjonction d'autres espèces (d'autres ions) ou d'autres substances, entraîne en général une modification de la solubilité. Les sels deviennent plus ou moins solubles suivant les cas.

Les variations de température modifient les équilibres chimiques et donc la solubilité. Une augmentation de température peut rendre les sels plus solubles (Na_2SO_4 , NaCl) ou moins solubles (CaSO_4). Cela dépend si la réaction de dissolution est endothermique (absorbe de la chaleur) ou exothermique (dégage de la chaleur).

Un système matériel peut comprendre une phase gazeuse, des phases liquides et solides. Les domaines de température, de pression et de concentration dans lesquels les différentes phases peuvent exister sont traités par la théorie des phases.

2.2 Equilibres solides-liquide

Les systèmes de solubilité avec l'eau ont une grande importance. Les relations entre la solubilité d'un sel et la température sont représentées par des diagrammes de solubilité dont un exemple est donné à la figure 2.

A chaque courbe correspond une phase solide et à chaque discontinuité un changement de phase.

2.3 Equilibres solides-vapeur d'eau

Les équilibres qui nous intéressent sont ceux qui s'établissent lorsqu'un sel hydraté est en contact avec l'air. La courbe d'équilibre d'un sel hydraté et du même sel anhydre (ou à un degré d'hydratation inférieur) dépend de l'humidité de l'air et de la température. Le diagramme d'équilibre de la figure 3 montre les domaines d'existence de $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ et Na_2SO_4 .

On peut constater par exemple qu'à la température de 20°C le sel est anhydre lorsque l'humidité relative de l'air est inférieure à 68%. Si l'humidité relative de l'air dépasse cette valeur, le sel va s'hydrater avec une augmentation de volume de plus de quatre fois. De telles transitions peuvent donc avoir lieu dans des conditions de température et d'humidité courantes.

La température d'équilibre de la réaction



est de $32,4^\circ\text{C}$ en présence d'eau liquide.

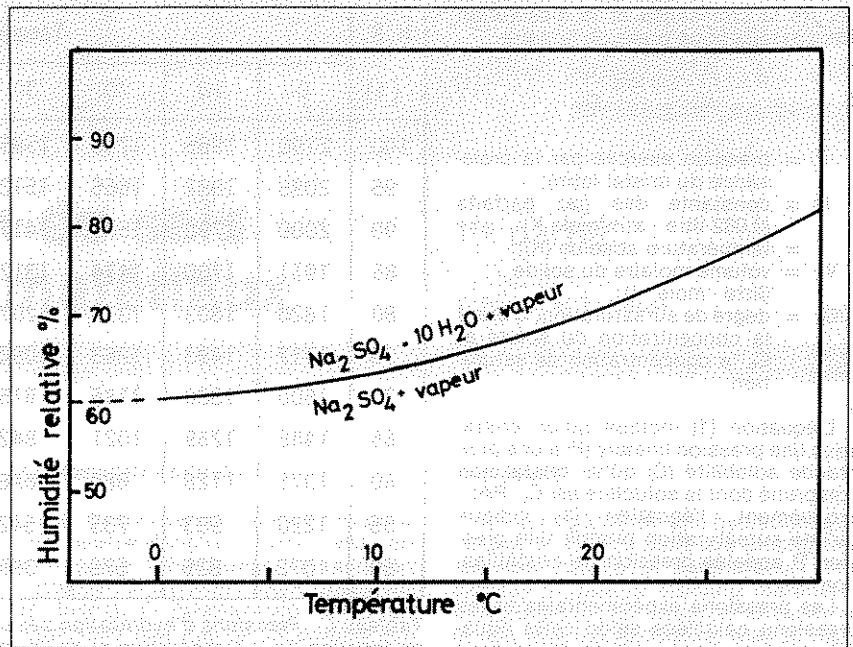


Fig. 3. Diagramme d'équilibre du système Na_2SO_4 — vapeur H_2O en fonction de la température.

2.4 Cristallisation

Un état de sursaturation est une condition essentielle pour tout processus de cristallisation (fig. 4). La cristallisation est thermodynamiquement possible si la concentration est supérieure à celles représentées par la courbe d'équilibre X-X' (courbe de saturation). Cependant, le processus de cristallisation est extrêmement lent si la sursaturation critique (courbe Y-Y') n'est pas atteinte. Si la concentration est supérieure à la sursaturation critique, la cristallisation est spontanée. La cristallisation ne peut pas avoir lieu si la solution est non saturée. Dans la région métastable, entre les deux courbes, bien que la cristallisation en solution homogène soit lente, elle peut se produire en présence d'un germe étranger; ce germe agissant comme catalyseur du processus de cristallisation. La cristallisation peut avoir lieu si la température diminue (droite A-B), s'il y a évaporation (droite A-C), ou par combinaison des deux effets (droite A-D).

La vitesse de cristallisation homogène dépend notamment du degré de sursaturation. La signification du degré de sursaturation peut être mieux appréciée si l'on calcule que, pour de nombreux solides, la formation de germes est presque instantanée pour des sursaturations d'environ 100, tandis qu'elle peut ne pas avoir lieu même à l'échelle géologique pour des degrés de sursaturation de l'ordre de 10.

Un cristal peut croître dans un pore du matériau s'il est alimenté par une solution sursaturée provenant du réseau capillaire. La probabilité de croissance du cristal est en général nettement plus grande que la probabilité de formation d'autres cristaux. Sitôt que le cristal n'a plus de place pour croître dans un pore, il exerce de fortes pressions (voir 2.5), ce qui peut entraîner la fissuration et la destruction à terme du matériau.

2.5 Pression de cristallisation

On peut calculer la pression de cristallisation des sels au moyen de l'équation [1]. Cette équation est valable pour

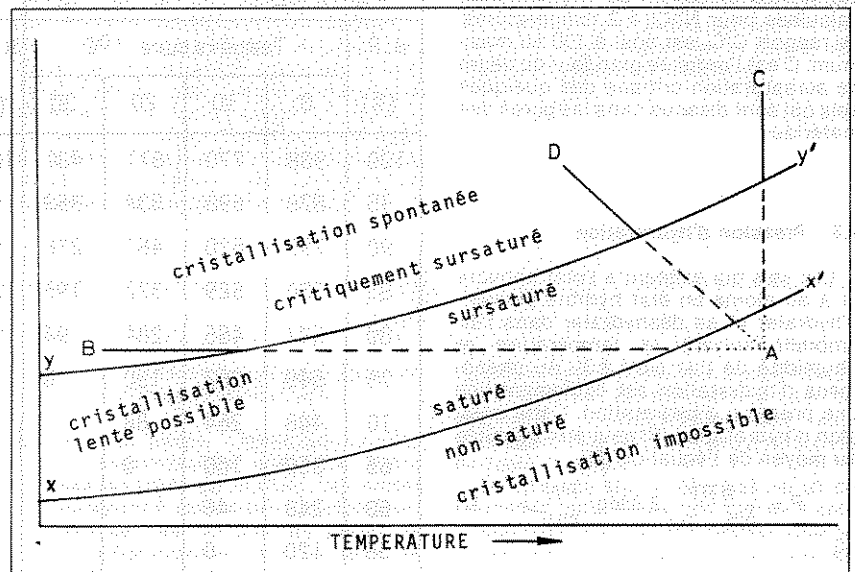


Fig. 4. Cristallisation en solution.

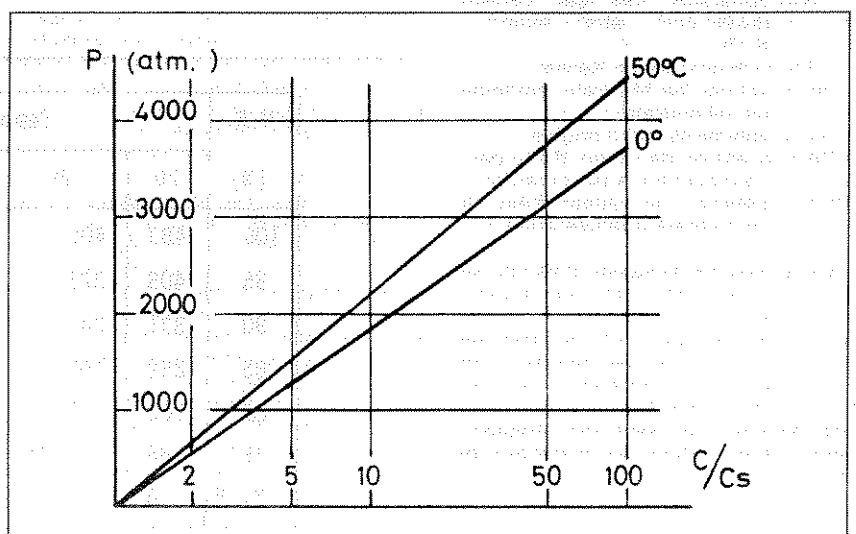


Fig. 5. Pression de cristallisation de l'halite (NaCl) en fonction du degré de sursaturation. Diagramme théorique selon l'équation [1].

décrire la croissance et la dissolution des cristaux sous pression linéaire.

$$P = \frac{RT}{V_s} 2,3 \log \frac{C}{C_s} \quad [1]$$

où

- P = pression exercée par la croissance du cristal (atm);
- R = constante des gaz parfaits (0,082 litre · atm/mole K);
- T = température absolue (K);
- V_s = volume molaire du solide (litre · mole⁻¹);
- C/C_s = degré de sursaturation, C étant la concentration du soluté et C_s la concentration de saturation.

L'équation [1] indique qu'un cristal sous une pression linéaire (P) a une plus grande solubilité (C) qu'un cristal non comprimé dont la solubilité est C_s. Réciproquement, l'équation [1] indique qu'une sursaturation produit une pression P appelée pression de cristallisation.

Les pressions expérimentales et les pressions calculées selon cette équation sont en bonne concordance pour des degrés de sursaturation de l'ordre de 2. A plus haute sursaturation, les pressions observées sont plus basses que les pressions calculées. La figure 5 montre les pressions de cristallisation calculées pour NaCl à 2 températures. Le rapport C/C_s est égal à 100 au maximum. C'est l'ordre de grandeur du degré de sursaturation critique des quelques sels qui sont dissous dans les pores des matériaux.

2.8 Pression d'hydratation

Les sels qui existent à l'état anhydre et à au moins un état hydraté peuvent s'hydrater et se déshydrater dans l'air ambiant suivant la température et l'humidité de l'air (voir 2.3). Au phénomène d'hydratation est également liée une pression d'hydratation. Cette pression d'hydratation (P) peut être calculée au moyen de l'équation [2]:

$$P = \frac{n RT}{(V_h - V_a)} 2,3 \log \frac{PW}{P'W} \quad [2]$$

où

- P = pression d'hydratation en atmosphère;
- n = nombre de moles d'eau entrant dans la réaction concernée;
- R = constante des gaz parfaits (82,06 cm³ · atm · mole⁻¹ · K⁻¹);
- T = température en Kelvin;
- V_h = volume de l'hydrate, cm³/mole de sel hydraté;
- V_a = volume du sel d'origine;
- PW = pression de vapeur d'eau dans l'atmosphère à température T;
- P'W = pression de vapeur d'eau du sel hydraté à température T.

Les pressions de vapeur d'eau du sel hydraté peuvent être calculées à partir des diagrammes d'équilibre solide-vapeur. Les tableaux I à III montrent les résultats de calculs des pressions de cristallisation de différents sels en fonction de la température et de l'humidité relative. Ces sels sont fréquemment présents dans les matériaux de construction.

H.R. (%)	Température °C						
	0	10	20	30	40	50	60
100	2190	1965	1755	1595	1350	1160	929
95	2095	1882	1665	1512	1288	1062	834
90	2000	1790	1571	1417	1158	958	724
85	1911	1700	1474	1312	1052	851	631
80	1820	1603	1372	1207	941	738	511
75	1717	1493	1263	1090	826	617	387
70	1600	1380	1145	975	702	489	254
65	1485	1259	1021	842	568	349	111
60	1375	1128	884	696	422	199	0(61.3)
55	1220	983	735	542	259	0(54)	
50	1072	825	575	396	88		

Tableau I. Pressions d'hydratation calculées pour CaSO₄ · 1/2H₂O - CaSO₄ · 2H₂O en fonction de la température et de l'humidité relative.

Na ₂ CO ₃ · H ₂ O → Na ₂ CO ₃ · 7H ₂ O					Na ₂ CO ₃ · 7H ₂ O → Na ₂ CO ₃ · 10H ₂ O				
H.R. (%)	Température °C				H.R. (%)	Température °C			
	0	10	20	30		0	10	20	30
100	938	770	611	430	100	816	669	522	355
95	878	698	538	353	95	756	590	439	270
90	799	620	457	276	90	666	504	360	185
85	720	529	372	195	85	580	414	256	85
80	637	455	284	94	80	490	320	160	0(81)
75	549	362	190	0	75	393	220	55	
70	448	264	88		70	282	112	0	
65	350	160	0		65	174	0		
60	243	46			60	60			
55	120	0			58	0			
50	0								

Tableau II. Pressions d'hydratation calculées pour Na₂CO₃ hydraté.

H.R. (%)	Température °C			
	20	25	31	32.4
100	483	400	285	252
95	408	323	230	176
90	331	246	135	93
85	252	158	50	10
80	162	77	0(83)	0(84.5)
75	66	0(76)		
71.5	0			

Tableau III. Pression d'hydratation calculée pour NaSO₄ → Na₂SO₄ · 10H₂O.