



HAL
open science

**INFLUENCE DE LA DÉCALCIFICATION DE
MATERIAUX CIMEN-
TAIRES SUR LES
PROPRIÉTÉS DE TRANSFERT : APPLICATION AU
STOCKAGE PROFOND DE DÉCHETS
RADIOACTIFS**

Céline Perlot-Bascoules

► **To cite this version:**

Céline Perlot-Bascoules. INFLUENCE DE LA DÉCALCIFICATION DE MATERIAUX CIMEN-
TAIRES SUR LES PROPRIÉTÉS DE TRANSFERT : APPLICATION AU STOCKAGE PROFOND
DE DÉCHETS RADIOACTIFS. Sciences de l'ingénieur [physics]. Université Paul Sabatier - Toulouse
III, 2005. Français. NNT : . tel-00274268

HAL Id: tel-00274268

<https://theses.hal.science/tel-00274268>

Submitted on 17 Apr 2008

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

THESE EN COTUTELLE

présentée devant

**L'UNIVERSITE PAUL
SABATIER DE
TOULOUSE
U.F.R. P.C.A.**

et

**LA FACULTE DE
GENIE DE
L'UNIVERSITE DE
SHERBROOKE**

En vue de l'obtention du

DOCTORAT

et du

**GRADE DE
PHILOSOPHIAE
DOCTOR (Ph.D)***

Spécialité Génie Civil

**INFLUENCE DE LA DECALCIFICATION DE MATERIAUX
CIMENTAIRES SUR LES PROPRIETES DE TRANSFERT :
APPLICATION AU STOCKAGE PROFOND DE DECHETS
RADIOACTIFS**

par

Céline PERLOT

Soutenue le 23 Septembre 2005

Composition du jury :

Mr Gérard BALLIVY	<i>Co-directeur*</i>
Mr Xavier BOURBON	<i>Examineur</i>
Mme Myriam CARCASSES	<i>Co-directrice</i>
Mr Jean-Pierre OLLIVIER	<i>Examineur</i>
Mr Patrice RIVARD	<i>Examineur*</i>
Mr Jean-Michel TORRENTI	<i>Rapporteur</i>
Mr Frédéric SKOCZYLAS	<i>Rapporteur</i>

Résumé

Les matériaux cimentaires ont été retenus afin de composer la barrière ouvragée du site français de stockage des déchets nucléaires en formation géologique profonde. Ce choix se justifie par les capacités physico-chimiques propres aux bétons : les hydrates de la matrice cimentaire (CSH) et le pH de sa solution interstitielle contribuent à la rétention des radionucléides ; d'autre part la compacité de ces matériaux limite le transport d'éléments.

Il convient de s'assurer de la pérennité de cette structure pendant une durée au moins égale à celle de la vie des déchets (jusqu'à 100 000 ans). Sa durabilité a été éprouvée par l'évolution des propriétés de transfert en fonction de la décalcification de matériaux cimentaires, altération traduisant le vieillissement de l'ouvrage.

Deux modes de dégradation ont ainsi été appliqués tenant compte des différentes interactions physico-chimiques induites par la formation hôte.

Le premier, de type statique, a consisté en une décalcification accélérée par le nitrate d'ammonium. Il simule l'altération de la barrière ouvragée par les eaux souterraines. La cinétique de la dégradation a été estimée par le suivi du calcium lixivié et l'avancée du front de dissolution de l'hydroxyde de calcium.

Pour évaluer l'impact de la décalcification, les échantillons ont été caractérisés à l'état sain puis dégradé, en termes de microstructure (porosité, distribution porosimétrique) et de propriétés de transfert (diffusivité, perméabilité au gaz et à l'eau).

L'influence de la nature du liant (CEM I et CEM V/A) et des granulats (calcaires et siliceux) a été observée en répétant les essais sur différentes formulations de mortiers.

A cette occasion, une importante réflexion sur la métrologie de cet essai a été menée.

Le deuxième mode de dégradation, dynamique, a été réalisé par un perméamètre environnemental. Il recrée les sollicitations subies par l'ouvrage lors de sa phase de resaturation post-fermeture (pression hydraulique imposée par la couche géologique et exothermicité des déchets).

Cet appareillage, basé sur le principe d'une cellule triaxiale, a permis de fixer un gradient de pression entre 2 et 10 MPa et une température de 20 à 80°C. La variation de la perméabilité à l'eau en fonction de ces deux paramètres expérimentaux, découplés et couplés, a été mesurée et reliée aux modifications microstructurales des échantillons.

Mots clés : décalcification, CEM I, CEM V/A, diffusivité, perméabilité au gaz, perméabilité à l'eau, porosimétrie mercure, dégradation par nitrate d'ammonium, perméamètre environnemental, gradient de pression, température, stockage nucléaire souterrain.

Thèse préparée en cotutelle entre :

Le Laboratoire Matériaux et Durabilité des Constructions, LMDC, INSA-UPS, 135 avenue de Rangueil, 31077 Toulouse cedex 4, France

et

Le Laboratoire de Mécanique des Roches et de Géologie Appliquée, LMRGA, Département de Génie Civil, 2500 Boulevard de l'Université, Université de Sherbrooke, J1K2J1 Sherbrooke, Québec, Canada.

Impact of cementitious materials decalcification on transfer properties: application to radioactive waste deep repository

Abstract

Cementitious materials have been selected to compose the engineering barrier system (EBS) of the french radioactive waste deep repository, because of concrete physico-chemical properties: the hydrates of the cementitious matrix and the pH of the pore solution contribute to radionuclides retention; furthermore the compactness of these materials limits elements transport.

The confinement capacity of the system has to be assessed while a period at least equivalent to waste activity (up to 100.000 years). His durability was sustained by the evolution of transfer properties in accordance with cementitious materials decalcification, alteration that expresses structure long-term behavior.

Then, two degradation modes were carried out, taking into account the different physical and chemical solicitations imposed by the host formation.

The first mode, a static one, was an accelerated decalcification test using nitrate ammonium solution. It replicates the EBS alteration dues to underground water. Degradation kinetic was estimated by the amount of calcium leached and the measurement of the calcium hydroxide dissolution front.

To evaluate the decalcification impact, samples were characterized before and after degradation in term of microstructure (porosity, pores size distribution) and of transfer properties (diffusivity, gas and water permeability).

The influence of cement nature (ordinary Portland cement, blended cement) and aggregates type (lime or siliceous) was observed: experiments were repeated on different mortars mixes. On this occasion, an essential reflection on this test metrology was led.

The second mode, a dynamical degradation, was performed with an environmental permeameter. It recreates the EBS solicitations ensured during the resaturation period, distinguished by the hydraulic pressure imposed by the geologic layer and the waste exothermicity.

This apparatus, based on triaxial cell functioning, allows applying on samples pressure drop between 2 and 10 MPa and temperature from 20 to 80°C. Water permeability evolution relating to experimental parameters, uncoupled or coupled, was relied to mortars microstructural modifications.

Keywords: *decalcification, OPC, blended cement, diffusivity, gas permeability, water permeability, mercury intrusion porosimetry, ammonium nitrate attack, environmental permeameter, pressure drop, temperature, radioactive waste repository.*

A mes parents et mes grands-parents

Remerciements

Je souhaiterais en premier lieu remercier très chaleureusement ma directrice de thèse, Mme Myriam CARCASSES, qui a su me guider, m'encourager par son soutien constant et sa grande gentillesse. Grâce à elle, ces trois années resteront une passionnante aventure scientifique et humaine.

Mr Gérard BALLIVY a dirigé la partie de cette thèse effectuée au Canada. Je le remercie sincèrement de m'avoir fait bénéficier de ses compétences qui m'ont permis d'appréhender mes travaux sous un autre abord, et de m'avoir accueillie au Laboratoire de Mécanique des Roches et de Géologie Appliquée de l'Université de Sherbrooke.

Mr Xavier BOURBON est à l'origine des ces travaux de recherche. Je lui témoigne ici toute ma sympathie, et le remercie vivement pour sa disponibilité, son enthousiasme, ses connaissances et pour l'aide précieuse qu'il m'a apporté au travers de nos discussions animées.

Cette étude fait partie d'un plus large programme expérimental piloté par l'Andra. Je tiens ici à remercier tous les acteurs du « Groupe Béton » pour leurs précieuses remarques prodiguées au cours de nos réunions qui ont enrichi ma démarche scientifique.

Mr Jean-Pierre OLLIVIER a suivi ce travail avec un intérêt constant et m'a ainsi fait bénéficier de sa grande culture scientifique. Il m'a fait l'honneur de présider mon jury de thèse. Je lui exprime ma sincère reconnaissance.

Mr Jean-Michel TORRENTI et Mr Frédéric SKOCZYLAS ont accepté de rapporter ce travail et d'en faire une lecture critique. Qu'ils trouvent ici l'expression de mon profond respect et de toute ma gratitude.

J'adresse toute mon estime à Mr Patrice RIVARD qui m'a fait la joie de participer à mon jury de thèse. Ses conseils avisés m'ont été d'une grande aide. Je le remercie tout particulièrement de m'avoir réservé un accueil si chaleureux au Québec et de m'avoir fait découvrir l'Estrie.

Je remercie Mme Ginette ARLIGUIE pour m'avoir accueillie au sein du Laboratoire Matériaux et Durabilité des Constructions où une grande partie de ces expérimentations a été accomplie.

Cette étude n'aurait pu être menée à bien sans la collaboration de Sylvain Roy qui a réalisé les mesures de porosimétrie mercure, Philippe de Parseval qui m'a initié à la technique de la microsonde électronique, Georges Lalonde dompteur du perméamètre environnemental, Maude et Simone pour la partie caractérisation chimique.

Un grand merci à tous les membres du LMDC qui m'ont donné « un coup de main » : les enseignants, la division de transfert, le personnel technique et administratif.

Je remercie également Nicole et Dannik pour leur bonne humeur qui a rendu mes séjours québécois si agréables.

Je remercie tous les doctorants de Toulouse et de Sherbrooke qui ont contribué à l'ambiance chaleureuse de ces trois années, et tout particulièrement Alexandra pour sa gentillesse et sa disponibilité.

Pascale, Anwar, Laurent, Georges, Mehdi et Than Son, mes collègues du bureau 306 venus des quatre coins du monde, MERCI. J'ai réellement apprécié les moments partagés avec vous. Je vous souhaite à tous beaucoup de réussite.

Enfin, je ne saurai terminer sans adresser mes affectueux remerciements à ceux qui m'ont toujours soutenue.

Merci à vous, Audrey et Cécile, mes chères amies, pour être là quand ce n'est pas facile mais surtout pour partager ces intenses moments de joie qui donnent tant de saveur à la vie.

Merci à toi ma petite Laure, pour ta gaieté qui ne trouve pas d'égale, même dans les moelleuses liquidités.

Merci à vous mes amis pour votre chaleureuse et réconfortante compagnie : Guillaume, Manu, Flo, Eve, Bastien, Sam, Fred, Renard, JB, mon vieux copain Matéo, ainsi que tous ceux avec qui j'ai pu savourer la substantifique moelle de l'esprit étudiantin.

Pour finir, merci à ma famille dont l'amour est un pilier de ma vie : mes chères zizines Katia et Sandra ; mes oncles et tantes Cathy, Jocelyne, Isabelle, Didier, Pierre et Claude ; celui qui restera à jamais mon petit frère, Guillaume ; mes grands-parents que j'adore et mes parents, qui m'ont encouragée et supportée tout au long de mes études et de ma vie.

Marc, à toi qui m'a redonné courage et envie de croire en l'avenir, pour tout ce qu'il y a de beau à vivre.

Que ce travail soit pour vous tous l'expression de ma profonde affection.

Problématique du stockage en formation profonde

Lors de la dernière décennie, le domaine de la gestion des déchets radioactifs est apparu de plus en plus comme une préoccupation majeure des pouvoirs publics et de manière générale des citoyens. Cette gestion doit être effectuée dans un cadre rigoureux, sans perdre de vue l'exigence permanente de protection des personnes et de l'environnement.

Le besoin de cette gestion est double : d'une part, le recensement et le conditionnement des déchets déjà existants et d'autre part la recherche scientifique pour élaborer une technologie pérenne de gestion de ces déchets.

La loi du 30 décembre 1991 [Loi 31 Décembre, 1999] reprise dans l'article L. 542 du code de l'environnement définit le cadre de cette gestion. Elle crée un établissement public industriel et commercial, l'Agence Nationale pour la gestion des Déchets RadioActifs, l'Andra, qu'elle dote de différentes missions : répertorier et localiser les déchets radioactifs se trouvant sur le territoire national, établir des spécifications de conditionnement et de stockage des déchets radioactifs, participer à la définition et contribuer aux programmes de recherche et de développement concernant la gestion à long terme des déchets radioactifs en coopération notamment avec le Commissariat à l'Energie Atomique (CEA), concevoir et implanter de nouveaux centres de stockage - ce qui implique d'effectuer toutes les études nécessaires et de réaliser un laboratoire souterrain en formation géologique profonde - et enfin assurer la gestion des centres de stockage à long terme.

Les déchets radioactifs se classent selon leur période*, la durée pendant laquelle ils émettent un niveau significatif de rayonnements (vie courte (VC) : inférieure à 30 ans, vie longue (VL) supérieure à 30 ans) et leur activité, traduisant leur niveau de radioactivité : Très Faible Activité (TFA), Faible Activité (FA), Moyenne Activité (MA) et Haute activité (HA).

A titre d'exemple, la durée de vie des déchets vitrifiés est estimée à plus de 100 000 ans.

Les déchets sont ainsi répertoriés en trois classes :

- Déchets A, FA : déchets faiblement et moyennement radioactifs à vie courte. Ces déchets sont stockés en surface.
- Déchets B, MA : déchets issus du retraitement des combustibles usés, déchets générés dans les programmes de recherche de défense nationale, ou encore provenant du démantèlement des parties les plus radioactives des installations nucléaires. Les éléments contenus ont des périodes très variées (de VC à VL), ils dégagent peu de chaleur et sont conditionnés dans des matrices diverses (bitume, ciment, etc.).
- Déchets C, HA : ils correspondent aux matières non valorisables contenues dans le combustible usé issu des centrales de production d'électricité après retraitement de celui-ci. Ils sont figés dans une matrice de verre pour assurer un confinement de très grande qualité.

Des solutions différentes de gestion de ces déchets doivent être adaptées aux périodes et aux activités des divers déchets.

Ce présent travail s'inscrit dans le contexte des recherches menées sur l'évolution des matériaux pour un stockage à long terme en formation géologique profonde.

* La période ou demi-vie est la durée au bout de laquelle l'activité d'un nucléide est divisée par deux, l'activité mesurant le nombre moyen de désintégrations détectées par unité de temps (unité becquerel, Bq).

Introduction

Une campagne de prospection géologique a permis de sélectionner une formation hôte susceptible d'accueillir un site de stockage potentiel tenant compte de critères de profondeur, stabilité et résistance mécanique.

Tout d'abord, la formation hôte doit être assez profonde pour réduire le risque d'intrusion humaine, diminuer le risque de contamination des radioéléments diffusant vers le milieu extérieur et pour mettre à l'abri le stockage des divers agents agressifs.

Ensuite, la couche considérée doit comporter des zones qui n'ont pas été modifiées depuis des millions d'années par l'érosion, les variations climatiques, le niveau des mers, etc., traduisant une stabilité géologique nécessaire pour assurer le confinement des radionucléides et interdire le rayonnement radioactif dans le milieu extérieur en attendant le retour des déchets à un niveau de radioactivité acceptable (i.e. non nocif pour l'Homme, la faune et la flore). Les propriétés de cette couche doivent être très homogènes.

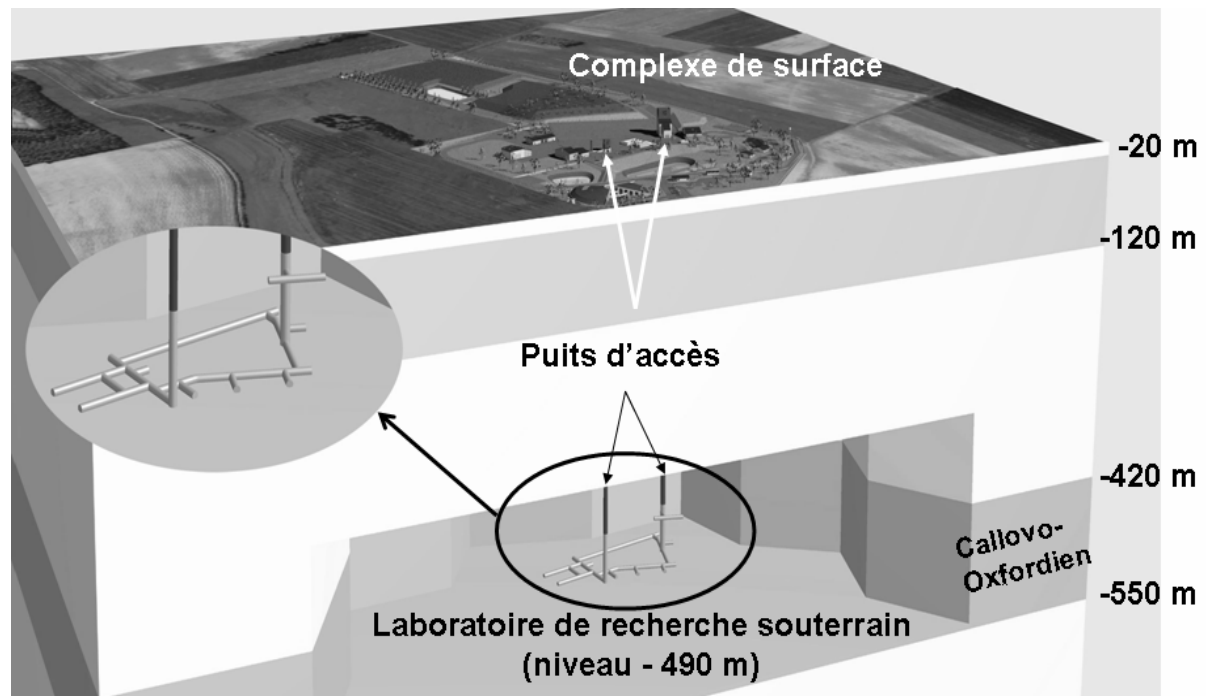
De plus, pour écarter le risque sismique, le site potentiel doit assurer une grande stabilité géodynamique à long terme.

L'absence de circulation d'eaux souterraines limite la migration des radionucléides et par ailleurs la dégradation des matériaux du site de stockage.

Pour finir, le milieu géologique doit aussi présenter des propriétés mécaniques permettant l'exploitation sécuritaire du site : le creusement des alvéoles de stockage et la stabilité de l'ouvrage à long terme.

En décembre 1998, le site argileux de Bure en Meuse/Haute-Marne a été choisi pour accueillir le laboratoire d'expérimentations souterraines qui est actuellement en cours de réalisation.

La figure suivante représente l'implantation du laboratoire de recherche dans la formation géologique hôte.



Implantation du laboratoire souterrain de Bure, d'après [Andra, 2002]

Ce site de Bure se caractérise par une succession de couches géologiques, tantôt calcaires, tantôt argilo-marneuses, avec des propriétés hydrogéologiques contrastées : c'est dans une de

Introduction

ces couches, celle du Callovo-Oxfordien, que pourrait être implanté un éventuel stockage. La couche du Callovo-Oxfordien est constituée de roches argileuses ou argilites et son épaisseur est comprise entre -300 m et -600 m.

Un programme de reconnaissance par forage et sondage a permis d'acquérir de nombreux paramètres sur les propriétés de cette couche. Les propriétés hydrauliques et mécaniques y sont particulièrement favorables, en adéquation avec les critères de sélection et de sûreté, et stables depuis 135 millions d'années. L'analyse du déplacement d'éléments sur des échantillons d'argilites de la formation du Callovo-Oxfordien (transfert de type diffusif) indique des vitesses de déplacement très lentes, de l'ordre de quelques dizaines de mètres pour 100 000 ans.

Les perturbations induites par le creusement du site pouvant affecter le milieu géologique ont été caractérisées. Elles sont essentiellement de nature mécanique : la zone excavée va induire une zone endommagée autour d'elle sur une extension approximant le rayon d'excavation. Ces perturbations semblent maîtrisables et ne mettent pas en danger les capacités de confinement d'après les modélisations.

Des paramètres supplémentaires sont encore en cours de validation.

Suite à l'établissement d'une démarche conception, des options de solutions de stockage ont été retenues.

Pour minimiser les risques, il convient d'interposer entre les déchets et l'environnement suffisamment de barrières pour isoler les radioéléments et les toxiques chimiques associés : c'est le principe de confinement multibarrières défini dans la règle fondamentale de sûreté garantissant le confinement en cas de défaillance d'une des barrières.

Ainsi, la biosphère est isolée des radionucléides par trois couches : le colis de déchets, la barrière ouvragée et pour finir la barrière géologique.

Le dispositif de confinement (formation géologique + stockage) doit conserver son efficacité pendant de très longues durées, imposées par les périodes des radionucléides contenus dans les déchets nucléaires.

La structure du stockage depuis la surface jusqu'aux déchets comporte :

- Les équipements de surface ;
- Les puits d'accès, les remblais des galeries de liaison ;
- Les zones de stockage de déchets comprenant les alvéoles groupées en modules et leurs galeries d'accès ;
- Les alvéoles remplies de colis et fermées par un bouchon de scellement. Leur structure se distingue de la galerie d'accès de la zone de stockage proprement dite : c'est la zone où est installée la barrière ouvragée ;
- Les colis de stockage (en béton pour les déchets de type B) contenant les déchets et leur conteneur primaire. Dans le stockage des zones sont dédiées à chaque catégorie de déchets.

Les alvéoles sont fermées par un bouchon d'argile gonflante confinée mécaniquement par des massifs d'appui en béton.

Les galeries sont elles aussi, au fur et à mesure, scellées avec des ouvrages en argiles gonflantes confinées mécaniquement par des massifs d'appui en béton de part et d'autre.

La dénomination de matériaux du stockage recouvre l'ensemble des matériaux exogènes au milieu géologique. Ces matériaux doivent former un ensemble cohérent avec le milieu

Introduction

géologique : le choix des matériaux doit être judicieux et optimisé sur la base de critères scientifiques, techniques et économiques.

Pour les sélectionner, il faut tenir compte de :

- Leur comportement physico-chimique ;
- L'évolution de leurs propriétés et performances en situation de stockage ;
- La capacité de modélisation et de démonstration de leurs performances. L'existence d'une expérience industrielle probante concernant la stabilité de leurs propriétés dans la durée est appréciable ;
- La faisabilité technologique ;
- Leur coût et leur disponibilité industrielle.

Un choix initial de matériaux est fait, guidé par les propriétés de confinement intrinsèques des radionucléides et la compatibilité chimique entre les matériaux et le milieu géologique.

Les matériaux retenus pour la réalisation des conteneurs et/ou des ouvrages de stockage sont les matériaux argileux, les matériaux cimentaires et les matériaux métalliques.

Les matériaux cimentaires (bétons, mortiers, etc.) sont plus précisément envisagés dans la constitution de la barrière ouvragée des alvéoles de stockage B pour former les massifs d'appui des noyaux d'argile gonflante des scellements (galeries et puits) et la réalisation des colis de stockage des déchets B. Ces matériaux dans le stockage auraient donc une double fonction, à la fois mécanique (exploitation du stockage et mise en place des colis), mais aussi de confinement.

Les matériaux cimentaires présentent de nombreux avantages pour leur utilisation dans un stockage souterrain :

- Un important retour d'expérience dans le domaine du génie civil et des sites de stockages de surface est disponible.
- Ils développent une importante résistance mécanique.
- Une large gamme de matériaux cimentaires est disponible par simple variation de leur formulation, ce qui permet une adaptation optimale au problème de stockage.
- Les perméabilités intrinsèques et les coefficients de diffusion de solutés sont faibles pour ces matériaux.
- La rétention des radionucléides est possible par piégeage dans la matrice cimentaire de certains éléments, et l'effet tampon alcalin imposé par la solution interstitielle des matériaux cimentaires diminue la solubilité de certains radionucléides.

En contrepartie, l'utilisation de matériaux cimentaires comporte aussi des inconvénients :

- La chimie des eaux souterraines du Callovo-Oxfordien (eaux faiblement alcalines et chargées) fait qu'elles sont agressives vis-à-vis des solutions interstitielles des matériaux cimentaires, et vice versa.
- Le maintien des mêmes niveaux de perméabilité et de diffusivité qu'à l'échelle d'échantillons n'est pas assuré pour les grands volumes de l'ouvrage, étant donné la difficulté de garantir l'absence de fissuration dans des ouvrages de très grandes dimensions.
- Leur mise en œuvre reste délicate à de telles profondeurs.

Le choix des matériaux cimentaires relève d'un compromis essentiellement entre des considérations technologiques, économiques et scientifiques en terme de durabilité et de propriétés de confinement des radionucléides.

Introduction

L'évaluation de la faisabilité d'un éventuel stockage en milieu argileux ne peut se faire qu'en connaissant les paramètres élémentaires des propriétés des colis et des matériaux du stockage. Ces performances doivent ensuite être confrontées avec le milieu géologique étudié. La définition de l'architecture d'un stockage profond de déchets radioactifs nécessite donc de bien comprendre les propriétés et les évolutions à long terme de ses différents composants ainsi que du milieu qui l'environne.

Les interactions entre la formation géologique et la barrière ouvragée doivent être de ce fait considérées.

Pour cela, des scénarii de vie de l'ouvrage sont établis tenant compte des sollicitations physico-chimiques subies par les matériaux dans le site de stockage.

La vie du stockage post-fermeture comporte deux phases : la phase de resaturation et la phase de service à long terme.

Pendant ces phases, les matériaux subissent des sollicitations soit concomitantes, soit séquentielles. Le comportement des matériaux sous ces sollicitations détermine leur durabilité (maintien dans le temps de propriétés à un niveau requis et identifié au préalable). A ce titre, il est une donnée importante pour l'évaluation de l'utilisation possible des matériaux et la définition des concepts de stockage.

Suite à une analyse phénoménologique, l'Andra a identifié ces sollicitations physiques et chimiques ([Andra, 2000], [Andra, 2001]). On ne considère ici que celles concernant les matériaux cimentaires :

- Les colis de déchets B créent un dégagement de chaleur qui devrait être limité dans le temps à quelques années, pour les colis de déchets à haute activité à une dizaine de milliers d'années. Ce dégagement de chaleur caractérise la phase thermique.
- Le chargement hydraulique mécanique des eaux calco-sodiques faiblement alcalines et chargées en chlorures du Callovo-Oxfordien sur la barrière ouvragée et les serrements peuvent induire une hydrolyse des matériaux cimentaires ou encore une carbonatation sous eau, une attaque sulfatique ou magnésienne de ceux-ci.

Une fois l'ensemble du stockage fermé, son évolution se caractérise par une période de resaturation de l'ouvrage, au cours de laquelle les eaux contenues dans le Callovo-Oxfordien convergent dans la barrière ouvragée.

L'estimation de la durée de cette période varie de quelques centaines d'années à plusieurs dizaines de milliers d'années pour les galeries de liaison. Durant cette période de resaturation il ne peut pas se produire de transport de radionucléides qui auraient été relâchés par des colis, puisque l'eau les entraînerait en retour vers les ouvrages.

Avec la resaturation de l'ouvrage surgissent de lents phénomènes d'altérations chimique et physique des matériaux. Au cours de la resaturation s'amorce l'altération par les eaux souterraines. La pression lithostatique exercée par la couche géologique sur ces eaux génère une pression hydrostatique sur le stockage.

A une échéance variant de plusieurs centaines à plusieurs milliers d'années, les phénomènes d'altération des colis de déchets entraînent le début du relâchement des radionucléides.

Une analyse de sûreté finalise les recherches de faisabilité du stockage. Elle s'articule en deux axes : une analyse qualitative et une analyse quantitative.

L'analyse qualitative identifie les événements susceptibles de perturber le stockage, les causes de défaillances pouvant être internes (dysfonctionnement d'un élément du stockage) ou externes (agression naturelles ou d'origine humaine).

Introduction

L'analyse quantitative évalue les performances du stockage sur la base d'indicateurs chiffrés d'après les scénarii définis précédemment et s'assure que les capacités de confinement sont assurées.

Les modélisations contribuent ainsi à représenter la migration éventuelle des différents radioéléments à travers l'ensemble des composants du stockage, puis de l'environnement.

Notre travail de thèse s'inscrit dans une dynamique d'acquisition et de capitalisation de connaissances pour réunir les éléments nécessaires à la mise au point et à l'évaluation des solutions de gestion.

Des recherches antérieures ont sélectionné une gamme de matériaux susceptibles d'être utilisés dans un éventuel stockage. Ces matériaux sont caractérisés par leurs performances stables sur de longues durées, et des comportements physiques (mécaniques et propriétés de transfert) connus.

Les matériaux cimentaires ont été retenus, non seulement par leur importante résistance mécanique développée, mais aussi par leur capacité de confinement assurées d'une part par leurs hydrates piégeant les radionucléides et d'autre part par leur matrice compacte qui limite les transferts.

Le comportement à long terme de ces matériaux doit être déterminé pour savoir si les propriétés de service de l'ouvrage seront maintenues.

Nous nous préoccupons plus particulièrement de la durabilité des matériaux cimentaires, dans le sens du maintien des propriétés de service dans le temps. Afin de l'évaluer, nous avons choisi de nous intéresser aux modifications des propriétés de transfert des matériaux cimentaires sélectionnés par l'Andra suite aux dégradations engendrées par les sollicitations identifiées au cours des phases de vie de l'ouvrage.

Deux types de transfert seront étudiés : la perméation et la diffusivité. La mesure de la perméabilité au gaz, et respectivement à l'eau, rend compte de l'aptitude de la barrière à limiter la pénétration d'agents agressifs gazeux, ou en phase aqueuse, et le relargage de radionucléides. La diffusivité traduit le transfert de solutés à travers la solution interstitielle vers l'environnement géologique extérieur.

Les interactions avec le milieu extérieur seront considérées. La phase de resaturation de la barrière ouvragée sera simulée par une dégradation dynamique sous charge en température et la phase de service par une dégradation statique comparable à celle des eaux de ruissellement à long terme.

Les modifications de la microstructure et des propriétés de transfert par ces dégradations renseigneront sur le maintien des capacités de confinement des composants cimentaires de l'ouvrage.

De plus, nous pourrons comparer les performances des différents matériaux cimentaires retenus afin de hiérarchiser les formulations actuellement prises en référence pour la réalisation d'ouvrages de stockage.

En effet, l'Andra a sélectionné deux types de ciment pour formuler la barrière ouvragée cimentaire, le premier est un ciment Portland ordinaire, le second un ciment contenant des additions minérales (cendres volantes et laitiers de hauts fourneaux) réputé comme conférant des performances plus durables aux matériaux qu'il constitue.

Bien que les composants cimentaires du stockage soient du béton, nous travaillons pour des raisons pratiques sur les mortiers équivalents aux bétons formulés par l'Andra.

Introduction

Pour mener à bien ces recherches, il est nécessaire de bien comprendre l'influence de la composition des matériaux et des additions minérales sur leurs propriétés et de cerner les phénomènes de dégradation induits par les sollicitations : un état de l'art est dressé, précisant plus particulièrement les résultats déjà obtenus sur les modifications des propriétés de transfert par la dégradation. L'essentiel de cette revue bibliographique est présentée dans le premier chapitre de ce manuscrit intitulé : « *Etat de l'art* ».

L'évaluation de la modification des propriétés des matériaux dégradés n'est possible que par comparaison avec ces mêmes caractéristiques des matériaux déterminées à l'état sain : le *Chapitre II* décrit ces mesures.

Deux protocoles de dégradation ont ensuite été adaptés pour simuler les altérations subies pendant les deux phases clé de vie de l'ouvrage.

Le premier rend compte de l'altération des matrices cimentaires par les eaux du milieu géologique en mode statique. La démarche suivie pour son élaboration et les résultats obtenus sont relatés dans le *Chapitre III*.

Le *Chapitre IV* décrit le protocole de dégradation en mode dynamique et en température, c'est-à-dire en faisant circuler de l'eau sous pression chauffée afin de recréer un état proche de celui de la phase de resaturation.

[Andra, 2000] Andra (2000) Analyse phénoménologique des situations de stockages – Fiches Objets et méthodologie. C DO AHVL 00-138.

[Andra, 2001] Andra (2001) Analyse phénoménologique des situations de stockages – Fiches de situations. C DO AHVL 01-001.

[Andra, 2002] Andra (2002) *Stockage géologique profond : des éléments pour comprendre* Collection les références, Ed. Andra, Paris, France.

[Loi 31 Décembre, 1999] Loi N° 91-1381 (30 Décembre 1991) relative aux recherches sur la gestion des déchets radioactifs. Journal Officiel, 1 Janvier 1992.

Chapitre I

ETAT DE L'ART

Sommaire du Chapitre I

Partie A : Acquis concernant les matériaux	12
1. Matériaux cimentaires : généralités	12
1.1. Le ciment	12
1.2. Composition de la pâte de ciment hydraté	13
1.2.1. Hydratation du ciment Portland	13
1.2.2. Hydratation en présence d'additions minérales	16
1.2.2.1. Les additions présentent dans le ciment CEM V/A	16
1.2.2.2. Aspect cinétique de l'hydratation	17
1.2.2.3. Nature des hydrates formés	18
1.3. Le réseau poreux	21
2. Influence de la présence d'additions minérales sur les propriétés des matériaux cimentaires	24
2.1. Rôle des additions minérales sur le développement microstructural	24
2.2. Dépendance des propriétés physiques à la microstructure	26
2.3. Influence des additions sur les propriétés mécaniques	27
2.4 Influence sur les propriétés de transfert	28
2.4.1 Perméabilité au gaz	28
2.4.2 Perméabilité à l'eau	30
2.4.3 Diffusivité	31
2.4.4 Comparaison des divers modes de transfert	33
Partie B : Sollicitations in situ des bétons dans un stockage profond	35
1. Décalcification/hydrolyse des matériaux cimentaires	35
1.1. Phénoménologie de la décalcification/hydrolyse des matériaux cimentaires	37
1.2. Décalcification de la pâte de ciment	37
1.2.1. Hydrolyse des hydrates de la pâte de ciment	37
1.2.1.1. A température ambiante	37
1.2.1.2. Comportement des hydrates en température	41
1.3. Mise en équation du processus de décalcification/hydrolyse	44
1.4. Zonation de la pâte de ciment par décalcification/hydrolyse	46
2. Cinétique de la lixiviation sous eau pure	49
2.1. Résultats antérieurs	50
2.2. Influence de la température sur la décalcification/hydrolyse	53

3. Essais de décalcification/hydrolyse accélérée	57
3.1. Choix et validité du test	57
3.2. Phénoménologie de la dégradation de la pâte de ciment par le nitrate d'ammonium	58
3.3. Décalcification/hydrolyse accélérée par le nitrate d'ammonium : résultats antérieurs	59
4. Modifications des propriétés de transfert par décalcification/hydrolyse	62
4.1. Modification de la microstructure	62
4.2. Modifications des propriétés de transfert	66
4.2.1. Perméabilité au gaz	66
4.2.2. Perméabilité au liquide	66
4.2.3. Diffusivité	66
Synthèse de l'état de l'art	70
Références bibliographiques relatives au Chapitre I	71

Liste des figures du Chapitre I :

Figure I.A. 1 : Evolution dans le temps de la masse de portlandite en présence d'additions minérales d'après [Hooton, 1984]. _____ 17

Figure I.A. 2 : Equilibre et solubilité des C-S-H : évolution du rapport CaO/SiO₂ en fonction du pH d'après [Andra, 2005]. _____ 19

Figure I.A. 3 : Composition volumique d'une pâte de ciment Portland totalement hydratée d'après [Baron et al., 1992]. _____ 21

Figure I.A. 4 : Fraction de pores connectés en fonction de la porosité capillaire d'après [Bentz et al., 1992]. _____ 22

Figure I.A. 5 : Influence des additions minérales sur la structure poreuse au cours du temps d'après [Feldman, 1983]. _____ 25

Figure I.A. 6 : Evolution de la porosité et de la résistance en compression de bétons à base de ciment Portland ordinaire (CEM I) et à base de cendres volantes (CV) d'après [Hassan et al., 2000]. _____ 27

Figure I.A. 7 : Evolution de la porosité et des propriétés de transfert (perméabilité au gaz et diffusion) de bétons à base de ciment Portland ordinaire (CEM I) et de cendres volantes (CV) d'après [Hassan et al., 2000]. _____ 27

Figure I.A. 8 : Influence du type de liant sur la perméabilité à résistance mécanique donnée d'après [Lawrence, 1986]. _____ 29

Figure I.A. 9 : Evolution de la perméabilité à l'eau en fonction de l'âge pour des mortiers contenant des cendres volantes à différents E/L d'après [Day et al., 1989]. _____ 30

Figure I.A. 10 : Variation du coefficient de diffusion en fonction du rapport E/C de deux pâtes de ciment à base de CEM I et CEM V/A d'après [Andra, 2005]. _____ 31

Figure I.B. 1 : Domaines d'équilibres pH des hydrates à température ambiante d'après [Bourbon, 2002]. 39

Figure I.B. 2 : Equilibre et solubilité des CSH : digramme reliant le rapport molaire CaO/SiO₂ en fonction de la concentration de calcium en solution d'après [Andra, 2005]. 40

Figure I.B. 3 : Variation du rapport C/S en fonction de la concentration en calcium pour diverses températures. 43

Figure I.B. 4 : Courbes d'équilibre calcium solide/calcium liquide en température d'après [Peycelon et al., 2004a]. 44

Figure I.B. 5 : Profil de concentration d'une espèce ionique diffusant du matériau sain vers la solution agressive. 45

Figure I.B. 6 : Zonation de l'épaisseur dégradée de la pâte de ciment d'après Adenot. 47

Figure I.B. 7 : Zonation de la pâte de ciment altérée selon le modèle d'Adenot [Adenot, 1992]. 48

Liste des tableaux du Chapitre I :

Tableau I.A. 1: Caractéristiques chimiques de trois CSH naturels. _____ 15

Tableau I.A. 2 : Influence des additions minérales sur le rapport C/S des CSH d'après [Kamali, 2003]. _____ 19

Tableau I.B. 1 : Données réactionnelles des dissolutions des principaux hydrates de la pâte de ciment d'après [Bourbon, 2002] et [Kamali, 2003]. _____ 41

Tableau I.B. 2 : Solubilité de la portlandite en température. _____ 41

Tableau I.B. 3 : Evolution du produit de solubilité de l'ettringite en température d'après [Bourbon, 2002]. ____ 42

Tableau I.B. 4 : Domaines de stabilité des sulfoaluminates en fonction de la température d'après [Bourbon, 2002]. _____ 42

Tableau I.B. 5 : Synthèse d'études antérieures sur la décalcification/hydrolyse par l'eau pure ou peu chargée de matériaux cimentaires. _____ 52

Tableau I.B. 6 : Résultats de mesures d'épaisseurs dégradées en fonction du temps pour deux températures d'étude d'après [Kamali, 2003]. _____ 53

Tableau I.B. 7 : Cinétique de décalcification/hydrolyse pour les attaques en températures d'après [Peycelon et al., 2004b]. _____ 54

Tableau I.B. 8 : Flux d'ions calcium lixiviés au cours de la décalcification/hydrolyse pour les attaques en température d'après [Peycelon et al., 2004b]. _____ 54

Tableau I.B. 9 : Flux d'ions hydroxydes lixiviés au cours de la décalcification/hydrolyse pour les attaques en température d'après [Peycelon et al., 2004b]. _____ 54

Tableau I.B. 10 : Synthèse de résultats d'études antérieures sur la décalcification/hydrolyse accélérée par le nitrate d'ammonium de matériaux cimentaires. _____ 60

Tableau I.B. 11 : Evolution des caractéristiques structurales de matériaux cimentaires par dégradation. _____ 64

Tableau I.B. 12 : Evolution des coefficient de diffusion de matériaux cimentaires par dégradation. _____ 67

Cette revue bibliographique rappelle dans une première partie (*Partie A*) quelques notions de base sur les matériaux cimentaires auxquelles le manuscrit fera fréquemment référence, puis précise les principaux acquis concernant l'influence d'additions minérales telles que les cendres volantes et les laitiers de hauts fourneaux sur la microstructure et les propriétés de transfert des matériaux.

La deuxième partie de ce chapitre (*Partie B*) expose les connaissances des phénomènes physico-chimiques de dégradation induits par les eaux de la formation géologique auxquelles la barrière ouvragée cimentaire peut être potentiellement soumise au cours de stockage.

La lixiviation simple due aux eaux de ruissellement et l'influence de la température sur ce processus sont exposées. Outre la température, un autre facteur peut se coupler à cette altération lors de la phase de resaturation : la dégradation sous charge hydraulique. Celui-ci sera pris en compte et discuté dans le quatrième chapitre de ce manuscrit (*Chapitre IV*).

Pour finir, une description des essais de décalcification/hydrolyse accélérée par le nitrate d'ammonium est faite.

Etant donné les objectifs de nos travaux, la décalcification/hydrolyse sera considérée en termes d'impact sur les propriétés de transfert. Le rôle des additions minérales sera plus spécifiquement examiné.

Partie A : Acquis concernant les matériaux

La synthèse des acquis sur les matériaux cimentaires similaires à ceux qui sont le sujet de notre étude permet de comprendre l'influence des additions minérales afin d'interpréter les différences relevées lors de la caractérisation physique des matériaux à l'état sain (*Chapitre II*), et les variations de comportement en dégradation (*Chapitre III*).

Par convention, dans ce manuscrit les teneurs mentionnées représentent la substitution en pourcentage massique de ciment ordinaire par l'addition minérale.

1. MATERIAUX CIMENTAIRES : GENERALITES

Le terme de « *matériaux cimentaires* » désigne les matériaux obtenus à partir du mélange *a minima* d'eau et de ciment constituant la pâte de ciment. Ces matériaux prennent le nom de mortiers quand du sable (diamètre maximum des grains de 4 mm) est ajouté à l'eau et au ciment, et le nom de bétons si des gravillons (diamètre des grains supérieur à 4 mm) complètent ce mélange. D'autres constituants peuvent entrer dans la composition des matériaux cimentaires comme les adjuvants, les fibres, etc.

L'adjuvant est un produit incorporé au moment du malaxage du béton à un dosage inférieur ou égal à 5% en masse du poids de ciment du béton, pour modifier les propriétés du mélange à l'état frais et/ou à l'état durci.

1.1. LE CIMENT

Le ciment (environ 97% de clinker + 3% de sulfate de calcium CaSO_4 ou gypse) est un liant hydraulique qui développe des propriétés mécaniques par réaction d'hydratation.

Le ciment le plus couramment utilisé dans la réalisation d'ouvrages d'art est le ciment Portland artificiel ou ordinaire, référence CEM I, appartenant à la classe I selon la norme EN 197-1. Il

est constitué de quatre principaux anhydres qui sont les oxydes de calcium, de silicium, d'aluminium et de fer dans les fractions massiques indiquées ci-dessous :

- le silicate tricalcique ou alite, C_3S ($3CaO.SiO_2$), 50 à 70%,
- le silicate bicalcique ou bélite, C_2S ($2CaO.SiO_2$, forme allotropique β), 15 à 30%,
- l'aluminate tricalcique C_3A ($3Ca.Al_2O_3$), 5 à 10%,
- l'aluminoferrite tétracalcique C_4AF ($4CaO.Al_2O_3.Fe_2O_3$), 5 à 15%.

Pour des raisons essentiellement économiques mais aussi écologiques, des ciments composés se sont développés par incorporation de sous-produits industriels.

Parmi les ajouts minéraux, ou additions, utilisés dans l'industrie cimentière sont à citer les cendres volantes, les laitiers de hauts fourneaux, la fumée de silice ou les pouzzolanes (artificielles ou naturelles).

La norme EN 197-1 définit quatre classes de ciments composés :

- Classe II : CEM II, ciments Portland composés
- Classe III : CEM III, ciments de hauts fourneaux
- Classe IV : CEM IV, ciments pouzzolaniques
- Classe V : CEM V, ciments aux cendres et laitiers de hauts fourneaux.

Ces classes se divisent en onze catégories selon la nature exacte des additions et leurs teneurs.

Dans les paragraphes suivants relatant de l'hydratation des additions, nous ne mentionnerons que les additions présentent dans le ciment CEM V/A, ciment à partir duquel sera formulée une partie de nos matériaux d'étude.

1.2. COMPOSITION DE LA PATE DE CIMENT HYDRATE

1.2.1. HYDRATATION DU CIMENT PORTLAND

Les principaux hydrates que nous considérerons, constituant à eux seuls environ 90% en masse de la pâte de ciment hydraté, sont l'hydroxyde de calcium ou portlandite $Ca(OH)_2$ (CH selon la notation cimentaire), les silicates de calcium hydratés (CSH) et les systèmes sulfoaluminates de calcium dont le monosulfoaluminate de calcium ($3CaO.CaSO_4.Al_2O_3.12H_2O$) de notation cimentière* ($C_3A.C\bar{S}H_{12}$) noté AFm et le trisulfoaluminate de calcium hydraté ou ettringite ($3CaO.3CaSO_4.Al_2O_3.32H_2O$) de notation cimentière ($C_3A.3C\bar{S}H_{32}$) désignée AFt.

Ces espèces sont produites par les réactions d'hydratation des quatre principaux oxydes du clinker, et du gypse qui le complète pour former le ciment.

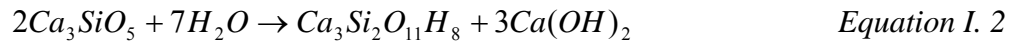
Les réactions d'hydratation du C_3S et du C_3A sont rapides puisque elles interviennent pour l'essentiel au cours des 28 premiers jours, contrairement au C_2S et C_4AF qui réagissent après plusieurs mois.

* La notation cimentière qui code les oxydes du ciment et les différentes espèces élémentaires de la pâte hydratée par des lettres peut être utilisée pour simplifier l'écriture des phases solides.

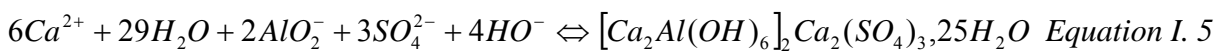
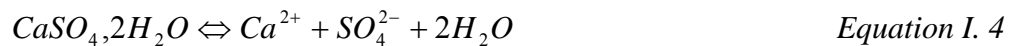
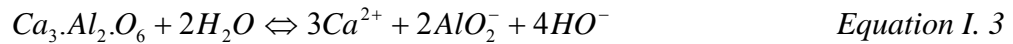
Nous en rappelons ici les principales désignations :

- $C \leftrightarrow CaO$
- $S \leftrightarrow SiO_2$
- $A \leftrightarrow Al_2O_3$
- $F \leftrightarrow Fe_2O_3$
- \bar{S} ou $s \leftrightarrow SO_3$
- $H \leftrightarrow H_2O$

La portlandite CH et les CSH sont formés à partir des silicates bicalciques C₂S et silicates tricalciques C₃S. Les équations suivantes présentent les réactions d'hydratation de façon simplifiée :



L'ettringite (équation I.5) résulte de la réaction des aluminates tricalciques C₃A (équation I.3) et du gypse (équation I.4) dissout :



Lorsque le gypse est entièrement consommé, l'ettringite se dissout et se recombine avec les aluminates excédentaires en AFm :



Le C₄AF forme des espèces de formules chimiques proches de celles formées par l'hydratation du C₃A, obtenues par substitution partielle ou totale de l'aluminium par le fer.

L'hydroxyde de calcium ou portlandite se présente sous la forme de gros cristaux, plaquettes hexagonales, dont la taille varie de quelques micromètres à quelques centaines de micromètres [Carde, 1996]. Il cristallise selon un réseau de Bravais hexagonal dont les paramètres de maille sont a = 0,3593 nm et c = 0,4909 nm. C'est un constituant majeur de la pâte de ciment, même s'il ne participe que très peu aux propriétés mécaniques de l'ensemble de la microstructure, car il assure une importante stabilité chimique en imposant à la solution interstitielle un tampon acido-basique d'un pH aux alentours de la valeur de son pKa qui est de 12,5.

Les silicates de calcium hydratés, ou CSH, quant à eux stabilisent la pâte de ciment à la fois physiquement et chimiquement. Ils prennent une part essentielle dans la résistance mécanique des matériaux cimentaires et en assurent la cohésion.

Ces composés ont une stœchiométrie très variable suivant leurs réactions et conditions de formation, notamment en température et pression. Les CSH aux températures et pressions normales de fonctionnement sont principalement amorphes, ne comportant que quelques zones cristallines très localisées (organisation sur quelques dizaines de nanomètres). Cette structure duale est traduite par une bosse ou halo dans les diagrammes de diffraction de rayons X pour les zones amorphes et de fines raies pour les zones cristallines locales. C'est pourquoi ils sont parfois désignés sous le nom de « gel » et représentés comme des microcristaux lamellaires composés de feuilletés plus ou moins liés chimiquement et physiquement.

Pour les caractériser de manière macroscopique, on utilise généralement le rapport molaire C/S, où C désigne la quantité d'oxyde de calcium CaO et S de silice SiO₂. Il varie entre 1,5 et 2 pour la pâte de ciment Portland ordinaire. Au delà de la valeur de 1,7, on considère le plus souvent que le composé est une solution solide de portlandite en insertion dans un CSH riche en calcium. Le tableau suivant (tableau I.A.1) récapitule la désignation des trois CSH naturels les plus stables s'apparentant à ceux identifiés dans les ciments hydratés.

Remarque : l'afwillite est un composé qui se forme à haute température.

Composés	Tobermorite	Afwillite	Jennite
Rapport C/S	0,85	1,5	Entre 1,5 et 2
Formule	$C_5S_6H_5$	$C_3S_2H_3$	$C_9S_6H_{11}$

Tableau I.A. 1: Caractéristiques chimiques de trois CSH naturels.

La tobermorite se décline en trois variétés différentes selon les épaisseurs des couches d'oxyde de calcium hydraté et des deux chaînes tétraédriques de silice qui les constituent : 9, 11 ou 14 Å.

Ces CSH naturels ne peuvent décrire l'étendue des variétés des CSH synthétiques du ciment hydraté. Cette étude est compliquée par la difficulté d'isoler des CSH de même structure et même stabilité chimique présentant un rapport C/S identique; et par leur faible taux de cristallinité ce qui limite les investigations structurales. Ce point reste le sujet de nombreuses investigations scientifiques.

Des études ([Richardson *et al.*, 1992], [Faucon *et al.*, 1996]) s'accordent à décrire la structure ordonnée des CSH comme un empilement de feuillets, et les rapprochent des structures établies par spectroscopie de CSH naturels : la tobermorite et la jennite. Les chaînes principales sont constituées de tétraèdre de silice plus ou moins polymérisées et réticulées entre elles. Les oxydes de calcium s'intercalent entre les plans intermédiaires. Ces espaces interfeuillets représenteraient 25% du volume apparent des CSH.

La grande variabilité dans la famille des CSH entraîne des domaines de stabilité chimique tout aussi variables. Cet aspect sera discuté au paragraphe §1.2.2.3.

Le monosulfoaluminate de calcium AFm a une structure hexagonale.

L'ettringite ou AFt présente un caractère fortement cristallin et apparaît sous forme de très fines aiguilles (cristallisation selon un mode prismatique hexagonal). Sa morphologie varie en fonction de la teneur en calcium : quand la quantité de portlandite augmente, sa présence se raréfie et sa taille tend à diminuer.

A titre indicatif, d'autres phases susceptibles de se former lors de l'hydratation du ciment sont mentionnées, bien que minoritaires :

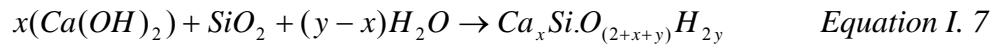
- L'hydroxyde de magnésium ou brucite de formule $Mg(OH)_2$, observé en présence de magnésium.
- L'hydrotalcite ($M_4AH_{10} - M_6AH_{13}$), composé magnésien qui ne se forme qu'en présence de fortes concentrations en magnésium.
- Des phases aluminates, en proportions et compositions variables selon les teneurs élémentaires initiales : l'hydrogrenat C_3AH_6 , la ghélénite hydratée C_2ASH_8 , C_4AH_{13} et C_3ASH_4 . Ces composés contrôlent la teneur en aluminium de la solution interstitielle.

Selon Harisson *et al.* [Harisson *et al.*, 1985] une pâte de ciment Portland ordinaire à E/C = 0,5 mature (cure humide d'un an) serait composée en fraction volumique de 11% de portlandite, 37% de CSH, 15% d'AFm et AFt et de 5% de clinker anhydre.

1.2.2. HYDRATATION EN PRESENCE D'ADDITIONS MINERALES

1.2.2.1. Les additions présentent dans le ciment CEM V/A

Les additions minérales d'un ciment sont dites « *pouzzolaniques* » quand elles consomment l'hydroxyde de calcium de la pâte de ciment et la silice pour créer des CSH dits « *secondaires* », par opposition aux CSH obtenus par hydratation directe du C₃S et C₂S.



Les additions peuvent aussi être de nature « *hydraulique* » quand elles réagissent avec l'eau. Ces réactions sont plus ou moins rapides selon la nature de l'ajout, sa réactivité et la présence ou non de catalyseur.

Les cendres volantes :

Les cendres volantes sont les pouzzolanes artificielles les plus courantes. Elles proviennent de l'industrie métallurgique ou sont contenues dans les gaz en sortie des chaudières de centrales thermiques produisant de l'électricité suite à la combustion du charbon. Ce sont de fines particules sphériques hétérogènes dont le diamètre peut varier entre 1 et 400 µm, de finesse très élevée, ce qui implique une importante surface spécifique (entre 250 et 600 m².kg⁻¹) et facilite la réactivité vis à vis de l'hydroxyde de calcium.

La composition chimique de ces cendres volantes est très variable selon la nature du combustible, selon l'origine géologique de l'extraction du comburant (le charbon présente des compositions diverses entre sa partie organique qui représente 90% de sa masse et sa partie minérale), et le mode de combustion impliqué (pulvérisation, lit d'effluents, etc.). La norme nord-américaine ASTM C 618-94a sépare en deux classes F et C les cendres volantes.

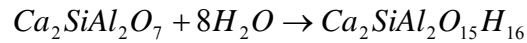
Les plus communes sont les cendres siliceuses, type F, produites à partir de charbon bitumeux. Elles sont majoritairement composées de silice réactive, d'oxyde de fer et d'alumine (70% au minimum pour le total de ces trois composés selon la norme ASTM C 618-94a), et d'une teneur maximale de 5% de trioxyde de soufre. Elles présentent des propriétés pouzzolaniques.

La combustion de charbon contenant du lignite produit des cendres calciques, type C, qui sont plus riches en oxyde de calcium (jusqu'à 24% en masse), ce qui induit des propriétés hydrauliques, mais contiennent aussi de la silice réactive et de l'alumine qui correctement activées développent des propriétés pouzzolaniques.

Les matériaux cimentaires contenant des cendres volantes prennent une couleur plus foncée, grise-bleutée, due à la présence de carbone.

Les laitiers de hauts fourneaux :

Les laitiers de hauts fourneaux sont des résidus de l'industrie sidérurgique, riches en silice et oxyde de calcium et en moindres proportions en oxydes de fer et de soufre, qui leur confèrent des propriétés redox particulières. Ils sont recueillis lors de la fusion du minerai de fer à une température comprise entre 1425 et 1500°C. Ils peuvent être ensuite traités selon trois voies qui aboutissent à trois types distincts de laitiers : un refroidissement rapide à l'air donne un laitier vitrifié bouleté, un refroidissement lent à l'air un laitier cristallisé, alors qu'une trempe à l'eau permet d'obtenir un laitier vitrifié granulé. Seul le laitier vitrifié possède des propriétés hydrauliques et pouzzolaniques mais nécessite une activation par ajout de chaux, soude ou gypse. Il forme de la ghélénite hydratée C₂ASH₈ ou Ca₂SiAl₂O₁₅H₁₆ (équation I.8).



Equation I. 8

Ces additions minérales enrichissent le clinker en silice au dépend du calcium, comparativement au ciment Portland ordinaire.

1.2.2.2. Aspect cinétique de l'hydratation

L'avancée de la réaction pouzzolanique dans la pâte de ciment hydratée est généralement corrélée par l'augmentation de la résistance mécanique des matériaux cimentaires, la disparition de la portlandite qu'il est possible de quantifier par Analyse ThermoGravimétrique (ATG), la distribution porosimétrique et la surface spécifique mesurable par la méthode BET. Elle est affectée par le taux de substitution en additions, le rapport Eau/Liant (ciment + additions) E/L, la température de cure et dans le cas des cendres volantes par la nature chimique de celles-ci [Kobayakawa *et al.*, 2003].

Hooton [Hooton, 1984] suit par diffraction de rayons X la masse d'hydroxyde de calcium formée lors de l'hydratation de pâtes à base de ciment Portland ordinaire (OPC) à rapport Eau/Ciment E/C = 0,25 et 0,36, et la consommation de ce produit par les réactions pouzzolaniques intervenant dans des pâtes à E/L équivalents où une partie du ciment Portland est substituée par des cendres volantes (25 et 35%) ou des laitiers de hauts fourneaux (50 ou 65%). Les effets de dilution ont été pris en compte dans le calcul du pourcentage massique de portlandite dans les pâtes.

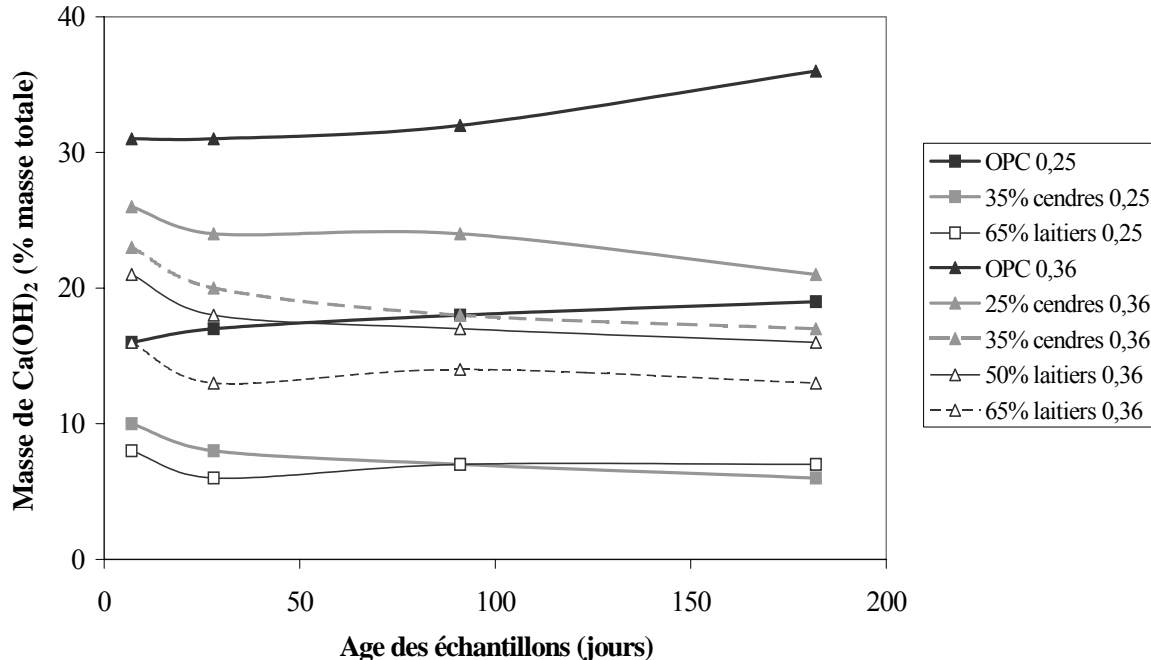


Figure I.A. 1 : Evolution dans le temps de la masse de portlandite en présence d'additions minérales d'après [Hooton, 1984].

Cette figure (figure I.A.1) illustre le caractère pouzzolanique des cendres volantes et en moindres proportions des laitiers : ces composés réagissent avec l'hydroxyde de calcium pour

former des CSH. Au contraire, les laitiers de hauts fourneaux ne réduisent pas significativement la teneur en portlandite, ce qui illustre leur nature hydraulique. Les diminutions de taux de portlandite interviennent après 28 jours et sont significatifs après 90 jours, alors que ce taux augmente dès les premiers temps dans les pâtes à base de ciment ordinaire. La différence de cinétique d'hydratation du ciment ordinaire et du ciment composé est ici mise en avant.

La vitesse de réaction des additions minérales est plus faible que celle d'hydratation du ciment Portland ordinaire, non seulement car la réaction pouzzolanique ne débute que quand une quantité de chaux importante est formée, mais aussi car les laitiers sont peu réactifs et nécessitent une activation extérieure. Cet activant peut être de nature sulfatique, sulfo-calcique ou encore alcaline. Il permet de maintenir un pH favorisant la réactivité (au-dessus de 12,6) par hydrolyse de l'hydroxyde de calcium qui le compose.

Selon Kobayakawa *et al.* [Kobayakawa *et al.*, 2003] la réaction pouzzolanique des cendres volantes serait active jusqu'à 91 jours, et diminuerait fortement en intensité passé ce délai. Ainsi, la formation de la microstructure de pâte contenant des cendres volantes s'effectue en deux étapes distinctes : réaction d'hydratation du clinker (diminution de la surface spécifique BET pendant un mois pour pâte E/L = 0,5 et 20% de substitution en cendres volantes) puis consommation de la portlandite formée par réaction pouzzolanique (augmentation de la surface spécifique BET liée au développement des CSH contenant des pores très fins, entre 3 et 10nm, la présence de cendres volantes diminue la quantités de pores capillaires par segmentation par les produits des réactions pouzzolaniques).

Les réactions d'hydratation étant plus lentes dans les ciments composés, une cure prolongée par rapport au délai de 28 jours généralement admis pour les matériaux à base de ciment Portland ordinaire, est requise afin d'obtenir un taux d'hydratation élevé. Une durée de plus de trois mois est conseillée.

Selon Peycelon *et al.* [Peycelon *et al.*, 2004a], une pâte à base de ciment CEM V/A contenant 22% de cendres volantes et 22% de laitiers de hauts fourneaux à E/L = 0,4 au bout d'une cure humide de plus de trois mois présenterait des taux d'hydratation de 96% pour le clinker, 70% pour les laitiers et 60% pour les cendres volantes. La teneur massique en portlandite serait alors de 3%. Comparativement, une pâte de CEM I de même rapport E/C en fin d'hydratation (cure humide d'un mois) contient 22% de teneur massique en portlandite.

1.2.2.3. Nature des hydrates formés

Les pâtes confectionnées à partir de ciments composés contiennent moins d'hydroxyde de calcium que celles à base de ciment ordinaire (2 à 5% de teneur massique en portlandite) et cela pour deux raisons. Premièrement, le clinker contient moins de CaO initialement. Deuxièmement, les réactions pouzzolaniques engendrées par les additions minérales consomment la portlandite déjà formée et réduisent à un faible pourcentage cet hydrate au profit de celui des CSH.

Les silicates de calcium hydratés issus des réactions pouzzolaniques ou hydrauliques des additions, CSH secondaires, sont à distinguer des CSH formés par hydratation du clinker. Leur rapport C/S est généralement plus faible, entre 0,85 et 1,5, lié au fait que les ciments composés sont relativement plus riches en silice que le ciment ordinaire [Duchesne *et al.*, 1995a].

Le rapport C/S des CSH secondaires est ainsi fonction de la nature de l'addition et de sa teneur initiale dans le ciment (tableau I.A.2).

Matériaux matures	Teneur massique en addition	Rapport C/S
Pâte de C ₃ S	0%	1,7
Ciment avec cendres volantes	40%	1,01
Ciment avec laitiers de hauts fourneaux	30%	de 1,53 à 1,67
	40%	1,62

Tableau I.A. 2 : Influence des additions minérales sur le rapport C/S des CSH d'après [Kamali, 2003].

En plus de la différence de composition élémentaire chimique des ciments, un autre facteur à l'origine de la variation de la nature des CSH est le pH de la solution porale au moment de leur genèse. La figure I.A.2 construite à partir de la compilation des résultats de Harris *et al.* [Harris *et al.*, 2002] et Chen *et al.* [Chen *et al.*, 2004] illustre la variation du rapport molaire CaO/SiO₂ des CSH en fonction du pH de la solution porale. Le pH de la solution interstitielle tend à diminuer avec le rapport Ca/Si [Kobayakawa *et al.*, 2003].

Du fait de la diversité des compositions des clinkers et additions, de l'évolution dans le temps de la solution porale d'un même matériau, de l'influence des conditions externes et des problèmes posés par la mesure de pH en milieu fortement concentré basique comme celui qu'est la solution interstitielle, seules des tendances peuvent être dégagées de la comparaison des valeurs trouvées dans la littérature et des plages de pH indiquées pour des catégories de ciments.

Ce paramètre est primordial car il détermine la réactivité des additions minérales.

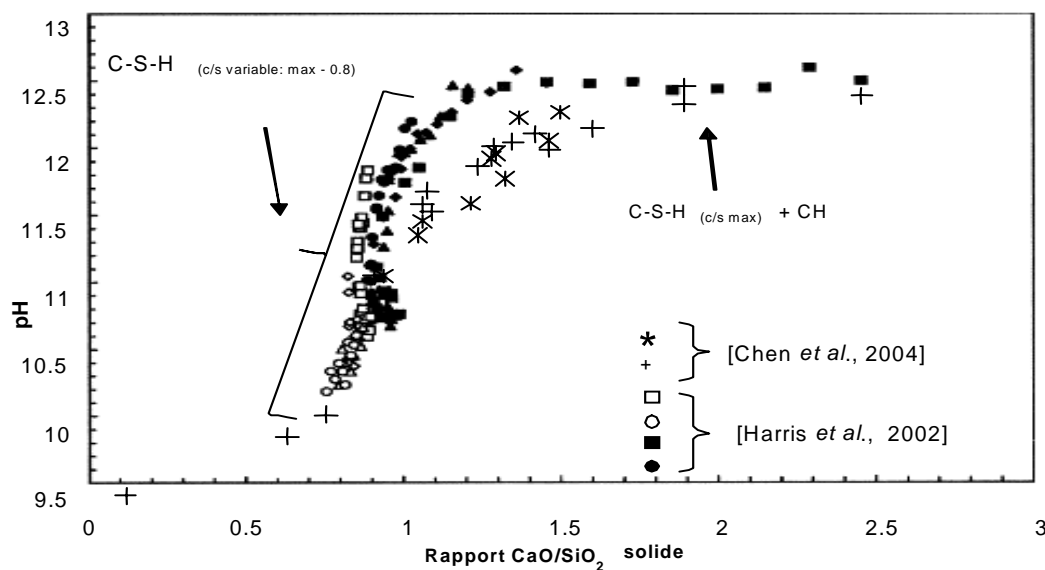


Figure I.A. 2 : Equilibre et solubilité des C-S-H : évolution du rapport CaO/SiO₂ en fonction du pH d'après [Andra, 2005].

Le pH de la solution interstitielle est fonction de sa composition chimique, imposée par la nature et la quantité d'hydrates de la pâte de ciment en équilibre avec la phase liquide. Pour des pâtes de ciment ordinaire, l'hydroxyde de calcium régule le pH par son équilibre solide/liquide autour de sa valeur de pH de dissociation, pKa, qui est de 12,5. Les pH communément relevés sont supérieurs à cette valeur de pKa. Eijk *et al.*, [Eijk *et al.*, 2000] mesurent un pH aux alentours de 13,65 pour deux pâtes matures de CEM I à E/C = 0,4, de composition chimique

initiale de clinker et de finesse différentes. Ceci est dû à la présence d'autres ions, notamment les alcalins et à la variation de solubilité de la portlandite dans les milieux alcalins [Duchesne *et al.*, 1995b]. Le pH peut être prédit de la concentration porale au cours des phases de réactions d'hydratation et partant de la considération de la composition élémentaire du ciment, [Eijk *et al.*, 2000].

Par leur nature chimique, les cendres volantes et les laitiers enrichissent la solution porale en aluminium, silicium, et en moindres proportions en sulfates. Ces enrichissements sont tributaires des constantes de solubilisation des espèces : les ions ne seront pas tous relargués en même temps, ce qui introduit un nouveau facteur de variation.

Si les cendres ajoutées sont calcaires, du calcium sera relargué dans la solution interstitielle, déplaçant les équilibres et diminuant le pH. Les cendres volantes développent des excès surfaciques de charge positives modifiant les propriétés de floculation et de nucléation de la solution et donc de formation de la microstructure [Glasser *et al.*, 1987]. La nature des cendres et leur teneur en calcium joue un rôle primordial dans les hydrates formés et les propriétés physiques qui en découlent [Papadakis, 1999], [Papadakis, 2000]. Leur traitement et leur taux de substitution conditionnent aussi différemment les équilibres solide/liquide en orientant la formation de certains hydrates [Duschene *et al.*, 1999].

La modification de la solution porale et des produits d'hydratation dans le temps dans le cas des matériaux cimentaires à base de laitiers dépend de la nature de l'activateur [Kim *et al.*, 2001] ce qui conditionnera différemment la microstructure [Puertas *et al.*, 2000].

Ampadu *et al.* [Ampadu *et al.*, 1999] testent une pâte de ciment Portland avec diverses substitutions en cendres volantes. Les analyses de calorimétrie différentielle montrent que la quantité de portlandite diminue avec l'addition de cendres : pour un rapport E/L = 0,45 et après un an de cure humide, les pâtes contenant 20% et 40% de substitution massive en cendres volantes présentent respectivement un pic endothermique deux fois et six fois plus faible que celui de la pâte à base de ciment Portland ordinaire. Le pH de la solution porale des pâtes diminue de manière simultanée et proportionnelle à la consommation de la portlandite par réaction pouzzolanique.

Atkins *et al.* [Atkins *et al.*, 1992] mesurent après cinq ans de cure humide un pH de 13,60 pour la pâte à base de ciment Portland ordinaire, 13,54 pour une pâte contenant 30% de cendres volantes et 13,46 pour une pâte contenant 30% de laitiers.

La variation du rapport C/S des CSH induit une différenciation morphologique. Richardson [Richardson, 1999] détaille la nature des CSH en fonction des additions contenues dans les pâtes de ciment par microscopie électronique à transmission. Dans les pâtes contenant des laitiers, la morphologie fibrillaire des CSH est graduellement remplacée par une structure de type laminaire. Ce changement serait en majeure partie responsable de l'augmentation des performances de durabilité des matériaux cimentaires contenant des laitiers, dues à une compacité plus importante des CSH. Il mesure pour ce type de pâte un rapport molaire d'oxydes $\text{CaO}/(\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3)$ entre 0,7 et 2,4.

Cette variation d'ordre structural, de rapport C/S, de pourcentages de substitution en aluminium et de structures détectées par Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) dans les pâtes contenant des laitiers serait principalement conditionnée par l'activation alcaline [Puertas *et al.*, 2004].

Pour ce qui est des autres hydrates, les proportions d'AFm et AFt sont à peu près les mêmes pour une pâte à base de ciment contenant des additions que pour une pâte de ciment ordinaire.

Le mécanisme d'hydratation de base reste le même pour un ciment ordinaire de type Portland et un ciment contenant des additions minérales, pourtant des différences sont observables. D'un point de vue cinétique, les réactions d'hydratation sont plus lentes en présence d'additions minérales. De plus, la nature des hydrates formés n'est pas la même. La variation de composition de la solution porale en présence d'additions modifie le pH en fonction de la nature de celles-ci et influence la réactivité des espèces anhydres en orientant la formation des produits ou hydrates : l'hydroxyde de calcium n'est présent qu'en traces et la nature des CSH apparaît profondément changée (diminution du rapport C/S, variation morphologique).

1.3. LE RESEAU POREUX

Les matériaux cimentaires sont des matériaux poreux. Il est nécessaire de définir le réseau poreux pour caractériser ultérieurement la microstructure des mortiers étudiés.

Un milieu poreux se modélise par la superposition d'un corps solide et d'espaces vides, les pores, dispersés de manière plus ou moins homogène au sein de la matrice. Ces pores sont de dimensions très variables dans le cas des matériaux cimentaires puisque s'étalant de la nanoporosité (rayon de pores de l'ordre du nanomètre) à la macroporosité.

Ces pores se classent en différentes familles selon leur diamètre [Powers, 1958] :

- les cavernes : pouvant mesurer jusqu'à quelques millimètres, dues à des bulles d'air occluses lors du malaxage,
- les pores capillaires : de 10 à 500 nm, définis comme l'espace non comblé entre les grains de ciment par les hydrates. La porosité capillaire diminue avec l'avancement des réactions d'hydratation et le rapport E/C (figure I.A.3),
- les pores des hydrates, essentiellement ceux des silicates de calcium hydratés car les autres hydrates sont très peu poreux, varient entre le nanomètre et quelques dizaines de nanomètres. Ce sont des interstices moléculaires entre deux feuillets constitutifs de CSH (pores intracristallites, l'espace interfeuille atteignant environ quelques dizaines d'Angström) ou entre les particules du gel (pores intercristallites). Ce type de porosité est intrinsèque aux hydrates, peu influencé par la morphologie des CSH et approximativement constante pour une pâte complètement hydratée ou presque, quel que soit le rapport E/C (environ 28% selon le modèle de Powers, applicable au cas des ciments ordinaires).

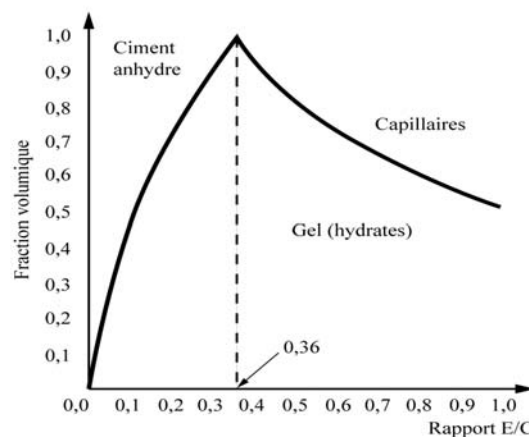


Figure I.A. 3 : Composition volumique d'une pâte de ciment Portland totalement hydratée d'après [Baron et al., 1992].

Si l'on considère le réseau poreux vis à vis de la perméation et du transport de matière, les pores peuvent être classés en trois groupes :

- les pores interconnectés : pores communicants à travers le milieu poreux qui servent de chemin pour l'échange de fluides avec l'extérieur. Ils constituent la porosité accessible aux fluides. Ils peuvent être saturés ou partiellement saturés,
- les pores isolés : confinés dans la matrice, ils ne sont pas accessibles aux fluides et ne participent donc pas aux transferts,
- les bras morts : une seule de leur extrémité communique avec l'extérieur.

La structure du milieu poreux apparaît comme très complexe. Pour mieux la décrire, des grandeurs sont définies.

La porosité ε (fraction de volume, %) est le volume des espaces vides (V_v, m^3) ramené au volume total ou volume apparent (V, m^3) du matériau : $\varepsilon = \frac{V_v}{V}$ Equation I. 9

Ou encore la connectivité χ : $\chi = n_b - n_n + 1$ Equation I. 10

avec : n_b : nombre de branches
 n_n : nombre de nœuds

et la tortuosité τ , rapport entre la longueur d'un chemin d'écoulement L (m) et la distance L_0 (m)

entre les points amont et aval : $\tau = \frac{L}{L_0}$ Equation I. 11

La continuité, ou la segmentation du réseau capillaire, prend une importance considérable dès que les transferts sont étudiés. Une étude menée par Bentz & Garboczi relie la part de porosité capillaire à la fraction de pores connectés alors induits pour divers rapports E/C [Bentz *et al.*, 1992]. La figure I.A.4 est relative à une pâte de ciment ordinaire à E/C = 0,45.

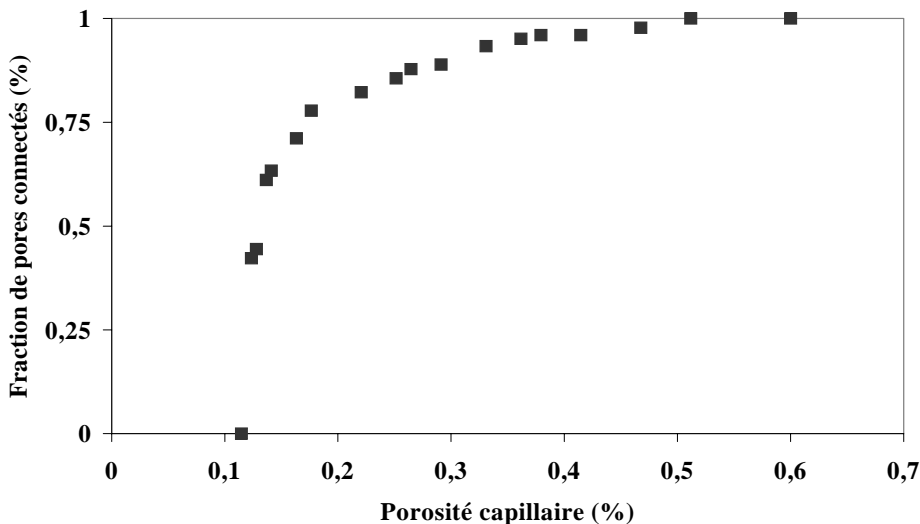


Figure I.A. 4 : Fraction de pores connectés en fonction de la porosité capillaire d'après [Bentz *et al.*, 1992].

Un autre type de porosité apparaît lors d'ajout de granulats à une pâte de ciment (cas des mortiers et bétons) : l'auréole de transition, qui désigne la zone interfaciale entre les grains et la pâte de ciment. Lors du gâchage, le réarrangement des grains de ciment anhydres autour des

granulats par effet de paroi va modifier la distribution d'eau dans le mélange en accumulant celle-ci près des granulats et créer un gradient de E/C local. Lors des réactions d'hydratation et du durcissement de la pâte, l'eau disparaît et laisse une porosité plus élevée autour des granulats, favorisant la nucléation et germination perpendiculairement à la paroi des plus gros hydrates comme la portlandite et l'ettringite qui s'orientent de façon préférentielle. Ces zones perturbées mesurent jusqu'à quelques dizaines de micromètres (ordre de taille des pores capillaires). Au delà d'un certain seuil de fraction volumique des grains (admis couramment comme de 60% en dosage volumique de granulats pour des auréoles de 20 μm), ces zones de transition peuvent être interconnectées et modifier significativement les propriétés physiques (mécaniques, transferts) des matériaux [Lobet, 2003].

Selon leur nature pétrographique, la porosité même des granulats peut être prise en compte ou non.

Day & Marsh [Day *et al.*, 1988] mènent une discussion sur les divers résultats de porosimétrie en fonction du type de test réalisé : la porosimétrie par intrusion de mercure pour des matériaux cimentaires contenant des additions minérales donne une porosité plus grande que celle obtenue sur les mêmes matériaux par pycnométrie à l'éthanol et hélium. Selon ces auteurs, il n'y a de différences entre les mesures que si l'avancée des réactions pouzzolaniques est vraiment significative.

La pycnométrie à l'hélium ne mesure que la porosité directement accessible, correspondant à la part de la porosité qui participe aux transferts. Les différences de résultats de porosimétrie sont donc attribuées à la part de la microstructure discontinue, soit aux pores bloquants qui résultent du tapissage des parois des gros pores et du rétrécissement des chemins d'accès par les produits des réactions pouzzolaniques.

Les variations notables entre la porosimétrie au mercure et les mesures de la porosité accessible à l'eau par pesées hydrostatiques et séchage (détermination de l'eau évaporable) sont liées à la nature même des fluides. L'eau est un liquide mouillant qui pénètre facilement et notamment entre les interfeuillettes des CSH à l'inverse du mercure qui possède une faible tension de surface. L'écart entre les deux mesures est d'autant plus grand que les CSH sont nombreux (cas des matériaux à base de ciment composé).

Les courbes d'intrusion de mercure au cours du temps dans les pâtes à base de ciment composé tendent à être convexes pour une valeur de rayon 10 nm, ce qui traduit le blocage des pores par les produits des réactions pouzzolaniques, encapsulant des volumes de porosité qui ne sont alors plus accessibles au mercure mais aussi à d'autres fluides comme l'alcool et à l'hélium.

Cette réflexion souligne l'intérêt de multiplier les déterminations de porosité par des méthodes diversifiées et complémentaires, plus sensible chacune à un certain caractère de la microstructure. Il faut pourtant tenir compte des modifications de microstructure inhérentes à ces techniques et des erreurs qu'elles peuvent induire lors de la caractérisation de porosité : le séchage peut altérer la délicate microstructure et casser les ponts eau ou hydrogène (eau capillaire ou liée). La resaturation à l'eau d'échantillons secs peut initialiser la réhydratation. La resaturation par des fluides non réactifs comme l'éthanol ou l'hélium est ainsi recommandée.

2. INFLUENCE DE LA PRESENCE D'ADDITIONS MINÉRALES SUR LES PROPRIÉTÉS DES MATÉRIAUX CIMENTAIRES

Les additions minérales dans une pâte de ciment développent une microstructure différente de celle des pâtes à base de ciment ordinaire, modifiant ainsi les propriétés physico-chimiques. Une synthèse de ces effets n'est pas simple à réaliser, d'autant que les résultats se réfèrent à des essais sur des matériaux contenant plusieurs additions minérales, qui peuvent être en substitution ou addition d'une part du ciment. Nous présenterons plus particulièrement les tendances induites par les cendres volantes et les laitiers de hauts fourneaux sur la composition minéralogique, la microstructure, la résistance mécanique, la perméabilité et la diffusivité des matériaux cimentaires.

2.1. ROLE DES ADDITIONS MINÉRALES SUR LE DÉVELOPPEMENT MICROSTRUCTURAL

Les travaux relatés dans ce paragraphe ont été réalisés afin de préciser le développement de la microstructure de la pâte au cours de l'hydratation du ciment en présence ou non d'additions minérales, par des mesures d'intrusion au mercure d'échantillons à divers âges. Ces mesures établissent ainsi la distribution porosimétrique des matériaux.

La figure I.A.5 juxtapose les distributions porosimétriques de trois pâtes de même rapport E/C ou E/L, à base de ciment ordinaire, de cendres volantes et de laitiers. Aux jeunes âges (jusqu'à 28 jours), la porosité est plus faible pour la pâte de ciment ordinaire. Au cours du temps la porosité diminue dans les trois pâtes traduisant le développement des hydrates. La porosité ne varie plus beaucoup pour la pâte de ciment ordinaire entre 28 jours et un an, contrairement aux pâtes contenant des additions où les réactions d'hydratation sont actives. Au bout d'un an, les pâtes à base de ciment composé présentent de plus faibles porosités. L'affinement de leur microstructure est repéré par l'écart entre les points S1 et S2 qui repèrent le diamètre de pore critique à un jour et un an.

Pandey et ses coauteurs [Pandey *et al.*, 2000] étudient des mortiers contenant cinq ajouts différents (10% de substitution) : laitiers de hauts fourneaux, cendres volantes, deux types de fillers calcaires, laitiers aux phosphores. Un mortier de contrôle est utilisé ne contenant que du ciment Portland ordinaire. Nous ne rapporterons que les propos concernant les cendres volantes et les laitiers de hauts fourneaux.

Les mortiers à base de cendres volantes présentent après 7 jours de cure humide des valeurs de porosité élevées : de nombreux pores ont un diamètre moyen de 350 nm, ce qui correspond aux vides autour des particules de cendres volantes. A 28 jours, la plupart des pores ont un diamètre compris entre 100 et 200 nm, le diamètre de pore moyen est diminué à 150 nm. Il faut attendre 90 jours de cure pour que les mortiers à base de cendres volantes aient des porosités comparables à celles de mortiers à base de ciment Portland ordinaire du même âge, caractérisés par des pores de diamètre variant entre 50 et 100 nm (diamètre moyen 75 nm).

Pandey *et al.* trouvent dans les mortiers contenant des laitiers de hauts fourneaux âgés de 7 jours des pores de diamètre compris entre 200 et 500 nm pour un diamètre moyen de 350 nm. Les pores de plus de 200 nm de diamètre sont habituellement rapidement comblés par les produits d'hydratation du ciment Portland ordinaire, mais ils restent dans ce cas vides car les réactions d'hydratation des laitiers sont très lentes. A 28 jours le diamètre moyen est de 150 nm, il est abaissé à 75 nm après 90 jours.

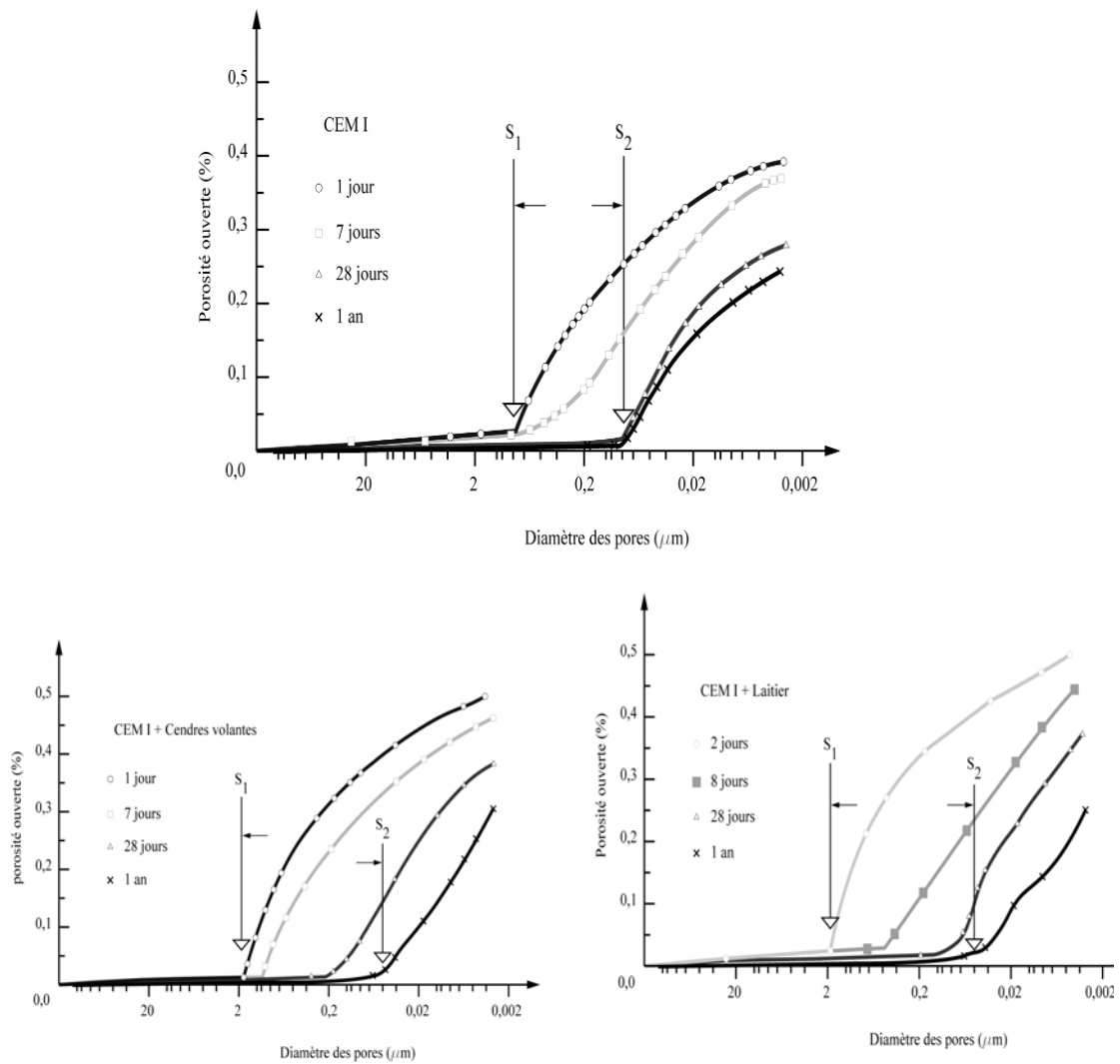


Figure I.A. 5 : Influence des additions minérales sur la structure poreuse au cours du temps d'après [Feldman, 1983].

Cette tendance est confirmée par des mesures sur les bétons [Ramezianpour *et al.*, 1995] : après 28 jours de cure humide c'est le béton à base de ciment ordinaire ($E/C = 0,5$) qui a la plus faible porosité, suivi ensuite par les bétons aux laitiers ($E/L = 0,5$, respectivement 50% et 25% de laitiers), la plus forte porosité revenant au béton contenant des cendres volantes ($E/L = 0,5$, 25% de cendres volantes). Ces valeurs de porosité diminuent ensuite au cours du temps, dans des proportions moindres pour le béton à base de ciment ordinaire qui devient le plus poreux : après 180 jours de cure humide, les bétons à base de 25% de cendres et 50% de laitiers sont les moins poreux, suivis par celui à base de 25% de laitiers et le béton de contrôle.

Hooton [Hooton, 1984] remarque que les laitiers semblent diminuer la porosité des pâtes de ciment aux jeunes âges plus que les cendres volantes. Il attribue cet effet à l'importante taille de la porosité des cendres volantes qui tant qu'elles n'ont pas réagi additionnent leur porosité à celle de la pâte.

Les porosités mesurées par intrusion au mercure lors des travaux de Cook *et al.* ou encore Pandey *et al.* donnent des porosités globales plus importantes pour pâtes mûres contenant des cendres et/ou des laitiers, que les pâtes à base de ciment ordinaire [Cook *et al.*, 1987], [Pandey

et al., 2000]. Ceci serait dû à la multiplicité de petits pores : avec 20% de cendres volantes la plupart des pores ont un rayon inférieur à 25nm, mesurables que sous importantes pressions d'intrusion de mercure. A cela pourrait s'ajouter un artefact de mesure (phénomène connu sous le nom de « *bouteille d'encre* ») lié à l'accumulation des produits des réactions pouzzolaniques en bordures d'entrée de gros pores qui seraient ainsi comptabilisés comme des petits pores. Parallèlement, les mesures réalisées aux très jeunes âges révèlent de grandes variations dans les distributions de tailles de pores, surtout pendant les 28 premiers jours quand intervient la segmentation capillaire des pores de plus gros diamètres.

La principale observation est que la microstructure des matériaux cimentaires s'affine au cours du temps par le tapissage des parois des pores capillaires et des pores créés lors de la disparition de la portlandite par les produits des réactions pouzzolaniques et d'hydratation des laitiers. Cette diminution de la porosité est graduelle, intrinsèque à la cinétique de réaction d'hydratation plus lente en présence d'additions. La réaction d'hydratation du ciment ordinaire étant rapide, sa microstructure prend forme dès les premiers jours contrairement à la pâte de ciment composé.

2.2. DEPENDANCE DES PROPRIETES PHYSIQUES A LA MICROSTRUCTURE

Au cours des premiers jours de l'hydratation, les additions minérales causent un ralentissement dans les réactions d'hydratation du ciment. De ce fait, la porosité des pâtes formées est supérieure à celle de pâtes à base de ciment Portland pour un même rapport E/C. Il en découle des propriétés physiques moindres [Ramezaniapour *et al.*, 1995] : résistance mécanique plus faible, diffusivité, perméabilité à l'eau et au gaz plus grandes.

A long terme (entre 6 mois et un an de cure humide), les réactions pouzzolaniques et d'hydratation des laitiers prennent place et renforcent le développement de la microstructure pour la rendre plus dense.

Les propriétés physiques de la pâte de ciment hydraté à base de ciment composé sont donc supérieures à long terme à celle de la pâte de ciment ordinaire. Par exemple, Hassan *et al.* [Hassan *et al.*, 2000] mesurent une diminution de 84% de la perméabilité à l'oxygène entre 1 et 365 jours d'un béton à $E/L = 0,29$ contenant 30% de cendres volantes alors que celle du béton équivalent à base de ciment ordinaire ne varie significativement plus après l'âge de 28 jours.

Un parallèle peut être établi entre les variations de porosité reflétant la microstructure et les propriétés des matériaux qui en découlent (figures I.A.6 et I.A.7).

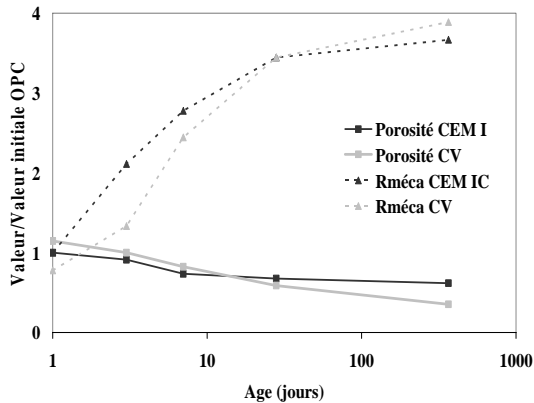


Figure I.A. 6 : Evolution de la porosité et de la résistance en compression de bétons à base de ciment Portland ordinaire (CEM I) et à base de cendres volantes (CV) d'après [Hassan et al., 2000].

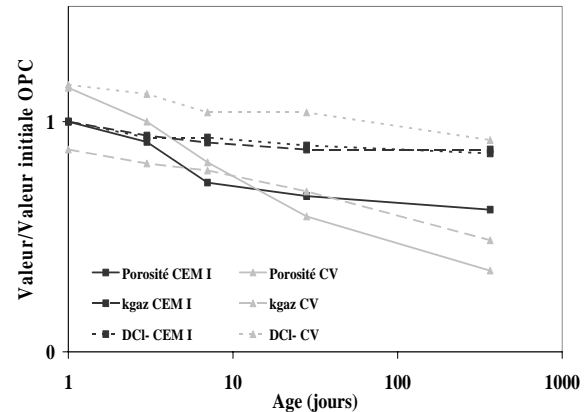


Figure I.A. 7 : Evolution de la porosité et des propriétés de transfert (perméabilité au gaz et diffusion) de bétons à base de ciment Portland ordinaire (CEM I) et de cendres volantes (CV) d'après [Hassan et al., 2000].

Les propriétés mécaniques et de transfert des matériaux cimentaires sont conditionnées par la microstructure. Aux jeunes âges, les matériaux à base de ciment ordinaire sont moins poreux et présentent de meilleures performances. Avec le développement des réactions pouzzolaniques et d'hydratation des laitiers la structure des matériaux à base de ciment composé s'affine et après une cure prolongée promeut des propriétés finalement supérieures.

Considérant l'importance de la durée de cure sur le développement de la microstructure et son impact sur les propriétés physiques des matériaux cimentaires, la synthèse bibliographique qui suit ne fera état que des caractéristiques de matériaux ayant subi des cures prolongées pour en permettre la comparaison.

2.3. INFLUENCE DES ADDITIONS SUR LES PROPRIETES MECANQUES

La résistance mécanique reflète la compacité de la microstructure des matériaux cimentaires. Ramezaniapour et al. [Ramezaniapour et al., 1995] évaluent la résistance mécanique à divers âges (1, 3, 7, 28 et 180 jours) de bétons contenant des cendres volantes et des laitiers de hauts fourneaux. Ces valeurs sont plus faibles que celles du béton de contrôle formulé à partir de ciment Portland ordinaire aux jeunes âges, mais au-delà 180 jours de cure humide cette tendance s'inverse et se trouve plus marquée dans le cas du béton contenant des laitiers.

Ces expériences illustrent la continuité du développement de la microstructure des matériaux cimentaires contenant des additions minérales et son impact sur les propriétés mécaniques des matériaux.

Plusieurs auteurs ([Day et al., 1989], [Ellis et al., 1991], [Thomas et al., 1999b]), constatent le bienfait des additions minérales sur la résistance mécanique des matériaux cimentaires. Pandey et al. [Pandey et al., 1999] observent cet effet bénéfique sur des mortiers contenant plus particulièrement des cendres volantes et des laitiers de hauts fourneaux.

Targan *et al.* [Targan *et al.*, 2003] mesurent une augmentation de 5% de la résistance mécanique à long terme pour des mortiers à base de ciment composé comparativement à des mortiers à base de ciment Portland ordinaire.

Ainsi, les performances mécaniques aux jeunes âges des matériaux cimentaires sont diminuées par l'ajout d'additions minérales mais dans des conditions de cure permettant le développement des réactions pouzzolaniques et d'hydratation des laitiers, une augmentation à long terme de la résistance est attendue, résultat de la densification de la matrice cimentaire.

2.4 INFLUENCE SUR LES PROPRIETES DE TRANSFERT

Les transferts de matière dans des milieux poreux tels que les matériaux cimentaires peuvent s'effectuer selon deux processus généraux, différenciés par la nature de leur moteur :

- Le transfert d'un fluide sous l'effet d'un gradient de pression est nommé perméation. Deux principales grandeurs lui sont associées, la perméabilité au gaz et la perméabilité à l'eau.
- Sous l'effet d'un gradient de potentiel chimique, assimilé le plus souvent à un gradient de concentration, des espèces solubles - ions (Cs^{2+} , Cl^-) ou molécules (eau tritiée HTO) - vont se déplacer (agitation aléatoire à l'échelle moléculaire) : c'est la diffusion. Le paramètre associé est le coefficient de diffusion de l'espèce diffusante.

Ces propriétés sont utilisées en génie civil comme indicateurs de durabilité [AFGC, 2004]. Elles nous intéressent donc tout particulièrement dans le cadre de cette étude.

2.4.1 PERMEABILITE AU GAZ

Lawrence [Lawrence, 1986] mesure la perméabilité au gaz de trois bétons formulés à partir d'un ciment Portland ordinaire, d'un ciment contenant des cendres volantes et d'un ciment contenant des laitiers, en prenant soin de les comparer pour de mêmes valeurs de résistances mécanique développée (figure I.A.8).

Généralement, les additions minérales augmentent la compacité de la matrice cimentaire, ce qui a pour conséquence une augmentation de la résistance mécanique et une diminution de la perméabilité au gaz.

Dans l'expérience de Lawrence, les cendres volantes confirment cette hypothèse, mais les laitiers semblent avoir l'effet opposé.

Ces constatations vont dans le même sens que le postulat couramment admis reliant une diminution de perméabilité avec l'augmentation de résistance mécanique en compression [Yssorche, 1995].

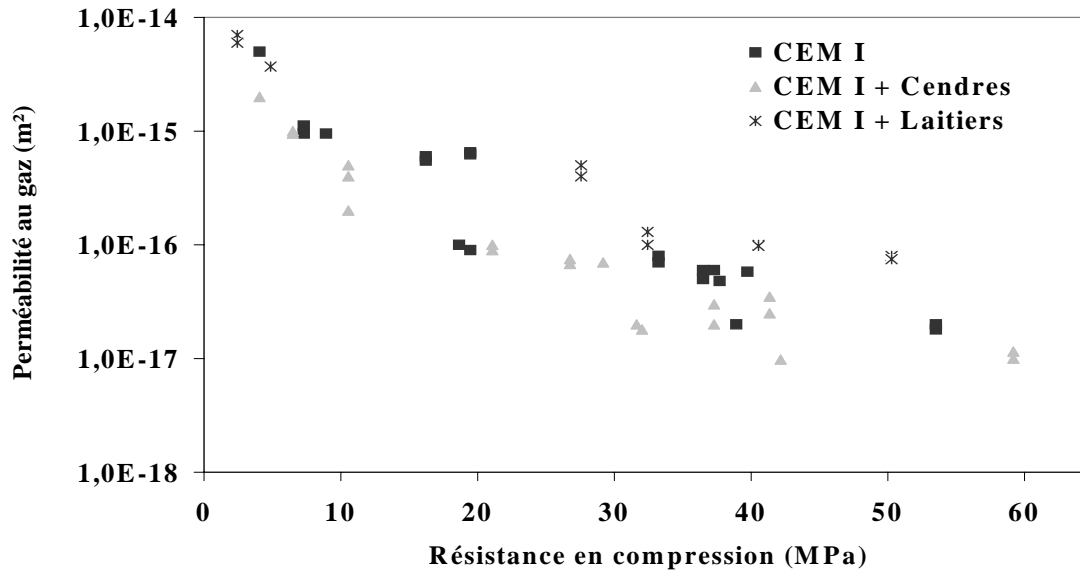


Figure I.A. 8 : Influence du type de liant sur la perméabilité à résistance mécanique donnée d'après [Lawrence, 1986].

Dans la plupart des cas, les perméabilités aux gaz mesurées sur des matériaux à base de ciment Portland ordinaire sont plus faibles que celles des matériaux à base de ciment composés. La perméabilité est principalement intéressée par les plus gros pores [Day *et al.*, 1988] et Mehta [Mehta, 1986] avance même que les pores de diamètre inférieur à 30 nm ne participent pas à ce type de transfert.

Bien que les additions affinent le réseau poreux et multiplient les petits pores, la porosité globale d'un matériau à base de ciment composé reste plus élevée et masque l'effet de cette densification de microstructure.

La différence de répartition porosimétrique des matériaux à base de ciment contenant des additions, par rapport à des matériaux à base de ciment ordinaire, se manifeste lors des essais à divers taux de saturation : les tailles d'entrées des pores sont plus petites et la distribution resserrée vers les pores de rayon 30 nm. Le changement de comportement sera d'autant plus brusque que cette répartition est étroite. Selon la loi de Kelvin-Laplace, un taux de saturation de 80% permet de saturer les pores de taille inférieure à 10nm, alors qu'un taux de saturation de 90% remplit les pores de taille supérieure à 30 nm. Ceci induit un seuil de percolation plus important pour les matériaux à base de ciments composés (aux alentours de 90%), comparativement au seuil de percolation observé entre 70 et 80% pour les matériaux à base de ciment ordinaire qui présentent une distribution porosimétrique beaucoup plus étalée.

La perméabilité au gaz ne dépend pas seulement du volume total de pores mais de leur connectivité. La perméabilité intrinsèque k (m^2) peut être reliée à la taille des pores et plus précisément au diamètre critique d_c (m), obtenu par la dérivée de la courbe de distribution porosimétrique cumulée du matériau considéré, selon le théorie de Katz & Thomson [Katz *et al.*, 1986] (équation I.12).

$$k = \frac{cd_c^2}{F}$$

Equation I. 12

avec : c : constante égale à $1/226$

F : σ/σ° où σ ($\Omega^{-1}.m^{-1}$) représente la conductivité électrique du matériau poreux saturé par un électrolyte de conductivité électrique intrinsèque σ° .

La perméabilité varie donc comme le carré du diamètre du pore critique.

La microstructure étant affinée par les réactions des additions minérales, le diamètre critique diminue et, proportionnellement à son carré, la perméabilité.

La variabilité des résultats de perméabilité à l'oxygène rencontrés dans la littérature et obtenus pour des formulations diverses ne permet pas d'affirmer une tendance concernant le rôle d'additions minérales sur la perméabilité au gaz des matériaux cimentaires.

Cette disparité peut être attribuable à la diversité de formulation des matériaux testés, les variations entre les techniques expérimentales de mesure et notamment la préparation des échantillons et leur taux de saturation.

2.4.2 PERMEABILITE A L'EAU

Day & Konecny [Day *et al.*, 1989] démontrent que la perméabilité à l'eau est très sensible à la microstructure puisque sa valeur peut varier jusqu'à quatre ordres de grandeur entre le jeune âge (7 jours) et une cure prolongée (160 jours) (figure I.A.9), pour des mortiers à base de ciment ordinaire ou contenant des cendres volantes et à divers E/L.

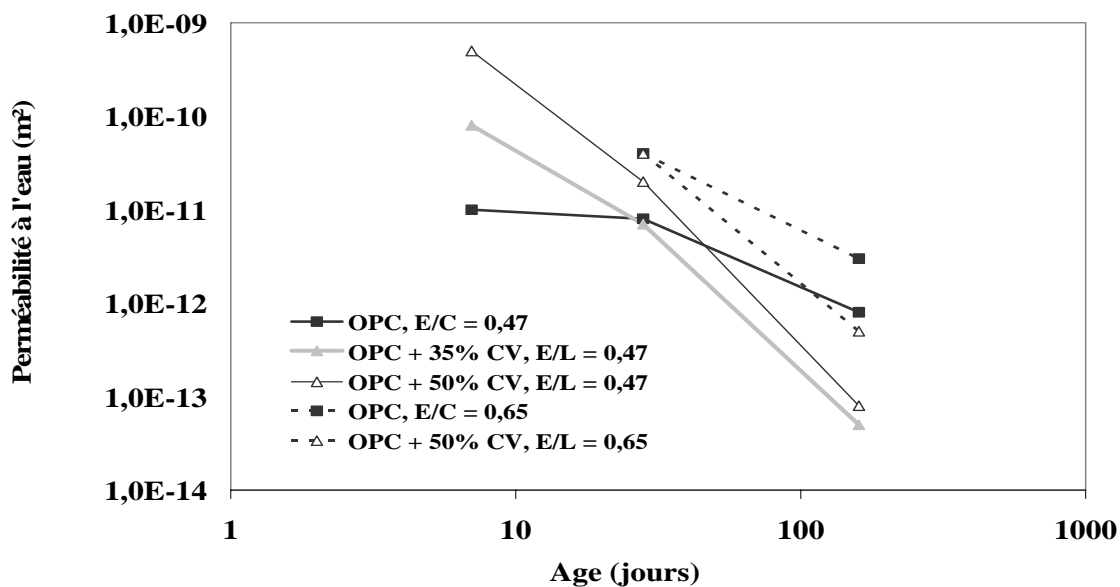


Figure I.A. 9 : Evolution de la perméabilité à l'eau en fonction de l'âge pour des mortiers contenant des cendres volantes à différents E/L d'après [Day *et al.*, 1989].

Pour Hooton [Hooton, 1984], qui relève une diminution significative de la perméabilité à l'eau sur des pâtes contenant des cendres volantes et d'autres pâtes contenant des laitiers âgées de 91 et 182 jours, ce mode de transfert est plutôt fonction des pores de rayon compris entre 30 et 80 nm, mais c'est surtout la forte densité des CSH à faible rapport C/S, comme ceux présents dans les pâtes de ciments composés, qui empêcheraient le passage de l'eau.

Young [Young, 1988] qui constate ces mêmes variations rapporte que les cendres volantes, bien qu'augmentant la porosité totale du matériau, diminuent les valeurs de perméabilité à l'eau en développant des chemins de percolation plus discontinus.

La perméabilité à l'eau de matériaux cimentaires est diminuée de plus d'un ordre de grandeur par la simple présence d'additions minérales car elles développent une matrice de porosité plus fine comportant des chemins de percolation plus discontinus et tortueux.

2.4.3 DIFFUSIVITE

Les essais visant à déterminer le coefficient de diffusion au travers d'un milieu poreux sont assez répandus et diversifiés : les tests peuvent être basés sur des phénomènes de diffusion naturelle ou de migration (transfert accéléré par application d'un champ électrique) et suivre des espèces ioniques (chlorures, césium) ou moléculaires (eau tritiée, oxygène), en phase liquide comme gazeuse. Ces essais n'étant pas normalisés, les grandeurs mesurées peuvent varier (coefficient de diffusion effectif, coefficient de diffusion apparent, etc.) et ce manque de valeur intrinsèque rend difficile la comparaison de matériaux de natures différentes. Cette diversité méthodologique implique un large panel de résultats qui ne permettent que de dégager des tendances dont ce paragraphe rend compte.

Plusieurs données de la littérature s'accordent à affirmer que la diffusivité d'un matériau cimentaire est diminuée par l'ajout d'additions minérales : Richet [Richet, 1992] mesure une variation d'un ordre de grandeur dans le coefficient de diffusion à l'eau tritiée entre des pâtes à partir de ciment Portland ordinaire (CEM I) et de CEM V/A, ciment composé contenant des cendres volantes et des laitiers de hauts fourneaux (figure I.A.10).

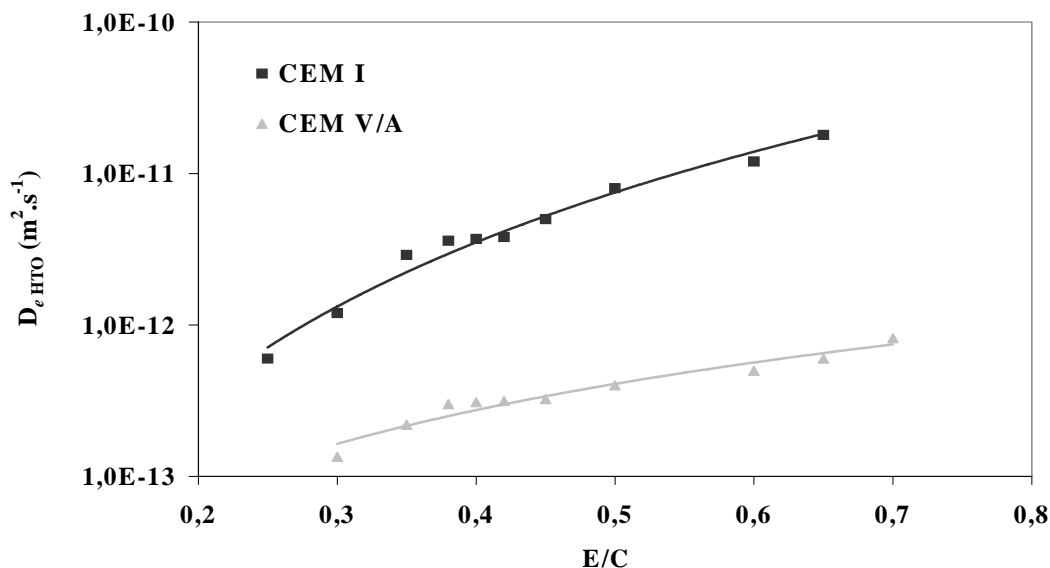


Figure I.A. 10 : Variation du coefficient de diffusion en fonction du rapport E/C de deux pâtes de ciment à base de CEM I et CEM V/A d'après [Andra, 2005].

Les valeurs des coefficients de diffusion des ions chlorures et d'oxygène de bétons contenant 30% de cendres volantes (E/L = 0,29) présentent un ordre de grandeur de moins qu'un béton équivalent à base de ciment Portland ordinaire [Hassan *et al.*, 2000].

Des mesures de diffusivité de matériaux dans le temps établissent l'évolution de cette grandeur : les essais comparés sur des pâtes de ciment ordinaire et des pâtes contenant des cendres volantes après 7, 28, 91 et 365 jours de cure montrent que les additions ne réduisent la diffusivité d'un ordre de grandeur qu'au delà de 91 jours, ce qui confirme la dépendance de la diffusivité à la microstructure qui s'affine avec les produits des réactions pouzzolaniques [Ampadu *et al.* 1999]. Ces résultats se retrouvent dans le cas de pâtes contenant des laitiers de hauts fourneaux pour lesquels la diminution de la diffusivité est plus longue, en synergie avec les réactions hydrauliques plus lentes [Ramezani pour *et al.*, 1995].

Les études sur les effets des cendres et laitiers de Thomas et ses collaborateurs confirment cette dépendance à la durée de cure pour obtenir un écart d'un ordre de grandeur avec le béton de référence ([Thomas *et al.*, 1999a], [Thomas *et al.*, 1999b]). La profondeur de pénétration des chlorures est d'ailleurs beaucoup moins importante dans les bétons comprenant des additions minérales.

Selon Malek *et al.* [Malek *et al.*, 1987], le coefficient de diffusion est fortement influencé par le type de ciment utilisé et le dosage en additions : 30% d'ajout de cendres volantes et 65% de laitiers diminue de plus d'un ordre de grandeur la diffusivité. L'intensité de cette diminution peut varier d'un à trois ordres de grandeur selon la quantité de cendres ajoutées. Le transport à travers les pores serait ralenti par la variation de la force ionique suite à la modification de composition porale par variation de son potentiel zéta, noté ζ (cf. définition en Annexe I).

Ellis *et al.* [Ellis *et al.*, 1991] constatent que la diminution du coefficient de diffusion de bétons semble inversement proportionnelle au pourcentage de ciment substitué en cendres volantes.

Les laitiers diminueraient plus la diffusivité que les cendres volantes [Andra, 2005], mais ce postulat est à modérer selon le rapport E/L, les conditions de cure, et si les additions sont présentes en substitution ou addition dans le ciment.

La combinaison d'ajout de cendres et de laitiers s'avère plus efficace pour diminuer la diffusivité qu'un des deux ajouts seul.

Les propriétés de transfert étant conditionnées par le réseau poreux, certains auteurs ont cherché à relier les variations de diffusivité aux paramètres microstructuraux en considérant quelles étaient les modifications engendrées par les additions.

Cook *et al.* [Cook *et al.*, 1987] avancent que les faibles diffusivités mesurées sur des pâtes seraient dues à la structure discontinue induite par l'addition de cendres.

Delagrave et ses coauteurs [Delagrave *et al.*, 1998] relient l'évolution du coefficient de diffusion à l'eau tritiée de mortiers en fonction de leurs différentes microstructures, évaluées par porosimétrie au mercure, obtenues par l'ajout de fumée de silice et de diverses fractions de sable. Le coefficient de diffusion diminue fortement avec l'augmentation de tortuosité dans les matériaux : plus le mortier contient de sable, plus le coefficient augmente car la tortuosité se développe et cela même si les auréoles de transition tendent à se connecter et former des chemins préférentiels. Cette augmentation de tortuosité rend la pâte de ciment durci moins accessible.

Le paradoxe d'une diffusivité plus faible pour des matériaux à base de ciments composés globalement plus poreux se pose. Béjaoui [Béjaoui, 2001] établit les répartitions porosimétriques de pâtes à divers E/C à base de ciment Portland ordinaire et de ciment contenant des cendres volantes et des laitiers de hauts fourneaux. La porosité totale des pâtes

comportant des additions est plus importante, mais les distributions des pores se décalent vers les petites tailles ce qui a pour conséquence la diminution du coefficient de diffusion effectif.

Le coefficient de diffusion n'est donc pas conditionné par la porosité totale mais la répartition de la taille des pores. Puisque la diminution du coefficient de diffusion effectif de pâtes de ciments composés par rapport aux pâtes de ciment ordinaire est d'autant plus importante que le rapport E/C est grand, la porosité capillaire ne conditionnerait pas de façon prépondérante les transferts par diffusivité.

Cet affinement de la microstructure, qui se répercute sur les propriétés physiques, peut aider à la prédiction des évolutions de diffusivité : une synthèse de travaux [Andra, 2005] établit une décroissance exponentielle du coefficient de diffusion effectif avec la résistance mécanique en compression de bétons. La diminution est d'autant plus marquée que la résistance mécanique est faible.

La diffusivité, sensible aux paramètres structuraux de la matrice plus qu'à la porosité globale, est fortement diminuée dans une pâte contenant des additions minérales.

2.4.4 COMPARAISON DES DIVERS MODES DE TRANSFERT

Au cours de cette revue bibliographique, nous avons pu constater que les additions minérales présentes dans les ciments composés n'avaient pas la même influence sur les deux modes de transfert qui nous intéressent, c'est à dire la perméabilité (au gaz ou à l'eau) et la diffusivité.

Les conclusions des travaux de Malek *et al.* [Malek *et al.*, 1987] vont dans ce sens : les auteurs tentent de relier les évolutions de perméabilité à l'eau avec des mesures de perméabilité au gaz et de diffusivité sur les mêmes matériaux aux mêmes âges mais aucune corrélation ne semble possible : les phénomènes à l'origine de ces transferts ne sont pas conditionnés de la même manière par le développement de la microstructure. Ce ne doit donc pas être le même mécanisme de transport à l'origine de ces processus.

Discutons pour commencer de la différence entre la perméabilité au gaz et à l'eau, qui sont deux transferts effectués par perméation.

Les perméabilités au gaz et à l'eau n'apparaissent pas comparables : généralement leurs valeurs sont distinctes d'un à deux ordres de grandeur, notamment à cause de leur différence de viscosité.

De plus, elles ne sont pas influencées de la même manière par la présence d'additions et le développement de microstructure qu'elles engendrent : la perméabilité au gaz est peu sensible à la présence de cendres volantes et de laitiers, contrairement à la perméabilité à l'eau.

Diverses raisons peuvent être évoquées pour tenter d'expliquer cette différence.

Les hypothèses considérées dans le cadre de l'application de la loi de Darcy pour le calcul de la perméabilité ne sont pas toujours vérifiées. En effet, cette grandeur est sensible au type de fluide utilisé et la valeur obtenue varie selon ses interactions avec la matrice cimentaire : la perméabilité n'est pas une propriété intrinsèque du matériau. C'est ainsi que Baron *et al.* [Baron *et al.*, 1992] justifient les deux ordres de grandeur discriminant les résultats de perméabilité au gaz et à l'eau pour un même type de matériau cimentaire.

Des interactions existent entre l'eau et la matrice cimentaire, alors que l'oxygène est inerte vis à vis de celle-ci et vont tendre à freiner le passage du liquide. De plus, dans un liquide, les molécules sont plus serrées que dans un gaz, cette forte densité moléculaire et les interactions entre les molécules d'eau (dipôles ioniques), traduites par sa viscosité, ne facilitent pas

l'écoulement. Ainsi, tous les pores ne sont pas accessibles à l'eau et la continuité et la tortuosité des chemins de percolation devient primordiale. Les microstructures plus fines des pâtes de ciment en présence de cendres volantes et de laitiers de hauts fourneaux diminuent la capacité du matériau à conduire l'eau.

Il est à mentionner que d'un point de vue métrologique que la mesure de la perméabilité à l'eau est plus délicate que celle de la perméabilité au gaz car la forte compacité des matériaux cimentaires impose des temps d'expérience et donc de contact eau/pâte de ciment relativement longs : des reprises d'hydratations sont alors possibles modifiant la microstructure et par là même la grandeur mesurée.

La diffusivité semble elle influencée plus par les paramètres structuraux et l'arrangement des pores que le volume total qu'ils représentent. Ce mode de transfert est significativement modifié par la microstructure plus fine développée par les additions minérales, tout comme la perméabilité à l'eau.

Il est couramment admis que les additions minérales densifient la microstructure de la matrice cimentaire, améliorant sa durabilité par réduction de la porosité et diminution des propriétés de transfert, ce qui a pour effet d'en augmenter la résistance aux agressions extérieures. Etant données les différences de cinétiques des réactions d'hydratation, les pâtes de ciments composés ne présentent des performances plus importantes comparées à celles des matériaux à base de ciment ordinaire qu'après une cure prolongée d'au moins trois mois.

Bien que les propriétés de transfert soient conditionnées par la microstructure, la présence d'addition semble plus modifier la perméabilité à l'eau et la diffusivité qu'elle n'influence la perméabilité au gaz. Ceci est directement lié à la nature des phénomènes qui pilotent ces transports. Alors que la perméabilité au gaz est sensible aux macrodéfauts tels que la fissuration, à la part de porosité connectée (porosité capillaire) et est fonction du carré du diamètre de pore critique, la perméabilité à l'eau et la diffusivité sont influencées par toute l'étendue de la porosité mais surtout par sa structure (connectivité, continuité, tortuosité). La porosité capillaire étant globalement la même pour un rapport E/C fixé, les différences entre une pâte sans et avec additions seront induites par la microporosité et les paramètres structuraux de la microstructure tels que la tortuosité et la constrictivité de la matrice cimentaire. La diffusivité varie en fonction de la surface des pores. Une variation dans les tailles des pores influencera donc plus cette dernière grandeur que la perméabilité au gaz. Pour conclure quant au rôle des additions sur la perméabilité à l'eau, les interactions entre la matrice et le fluide sont à prendre en compte : la valeur de la perméabilité diminue fortement avec l'affinement de la microstructure.

Partie B : Sollicitations in situ des bétons dans un stockage profond

Deux types de dégradations peuvent compromettre la stabilité d'ouvrages en béton : les dégradations physiques et les dégradations chimiques.

- Les dégradations physiques sont essentiellement dues à des sollicitations extrêmes telles que des surcharges, des gradients importants de température, des retraits et gonflements et donnent lieu à des érosions, fissures, pertes de cohésion mécanique.
- Les dégradations chimiques font suite à la présence d'espèces chimiques plus ou moins agressives contenues dans une phase aqueuse (solution saline) au contact de l'ouvrage qui réagissent avec les constituants des matériaux cimentaires. *Ex* : réaction alcali-granulats, attaque sulfatique, carbonatation, etc.

Ces deux catégories d'agressions sont étroitement liées. Les réactions chimiques peuvent engendrer dans le cas particulier de la réaction alcali-granulats des phases expansives, augmentant les contraintes à l'intérieur de la matrice cimentaire, ce qui provoque des fissures et diminue la résistance mécanique, facilitant les dégradations physiques. Les dégradations physiques créent des fissures et augmentent l'intrusion d'agents chimiques agressifs. En 1986, Mehta [Mehta, 1986] détaille cette interdépendance entre les différents processus d'altération de la pâte de ciment durcie par un organigramme détaillé.

L'Andra a identifié les interactions et dégradations physico-chimiques pouvant survenir lors du stockage en profondeur afin d'établir le scénario de vie de l'ouvrage dans la formation hôte. Ces dégradations potentielles sont détaillées dans un document spécifique [Andra, 2005].

Une fois le site de stockage fermé, la période de resaturation débute : la barrière ouvragée va peu à peu se resaturer par la pénétration de l'eau souterraine contenue dans la formation hôte. La couche géologique applique sur cette eau une forte pression lithostatique qui se transforme en une pression hydraulique sur la barrière ouvragée. La pression lithostatique générée s'avère bien inférieure aux résistances mécaniques du béton, seule la pression hydraulique est considérée.

Un autre paramètre physique concomitant est à prendre en compte : la température. Dans les colis, une température pouvant atteindre 80°C peut être envisagée.

Pendant la phase de service de cet ouvrage, la sollicitation majeure est celle du ruissellement des eaux souterraines induisant une décalcification par hydrolyse des matrices cimentaires. L'impact de ce phénomène sur les propriétés de transfert constituera notre principal sujet de recherche.

Nous cherchons donc à collecter des informations concernant la phénoménologie de la décalcification/hydrolyse et son impact sur les propriétés de transfert.

1. DECALCIFICATION/HYDROLYSE DES MATERIAUX CIMENTAIRES

Du fait de sa cinétique très lente, l'altération du béton par l'eau est un paramètre négligé dans le dimensionnement d'ouvrages d'art classiques. Les données du problème sont modifiées dès lors que les constructions à réaliser sont destinées à de très longues périodes de service, ce qui est le cas du site de stockage de déchets radioactifs.

Ainsi, la plupart des travaux de recherche français ou étrangers relatant de l'altération par l'eau s'insèrent dans la problématique du stockage de déchets nucléaires. Ce thème récurrent est abordé afin d'affiner la compréhension de ce phénomène et de ses mécanismes physico-chimiques en vue de modélisations du comportement (mécanique, propriétés de transfert) des structures à très long terme, ceci restant l'unique moyen de prospection, les expérimentations sur de telles échelles de temps étant évidemment obsolètes.

L'essentiel des recherches antérieures a été mené sur des pâtes de ciment, mais Bourdette [Bourdette, 1994] démontre que la présence de granulats ne modifie pas la phénoménologie de la décalcification/hydrolyse de la matrice cimentaire : les résultats sur pâtes paraissent transposables au cas des mortiers et des bétons.

Le comité de l'ACI (American Concrete Institute) a classé les attaques chimiques des matériaux cimentaires en six catégories : les attaques acides, les attaques d'alcalins, la carbonatation, les attaques de chlorures, la lixiviation et enfin l'attaque sulfatique.

La lixiviation correspond à l'altération par l'eau pure. Si la solution est chargée d'agents agressifs, ce phénomène peut être couplé à des dégradations chimiques ou organiques selon les espèces chimiques véhiculées : acides ([Zivica *et al.*, 2001], [Zivica *et al.*, 2002]) ou acides organiques produits par des micro-organismes [Bertron, 2004], gaz dissous (le CO₂, par exemple, qui induit la carbonatation des matrices cimentaires [Papadakis *et al.*, 1991]), chlorures qui causent la dépassivation et corrosion des armatures du béton armé et sulfates à l'origine de l'attaque sulfatique et sous certaines conditions de la formation d'ettringite secondaire expansive avec les phases aluminates du ciment hydraté ([Li, 1994], [Planel, 2002]).

Les eaux souterraines peuvent avoir des compositions très variées en fonction de leur origine et de leur localisation. Nous ne traiterons dans le cadre de la problématique qui est la notre que du cas de l'altération par l'eau faiblement minéralisée, processus commun à tous les types de milieux.

Nous tenons à définir les terminologies employées afin d'éviter toute confusion au cours de la lecture de ce manuscrit.

Le terme générique de « *dégradation chimique* » est utilisé lorsqu'il y a modification de la matrice cimentaire ou des granulats par action d'agents chimiques extérieurs.

Le terme d'« *hydrolyse* » désigne en chimie la rupture des liaisons ioniques d'une espèce soluble par les produits d'autoprotolyse de l'eau, à savoir les ions oxoniums H⁺ et hydroxydes HO⁻. Cette hydrolyse est qualifiée d'« *acide* » si l'eau présente un pH acide mais les contre ions doivent être inertes vis à vis des composés de la matrice cimentaire (sinon c'est le cas de dégradation chimique).

La décalcification de la pâte de ciment fait uniquement référence à la dissolution de la portlandite et à l'appauvrissement en atomes de calcium des CSH et autres hydrates comme les sulfoaluminates, réactions induites par de l'eau pure (cas de l'hydrolyse) ou de l'eau contenant des sels solubles (nitrate d'ammonium).

Enfin, la « *lixiviation* » est la dégradation chimique menant à la dissolution des espèces constitutives de la matrice cimentaire de nature uniquement diffusive. Elle est dite « *simple* » quand réalisée avec de l'eau pure ou faiblement ionisée.

1.1. PHENOMENOLOGIE DE LA DECALCIFICATION/HYDROLYSE DES MATERIAUX CIMENTAIRES

Une analyse des eaux contenues dans la formation hôte [Andra, 2002], et plus particulièrement dans les argilites du Callovo-Oxfordien susceptibles de s'infiltrer dans le dispositif de stockage, révèle un pH voisin de 7,3 et des concentrations significatives en chlorures, carbonates et sulfates. Au contact de la barrière ouvragée, un fort déséquilibre s'établit entre l'eau souterraine et la solution interstitielle du béton très concentrée, caractérisée par son pH basique marqué (*cf. Partie A, §1.2.2.3*). Ces gradients de concentrations entraînent la diffusion des ions de la solution porale contenue dans la matrice cimentaire vers l'eau souterraine qui apparaît comme une solution agressive.

Les ions présents dans l'eau de gâchage comme les ions potassium se retrouvent dans le milieu agressif dans les premiers temps, mais s'épuisent rapidement car ils n'entrent pas dans la composition d'hydrates de la matrice : leur diffusion depuis la solution porale n'est pas compensé par la dissolution de phases solides.

Les ions majoritairement lixiviés sont respectivement les ions calcium, les hydroxydes, les silicates et les aluminates. Ceci perturbe l'équilibre thermodynamique établi entre les hydrates de la matrice cimentaire et la solution contenue dans les pores. Dans la solution interstitielle ainsi modifiée, des réactions de dissolution (sous saturation de la solution porale par rapport à un élément) tendront à ramener les concentrations ioniques de la solution aux valeurs d'équilibre, et des précipitations (sur saturation de la solution porale par rapport à un élément) donneront lieu à de nouveaux composés.

Tel est l'origine du phénomène de décalcification/hydrolyse et dans ce cas plus précis de la lixiviation simple.

Pour résumer, la décalcification/hydrolyse induite par des gradients de concentration est régie par le couplage de phénomènes physico-chimiques : diffusion et réactions chimiques de dissolution/précipitation. Elle a pour conséquence une modification du cortège minéralogique de la pâte de ciment.

1.2. DECALCIFICATION DE LA PATE DE CIMENT

Les réactions d'équilibre solide/liquide des hydrates sont présentées dans une première sous partie, à température ambiante tout d'abord. L'effet de la température sur ces réactions sera ensuite abordé pour analyser le comportement de la matrice cimentaire lors de lixiviation en température. Une deuxième sous partie présente la mise en équation du mécanisme de décalcification/hydrolyse puis le modèle de zonation de l'épaisseur dégradée de la pâte de ciment proposé par Adenot au cours de ses travaux [Adenot, 1992] est finalement rappelé dans une troisième sous partie.

1.2.1. HYDROLYSE DES HYDRATES DE LA PATE DE CIMENT

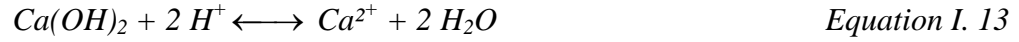
1.2.1.1. A température ambiante

Adenot [Adenot, 1992] suit la concentration ionique d'une solution agressive (eau pure) renouvelée au cours du temps au contact d'une pâte de ciment. Il observe une composition restant à peu près constante, très riche en calcium et contenant des traces de silicates, de

sulfates et de sodium. Les fortes teneurs en calcium laissent prétendre à une lixiviation quasi-exclusive du calcium.

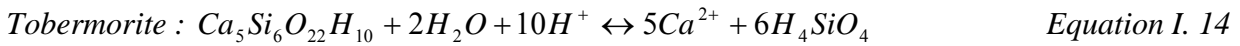
Les équations régissant la dissolution des principaux hydrates de la pâte de ciment sont exposées ici :

- Dissolution de l'hydroxyde de calcium :



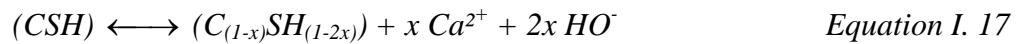
La disparition de l'hydroxyde de calcium s'accompagne de la chute du pH de la solution interstitielle qui était tamponné autour de celui de stabilité de cette espèce (12,5). De plus, dans cet intervalle de pH la portlandite assurait le contrôle de la teneur en calcium de la solution (voir courbe d'équilibre $Ca_{\text{solide}}/Ca_{\text{liquide}}$, figure I.A.2). En l'absence de portlandite le contrôle de la teneur en calcium (et silice) de la solution et du pH dans l'intervalle $10,5 < \text{pH} < 12,4$ est assuré par les CSH.

- Les dissolutions des CSH naturels (tobermorite, jennite et afwillite à haute température) peuvent s'écrire de manière simple puisque les formules des ces hydrates sont connues :

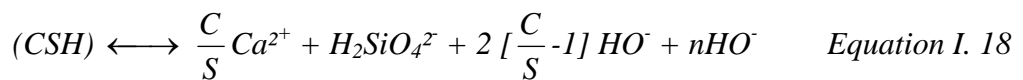


Les CSH présents dans la pâte de ciment hydratée se décalcifient graduellement en présence d'eau. Cette dissolution est de nature non congruente et fortement influencée par le pH de la solution et le rapport C/S des CSH ([Rahman *et al.*, 1999]), ([Harris *et al.*, 2002]). Une description précise de ce mécanisme applicable à tous les CSH se révèle impossible dans l'état actuel des connaissances.

Globalement, la dissolution partielle des CSH s'énonce :



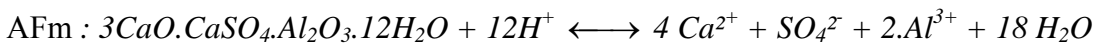
alors qu'une dissolution complète s'écrirait :



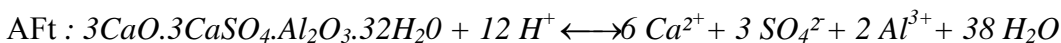
avec : $\frac{C}{S}$: rapport molaire oxyde de calcium/oxyde de silicium

n : nombre de moles d'eau liées aux CSH

- Dissolution des sulfoaluminates de calcium :



Equation I. 19



Equation I. 20

Ces espèces déterminent la teneur en ions sulfates de la solution interstitielle. Le diagramme suivant (figure I.B.1) représente les différents domaines de pH de stabilité des hydrates à température ambiante.

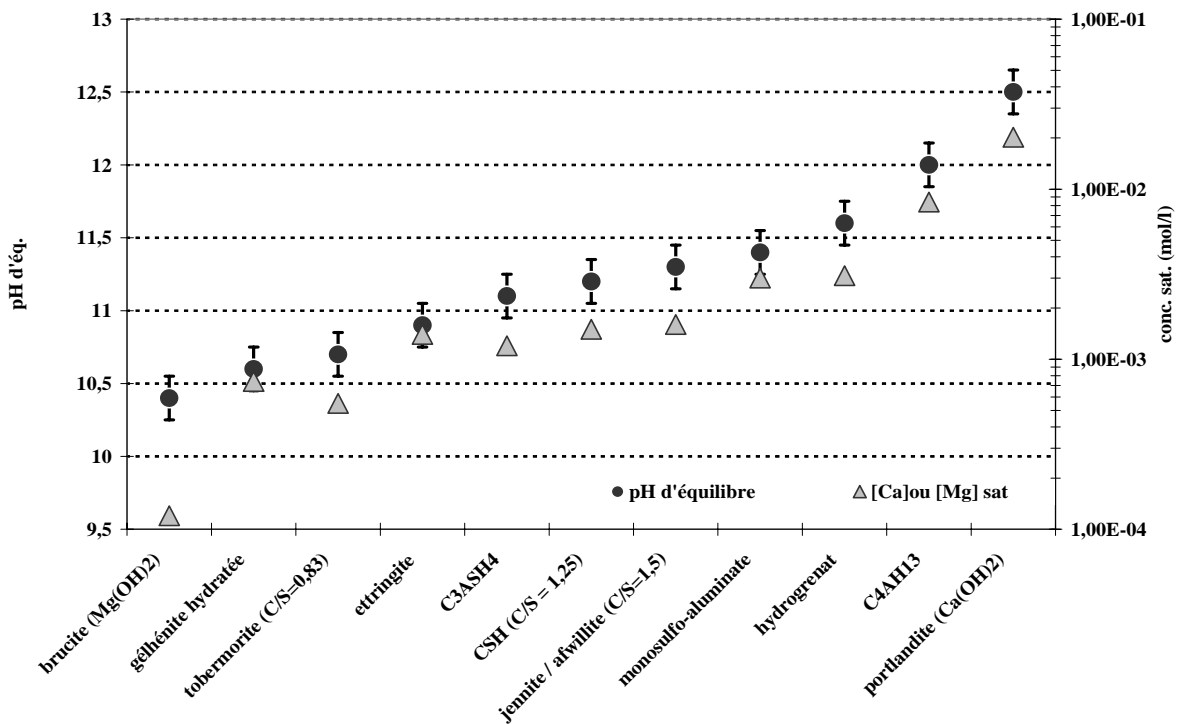


Figure I.B. 1 : Domaines d'équilibres pH des hydrates à température ambiante d'après [Bourbon, 2002].

Il est à noter que toutes ces phases solides sont à l'équilibre avec des ions hydroxydes, leur présence est donc favorisée par un pH basique.

Lors de l'attaque par l'eau pure, le pH de la solution interstitielle diminue et le premier hydrate dissout, le plus soluble donc, est l'hydroxyde de calcium, dès que le pH franchit la barrière de 12,5.

Par définition, le front de dissolution de la portlandite délimite l'interface entre le matériau sain et la matrice dégradée. Les autres principaux hydrates de la pâte de ciment hydraté ont des domaines de stabilité de pH qui se regroupent entre 10,5 et 12,5.

Remarquons que les pH de stabilité des CSH diminuent avec leur rapport C/S. Etant donné le gradient de concentration qui existe entre la solution interstitielle dans le cœur sain de l'échantillon et le milieu agressif extérieur, la décalcification des CSH est progressive. Cet aspect est mis en évidence par Adenot par des profils de teneur solide en calcium et silicium par microsonde électronique dans des échantillons de pâte attaquée par de l'eau pure [Adenot, 1992].

Les CSH sont moins solubles que la portlandite. Par conséquent, la portlandite tendra à équilibrer le gradient en calcium établi entre la solution peu chargée et la pâte en passant en solution, tant que ce composé est disponible dans la matrice cimentaire, puis la régulation de l'équilibre se fera par les CSH.

Les équations de dissolution des hydrates de la pâte de ciment traduisent un équilibre chimique et thermodynamique entre les ions de la solution porale et de la phase solide de la matrice cimentaire. Pour les CSH, cette courbe d'équilibre fonction de la concentration en calcium liquide fixe le rapport C/S (figure I.B.2).

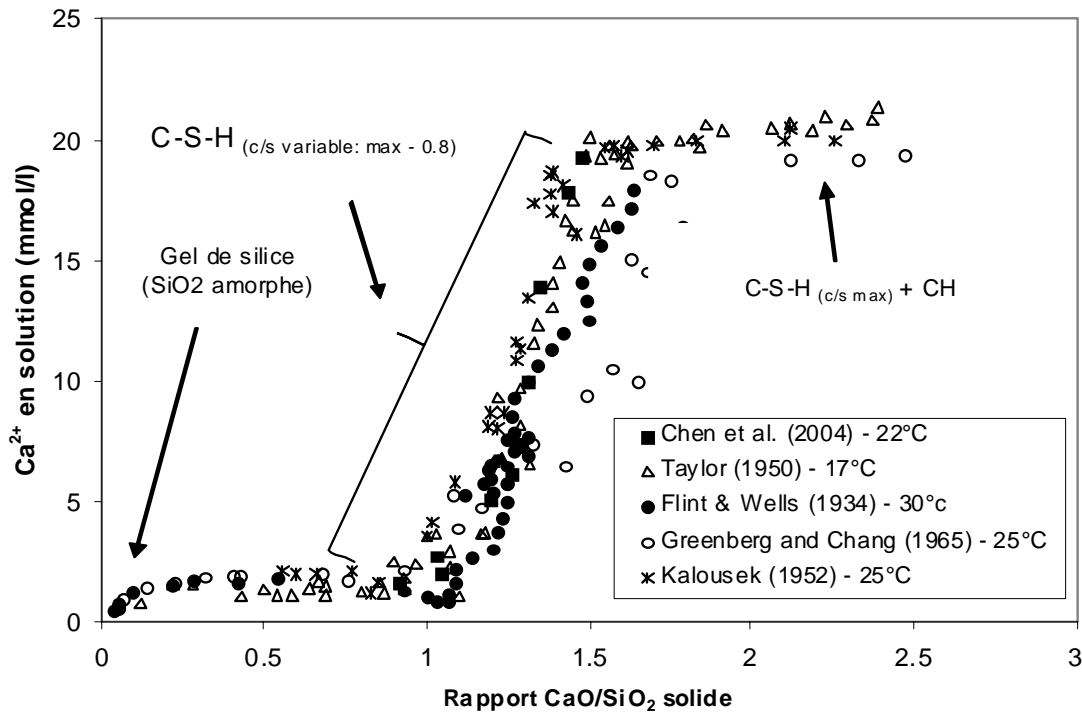


Figure I.B. 2 : Equilibre et solubilité des CSH : digramme reliant le rapport molaire CaO/SiO_2 en fonction de la concentration de calcium en solution d'après [Andra, 2005].

Dans une pâte à base de ciment pur, la solution porale contient des alcalins (Na^+ , K^+) et la teneur en Ca^{2+} est contrôlée par la portlandite à une valeur voisine de 2 mmol.l^{-1} . En absence d'alcalins, si le système $\text{CaO-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ est uniquement considéré, l'hydroxyde de calcium et les CSH (rapport C/S maximum = 1,65) coexistent pour une concentration $[\text{Ca}^{2+}] = 22 \text{ mmol.l}^{-1}$ à 25°C , équivalente à un pH de 12,5. Lorsque la concentration en calcium diminue, le rapport C/S chute de 2,5 à 1,5 associée à la dissolution de la portlandite. Ensuite, ce rapport évolue lentement ($1 < \text{C/S} < 1,65$) jusqu'à une valeur de 1 traduisant la décalcification progressive des CSH et des phases aluminates.

La teneur en calcium en l'absence de portlandite est donc fixée par les CSH.

En dessous d'une concentration critique de la solution porale en ions calcium de 2 mmol.l^{-1} (correspondant à un pH = 11), seuls les CSH se dissolvent, le rapport C/S est d'environ 1 et la structure des CSH est proche de celle de la tobermorite. En deçà d'une concentration de 1 mmol.l^{-1} ($\text{C/S} = 0,3$ et pH = 9), ces hydrates sont considérés comme totalement décalcifiés [Adenot, 1992].

Les phases sulfoaluminates, et plus particulièrement l'ettringite, sont les hydrates les plus stables du système considéré ici pour décrire la pâte de ciment hydraté. Gabrisova *et al.* [Gabrisova *et al.*, 1991] déterminent un pH de dissolution de 11,6 pour l'AFm et de 10,7 pour l'AFt.

A un pH inférieur à 10, seul le gypse et le sulfate d'aluminium restent stables.

Les valeurs d'équilibre en pH sont à compléter avec les constantes de dissociation K_e , les produits de solubilité K_s et les enthalpies de réaction ΔH°_r rapportées dans le tableau I.B.1, afin

de considérer tous les paramètres influant sur la dégradation. Ces différentes grandeurs sont explicitées en annexe (cf. Annexe I).

Composé	Portlandite	CSH			AFm	AFt
		Tobermorite	Jennite	Afwillite		
Log Ks	22,3 ± 0,3	65,5 ± 0,5	150 ± 2	50 ± 2	71,0 ± 0,5	54,3 ± 0,3
Log Ke	- 5,2	-(5,84 (C/S) + 2,02) ou -(14,75 (C/S) + 0,083)			-29,25	-43,9
ΔH_r° (J.mol ⁻¹)	- 73 940	283 000			-510 000	- 375 000

Tableau I.B. 1 : Données réactionnelles des dissolutions des principaux hydrates de la pâte de ciment d'après [Bourbon, 2002] et [Kamali, 2003].

1.2.1.2. Comportement des hydrates en température

La dépendance de l'hydrolyse des hydrates en température est définie principalement par l'enthalpie du système considéré (tableau I.B.1) qui influence leurs constantes de dissociation et ainsi l'habilité des composés à passer en solution (cf. Annexe I).

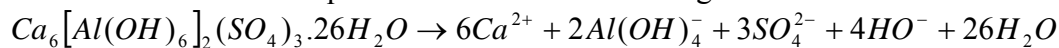
L'évolution de la solubilité de l'hydroxyde de calcium avec la température est connue (tableau I.B.2).

Température (°C)	0	15	20	30	40	50
Solubilité (g.l ⁻¹)	1,31	1,29	1,23	1,13	1,04	0,96

Tableau I.B. 2 : Solubilité de la portlandite en température.

Perkins & Palmer [Perkins *et al.*, 1999] mesurent la solubilité de l'ettringite entre 5 et 75°C pour en déterminer le produit de solubilité Ks.

Ce Ks se calcule d'après le produit des concentrations des espèces dissoutes pondérées par leur coefficient stœchiométrique. La dissolution de l'ettringite s'écrit :



On peut donc en déduire son produit de solubilité :

$$Ks = [Ca^{2+}]^6 [Al(OH)_4^-]^2 [SO_4^{2-}]^3 [HO^-]^4 [H_2O]^{26}$$

Il varie fortement en fonction du pH, la concentration des hydroxydes étant à la puissance 4.

Les valeurs relevées dans la littérature varient de près de dix ordres de grandeur. Le calcul du produit de solubilité de l'ettringite en température nécessite la détermination de ses données thermodynamiques.

A l'équilibre et à 25°C (298K), l'énergie libre ΔG_r° ou énergie de Gibbs (J.mol⁻¹) de la réaction de dissolution de l'ettringite en espèces chimiques *i* de coefficient stœchiométrique x_i et d'énergie libre de formation ΔG_f° se définit comme :

$$\Delta G_r^\circ = \sum_i x_i \Delta G_{f,298}^\circ i - \Delta G_{f,298}^\circ \text{ettringite} \quad \text{Equation I. 21}$$

Or,
$$\Delta G_{réaction}^\circ = -RT \ln Ks \quad \text{Equation I. 22}$$

Les auteurs montrent que l'enthalpie de réaction ΔH_r^0 (J.mol⁻¹) de dissolution de l'ettringite est constante sur l'intervalle de température considéré. Connaissant l'énergie libre de formation ΔG_f^0 à 25°C, par identification avec l'équation 22, on obtient une expression de Ks en fonction

$$\text{de la température : } \log K_s = \left(\frac{A}{T} \right) + B \quad \text{Equation I. 23}$$

Où $A = -\frac{\Delta H_r^0}{\ln_{(10)} R}$ et $B = \frac{\Delta S_r^0}{\ln_{(10)} R}$, R étant la constante des gaz parfaits (R = 8.314 J.mol⁻¹.K⁻¹)

et ΔS_r^0 l'entropie de réaction de dissolution de l'ettringite (J.mol⁻¹.K⁻¹).

La détermination de l'enthalpie et de l'entropie de la réaction de dissolution de l'ettringite permet de calculer le Ks en fonction de la température. C'est sur ce point que divergent la plupart des résultats des divers auteurs qui se sont attachés à examiner le produit de solubilité de l'ettringite en température, la mesure des paramètres étant entachée du mode de mesure et des phases considérées.

Perkins & Palmer proposent une expression du produit de solubilité de l'ettringite considérant de nombreux travaux et les erreurs analytiques liées, s'exprimant : $\log K_s = -10689(1/T) - 8,867$. Une autre évaluation des valeurs prises par le Ks est en température proposée par Bourbon [Bourbon, 2002] d'après une synthèse de résultats issus d'une large revue de la littérature (tableau I.B.3).

Température (°C)	5	15	25	35	45	60	75
Log Ks	-48,1	-45,6	-46,6	-45,3	-44,2	-41,1	-39,5

Tableau I.B. 3 : Evolution du produit de solubilité de l'ettringite en température d'après [Bourbon, 2002].

Le comportement des CSH en température est mal défini, une fois de plus à cause des variations de stœchiométrie de ses composés (C/S) et de la difficulté à les isoler. Une augmentation de température favoriserait la réticulation des chaînes des CSH et augmenterait leur taux de cristallinité, stabilisant alors les systèmes.

Le tampon pH de la solution interstitielle étant conditionné par la solubilité de l'hydroxyde de calcium lors de la décalcification, on peut s'attendre à un impact important des variations de température sur l'hydrolyse des matériaux cimentaires.

Parallèlement, des variations des domaines de stabilité en pH de l'ettringite et du monosulfoaluminate de calcium en fonction de la température sont relevées (tableau I.B.4).

Température (°C)	AFm	AFt
25°C	12-12,5	10,43-12,52
50°C	11,95-12,41	10,52-12,41
85°C	11,80-12,25	10,87-12,25

Tableau I.B. 4 : Domaines de stabilité des sulfoaluminates en fonction de la température d'après [Bourbon, 2002].

Considérant les données thermodynamiques de solubilité des principaux hydrates en température (cf. § 2.2), une augmentation de ce paramètre résulterait en la stabilisation de la portlandite et des CSH qui cristalliseraient, se stabilisant physiquement. Le résultat attendu *a priori* d'une hydrolyse en température (T > 20-25°C) serait une diminution de la solubilité des hydrates de calcium qui supposerait une diminution de l'épaisseur dégradée pour une durée

d'altération donnée, comparativement à une dégradation de référence menée à température ambiante.

La courbe d'équilibre du modèle décrivant l'évolution de la matrice solide CH/CSH en fonction de la concentration en calcium en solution est déplacée vers la gauche lorsque la température augmente et son domaine de variation en concentrations réduit (figure I.B.3).

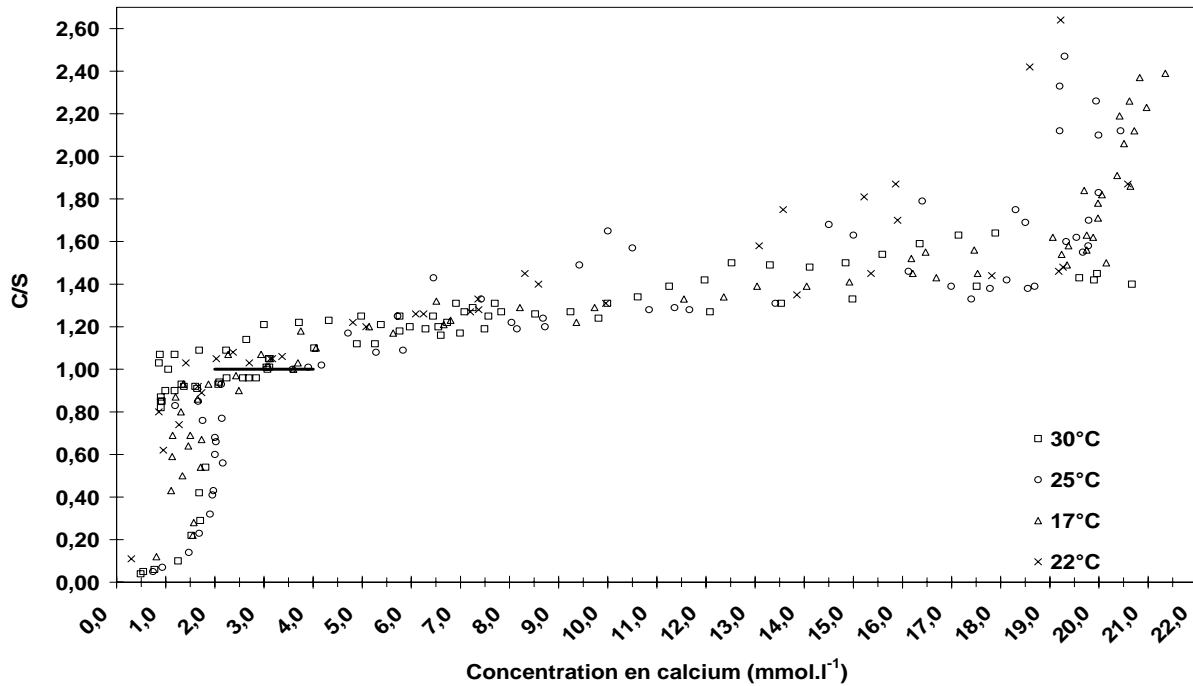


Figure I.B. 3 : Variation du rapport C/S en fonction de la concentration en calcium pour diverses températures.

La concentration du calcium à l'équilibre avec la portlandite passe de 20 mmol.l⁻¹ à 25°C, à 15 mmol.l⁻¹ à 50°C et à 11 mmol.l⁻¹ à 85°C.

Ces courbes se modélisent par quatre segments de droites (figure I.B.4) ou quatre domaines de concentrations qui correspondent à quatre intervalles de rapport CaO/SiO₂. Le dernier point ou borne du dernier intervalle est le rapport C/S maximal, dépendant de la nature des hydrates donc du ciment : pour une pâte de ciment Portland ordinaire totalement hydraté il est égal à 2,9; à 1,65 pour une pâte de ciment CEM V/A (figure I.B.4).

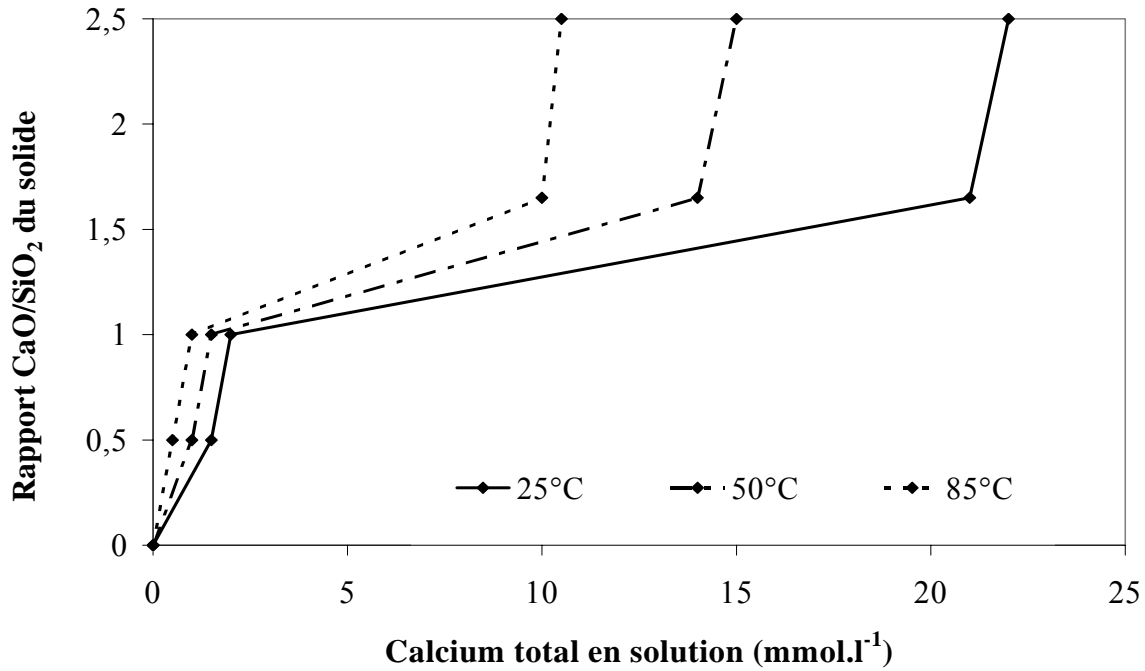


Figure I.B. 4 : Courbes d'équilibre calcium solide/calculum liquide en température d'après [Peycelon et al., 2004a].

Yokozeki *et al.* [Yokozeki *et al.*, 2004] proposent une modélisation de ces courbes d'équilibre validée par une campagne d'essais de lixiviation simple de pâte à base de ciment CEM I :

$$\frac{C_p}{C_{p_0}} = A \left(\frac{C}{C_0} \right)^{\frac{1}{n}} \quad \text{Equation I. 24}$$

avec : $\frac{C_p}{C_{p_0}}$: concentration en calcium de la phase solide ramenée à la concentration initiale en calcium de la phase solide (mol/mol)
 A et n : coefficients traduisant la dépendance en température T (K) de l'équilibre de solubilité du calcium, tel que : $A = -170 \frac{1}{T} + 1,4$ et $n = 2440 \frac{1}{T} - 3,8$.

Les équations régissant les équilibres solide/liquide des hydrates de la pâte de ciment indiquent qu'une augmentation de la température tendrait à stabiliser la matrice solide tant que l'hydroxyde de calcium fixe la solubilité du calcium. En absence de ce composé et pour des rapports C/S faibles, l'influence de la température sur la courbe d'équilibre du calcium est minimisée.

1.3. MISE EN EQUATION DU PROCESSUS DE DECALCIFICATION/HYDROLYSE

Au contact d'une eau peu chargée, deux phénomènes prennent place dans une pâte de ciment : d'une part la diffusion d'espèces chimiques de la solution porale riche vers l'eau agressive sous l'effet de gradients de concentration, d'autre part des réactions chimiques (dissolutions et/ou précipitations), engendrées par cette diffusion qui instaure des sursaturations ou sous

saturation entre la solution contenue dans les pores et la matrice solide. La dégradation est ainsi due à un couplage entre la diffusion et les réactions de dissolution/précipitation. La cinétique de la décalcification/hydrolyse sera régie par l'étape dont la vitesse est la plus lente, soit la diffusion [Adenot, 1992].

La mise en équation du phénomène de diffusion à l'origine de la décalcification en fonction du temps t et d'un paramètre spatial x (distance à l'interface, profondeur de diffusion dans l'échantillon, en m) est possible grâce à un bilan de matière sur un volume élémentaire traduisant la variation de concentration et la variation de flux dans le volume élémentaire représentatif pendant le temps t . Ce bilan permet d'établir la deuxième loi de Fick :

$$\frac{\delta C_i(x,t)}{\delta t} = D_{i,j} \frac{\delta^2 C_i(x,t)}{\delta x^2} \quad \text{Equation I. 25}$$

avec : $D_{i,j}$: coefficient de diffusion de l'espèce i dans le milieu poreux j ($m^2.s^{-1}$)
 C_i : concentration de la substance diffusante i ($mol.l^{-1}$)

La résolution de la deuxième loi de Fick conduit à l'équation de diffusion (équation I. 26). Dans l'hypothèse d'un processus diffusionnel unidirectionnel ($D_{i,j}$ indépendant de x et de t) d'un milieu semi infini ($0 < x < \infty$) et de la conservation d'un noyau sain, la solution se présente

sous la forme :

$$C_i(x,t) = (C_{i,1} - C_{i,0}) \operatorname{erf} \left[\frac{x}{2\sqrt{D_{i,j}t}} \right] + C_{i,0} \quad \text{Equation I. 26}$$

avec : $C_{i,0}$: concentration de la substance i dans la solution agressive ($mol.l^{-1}$)
 $C_{i,1}$: concentration de la substance i dans le matériau poreux à l'origine ($mol.l^{-1}$)

Les conditions de résolution considérées sont :

- Condition limite : en $x = 0$; $C_i = C_{i,0}$; $\forall t$ (pas d'accumulation à l'interface de diffusion)
- Condition initiale : à $t = 0$; $C_i = C_{i,1}$; $x > 0$

La figure I.B.5 représente la variation de concentration de l'espèce ionique diffusante du matériau sain vers le milieu extérieur.

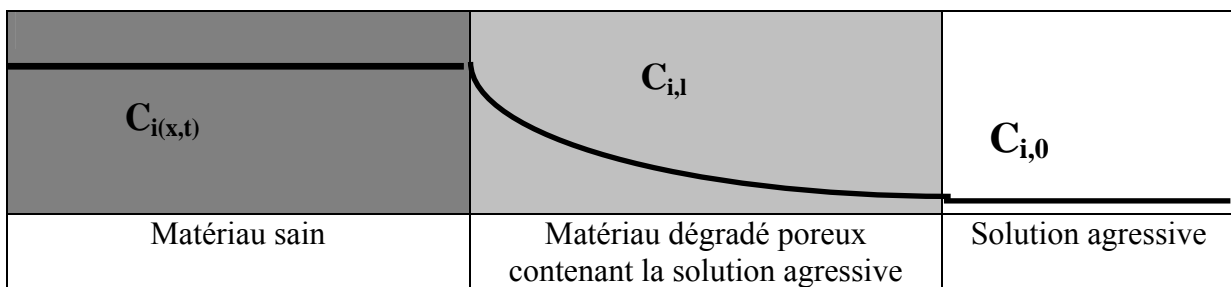


Figure I.B. 5 : Profil de concentration d'une espèce ionique diffusant du matériau sain vers la solution agressive.

La quantité de substance i , Q_i , diffusant dans la solution agressive pendant un temps t est

donnée par l'équation I.27 :

$$Q_i = -S \int_0^t D_{i,j} \phi_j \left(\frac{\delta C_i(x,t)}{\delta x} \right)_{x=0} dt \quad \text{Equation I. 27}$$

avec : S : surface de diffusion (m²)

ϕ_j : porosité du matériau j

L'intégration de l'équation I.27 donne :

$$Q = -2S(C_{i,1} - C_{i,0})\phi_j \sqrt{\frac{D_{i,j}.t}{\pi}} \quad \text{Equation I. 28}$$

L'expression I.28 traduit :

- Le départ d'espèces diffusées par son signe négatif.
- La relation proportionnelle des quantités lixiviées et de la cinétique de dégradation à la racine carrée du temps.
- Pour deux matériaux différents soumis à la même solution agressive, une différence de cinétique de dégradation entre eux liée à la porosité et au coefficient de diffusion de l'espèce i considérée.
- Pour un matériau donné et une surface de diffusion constante, le potentiel agressif d'une solution par rapport à une autre évaluable par la différence de concentration de l'espèce i diffusante entre la solution interstitielle et la solution agressive.

Suite à l'observation de la dissolution de la couche superficielle du matériau au contact de la solution agressive induisant un recul de l'interface solution agressive/solide et qui semble accélérer le processus d'altération du matériau, Faucon *et al.* [Faucon *et al.*, 1998] discutent la modélisation d'Adenot et suggèrent la prise en compte de la vitesse de dissolution de la couche superficielle comme mécanisme supplémentaire pour des études de décalcification/hydrolyse à long terme, en plus de la diffusion pure.

La diffusion des espèces de la solution porale vers le milieu extérieur agressif sous l'effet des gradients de concentration va entraîner la dissolution, dans le cas de sous saturation, ou la précipitation, cas de sursaturation, des espèces solides de la pâte de ciment pour rétablir les déséquilibres chimiques occasionnés. Le calcium étant l'élément qui constitue majoritairement les pâtes de ciment, les concentrations de cette espèce en phase solide et liquide régiront principalement les dissolutions et précipitations. Adenot [Adenot, 1992] met en évidence la lixiviation quasi-exclusive du calcium, élément le plus soluble, lors de l'attaque par de l'eau pure de pâte de ciment. Les différences de solubilité des hydrates induiront des fronts successifs de dissolution/précipitation. La progression de l'altération d'un matériau massif depuis le milieu extérieur vers le cœur sain se résume donc par une succession d'équilibres locaux entre la solution du milieu poreux et la phase solide.

Adenot a étudié ces phénomènes physico-chimiques plus en détails pour caractériser qualitativement et quantitativement la progression par fronts de dégradation/hydrolyse de la pâte de ciment qu'il illustre par une zonation.

Nous présentons cette zonation sur laquelle nous nous appuyerons pour décrire la dégradation des mortiers étudiés (*Chapitre III et IV*).

1.4. ZONATION DE LA PATE DE CIMENT PAR DECALCIFICATION/HYDROLYSE

Les expériences réalisées [Adenot, 1992] sur des pâtes de ciment Portland ordinaire (E/C = 0,4) plongées dans de l'eau déminéralisée à pH = 7, mettent en évidence une succession de fronts nets de dissolution/précipitation (en partant du cœur sain vers l'extérieur) délimitant des zones

à minéralogie constante, donc à caractérisation chimique constante, et donc à mêmes propriétés physiques :

- Zone 1 : marquée par la dissolution totale de la portlandite, frontière noyau sain/dégradé. Couche fine mécaniquement très fragile.
- Zone 2 : décalcification progressive des CSH. Porosité supérieure à celle de la zone 1.
- Zone 3 : dissolution totale des CSH et des autres hydrates. Porosité importante. Gel de silice contenant des traces d'oxydes de fer et d'aluminium hydratés, restes d'ettringite dissoute plus ou moins substituée en fer, proportions variables selon les compositions élémentaires du ciment.

Remarque : La zone 2 peut être subdivisée en plusieurs zones en fonction du rapport C/S des CSH qui varie avec leur décalcification progressive.

Cette zonation est présentée sur la figure I.B.6.

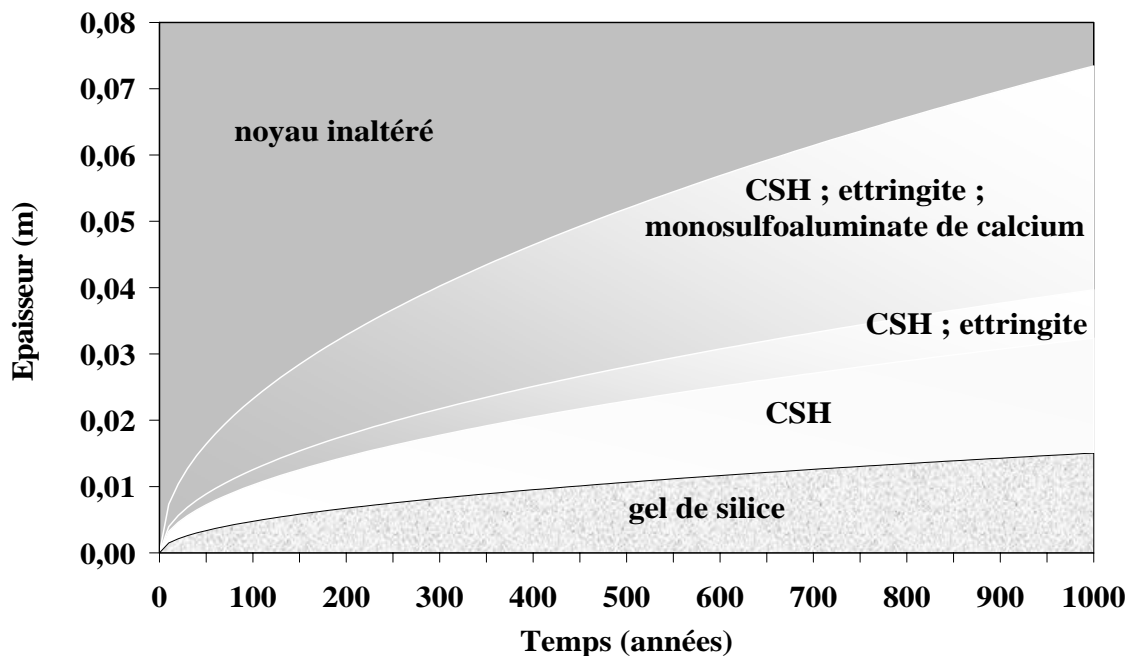


Figure I.B. 6 : Zonation de l'épaisseur dégradée de la pâte de ciment d'après Adenot.

Adenot a établi un modèle de zonation de la pâte de ciment sur la notion d'équilibre local entre la solution interstitielle et les phases solides par couplage des lois d'équilibres thermodynamiques et des lois de diffusion pure. Il a démontré qu'au cours du temps la zone dégradée croît et avec elle les différentes sous zones de manière homothétique en conservant leurs caractéristiques minéralogiques. Cette modélisation a été validée expérimentalement sur des pâtes de ciment Portland ordinaire à E/C = 0,4 attaquées par de l'eau pure maintenue à pH = 7. Les résultats sont exprimés en fonction du paramètre $\eta = \frac{x}{2} \sqrt{t}$ où x désigne la distance depuis le bord de l'échantillon en contact avec la solution agressive, t le temps de mise en lixiviation. Dans la figure suivante (figure I.B.7) illustrant la zonation selon le modèle des processus physico-chimiques de dégradation d'Adenot, η est exprimé en $10^{-6} \text{ mm}/\sqrt{\text{semaine}}$.

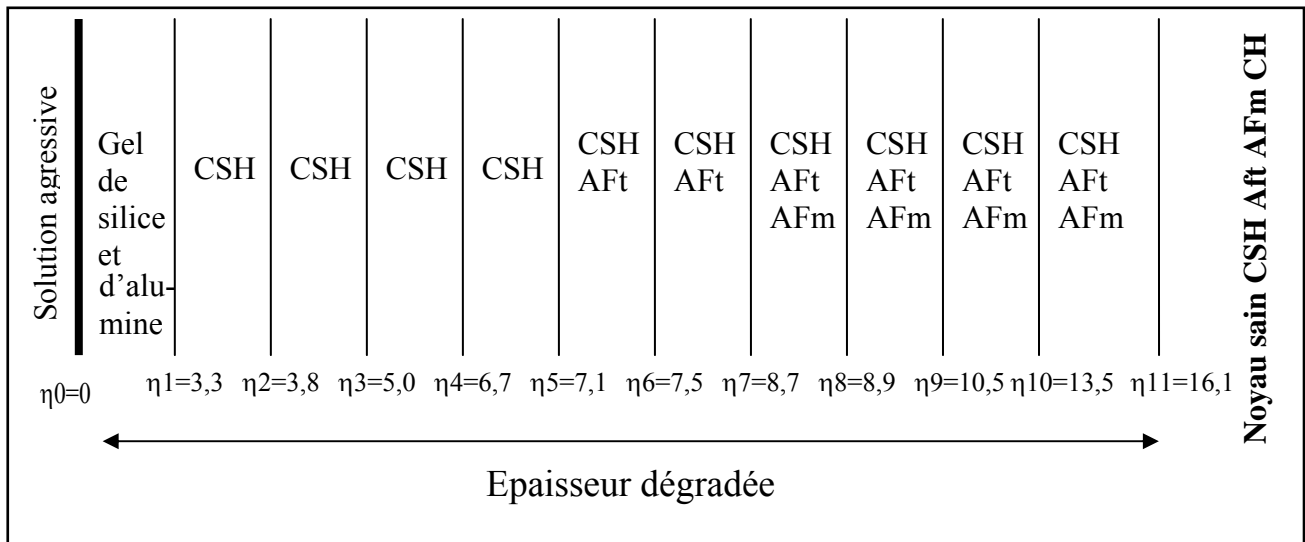


Figure I.B. 7 : Zonation de la pâte de ciment altérée selon le modèle d'Adenot [Adenot, 1992].

Ce découpage précis fait apparaître une zone périphérique (entre η_0 et η_1) constituée d'un gel d'alumine et de silice définit pour des CSH de rapport C/S $< 0,85$. Suit une succession de zones ($\eta = 1$ à $\eta = 5$) où le rapport C/S des CSH augmente jusqu'à 1,7 (considéré comme le rapport de CSH non décalcifiés) dues à la décalcification progressive de ces composés. Les zones entre η_5 et η_7 sont deux zones où le monosulfoaluminate est dissout au profit de l'ettringite. Puis, entre η_7 et η_{11} , survient une série de zones où le monosulfoaluminate se forme aux dépens de l'ettringite.

La frontière η_{11} définit le noyau sain où l'on retrouve de la portlandite, ce qui marque la limite de la zone dégradée.

L'identification de ces fronts confirme l'hypothèse de l'équilibre local : la solution interstitielle est à l'équilibre en tout lieu avec la phase solide.

Carde [Carde, 1996] compare des dégradations réalisées à l'eau pure et par le nitrate d'ammonium de pâtes de ciment. Il vérifie que l'augmentation de l'épaisseur dégradée dans le temps entraîne l'accroissement homothétique des zones lors de lixiviation sous eau pure et valide ce résultat pour l'altération par le nitrate d'ammonium.

Dans la suite de ses travaux, Carde ne considère que la dissolution de la portlandite et la décalcification progressive des CSH, principaux hydrates responsables des performances mécaniques, sujet de son étude, l'AFt étant de plus en plus lixiviée et sur une très faible zone périphérique.

Deux zones sont alors à distinguer selon lui :

- Zone 1 : la portlandite est totalement dissoute et les CSH décalcifiés. Cette zone se redivise en plusieurs zones selon l'évolution du rapport C/S des CSH.
- Zone 2 : seule la portlandite est lixiviée, les CSH présentent un rapport C/S = 1,7, caractéristique des CSH sains.

Le rapport sain C/S = 1,7 pour la pâte de ciment Portland ordinaire est atteint selon Adenot pour la moitié de l'épaisseur dégradée. Les profils de microsonde électronique réalisés par Carde pour les deux types de traitement chimiques lors de différentes durées d'attaque (donc pour différentes épaisseurs dégradées) corroborent cette affirmation. Sur la première moitié de la zone dégradée totale, une augmentation progressive du pourcentage en calcium solide est

reliée à la dissolution totale de la portlandite et la décalcification des CSH, là où la décalcification des CSH est vraiment significative (forte variation des rapports C/S). Sur la deuxième moitié de la zone dégradée le pourcentage de calcium est à peu près constant car les variations du rapport C/S des CSH sont beaucoup plus faibles. Le pourcentage de calcium augmente brusquement jusqu'à une valeur constante, égale à la somme du calcium des CSH sains de $C/S = 1,7$ et de la portlandite, délimitant la zone saine.

Ceci reste vrai tant qu'un noyau inaltéré subsiste.

Les études de mortiers dégradés réalisées par Bourdette [Bourdette, 1994] et Delagrave [Delagrave, 1996] ne montrent pas d'influence de la présence de granulats sur cette zonation de l'épaisseur altérée. Le modèle établi par Adenot est donc applicable aux mortiers et bétons.

Pour résumer, l'attaque de matériaux cimentaires par une eau peu chargée se caractérise par le passage total en solution de la portlandite et par la décalcification progressive des CSH, et en d'autres proportions de l'ettringite et du monosulfoaluminate. Les différentes cinétiques et constantes réactionnelles de dissolution de ces phases selon les conditions chimiques (pH, concentration ionique de la solution porale) induisent une zonation de l'épaisseur dégradée modélisée par Adenot et validée pour tous les types de matériaux cimentaires.

La progression de la dégradation chimique s'effectue par fronts avec pour moteur la diffusion : sa cinétique, proportionnelle à la racine carrée du temps, sera abordée dans le paragraphe suivant.

Cette dégradation peut donc être quantifiée par le suivi de la quantité de Ca^{2+} lixiviés, par l'épaisseur dégradée repérée comme le domaine où la portlandite est totalement dissoute, par la teneur résiduelle en calcium solide de la zone dégradée ou encore par la modification du cortège minéralogique du matériau. Tous ces paramètres sont utiles pour évaluer l'agressivité de la décalcification et en déduire sa cinétique, donnée temporelle permettant la prévision de l'altération dans le temps. Ils font l'objet de la thématique abordée dans le paragraphe suivant.

2. CINETIQUE DE LA LIXIVIATION SOUS EAU PEU CHARGÉE

La cinétique de la décalcification/hydrolyse est influencée par divers facteurs inhérents aux matériaux :

- le type de ciment et sa composition élémentaire : formation de phases plus ou moins stables,
- la présence d'additions : effet physique lié à la diminution de porosité induite par les produits de la réaction pouzzolanique et d'hydratation des laitiers. A cela s'ajoute un effet chimique puisque la portlandite, composé qui se dissout le plus facilement, est présente en moindres proportions,
- le rapport E/C qui conditionne le pourcentage de porosité capillaire.

Mais aussi aux conditions externes d'attaque :

- la composition chimique de la solution agressive comportant divers ions qui réagissent différemment avec la phase solide et créent des pathologies plus ou moins graves,
- le pH qui active la dégradation s'il est inférieur au pH de stabilité des hydrates,
- la température qui déplace les équilibres des hydrates et augmente la diffusion ionique.

Comme le processus de décalcification/hydrolyse est fortement lié aux conditions extérieures, il est indubitablement sensible au protocole expérimental employé (maintien des conditions limites, renouvellement, etc.). Ce point sera plus largement discuté dans le *Chapitre III*, ce paragraphe n'ayant pour but que d'évoquer les recherches antérieures afin de donner une idée de l'ordre de grandeur de la vitesse d'altération de matrice cimentaire et sa gamme de variation. Le paramètre température nous intéressant plus particulièrement, quelques résultats d'études de son influence sur la cinétique de lixiviation seront rapportés.

2.1. RESULTATS ANTERIEURS

Le tableau suivant (tableau I.B.5) regroupe les résultats de plusieurs études de décalcification/hydrolyse de matériaux cimentaires sous eau pure ou peu chargée.

Dans ce tableau, le terme E/C définit le rapport massique Eau efficace/Ciment, E/L le rapport massique Eau efficace/(ciment + addition) = liant, S/C le rapport massique Sable/Ciment pour les mortiers et G/C le rapport massique Granulats/Ciment pour les bétons, calculés d'après les formulations des matériaux cimentaires. S/V indique le rapport entre la surface S (m²) d'échantillons altérés et le volume V (m³) de la solution agressive.

Pour mieux les comparer, les flux d'ions sont ramenés à la surface d'échantillons attaqués.

Tous ces essais de décalcification/hydrolyse ont été réalisés sous atmosphère inerte (bullage d'azote) pour se prémunir des phénomènes de carbonatation.

L'examen de ce tableau appelle plusieurs commentaires.

Tout d'abord, et cela quel que soit la nature du ciment, la progression de l'épaisseur dégradée dans le temps est facilitée par des E/C élevés.

Les études menées par Delagrave [Delagrave, 1996], Matte *et al.* [Matte *et al.*, 1999] et Kamali [Kamali, 2003] révèlent que la présence d'additions, fumée de silice, cendres volantes ou laitiers, diminue la cinétique de l'attaque indépendamment du rapport E/L. Matte *et al.* rapportent que le flux de calcium lixivié dans la pâte contenant de la fumée de silice, même une fois rapporté à la quantité de ciment, reste plus faible que dans le cas de la pâte à base de ciment ordinaire. De plus, le rapport entre la valeur de l'épaisseur dégradée du matériau à base de ciment ordinaire et de ciment composé à même E/C est constant chez un même auteur. Cette différence n'est donc pas uniquement due à la quantité de calcium initiale dans le matériau.

Considérant que la valeur moyenne de l'erreur commise sur la détermination de l'épaisseur dégradée est de 50 µm, les cinétiques d'avancée du front de décalcification sont comparables d'une étude à une autre pour des E/C similaires.

Selon Bourdette [Bourdette, 1994], le mortier se dégrade plus lentement que la pâte à base du même ciment et à même E/C. Les travaux de Tognazzi [Tognazzi, 1998] ne confirment pas cette observation, mais les mortiers et les pâtes n'ont pas été altérés dans des conditions opératoires comparables. La métrologie de l'essai semble fortement influencer les résultats.

Suivant le matériau considéré et les conditions d'attaque, la cinétique de la décalcification/hydrolyse varie entre 0,037 mm. \sqrt{t}^{-1} pour une pâte de CEM V/A à E/C = 0,25 [Kamali, 2003] et 0,287 mm. \sqrt{t}^{-1} pour une pâte de CEM I à E/C = 0,45 [Delagrave, 1996], soit de près d'un ordre de grandeur.

Conditions opératoires	Matériau	Epaisseur dégradée	Ions lixiviés	Référence
pH maintenu à 7 par circulation sur résine échangeuse d'ions ou par ajout de $[HNO_3]=0,5mol.l^{-1}$ Renouvellements tous les 5ml d'acide injectés $S/V = 8m^{-1}$	Pâte CEM I, E/C = 0,40	1,2 mm après 3 mois soit $0,120 mm.\sqrt{j}^{-1}$ Modélisation : 4cm après 300 ans (conditions de stockage)	$Ca^{2+} : 5,83 mol.m^{-2}.\sqrt{j}^{-1}$ $HO^- : 12,3 mol.m^{-2}.\sqrt{j}^{-1}$	[Adenot, 1992]
pH maintenu à 8,5 par circulation sur résine échangeuse d'ions T = 20°C	Pâte CEM I, E/C = 0,40	2 mm après 8 mois soit $0,129 mm.\sqrt{j}^{-1}$	$Ca^{2+} : 1,14 mol.m^{-2}.\sqrt{j}^{-1}$ $Si^{3+} : 0,023 mol.m^{-2}.\sqrt{j}^{-1}$ $SO^{2-} : 0,0175 mol.m^{-2}.\sqrt{j}^{-1}$	[Bourdette, 1994]
	Mortier CEM I, E /C = 0,40 sable siliceux, S/C = 2	1,6 mm après 12 mois soit $0,084 mm.\sqrt{j}^{-1}$	$Ca^{2+} : 0,61 mol.m^{-2}.\sqrt{j}^{-1}$ $Si^{3+} : 0,012 mol.m^{-2}.\sqrt{j}^{-1}$ $SO^{2-} : 0,003 mol.m^{-2}.\sqrt{j}^{-1}$	
	Pâte CEM I, E/C = 0,25	$0,083 mm.\sqrt{j}^{-1}$		[Delagrave, 1996]
	Pâte CEM I, E/L = 0,25 6% fumée de silice	$0,052 mm.\sqrt{j}^{-1}$		
	Pâte CEM I, E/C = 0,45	$0,287 mm.\sqrt{j}^{-1}$		
	Pâte CEM I, E/L = 0,45 6% fumée de silice	$0,188 mm.\sqrt{j}^{-1}$		
pH maintenu à 4,5 par circulation sur résine échangeuse d'ions	Pâte CEM I, E/C = 0,5	1,8 mm après 7 mois soit $0,125 mm.\sqrt{j}^{-1}$		[Carde, 1996]
pH maintenu à 7 par circulation sur résine échangeuse d'ions ou par ajout d'acide Renouvellements tous les 20ml d'acide injectés $S/V = 25m^{-1}$	Pâte CEM I, E/C = 0,5	2 mm après 210 jours soit $0,138 mm.\sqrt{j}^{-1}$	$Ca^{2+} : 0,60 mol.m^{-2}.\sqrt{j}^{-1}$ $HO^- : 1,1 mol.m^{-2}.\sqrt{j}^{-1}$	[Tognazzi, 1998]
	Mortier CEM I, E/C=0,4 sable siliceux, S/C = 2	$0,140 mm.\sqrt{j}^{-1}$		

pH maintenu à par 7 ajout de $[\text{HNO}_3]=0,5\text{mol.l}^{-1}$ Renouvellements fréquents	Pâte CEM I, E/C=0,2	1,33 mm après 6 mois soit $0,10\text{ mm}.\sqrt{\text{j}}^{-1}$ Evaluation après 300 ans de la dégradation à 15 mm	$\text{Ca}^{2+} : 1,52\text{ mol.m}^{-2}.\sqrt{\text{j}}^{-1}$	[Matte et <i>al.</i> , 1999]
	Pâte CEM I, E/L = 0,2 30% de fumée de silice	575 μm dégradés après 6 mois soit $0,043\text{ mm}.\sqrt{\text{j}}^{-1}$	$\text{Ca}^{2+} : 0,65\text{ mol.m}^{-2}.\sqrt{\text{j}}^{-1}$ Soit rapporté à la quantité de ciment $\text{Ca}^{2+} : 0,85\text{ mol.m}^{-2}.\sqrt{\text{j}}^{-1}$	
	Pâte CEM I, E/C = 0,4	1,6 mm après 12 semaines soit $0,174\text{ mm}.\sqrt{\text{j}}^{-1}$	$\text{HO}^- : 9,52\text{ mol.m}^{-2}.\sqrt{\text{j}}^{-1}$ $\text{Ca}^{2+} : 4,74\text{ mol.m}^{-2}.\sqrt{\text{j}}^{-1}$	[Planel, 2002]
Renouvellement par de l'eau pure à pH = 7 à raison d'11.j ⁻¹ , le conteneur de lixiviation ayant une capacité d'un litre. T = 26°C, conteneur placé dans une étuve S/V = 3,2m ⁻¹	Pâte CEM I, E/C = 0,25	0,8 mm en 114 jours soit $0,075\text{ mm}.\sqrt{\text{j}}^{-1}$		[Kamali, 2003]
	Pâte CEM I, E/C = 0,40	1,5 mm en 114 jours soit $0,140\text{ mm}.\sqrt{\text{j}}^{-1}$		
	Pâte CEM I, E/C = 0,50	1,8 mm en 114 jours soit $0,168\text{ mm}.\sqrt{\text{j}}^{-1}$		
	Pâte CEM V/A, E/C = 0,25	0,4 mm en 114 jours soit $0,037\text{ mm}.\sqrt{\text{j}}^{-1}$		
	Pâte CEM V/A, E/C = 0,40	0,8 mm en 114 jours soit $0,075\text{ mm}.\sqrt{\text{j}}^{-1}$		
	Pâte CEM V/A, E/C = 0,50	0,9 mm en 114 jours soit $0,084\text{ mm}.\sqrt{\text{j}}^{-1}$		

Tableau I.B. 5 : Synthèse d'études antérieures sur la décalcification/hydrolyse par l'eau pure ou peu chargée de matériaux cimentaires.

2.2. INFLUENCE DE LA TEMPERATURE SUR LA DECALCIFICATION/HYDROLYSE

Dans le paragraphe §1.2.1.2, la modification des relations d'équilibre des hydrates en température est abordée. Outre la modification de la stabilité de la matrice solide, un autre aspect est à prendre en compte dans l'évaluation de la cinétique de la décalcification/hydrolyse en température : l'évolution de la diffusivité.

Pour rendre compte de l'effet de la température sur le processus de décalcification/hydrolyse de matériaux cimentaires, des comparaisons de lixiviation à l'eau pure à différentes températures ont été faites.

Les résultats des principales études relevées dans la littérature sont évoqués ici. Une description plus précise des travaux menés au Commissariat à l'Energie Atomique (CEA) par Peycelon & Mazoin est faite, les matériaux testés étant formulés à partir des mêmes ciments que ceux que nous utilisons et à des E/C similaires. Il sera ainsi possible d'utiliser ces données pour interpréter nos résultats de dégradation sous charge en température (*Chapitre IV*).

Kamali [Kamali, 2003] réalise des essais à l'eau pure à un pH maintenu à 7, la solution agressive est renouvelée à raison d'1 l.jour⁻¹. Le rapport S/V est fixé à 3,2 m⁻¹. Deux températures sont appliquées : 26°C (température prise pour référence) et 85°C. Les pâtes testées sont à base de ciment Portland ordinaire (CEM I) et de rapport E/C = 0,40.

Evolution de l'épaisseur dégradée à 26°C	Evolution de l'épaisseur dégradée à 85°C
1,5 mm en 114 j soit 0,140 mm .√j ⁻¹	1 mm en 17 j soit 0,24 mm.√j ⁻¹
	1,9 mm en 50 j soit 0,27 mm.√j ⁻¹
	3,5 mm en 114 j soit 0,33 mm.√j ⁻¹
	4,4 mm en 189 j soit 0,32 mm.√j ⁻¹
	5,9 mm en 250 j soit 0,37 mm.√j ⁻¹

Tableau I.B. 6 : Résultats de mesures d'épaisseurs dégradées en fonction du temps pour deux températures d'étude d'après [Kamali, 2003].

Pour une même durée d'attaque, soit 114 jours, la pâte de CEM I à E/C = 0,40 présente une épaisseur 2,3 fois plus importante dans le cas de la lixiviation à 85°C comparée à la lixiviation à 26°C.

Le Bellégo [Le Bellégo, 2001] retrouve une valeur proche de celle avancée par Kamali : l'épaisseur dégradée est multipliée par 2,4 entre 25 et 85°C pour une pâte de CEM I à E/C = 0,40.

Elle soutient que l'augmentation pour une même durée d'attaque de l'épaisseur dégradée en fonction de la température n'est pas linéaire. Deux régimes sont à distinguer. Le premier régime de dégradation jusqu'à 70°C présente une cinétique lente (les épaisseurs dégradées sont multipliées au maximum par 1,6). Entre 70 et 85°C, un deuxième régime de cinétique plus rapide s'établit. La température critique charnière de 70°C correspond en fait à la température de déstabilisation des phases sulfatées et notamment de l'ettringite qui joue alors un rôle sur la modification des propriétés de la matrice cimentaire en température.

Prené *et al.* (cités par [Le Bellégo, 2001]) indiquent pour une pâte de ciment Portland ordinaire E/C = 0,40 une augmentation d'épaisseur dégradée de 5,8 entre 25 et 85°C.

Etude de la décalcification/hydrolyse en température menée par Peycelon & Mazoin [Peycelon et al., 2004a], [Peycelon et al., 2004b] :

Ces études concernent deux pâtes de ciment, la première de rapport E/C = 0,40 à base de ciment Portland ordinaire (CEM I) et la deuxième à partir de ciment composé de cendres volantes et de laitiers (CEM V/A) dont le rapport E/C est égal à 0,38. La décalcification est réalisée par immersion dans de l'eau déminéralisée régulée en température dont le pH est maintenu à 7 et périodiquement renouvelée.

L'évolution de l'épaisseur dégradée est mesurée pour plusieurs durées d'attaque (3, 6, et 12 mois) et les cinétiques ainsi calculées sont consignées dans le tableau I.B.7.

Type de ciment	$E_p = f(t)$ à 25°C (mm.√j ⁻¹)	$E_p = f(t)$ à 50°C (mm.√j ⁻¹)	$E_p = f(t)$ à 85°C (mm.√j ⁻¹)
CEM I	0,19	0,29	0,55
CEM V/A	0,04	0,07	0,14

Tableau I.B. 7 : Cinétique de décalcification/hydrolyse pour les attaques en températures d'après [Peycelon et al., 2004b].

Comparativement à 25°C, l'épaisseur dégradée avance 1,7 fois plus vite à 50°C et environ trois fois plus vite à 85°C, ceci pour les deux pâtes de ciment.

La concentration en calcium de la solution d'attaque est régulièrement dosée pour chercher à interpréter la cinétique d'une autre manière. Les flux de calcium sortant sont rapportés à la surface totale des échantillons au contact de la solution (tableau I.B.8).

Type de ciment	$Ca^{2+} = f(t)$ à 25°C (mol.m ⁻² .√j ⁻¹)	$Ca^{2+} = f(t)$ à 50°C (mol.m ⁻² .√j ⁻¹)	$Ca^{2+} = f(t)$ à 85°C (mol.m ⁻² .√j ⁻¹)
CEM I	1,51	2,55	4,31
CEM V/A	0,36	0,59	1,19

Tableau I.B. 8 : Flux d'ions calcium lixiviés au cours de la décalcification/hydrolyse pour les attaques en température d'après [Peycelon et al., 2004b].

Les quantités lixiviées d'hydroxydes sont calculées d'après le volume d'acide ajouté nécessaire au maintien du pH à la valeur de consigne (tableau I.B.9).

Type de ciment	$HO^- = f(t)$ à 25°C (mol.m ⁻² .√j ⁻¹)	$HO^- = f(t)$ à 50°C (mol.m ⁻² .√j ⁻¹)	$HO^- = f(t)$ à 85°C (mol.m ⁻² .√j ⁻¹)
CEM I	3,17	4,85	8,29
CEM V/A	0,69	1,03	2,46

Tableau I.B. 9 : Flux d'ions hydroxydes lixiviés au cours de la décalcification/hydrolyse pour les attaques en température d'après [Peycelon et al., 2004b].

Le caractère linéaire des courbes des flux de calcium et hydroxydes en fonction de la racine carrée du temps aux trois températures indique que la mise en équilibre du système solide/solution lixivante semble rapide et n'influence donc pas les processus de dégradation, notamment dans les premiers instants.

Les résultats des tableaux I.B.8 et I.B.9 confirment le caractère diffusif de la décalcification/hydrolyse du fait de la dépendance des flux à la racine carré du temps, à 25°C comme à 50 et 80°C : le mécanisme de base de la décalcification reste la diffusion quelle que soit la température.

Pour les deux types de ciment, la multiplication de la lixiviation des ions Ca^{2+} par rapport à 25°C est de 1,7 pour 50°C et de 3,3 pour 85°C.

Pour une augmentation de température, la valeur du rapport entre les flux d'hydroxydes et de calcium reste proche de 2.

Les valeurs des épaisseurs dégradées et des flux sont cohérentes puisque le même facteur multiplicatif est retrouvé pour les grandeurs entre la température de référence et la température considérée. Par exemple à 50°C pour la pâte de CEM I, le front d'avancée de l'épaisseur dégradée est multiplié par environ 1,59, le flux de calcium par 1,69 et celui d'hydroxydes par 1,53. Le rapport entre la quantité de calcium lixivié et l'épaisseur dégradée correspond à la valeur moyenne de calcium lixivié par unité de volume de matériau dégradé. Ce rapport est constant (8 mol.dm^{-3}) quelque soit la température, et plus étonnant, quel que soit le matériau considéré, donc quelque soit la teneur initiale en calcium.

Le processus physico-chimique dominant responsable de la décalcification/hydrolyse reste le même quelle que soit la température mais est influencé par ce paramètre.

Les études de quantité de calcium solide résiduel indiquent que par rapport à la quantité de calcium initialement dans le matériau sain, la pâte de CEM I perd 50% du calcium dans la zone dégradée et la pâte de CEM V/A 70%.

Les processus à l'origine de l'augmentation des flux relargués étant indépendants du type de matériaux, Peycelon & Mazoin ont cherché à établir une loi décrivant la lixiviation en température valable pour les deux pâtes.

Les flux de calcium lixiviés Q ($\text{mol.dm}^{-2}.\text{j}^{-1}$) en fonction de la température T (K) suivent une loi exponentielle de la forme : $Q(T) = Q(T_0) + \exp(\alpha T)$ où α est une constante indépendante du matériau égale à 0,020 et $Q(T_0)$ le flux lixivié à la température initiale T_0 .

Le rapport d'accélération entre deux températures T_1 et T_2 ($T_1 < T_2$) est défini par :

$$\frac{Q(T_2)}{Q(T_1)} = \exp[\alpha(T_2 - T_1)] \quad \text{Equation I. 29}$$

Le rapport des quantités lixiviées pour les deux matériaux à une température T est exprimé

par :

$$\frac{Q(T)_{CEMI}}{Q(T)_{CEMV/A}} = \frac{Q(T_0)_{CEMI}}{Q(T_0)_{CEMV/A}} \quad \text{Equation I. 30}$$

La valeur de ce rapport calculé par les auteurs est de 4,8.

L'augmentation de la décalcification n'étant pas liée à la nature des matériaux, le paramètre déterminant ne peut être que la diffusion.

Le coefficient de diffusion augmente proportionnellement avec la température puisque les propriétés intrinsèques de l'eau contenue dans les pores et vecteur des espèces diffusantes varient avec la température : selon la loi de Stokes-Einstein la viscosité diminue quand l'agitation moléculaire croît. Ceci permet l'établissement d'une loi d'Arrhenius liant le coefficient de diffusion effectif D_e ($\text{m}^2.\text{s}^{-1}$) à la température T (K) d'après le coefficient de diffusion des matériaux à température ambiante $D_{e(o)}$ variable avec la nature du matériau.

$$D_e = D_{e(0)} \exp\left[-\frac{E^*}{RT}\right] \quad \text{Equation I. 31}$$

avec : E^* : facteur d'activation (même pour les deux matériaux considéré)

R : constante des gaz parfaits ($8,314 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$)

En exprimant cette loi pour deux températures expérimentales (50 et 85°C), le coefficient de diffusion est multiplié par un facteur 4 de 25 à 50°C et par un facteur 20 de 50 à 85°C .

Le moteur de l'accélération de la décalcification est bien inhérent au processus de transport par diffusion.

Du point de vue de la composition des matrices cimentaires résiduelles, les zones dégradées des deux matériaux sont différentes.

La couche dégradée superficielle est très développée pour les échantillons altérés à 85°C , une phase aluminatée identifiée comme de la katoite ($\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{OH})_3$) y précipite. Cette zone ressemble à une boue couleur rouille pour le CEM I, ce qui corrobore les résultats de Faucon [Faucon, 1997], qui relate la présence de CSH décalcifiés où le calcium a été remplacé par le fer, d'hydrogrenats ferriques substitués ($\text{Al} \leftrightarrow \text{Fe}$), d'hydrotalcite et d'oxyhydroxyde de fer ($\text{Fe}_5\text{HO}_8, 4\text{H}_2\text{O}$) peu cristallisé.

Cette couche superficielle est de couleur ocre pour le CEM V/A car enrichie en aluminium.

La zone dégradée est plus difficile à déterminer pour la pâte de CEM V/A que pour celle à base de CEM I car il y a moins de contraste chimique et que les épaisseurs sont moindres pour une même durée d'attaque. Pourtant, trois zones peuvent être identifiées dans l'épaisseur dégradée de pâte à base de CEM V/A : une zone superficielle Z1 très dégradée (progression du front Z1/Z2 de $60.10^{-3} \text{ mm}.\sqrt{\text{j}^{-1}}$), une zone de transition blanche Z2 dégradée (progression du front Z2/Z3 de $20.10^{-3} \text{ mm}.\sqrt{\text{j}^{-1}}$) et une zone Z3 peu dégradée dont la limite avec le noyau sain est difficile à discriminer.

Quelle que soit la température, les pâtes à base de CEM V/A relâchent moins de calcium que celles à base de CEM I et l'évolution de l'épaisseur dégradée dans le temps est plus faible. Les zones dégradées varient du point de vue de la composition chimique pour les deux matériaux. Après altération, la pâte à base de CEM V/A contient moins de calcium résiduel que la pâte de CEM I.

Pourtant, les facteurs d'accélération entre deux températures et l'augmentation relative des flux lixiviés sont les mêmes pour les deux pâtes.

Le facteur d'accélération de la température sur le coefficient de diffusion prend largement le pas sur la solubilité rétrograde des CSH et de la portlandite qui devrait, elle, ralentir la dégradation.

La lente cinétique de dégradation à l'eau pure pose un problème de durée dès lors que l'on veut multiplier les expériences afin de bien comprendre ses mécanismes et leur impact sur les propriétés de transfert : selon Carde [Carde, 1996] 10 mm de mortier à $E/C = 0,5$ seraient dégradés après 6400 jours d'attaque à l'eau. Travaillant sur des mortiers, l'épaisseur dégradée doit être significativement plus grande que le diamètre du plus gros granulat. De plus, tester des éprouvettes de mortier impose un volume représentatif minimal de celles-ci. La détermination des propriétés de transfert dans la zone altérée nécessite une épaisseur dégradée assez étendue non seulement pour garantir une certaine représentativité, mais aussi pour permettre la mesure d'un point de vue métrologique.

Pour palier ce problème expérimental, nous utilisons un essai de décalcification accélérée sélectionné parmi les divers tests présentés dans la littérature que nous adapterons à nos besoins (cf. Chapitre III, Partie A).

Le terme accéléré fait référence à une cinétique de décalcification/hydrolyse plus rapide que celle de l'altération par l'eau pure, prise comme référence.

3. ESSAIS DE DECALCIFICATION/HYDROLYSE ACCELEREE

3.1. CHOIX ET VALIDITE DU TEST

L'hydrolyse de la pâte de ciment équivaut à la dissolution des hydrates de la phase solide et la diffusion des espèces en phase aqueuse vers le milieu extérieur. Accélérer cette dégradation équivaut à une amplification de la lixiviation, ce qui est possible par application d'un champ externe de contraintes. Par exemple le passage en solution des hydrates peut être contraint par un champ électrique induisant une convection forcée des ions, par un gradient de pression hydraulique (transport forcé qui devient prépondérant par rapport à la diffusion) ou encore par déplacement des équilibres chimiques solide/liquide sous l'effet de gradients physiques (température) et/ou chimique (pH, concentration).

L'utilisation d'un essai accéléré sous champ électrique forçant la lixiviation du calcium par migration, similaire au protocole LIFT (Leaching Induced by Forced Transport) proposé par Saito *et al.* [Saito *et al.*, 1992] et repris dans plusieurs recherches ([Le Bellégo, 2001], [Saito *et al.*, 2000], [Ryu *et al.*, 2002], [Kamali, 2003]) est rejetée. En effet, son mécanisme originel n'est alors plus de nature uniquement diffusive mais aussi convective, ce qui se traduit par une cinétique de lixiviation proportionnelle au temps t et non plus en une loi en racine carrée de t . Ceci n'est pas envisageable puisque nos résultats doivent servir dans un code de calcul prédictif de phénomènes essentiellement diffusifs.

L'équilibre de dissolution des hydrates étant régi par l'acidité du milieu agressif et la quantité de calcium en solution (cf. § 1.2.2), on a donc cherché à modifier la solution agressive pour obtenir un potentiel d'attaque supérieur, sans pour autant modifier la nature, l'intensité et la hiérarchie des phénomènes à l'origine de la décalcification/hydrolyse des hydrates, ni former des phases expansives qui altéreraient la matrice cimentaire.

Ce principe consiste à amplifier les déséquilibres solide/liquide pour accélérer les phénomènes de décalcification/hydrolyse afin d'obtenir une épaisseur dégradée importante par rapport à l'hétérogénéité du matériau dans des temps expérimentaux raisonnables en utilisant une solution à la fois acide par rapport à la solution porale des matériaux cimentaires et contenant des ions capables de déplacer les réactions de dissolution des hydrates sans pour autant réagir avec eux ou la matrice cimentaire et former de nouvelles phases, ce qui est le cas du sulfate d'ammonium : la présence des ions ammonium accélère la décalcification mais les ions sulfates réagissent avec les ions calcium lixiviés pour former du gypse ([Miletic *et al.*, 1999], [Mbessa *et al.*, 2001]).

Après études, le nitrate d'ammonium a été retenu, essentiellement pour le fait que son sel soit une base plus faible que l'hydroxyde de calcium [Lea, 1965].

Carde *et al.* [Carde *et al.*, 1997] assurent la validité de ce test comme lixiviation simple accélérée : il en résulte les mêmes modifications majeures de la matrice cimentaire et une zonation équivalente de l'épaisseur dégradée. Dans leurs expériences, ce test assure une accélération de 100 de l'évolution de l'épaisseur dégradée E_p (mm) de la pâte à base de ciment

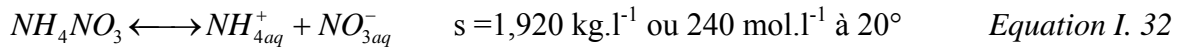
Portland ordinaire ($E_p = 1,31 \sqrt{j^{-1}}$) par rapport à une lixiviation à l'eau pure à pH = 4,5 ($E_p = 0,125 \sqrt{j^{-1}}$).

La seule différence réside dans le fait que lors de la décalcification/hydrolyse par l'eau pure, l'ettringite est lixiviée sur les premiers micromètres de l'épaisseur dégradée alors que Carde *et al.* retrouvent de l'AFt en périphérie des échantillons dégradés par le nitrate d'ammonium. Cette différence est négligeable car ne concerne qu'une très faible zone.

Dans le paragraphe suivant, les équilibres chimiques mis en jeu lors des réactions entre le nitrate d'ammonium et la phase solide de la pâte de ciment sont explicités afin de mettre en avant le potentiel agressif de cette solution.

3.2. PHENOMENOLOGIE DE LA DEGRADATION DE LA PATE DE CIMENT PAR LE NITRATE D'AMMONIUM

Les sels de nitrate d'ammonium sont solubles dans l'eau :



En milieu basique (pH > 7), les ions ammonium NH_4^+ (acide faible) se transforment en ammoniac aqueux NH_{3aq} , espèce prépondérante pour les pH supérieurs à 9,25 :



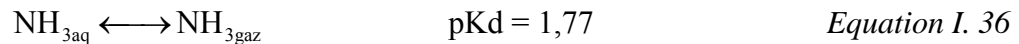
Pour un pH basique comme celui de la solution interstitielle du béton (entre 12 et 13,5), cet équilibre réactionnel est fortement déplacé vers la droite, d'autant plus que l'écart entre le pKa de la réaction et le pH est important : l'ammoniac NH_{3aq} est la forme prédominante et des ions oxoniums (H^+) sont libérés. C'est ce décalage qui accélère la réaction de décalcification. En effet, cette réaction tend à réduire le pH de la solution :

$$\frac{(NH_{3aq}) \cdot (H^+)}{(NH_4^+)} = 10^{-pK_a} \Leftrightarrow \frac{(NH_{3aq})}{(NH_4^+)} = 10^{-pK_a + pH} \quad \text{Equation I. 34}$$

Cette baisse du pH en dessous de la valeur du pKa de l'hydroxyde de calcium et du domaine de stabilité de cette espèce (pH environ 12,5) entraîne sa dissolution.



L'ammoniac aqueux est lui-même en équilibre avec sa forme gazeuse :



$$\frac{P_{NH_{3g}}}{(NH_{3aq})} = 10^{-pK_d} \quad \text{Equation I. 37}$$

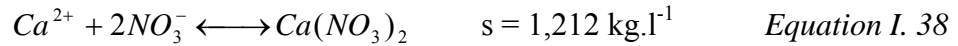
avec : $P_{NH_{3g}}$: pression partielle en ammoniac (atm)
 (NH_{3aq}) : activité de l'ammoniac (mol.kg⁻¹)

Remarque : En toute rigueur on devrait utiliser la fugacité du gaz mais on peut ici l'approximer à la pression partielle sans trop d'erreur étant donné les concentrations.

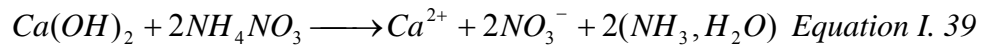
Le pKd du couple NH_{3aq}/NH_{3g} montre qu'à l'équilibre l'ammoniac(que) se trouve essentiellement sous sa forme aqueuse (ammoniac) : 1 mol.kg⁻¹ d'ammoniac correspond à 0,02 atm d'ammoniac.

Dans un milieu confiné, comme la solution interstitielle des pores de la matrice cimentaire, et à température ambiante, l'ammoniac gazeux ne pourra ni s'en échapper, ni causer la rupture du matériau. Le dégagement gazeux d'ammoniac n'est en aucun cas à l'origine de la dissolution de la portlandite et peut être négligé dans le bilan matière de la réaction de dégradation [Torrenti *et al.*, 1999].

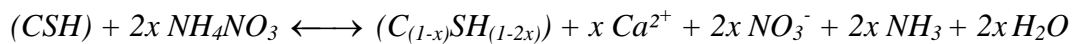
Les ions nitrates réagissent à leur tour avec les ions calcium pour former des nitrates de calcium très solubles :



Le bilan réactionnel chimique de la solubilisation de l'hydroxyde de calcium par le nitrate d'ammonium s'écrit :

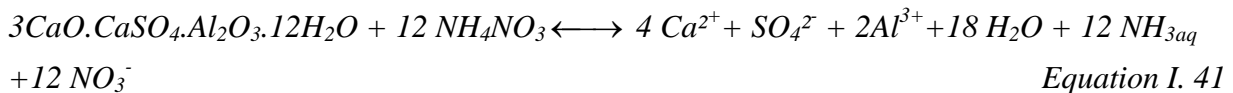


Celui des CSH :

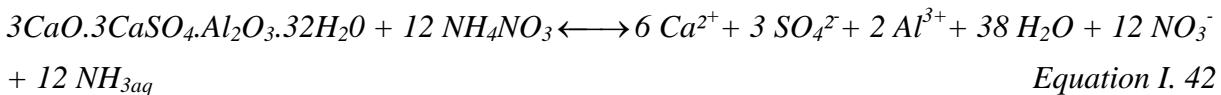


Equation I. 40

De l'AFm :



Et de l'ettringite AFt :



3.3. DECALCIFICATION/HYDROLYSE ACCELEREE PAR LE NITRATE D'AMMONIUM : RESULTATS ANTERIEURS

Les résultats d'études antérieures utilisant l'essai de décalcification/hydrolyse accéléré par le nitrate d'ammonium ont été synthétisés dans le tableau I.B.10. Les conditions opératoires sont précisées ainsi que le type de matériaux testés, d'une part pour observer l'influence des paramètres d'essai, d'autre part afin de comparer le comportement en dégradation accélérée de matériaux cimentaires de formulation variable.

Remarque : Les facteurs d'augmentation sont le rapport entre la cinétique d'épaisseur dégradée ou le flux d'ions calcium lixivié dans le temps par le nitrate d'ammonium et l'eau pure.

Le facteur d'accélération est calculé en faisant le rapport entre la durée nécessaire pour obtenir la même épaisseur dégradée par le nitrate d'ammonium et par l'eau pure.

Conditions opératoires	Matériau	Epaisseur dégradée	Ions lixiviés	Auteur
[NH ₄ NO ₃]=6 mol.l ⁻¹ Pas de renouvellement si durée < 30jours, sinon renouvellement tous les mois	Pâte CEM I, E/C = 0,5	2 mm après 2 jours soit 1,4mm.√j ⁻¹ Facteur accélération = 100		[Carde, 1996]
	Pâte CEM I, E/C = 0,3	1,1 mm.√j ⁻¹		
[NH ₄ NO ₃]=6 mol.l ⁻¹ , S/V= 1m ⁻¹ Renouvellements à pH = 9,25	Pâte CEM I, E/C = 0,5	2,0 mm.√j ⁻¹ Facteur accélération = 300		[Heukamp <i>et al.</i> , 2001]
[NH ₄ NO ₃]=6 mol.l ⁻¹ , S/V= 8m ⁻¹ Renouvellements journaliers	Pâte CEM I, E/C = 0,4 Avec fissure de 350µm	3,8 mm en 4 jours soit 1,9 mm.√j ⁻¹	Ca ²⁺ : 34mol.m ⁻² .√j ⁻¹ HO ⁻ : 26mol.m ⁻² .√j ⁻¹	[Danèse, 1997]
[NH ₄ NO ₃] = 6 mol.l ⁻¹ Renouvellements à pH = 8,5 S/V = 8 m ⁻¹ pour les pâtes S/V = 36 m ⁻¹ pour les mortiers	Pâte CEM I E/C = 0,4	4 mm après 4 jours soit 2,0 mm.√j ⁻¹		[Tognazzi, 1998]
	Mortier CEM I, E/C = 0,4 sable siliceux, S/C = 2	1,8 mm.√j ⁻¹ (×14,5 / Eau pure)	Ca ²⁺ : 15mol.m ⁻² .√j ⁻¹ (×17 / Eau pure)	
[NH ₄ NO ₃]=6 mol.l ⁻¹ , S/V=3 m ⁻¹ Pas de renouvellement T = 30°C	Mortier CEM I, E/C = 0,4 sable siliceux, S/C = 1,5	16,7 mm en 98 jours soit 1,7 mm.√j ⁻¹ (×12 / Eau pure) Facteur d'accélération = 140	Ca ²⁺ : 10mol.m ⁻² .√j ⁻¹	[Le Bellégo, 2001]
[NH ₄ NO ₃]= 6 mol.l ⁻¹ Renouvellements à pH = 8,5	Mortier CEM I, E/C = 0,4 sable siliceux, S/C = 2,1	1,8 mm.√j ⁻¹		[Loosveldt, 2002]
Renouvellements mensuels T = 20°C	Béton CEM I, E/C = 0,37 G/C = 4	[NH ₄ NO ₃] = 1,2 mol.l ⁻¹ : 6 mm pour 180 jours soit 0,4 mm.√j ⁻¹ [NH ₄ NO ₃]=0,12mol.l ⁻¹ : 3 mm pour 180 jours soit 0,2mm.√j ⁻¹		[Schneider <i>et al.</i> , 1999] [Schneider <i>et al.</i> , 2000]
	Béton CEM I, E/L = 0,3 15% de fumée de silice G/C = 3,24	[NH ₄ NO ₃]=1,2 mol.l ⁻¹ : 4 mm pour 180 jours soit 0,3 mm.√j ⁻¹ [NH ₄ NO ₃]=0,12 mol.l ⁻¹ : 2 mm pour 180 jours soit 0,15 mm.√j ⁻¹		[Schneider <i>et al.</i> , 2003]
[NH ₄ NO ₃] = 6 mol.l ⁻¹ T = 20°C	Pâte CEM I, E/C = 0,4	6,8 mm pour 114 jours soit 0,64 mm.√j ⁻¹ (×4,5 / Eau pure)		[Moranville <i>et al.</i> , 2004]

Tableau I.B. 10 : Synthèse de résultats d'études antérieures sur la décalcification/hydrolyse accélérée par le nitrate d'ammonium de matériaux cimentaires.

La tendance d'augmentation de la cinétique avec le rapport E/C déjà remarquée pour la décalcification/hydrolyse à l'eau pure de matériaux cimentaires est ici confirmée. D'après Carde [Carde, 1996] la cinétique est plus importante pour les mélanges à E/C élevés car la porosité de la zone dégradée est plus importante. En effet, le milieu poreux régit la dégradation en régulant la diffusion des espèces ioniques de la solution interstitielle vers le milieu agressif.

L'ajout d'additifs limite encore l'avancée du front de dégradation par une diffusion moindre due à une microstructure plus compacte.

Les mortiers sont moins dégradés que les pâtes de ciments.

Les valeurs exposées ici sont plus dispersées que dans le cas de la décalcification/hydrolyse à l'eau pure (tableau I.B.5). Ceci peut être imputé aux conditions opératoires et notamment à la concentration de la solution agressive, remarquable quand on compare les cinétiques obtenues par Schneider *et al.* à ceux des autres auteurs.

Pour de faibles concentrations en nitrate d'ammonium, les cinétiques sont plus proches de celles caractérisant la lixiviation à l'eau pure que celles relevées pour de fortes concentrations en nitrate d'ammonium.

Une attention toute particulière doit être apportée aux paramètres opératoires quand on considère des résultats de décalcification/hydrolyse accélérée par le nitrate d'ammonium. Cet aspect sera discuté dans le *Chapitre III, Partie A*.

Les facteurs d'accélération varient entre 100 et 30 par rapport à la lixiviation à l'eau pure et l'avancée de l'épaisseur dégradée entre $2,0 \text{ mm} \cdot \sqrt{\text{j}}^{-1}$ pour une pâte de CEM I à $E/C = 0,5$ immergée dans du nitrate d'ammonium à $6 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ et $0,15 \text{ mm} \cdot \sqrt{\text{j}}^{-1}$ pour un béton à base de CEM I contenant 15% de fumée de silice et de rapport $E/L = 0,3$, immergé dans une solution de nitrate d'ammonium à $0,12 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$.

4. MODIFICATIONS DES PROPRIETES DE TRANSFERT PAR DECALCIFICATION/HYDROLYSE

Les propriétés de transfert des matériaux étant conditionnées par leurs microstructures, nous débuterons ce paragraphe par une synthèse des résultats disponibles concernant les modifications structurales de la matrice cimentaire par décalcification/hydrolyse. Par la suite, nous exposerons l'impact de ces évolutions sur les propriétés de transfert mentionné dans la littérature.

4.1. MODIFICATION DE LA MICROSTRUCTURE

L'ouverture de porosité et la modification de la distribution porosimétrique par la dissolution des hydrates de la pâte de ciment a été quantifiée précisément, le plus souvent afin d'intégrer ce paramètre comme entrée dans des modèles de calculs prédisant les propriétés mécaniques ([Carde *et al.*, 1996], [Ulm *et al.*, 2002], [Ulm *et al.*, 2003]) ou diffusives [Marchand *et al.*, 2001] des matériaux altérés.

La dissolution des hydrates et la décalcification des CSH créent des pores de tailles diverses : les gros cristaux de portlandite (de quelques micromètres à quelques centaines de micromètres) et les monosulfoaluminates de calcium une fois dissous laissent des vides de tailles telles qu'ils contribuent à l'augmentation de la porosité capillaire. La décalcification des CSH n'influe que sur la nanoporosité par création de petits pores dans les gels.

Le tableau I.B.11 regroupe quelques résultats de caractérisation microstructurale de matériaux dégradés trouvés dans la littérature.

Remarques concernant le tableau I.B.11 : Carde *et al.* caractérisent l'état d'altération par un taux de dégradation volumique V_l/V_t représentant le volume d'hydrates lixiviés sur le volume initial total d'hydrates.

Les valeurs de porosités accessibles à l'eau et les masses volumiques apparentes sont établies par pesées hydrostatique et séchage.

Les résultats distingués par un * ont été obtenus par porosimétrie d'intrusion au mercure.

Matériau et procédé de décalcification	Caractéristiques structurales		Référence
	Zone saine	Zone dégradée	
Dégradation réalisée pendant 365 jours pour diverses concentrations de NH_4NO_3			
Pâte CEM I, E/C = 0,1 $[\text{NH}_4\text{NO}_3] = 0,1 \text{ mol.l}^{-1}$	17%, 2501 kg.m^{-3} 28 nm	32%, 2220 kg.m^{-3} 20 nm	[Bajza <i>et al.</i> , 1990]
Pâte CEM I, E/C = 0,3 $[\text{NH}_4\text{NO}_3] = 0,1 \text{ mol.l}^{-1}$	32%, 2280 kg.m^{-3} 22 nm	34%, 2141 kg.m^{-3} 19 nm	
Pâte CEM I, E/C = 0,4 $[\text{NH}_4\text{NO}_3] = 0,1 \text{ mol.l}^{-1}$	39%, 2040 kg.m^{-3} 32 nm	44%, 1947 kg.m^{-3} 19 nm	
Pâte CEM I, E/C = 0,4 $[\text{NH}_4\text{NO}_3] = 0,12 \text{ mol.l}^{-1}$	41%, 2024 kg.m^{-3} 44 nm	55%, 1789 kg.m^{-3} 27 nm	
Pâte CEM I, E/L = 0,4 40% de fumée de silice $[\text{NH}_4\text{NO}_3] = 0,1 \text{ mol.l}^{-1}$	44%, 2038 kg.m^{-3} 58 nm	60%, 1698 kg.m^{-3} 25 nm	
Dégradation réalisée pendant 14 ans, renouvellements mensuels pendant 16 mois puis annuels.			
Pâte CEM I, E/C = 0,5	$[\text{NH}_4\text{NO}_3] = 0,6 \text{ mol.l}^{-1}$: perte de 8% en masse $[\text{NH}_4\text{NO}_3] = 6 \text{ mol.l}^{-1}$: perte de 11% en masse		[Goncalves <i>et al.</i> , 1991]
Pâte CEM I, E/L = 0,54 15% de cendres volantes	$[\text{NH}_4\text{NO}_3] = 0,6 \text{ mol.l}^{-1}$: perte de 9% en masse $[\text{NH}_4\text{NO}_3] = 6 \text{ mol.l}^{-1}$: perte de 10% en masse		
Pâte CEM I, E/L = 0,54 60% de laitiers	$[\text{NH}_4\text{NO}_3] = 0,6 \text{ mol.l}^{-1}$: perte de 4% en masse $[\text{NH}_4\text{NO}_3] = 6 \text{ mol.l}^{-1}$: perte de 7% en masse		
Pâte CEM I, E/C=0,4 dégradée par eau pure pH=4,5	15%	35%	[Adenot, 1992]
Mortier CEM I, E/C = 0,4 sable siliceux, S/C = 2	13%	24%	[Bourdette, 1994]

Matériau et procédé de décalcification	Caractéristiques structurales		Référence
	Zone saine	Zone dégradée	
Pâte CEM I, E/C = 0,5 dégradée par eau pure à pH = 4,5	43%	Entre 48% pour $V_l/V_t = 0,32$ et 52% pour $V_l/V_t = 0,61$, soit $0,2 V_l/V_t$	[Carde, 1996]
Pâte CEM I, E/C = 0,5 dégradée par $[NH_4NO_3] = 6 \text{ mol.l}^{-1}$	43%	Entre 49% pour $V_l/V_t = 0,4$ et 63% pour $V_l/V_t = 1$, soit $0,2 V_l/V_t$	
Pâte CEM I, E/C = 0,3 dégradée par $[NH_4NO_3] = 6 \text{ mol.l}^{-1}$	30%	Entre 37% pour $V_l/V_t = 0,44$ et 53% pour $V_l/V_t = 1$, soit $0,2 V_l/V_t$	
Pâte CEM I, E/C = 0,45 30% de fumée de silice dégradée par $[NH_4NO_3] = 6 \text{ mol.l}^{-1}$	42%	Entre 46% pour $V_l/V_t = 0,27$ et 50% pour $V_l/V_t = 0,97$, soit $0,077 V_l/V_t$	
Mortier CEM I, E/C = 0,4 sable siliceux, S/C = 1,5	18,2%	Valeurs mesurées : Zone décalcifiée : 33%, 2000 kg.m^{-3} Zone dégradée : 33%, 1750 kgm^{-3}	[Le Bellégo, 2001]
	2132 kg.m^{-3}	Calcul pour la pâte en tenant compte des dilutions : 36,3% pour décalcifiée et 66% pour la zone dégradée	

Tableau I.B. 11 : Evolution des caractéristiques structurales de matériaux cimentaires par dégradation.

Certains auteurs ont cherché à relier ces modifications de microstructure avec la durée d'attaque par la perte de masse des échantillons en fonction du temps qui permet le calcul de la variation de porosité et de masse volumique. Toutes ces grandeurs liées à la dissolution des hydrates varient en fonction de la racine carrée du temps, confirmant la nature diffusive de leurs phénomènes originels.

Loosveldt [Loosveldt, 2002] mesure sur des mortiers à base de ciment Portland ordinaire dégradés par du nitrate d'ammonium des pertes moyennes de masse volumiques (g.cm^{-3}) de $0,0773 \sqrt{t}$, où t exprime la durée d'attaque en jours. L'évolution de la porosité (%) dans la zone dégradée est de $0,0252 \sqrt{t}$. Elle remarque que plus la durée de l'attaque est longue, plus la porosité moyenne de la zone dégradée est élevée, ce qu'elle explique par la décalcification progressive des CSH qui perdure dans les zones déjà altérées et qui augmente la porosité moyenne, alors que la quantité de portlandite dissoute reste la même puisque la zonation est homothétique et que la dissolution de cet hydrate est pris comme critère de dégradation. Carde [Carde, 1996] mesure une perte de masse de $2,8\%.\sqrt{j}^{-1}$ et Danèse [Danèse, 1997] une valeur assez proche de $2,25\%.\sqrt{j}^{-1}$ sur un mortier similaire.

Le Bellégo [Le Bellégo, 2001] confirme un caractère linéaire entre la perte de masse et la durée d'immersion en \sqrt{t} .

Par ailleurs, les études ont cherché à décrire qualitativement la modification de la porosité et l'impact de la décalcification/hydrolyse sur les différentes familles de pores par le biais de la dissolution des hydrates correspondants.

Les espaces occupés par les larges cristaux de portlandite deviennent après dissolution une part de la macroporosité connectée. Le départ du calcium des chaînes des CSH n'affecte que peu la nanoporosité, modifiant plus la composition de la phase solide et sa continuité [Ulm *et al.*, 2003]. Bourdette [Bourdette, 1994] observe dans les pâtes de CEM I altérées par l'eau une diminution des macropores au profit de l'ouverture de pores de plus grand diamètre.

Selon Le Bellégo [Le Bellégo, 2001], la dégradation augmente la porosité capillaire par dissolution de l'hydroxyde de calcium, mais la décalcification des CSH ouvre un type de porosité qui n'est pas toujours accessible aux mesures, notamment à la porosimétrie mercure.

Les déterminations des distributions porosimétriques par intrusion au mercure réalisées par Matte *et al.* [Matte *et al.*, 1999] sur une pâte à base de CEM I contenant 30% de fumée de silice révèlent l'apparition de pics entre 10 et 30 nm et au delà de 4000 nm dans la pâte après trois mois de dégradation à l'eau pure. Ces essais, complétés par des études RMN et BET, amènent les auteurs à conclure que la décalcification n'affecte que la mésoporosité, c'est à dire la porosité comprise entre la micro et la macroporosité.

D'après Carde [Carde, 1996], l'augmentation de la cinétique de dégradation avec le rapport pondéral E/C, lorsque celui-ci est supérieur à 0,3, peut être expliquée par l'existence de porosité capillaire dans le mélange initial. En effet, les bilans volumiques établis par Powers en fonction du rapport E/C, montrent que pour un volume de produits d'hydratation constant, la différence de volume de pâte formée est directement liée à la quantité de pores capillaires. Dans la mesure où les mêmes volumes d'hydrates lixiviés créent le même gain de porosité, la différence de cinétique peut s'expliquer par l'importance du réseau capillaire initialement présent dans le mélange avant dégradation.

Du fait de la zonation de la pâte par la décalcification/hydrolyse, l'ouverture de porosité varie d'une zone à une autre selon les hydrates dissous. Le Bellégo [Le Bellégo, 2001] partage en deux zones l'épaisseur dégradée : une zone périphérique très « *dégradée* » et une zone moins altérée où les CSH à haut rapport C/S perdurent, c'est la zone dite « *décalcifiée* ».

Ainsi, les résultats de caractérisation microstructurales et notamment d'ouverture de porosité sont à considérer avec précaution du fait de la zonation qui implique des « gradients de microstructure », posant des problèmes de détermination expérimentale.

Les mesures ne rendent compte que de l'évolution moyenne de la microstructure dans l'épaisseur dégradée, tout au plus de deux sous zones de la partie altérée quand elle s'avère assez large.

4.2. MODIFICATIONS DES PROPRIETES DE TRANSFERT

4.2.1. PERMEABILITE AU GAZ

Nous n'avons pas relevé dans la littérature de mesures concluantes de perméabilité au gaz réalisées sur des matériaux cimentaires dégradés.

4.2.2. PERMEABILITE AU LIQUIDE

Ce type de caractérisation pose des problèmes expérimentaux si le fluide utilisé est de l'eau car le phénomène de décalcification/hydrolyse pourrait se poursuivre pendant la mesure si celle-ci est trop longue, ce qui revient pratiquement à une épaisseur dégradée trop faible.

Loosveldt [Loosveldt, 2002] utilise de l'éthanol pour évaluer la perméabilité liquide de mortiers à base de ciment ordinaire et de sable siliceux, de rapport E/C = 0,4, dégradés par une solution de nitrate d'ammonium. La perméabilité du matériau sain est de $13,7 \cdot 10^{-18} \text{ m}^2$ alors que celle de la zone dégradée est de $36 \cdot 10^{-18} \text{ m}^2$, ce qui représente une augmentation de 163%.

Ces résultats sont à considérer prudemment car les mesures montrent une très grande dispersion des valeurs. Leur moyenne est présentée ici à titre indicatif.

4.2.3. DIFFUSIVITE

Dans ce tableau (tableau I.B.12) regroupant des résultats de mesure de coefficients de diffusion sur des matériaux dégradés par lixiviation simple ou par nitrate d'ammonium, D_{em} désigne le coefficient de diffusion global du mortier et D_{epm} celui de la pâte dans le mortier, valeur corrigée par la dilution due à la substitution en additions et calculée d'après la formulation.

Nous nous attachons à exposer des résultats mesurés expérimentalement et non issus de modélisation, le but étant de déterminer la gamme de variations des coefficients de diffusion obtenus expérimentalement, selon les matériaux et leur état de dégradation, pour pouvoir par la suite les confronter à nos propres résultats.

D_{eHTO} désigne dans le tableau I.B.12 le coefficient de diffusion de l'eau tritiée et D_{eCl^-} celui des ions chlorures.

Matériau et mode opératoire	Caractérisation de la dégradation	De (m ² .s ⁻¹)		Référence
		Zone saine	Zone dégradée	
Pâte E/C = 0,4 Dégradation à l'eau pure D _{eHTO}	Ep = 1 mm	2,73.10 ⁻¹²	6,56.10 ⁻¹²	[Bourdette, 1994]
Mortier E/C = 0,4 sable siliceux, S/C = 2 Dégradation à l'eau pure D _{eHTO}	Ep = 0,8 mm (3 mois)	D _{em} = 1,70.10 ⁻¹² soit	D _{em} = 1,72.10 ⁻¹² soit D _{epm} = 3,17.10 ⁻¹²	
	Ep = 1,1 mm (6 mois)	D _{epm} = 3,55.10 ⁻¹²	D _{em} = 2,28.10 ⁻¹² soit D _{epm} = 4,76.10 ⁻¹²	
	Ep = 1,6 mm (12 mois)		D _{em} = 4,45.10 ⁻¹² soit D _{epm} = 9,29.10 ⁻¹²	
Mortier CEM I, E/C = 0,4 sable siliceux, S/C = 2 Dégradation à l'eau pure D _{eHTO}	Taux de décalcification de 39% après 7 mois	1,7.10 ⁻¹²	2,7.10 ⁻¹²	[Tognazzi, 1998]
Mortier CEM I, E/C = 0,4 sable siliceux, S/C = 2 Dégradation [NH ₄ NO ₃] = 6 mol.l ⁻¹ D _{eHTO}	Taux de décalcification de 79% après 4 jours	1,7.10 ⁻¹²	9,9.10 ⁻¹²	
Pâte CEM I, E/C=0,2 Dégradation à l'eau pure D _{eHTO}	Ep = 1 mm	2,0.10 ⁻¹²	3,510 ⁻¹²	[Matte <i>et al.</i> , 1999]
	Ep = 1,33 mm		5,610 ⁻¹²	
Pâte CEM I, E/C=0,2 30% de fumée de silice Dégradation à l'eau pure D _{eHTO}	Ep = 0,4 mm	1.10 ⁻¹⁴	9,2. 10 ⁻¹³	
	Ep = 0,58 mm		25. 10 ⁻¹³	
Pâte CEM V/A, E/C = 0,38 Dégradation à l'eau pure à 25°C D _{eCl-}	Porosité : 22% saine 37% dégradée	2,2.10 ⁻¹³	50.10 ⁻¹³	[Peycelon <i>et al.</i> , 2004a]

Tableau I.B. 12 : Evolution des coefficient de diffusion de matériaux cimentaires par dégradation.

La diffusivité d'un matériau est liée à sa microstructure, non seulement de façon quantitative (volume total poreux) mais aussi qualitative (taille des pores, tortuosité et connectivité) (cf. *Partie A*, §2). L'évolution de la porosité par la décalcification/hydrolyse est à l'origine des modifications des coefficients de diffusivité.

Les coefficients de diffusion à l'eau tritiée obtenus par *Matte et al.* [*Matte et al.*, 1999] de pâtes altérées par l'eau pure indiquent que le processus de décalcification affecte plus la diffusivité des matériaux contenant de la fumée de silice, bien que l'épaisseur dégradée en fonction du temps soit moindre. Les auteurs attribuent ces observations au phénomène de percolation : à l'état sain, la connectivité des pores de la pâte contenant des additions est inférieure au seuil de percolation. La décalcification crée des chemins de percolation. Ces résultats sont corroborés par les temps nécessaires de mise en régime stationnaire de la diffusivité dans les matériaux.

L'augmentation de la fraction porale connectée due à la dissolution de la portlandite et son impact sur le coefficient de diffusion a été modélisée par *Bentz et al.* [*Bentz et al.*, 1992] en appliquant la théorie de la percolation à la microstructure modifiée de matériaux à base de ciment ordinaire. Après avoir déterminé la fraction volumique critique d'hydroxyde de calcium combinée avec l'espace interstitiel capillaire (la portlandite représente 20 à 25% des hydrates), le modèle calcule l'augmentation du coefficient de diffusion, soit le rapport entre le coefficient intrinsèque du matériau pour un certain taux de dissolution de la portlandite et le coefficient intrinsèque du matériau sain. Pour une pâte de ciment ordinaire à E/C = 0,4, le coefficient de diffusion est multiplié par de 1,3 si 10% de la portlandite est dissout, par 26 pour 75% et par 46 si la dissolution de cet hydrate est totale. La de pâtes contenant 5 et 10% de fumée de silice est examiné pour un E/L de 0,45. La fumée de silice diminue la teneur en hydroxyde de calcium susceptible d'être lixiviée. Plus la substitution en fumée de silice est importante, plus la fraction capillaire créée par la lixiviation est faible et le seuil de percolation tend à être abaissé. La porosité créée dans les gels de CSH décalcifiés est trop fine et disparate pour être connectée et former des chemins de percolation.

Peycelon et al. [*Peycelon et al.*, 2004a] relie la porosité de la zone altérée et le coefficient de diffusion pour deux pâtes de ciment en fonction de la dégradation des deux matériaux (représentée par la teneur en calcium de la phase solide résiduelle d'après la concentration de la phase liquide déduite de la courbe $Ca_{\text{solide}}/Ca_{\text{liquide}}$).

L'essentiel de l'ouverture de porosité impliquant les évolutions des propriétés diffusives est lié à la dissolution des phases solides contenant du calcium : pour les matériaux à base de ciment CEM I, donc riches en portlandite, la dissolution de celle-ci se traduit par une importante ouverture de porosité non seulement car ce composé constitue 22% de la pâte de ciment hydraté, mais aussi car la taille des cristaux est importante. Dès que la concentration de la solution porale en calcium atteint 2 mmol.l^{-1} , la courbe d'équilibre $Ca_{\text{solide}}/Ca_{\text{liquide}}$ montre une rupture brutale de pente : le rapport C/S des CSH chute rapidement traduisant la dissolution partielle de ces composés. La décalcification des CSH crée une ouverture de pores de diamètres inférieurs à 3 nm. La diffusion reste faible dans les pores de cette taille, d'autant plus si le matériau est fortement dégradé et possédant donc une importante porosité où la diffusion est privilégiée. L'ouverture des pores dans les gels de CSH ayant peu d'effet sur la diffusivité, les auteurs négligent sa part dans la diffusion globale à travers les hydrates décalcifiés.

Les valeurs expérimentales mesurées sur la pâte de CEM I valident cette modélisation mais pas celles déterminées pour la pâte de CEM V/A, contenant des cendres volantes et des laitiers de hauts fourneaux. La modélisation de la diffusivité de ce matériau dégradé impose la prise en considération de deux zones de diffusion différentes dans l'épaisseur altérée et donc de deux coefficients de diffusion. La première zone est déterminée pour la fraction solide à l'équilibre

avec une solution de concentration en calcium comprise dans l'intervalle $22 \cdot 10^{-2} \text{ mmol.l}^{-1}$. Le coefficient de diffusion est alors lié à la dissolution de la portlandite et de l'ettringite. Il n'est pas très différent de celui de la zone saine (environ trois fois supérieures).

Le coefficient de diffusion de la deuxième zone superficielle très dégradée (type gel) à l'équilibre avec une solution de concentration en calcium inférieure à 2 mmol.l^{-1} , comportant des CSH de rapport C/S inférieur à 1, est cent fois supérieur à celui de la zone saine.

Synthèse de l'état de l'art

La dégradation chimique des matériaux cimentaires se traduit avant tout par une dissolution/décalcification des hydrates de la pâte de ciment sous le mécanisme de diffusion des ions de la solution porale vers le milieu extérieur.

La zone ainsi altérée se caractérise par une succession de fronts de dissolution/précipitation des hydrates. Une subdivision en trois sous zones est possible : une première zone périphérique très dégradée constituée de gels de silice et d'alumine sans propriété liante, une zone intermédiaire où les CSH sont progressivement décalcifiés se traduit par la diminution du rapport C/S et une troisième zone juxtaposée à la zone saine (délimitées par le front de précipitation de la portlandite) où seule la portlandite est dissoute.

L'état de dégradation chimique du matériau peut être évalué par la teneur en calcium de la solution et par l'utilisation du diagramme d'équilibre $Ca_{solide}/Ca_{liquide}$ dont on déduit la teneur résiduelle en calcium de la matrice solide.

La température diminue la solubilité des deux principaux hydrates de la matrice cimentaire, l'hydroxyde de calcium et les CSH, mais cette stabilisation est contrebalancée par l'augmentation de la diffusivité : la décalcification/hydrolyse s'avère amplifiée par l'augmentation de la température.

Du fait de la lente cinétique du processus de décalcification/hydrolyse par l'eau pure et de notre choix d'étude de mortiers, une campagne expérimentale utilisant le test de dégradation accélérée par le nitrate d'ammonium sera préférée pour obtenir des matériaux significativement dégradés et en mesurer les variations de propriétés de transfert.

Ce test a été validé comme simple accélération des phénomènes de lixiviation simple.

La modification structurale de la matrice cimentaire par la dissolution de la portlandite et la décalcification des CSH réside en une ouverture de la porosité, et notamment des macropores reliquats de la disparition des cristaux de portlandite.

L'impact de cette modification structurale sur les propriétés de transfert est très peu abordé dans la littérature. A notre connaissance aucun essai ne mesure de façon concluante la perméabilité au gaz d'échantillons dégradés, et une seule étude fait référence à l'augmentation de la perméabilité à l'éthanol pour des échantillons altérés. Quelques travaux testent la diffusivité de matériaux dégradés, des pâtes pour la plupart, le sujet de la modification de la diffusivité par l'augmentation de la porosité étant souvent abordé par une approche de modélisation numérique.

La revue de la littérature souligne le manque de données expérimentales de mesures de propriétés de transfert de mortiers dégradés dont la modification microstructurale a été préalablement caractérisée, et cela à la fois pour la perméabilité au gaz, à l'eau et la diffusivité. Une comparaison de résultats selon la diversité des liants fait défaut : le rôle des additions sur le comportement en dégradation des matériaux cimentaires reste à préciser.

De plus, les domaines d'application des paramètres identifiés doivent être définis et leur méthodologie d'accès explicitée.

Ces résultats sont importants pour constituer une base de données et alimenter les modèles de prédiction de comportement à long terme des composants de la barrière ouvragée du site de stockage pour les matériaux choisis par l'Andra.

Nos travaux de thèse trouvent ici leur principal intérêt.

Références bibliographiques relatives au Chapitre I

A

- [Adenot, 1992] Adenot F. (1992) *Durabilité du béton : Caractérisation et modélisation des processus physiques et chimiques de dégradation du ciment*. Thèse de Doctorat, Université d'Orléans, France, 239 p.
- [AFGC, 2004] Association Française de Génie Civil (2004) *Conception des bétons pour une durée de vie donnée des ouvrages*. Documents scientifiques et techniques.
- [Ampadu et al., 1999] Ampadu K.O., Torii K., Kawamura M. (1999) Beneficial effect of fly ash on chloride diffusivity of hardened cement paste. *Cement and Concrete Research*, 29, p. 585-590.
- [Andra, 2002] Andra (2002) Composition des eaux interstitielles des argilites du Callovo-Oxfordien non perturbées : état de la modélisation à Juillet 2002. Rapport Andra D.NT.ASTR.02-041.
- [Andra, 2005] Andra (2005) Les matériaux cimentaires. *Référentiel Matériaux*, tome 3. Rapport Andra p.
- [Atkins et al., 1992] Atkins M., Bennett D.G., Dawes A.C., Glasser F.P., Kindess A., Read D. (1992) A thermodynamical model for blended cements. *Cement and Concrete Research*, 22, p. 497-502.

B

- [Bajza et al., 1990] Bajza A., Rousekova I. (1990) Properties and structure of hardened cement pastes corroded by NH_4NO_3 solutions. *Il Cemento*, 1, p. 29-46.
- [Baron et al., 1992] Baron J., Ollivier J-P. (1992) *La durabilité des bétons*. Presse de l'Ecole Nationale des Ponts et Chaussées, Paris, France.
- [Béjaoui, 2001] Béjaoui S. (2001) *Etude du comportement des bétons soumis à des sollicitations climatiques de type gel/dégel*. Thèse de Doctorat, INSA, Toulouse, France, 304 p.
- [Bentz et al., 1992] Bentz D., Garboczi E. (1992) Modelling the leaching of calcium hydroxyde from cement paste: effects on pore space percolation and diffusivity. *Materials and Structures*, 25, p. 523-533.
- [Bertron, 2004] Bertron A. (2004) *Durabilité des matériaux cimentaires soumis aux acides organiques. Cas particulier des effluents d'élevages*. Thèse de Doctorat, INSA, Toulouse, France, 255 p.
- [Bourdette, 1994] Bourdette B. (1994) *Durabilité du mortier : prise en compte des auréoles de transition dans la caractérisation et la modélisation des processus physiques et chimiques d'altération*. Thèse de Doctorat, INSA, Toulouse, France, 205 p.
- [Bourbon, 2002] Bourbon X. (2002) Réactivité chimique et données élémentaires sur les principaux hydrates des matériaux cimentaires. Approche sur un modèle phénoménologique de comportement. Rapport Andra C RP AMAT 01.033.

C

- [Carde, 1996] Carde C. (1996) *Caractérisation et modélisation des propriétés mécaniques dues à la lixiviation des matériaux cimentaires*. Thèse de Doctorat, INSA, Toulouse, France, 241 p.
- [Carde et al., 1996] Carde C., François F., Torrenti J-M. (1996) Leaching of both calcium hydroxide and CSH from cement paste: modeling the mechanical behavior. *Cement and Concrete Research*, 26, 8, p. 1257-1268.

[**Carde et al., 1997**] Carde C., François R. (1997) Effects of the leaching of calcium hydroxide from cement paste on mechanical and physical properties. *Cement and Concrete Research*, 27, 4, p. 539-550.

[**Chen et al., 2004**] Chen J.J., Thomas J.J., Taylor H.F.W., Jennings H.M. (2004) Solubility and structure of calcium silicate hydrate. *Cement and Concrete Research*, 34, p. 1499-1520.

[**Cook et al., 1987**] Cook D.J., Cao H.T., Coan E.P. (1987) Pore structure development in Portland/fly ash blends. *Materials Research Society. Symposia proceedings: Microstructural development during hydration cement*, Ed. Struble L.J., Brown P.W., USA, 85, p. 201-213.

D

[**Danèse, 1997**] Danèse S. (1997) *Etude du couplage fissuration-dégradation chimique des bétons : fissure modèle sur pâte de ciment*. Projet de fin d'études, ENSAIS, Strasbourg, France, 57 p.

[**Day et al., 1988**] Day R.L., Marsh B.K. (1988) Measurement of porosity in blended cement pastes. *Cement and Concrete Research*, 18, p. 63-73.

[**Day et al., 1989**] Day R.L., Konecny L. (1989) Relationship between permeability and microstructural characteristics of fly ash mortars. *Materials Research Society, Symposium proceedings: Pore structure and permeability of cementitious materials*, Ed. L.R. Roberts, Skalny J.P., USA, 137, p. 391-402.

[**Delagrave, 1996**] Delagrave A. (1996) *Etude des mécanismes de pénétration des ions chlore dans les bétons conventionnels et à haute performance*. Ph.D., Université de Laval, Québec Canada.

[**Delagrave et al., 1998**] Delagrave A., Marchand J., Pigeon M. (1998) Influence of microstructure on the tritiated water diffusivity of mortar. *Advanced Cement Based Materials*, 7, p. 60-65.

[**Duchesne et al., 1995a**] Duchesne J., Bérubé M.A. (1995) Effect of supplementary cementing materials on the composition of cement hydration products. *Advanced Cement Based Materials*, 2, p. 43-52.

[**Duchesne et al., 1995b**] Duchesne J., Readon E.J (1995) Measurement and prediction of portlandite solubility in alkali solutions. *Cement and Concrete Research*, 25, 5, p. 1043-1053.

[**Duchesne et al., 1999**] Duchesne J., Readon E.J (1999) Lime treatment of fly ash: characterization of leachate composition and solid/water reactions. *Waste Management*, 19, p. 221-231.

E

[**Eijk et al., 2002**] Eijk R.J. van, Brouwers H.J.H. (2000) Prediction of hydroxyl concentrations in cement pore water using a numerical cement hydration model. *Cement and Concrete Research*, 30, p. 1801-1806.

[**Ellis et al., 1991**] Ellis W.E., Riggs E.H., Butler W.B. (1991) Comparative results of utilization of fly ash, silica fume and GGBFS in reducing the chloride permeability of concrete. *American Concrete Institute. Durability of concrete, proceedings of second international conference CANMET*, Montreal, Ed. Malhotra V.M., Canada, 1, p.443-458.

F

[**Faucon et al., 1996**] Faucon P., Delay J-M., Virlet J. (1996) Molecular dynamic simulation of the structure of calcium silicate hydrates. *Journal of Solid State Chemistry*, 127, 27.

[**Faucon, 1997**] Faucon P. (1997) *Durabilité du béton : Physico-chimie de l'altération par l'eau*. Thèse de Doctorat, Université de Cergy Pontoise, France, 259 p.

[**Faucon et al., 1998**] Faucon P., Adenot F., Jacquinet J-F, Petit J-C, Cabrillac R., Jorda M. (1998) Long-term behavior of cement pastes used for nuclear waste disposal: review of

physico-chemical mechanisms of water degradation. *Cement and Concrete Research*, 28, 6, p. 847-857.

[**Feldman, 1983**] Feldman R.F. (1983) Significance of porosity measurement on blended cement performance. *American Concrete Institute. Symposia proceedings: 1st International Conference on Use of Fly Ash, Silica Fume, Slag and other Mineral By-products in Concrete*, Montebello, Ed. Malhotra V.M., USA, 1, p 415-433.

G

[**Gabrisova et al., 1991**] Gabrisova A., Havlica J., Sahu S. (1991) Stability of calcium sulphoaluminate hydrates in water solutions with various pH values. *Cement and Concrete Research*, 21, p. 1023-1027.

[**Glasser et al., 1987**] Glasser F.P., Diamond S., Roy D.M. (1987) Hydration reactions in cement pastes incorporating fly ash and other pozzolanic materials. *Materials Research Society. Symposia proceedings: Microstructural development during hydration cement*, Ed. Struble L.J., Brown P.W., USA, 85, p. 167-186.

[**Goncalves et al., 1991**] Goncalves A., Rodrigues X. (1991) The resistance of cements to ammonium nitrate attack. *Proceedings of 2nd CANMET/ACI International conference on Durability of concrete*, Montréal, Canada, 2, p. 1093-1118.

H

[**Hassan et al., 2000**] Hassan K.E., Cabrera J.G., Malhiche R.S. (2000) The effect of mineral admixtures on the properties of high-performance concrete. *Cement and Concrete Composites*, 22, p. 267-271.

[**Harris et al., 2002**] Harris A.W., Manning M.C., Tearle W.M., Tweed C.J. (2002) Testing models of the dissolution of cements-leaching of synthetic CSH gels, *Cement and Concrete Research*, 32, p. 731-746.

[**Harisson et al., 1985**] Harisson A.M., Taylor H.F.W. (1985) Electron-Optical analyses on the phase in a Portland cement clinker with some observations on the calculation of quantitative phase composition, *Cement and Concrete Research*, 15, 5, p. 775-780.

[**Hooton, 1984**] Hooton R. D. (1984) Permeability and pore structure of cement pastes containing fly ash, slag, and silica fume. *Blended cements. American Society for testing and materials*, Ed Frohnsdorff G., ASTM STP 897, Philadelphia, USA, p.128-143.

K

[**Kamali, 2003**] Kamali S. (2003) *Comportement et simulation des matériaux cimentaires en environnements agressifs : lixiviation et température*. Thèse de Doctorat, ENS Cachan, Paris, France, 206 p.

[**Katz et al., 1986**] Katz A.J., Thomson A.H. (1986) Quantitative prediction of permeability in porous rock. *The American Physical Society*, 34, 11, p. 8179-8181.

[**Kim et al., 2001**] Kim J.C., Hong S.Y. (2001) Liquid concentration changes during slag cement hydration by alkali activation. *Cement and Concrete Research*, 31, p. 283-285.

[**Kobayakawa et al., 2003**] Kobayakawa M., Hanehara S., Hwang K., Tomosawa F. (2003) Pozzolanic reaction of fly ash cement system. *Proceedings of the 11th International Congress on the Chemistry of Cement*, Durban, Afrique du Sud.

L

[**Lawrence, 1986**] Lawrence C.D. (1986) Measurement of permeability. *8^{ème} congrès international de la chimie des ciments*, Rio de Janeiro, Brésil, 4, 4.1, p.29-34.

[**Lea, 1965**] Lea F.M. (1965) The action of ammonium salts on concrete. *Magazine of Concrete Research*, 17, 52, p. 115-116.

[**Le Bellégo, 2001**] Le Bellégo C. (2001) *Couplages chimie-mécanique dans les structures en béton attaquées par l'eau : étude expérimentale et analyse numérique*. Thèse de Doctorat, ENS Cachan, Paris, France, 254 p.

[**Li, 1994**] Li G. (1994) *Etude du phénomène d'expansion sulfatique dans les bétons : comportement des enrobés de déchets radioactifs sulfates*. Thèse de Doctorat, ENPC, Paris, France, 242 p.

[**Lobet, 2003**] Lobet A. (2003) *Influence des paramètres de composition des matériaux cimentaires sur les propriétés de transfert*. Thèse de Doctorat, INSA, Toulouse, France, 171 p.

[**Loosveldt, 2002**] Loosveldt H. (2002) *Etude expérimentale des comportements hydraulique et poromécanique d'un mortier sain ou dégradé chimiquement*. Thèse de Doctorat, Ecole centrale de Lille, France, 160 p.

M

[**Malek et al., 1987**] Malek R.I.A., Roy D.M., Licastro P.H. (1987) The diffusion of chloride ions in fly ash/cement pastes and mortars. *Materials Research Society*. Symposia proceedings: *Microstructural development during hydration cement*, Ed. Struble L.J., Brown P.W., USA, 85, p. 223-233.

[**Marchand et al., 2001**] Marchand J., Bentz D., Samson E., Maltais Y. (2001) Influence of calcium hydroxide dissolution on the transport properties of hydrated cement systems. Reactions of calcium hydroxide in concrete. *American Ceramic Society*, Westerville, USA.

[**Matte et al., 1999**] Matte V., Moranville M. (1985) Durability of reactive powder composites: influence of silica fume on the leaching properties of very low water/binder pastes. *Cement and Concrete Composites*, 21, p. 1-9.

[**Mehta, 1986**] Mehta P.K. (1986) *Concrete – Structure, Properties and Materials*, Prentice Hall, INC, Englewood Cliffs, USA.

[**Mbessa et al., 2001**] Mbessa M., Péra J. (2001) Durability of high-strength concrete in ammonium sulfate solution. *Cement and Concrete Research*, 31, p. 1227-1231.

[**Miletic et al., 1999**] Miletic S., Ilic M., Otovic S., Folic R., Ivanov Y. (1999) Phase composition changes due to ammonium-sulphate: attack on Portland fly ash cements. *Construction and Building Materials*, 13, p. 117-127.

[**Moranville et al., 2004**] Moranville M., Kamali S., Guillon E. (2004) Physicochemical equilibria of cement-based materials in aggressive environments-experiment and modeling. *Cement and Concrete Research*, 34, p. 1569-1578.

P

[**Pandey et al., 2000**] Pandey S.P., Sharma R.L. (2000) The influence of mineral additives on the strength and porosity of OPC mortar. *Cement and Concrete Research*, 30, p. 19-23.

[**Papadakis et al. 1991**] Papadakis V.G., Vayenas C. G., Fardis M. N. (1991) Fundamental modeling and experimental investigation of concrete carbonation. *ACI Materials Journal*, 88, 4, p. 363-373.

[**Papadakis, 1999**] Papadakis V.G. (1999) Effect of fly ash on Portland cement systems. Part I. Low-calcium fly ash. *Cement and Concrete Research*, 29, p. 1727-1736.

[**Papadakis, 2000**] Papadakis V.G. (2000) Effect of fly ash on Portland cement systems. Part II. High-calcium fly ash. *Cement and Concrete Research*, 30, p. 1647-1654.

[**Perkins et al., 1999**] Perkins R.B., Palmer C.D. (1999) Solubility of ettringite ($\text{Ca}_6[\text{Al}(\text{OH})_6]_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 26\text{H}_2\text{O}$) at 5-75°C. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 63, 13/14, p. 1969-1980.

[**Peycelon et al., 2004a**] Peycelon H., Mazoin C. (2004) Comportement à long terme des bétons : influence de la température et du matériau sur la dégradation (décalcification/hydrolyse) en milieu saturé. Note technique CEA NT SCCME 03-245-A.

[**Peycelon et al., 2004b**] Peycelon H., Mazoin C. (2004) Long-term behavior of concrete in water saturated media – Experimental and modeling approach. *ATLANTE 2004 congress advances for future nuclear fuel cycles*, Nîmes, France.

[**Planel, 2002**] Planel D. (2002) *Les effets couplés de la précipitation d'espèces secondaires sur le comportement mécanique et la dégradation des bétons*. Thèse de Doctorat, Université de Marne la Vallée, France, 358 p.

[**Powers, 1958**] Powers T.C. (1958) Structure and physical properties of hardened Portland cement paste. *Journal of American Ceramic Society*, 41, 1, p. 1-6.

[**Puertas et al., 2000**] Puertas F., Martinez-Ramirez S., Alonso S., Vasquez (2000) Alkali-activated fly ash/slag cement. Strength behavior and hydration products. *Cement and Concrete Research*, 30, p. 1625-1632.

[**Puertas et al., 2004**] Puertas F., Fernandez-Jimenez A., Blanco-Valera M.T. (2004) Pore solution in alkali-activated slag cement pastes. Relation to the composition and structure of calcium silicate hydrate. *Cement and Concrete Research*, 34, p. 139-148.

R

[**Rahman et al., 1999**] Rahman M.M., Nagasaki S., Tanaka S. (1999) A model for dissolution of CaO-SiO₂-H₂O gel at Ca/Si>1. *Cement and Concrete Research*, 29, 1091-1097.

[**Ramezaniapour et al., 1995**] Ramezaniapour A.A., Malhotra V.M. (1995) Effect of curing on the compressive strength, resistance to chloride-ion penetration and porosity of concretes incorporating slag, fly ash or silica fume. *Cement and Concrete Composites*, 17, p. 125-133.

[**Richardson et al., 1992**] Richardson I.G., Groves G.W. (1992) Models for the composition and structure of calcium silicates hydrates (C-S-H) gel in hardened tricalcium silicate pastes. *Cement and Concrete Research*, 22, p. 1001-1010.

[**Richardson, 1999**] Richardson I.G. (1999) The nature of CSH in hardened cements. *Cement and Concrete Research*, 29, p. 1131-1147.

[**Richet, 1992**] Richet C. (1992) *Etude de la migration des radioéléments dans les liants hydrauliques : influence du vieillissement des liants sur les mécanismes et les cinétiques de transferts*. Thèse de Doctorat, Université Paris XI Orsay, France, 267 p.

[**Ryu et al., 2002**] Ryu J-S., Otsuki N., Minagawa H. (2002) Long-term forecast of Ca leaching from mortar and associated degeneration. *Cement and Concrete Research*, 32, 1539-1544.

S

[**Saito et al., 1992**] Saito H., Nakane S., Ikari S., Fujiwara A. (1992) Preliminary experimental study on the deterioration of cementitious materials by an acceleration method. *Nuclear Engineering and design*, 138, 2, p. 151-155.

[**Saito et al., 2000**] Saito H., Deguchi A. (2000) Leaching tests on different mortars using accelerated electrochemical method. *Cement and Concrete Research*, 30, 11, p. 1815-1825.

[**Schneider et al., 1999**] Schneider U., Chen S.W. (1999) Behavior of high-performance concrete under ammonium nitrate solution and sustained load. *ACI Materials Journal*, 96,1, p.47-51.

[**Schneider et al., 2000**] Schneider U., Chen S.W. (2000) *Behaviour of Concrete exposed to different concentrations of ammonium nitrate and sulphate solution*, Proceedings of the 5th CANMET/ACI International conference on Durability of concrete, Barcelone, Espagne, p.433-450.

[**Schneider et al., 2003**] Schneider U., Chen S.W. (2003) Influence of concentration of ammonium nitrate solutions on concrete. *Proceedings of the 6th CANMET/ACI International conference on Durability of concrete*, Thessalonique, Grèce, p. 439-447.

T

[**Targan et al., 2003**] Targan S., Olgun A., Erdogan Y., Sevinc V. (2003) Influence of natural pozzolan, colemanite ore waste, bottom ash, and fly ash on the properties of Portland cement. *Cement and Concrete Research*, 33, p. 1175-1182.

[**Thomas et al., 1999a**] Thomas M.D.A., Bamforth P.B. (1999) Modelling chloride diffusion in concrete. Effect of fly ash and slag. *Cement and Concrete Research*, 29, p. 487-495.

[**Thomas et al., 1999b**] Thomas M.D.A., Shehata M.H., Shashiprakash S.G., Hopkins D.S., Cail K. (1999) Use of ternary cementitious systems containing silica fume and fly ash in concrete. *Cement and Concrete Research*, 29, p. 1207-1214.

[**Tognazzi, 1998**] Tognazzi C. (1998) *Couplages fissuration-dégradation chimique dans les matériaux cimentaires : caractérisation et modélisation*. Thèse de Doctorat, INSA, Toulouse, France, 220 p.

[**Torrenti et al., 1999**] Torrenti J-M., Didry O., Ollivier J-P., Plas F. (1999) *La dégradation des bétons. Couplage fissuration-dégradation chimique* Ed. Hermès Sciences Publication, Paris, France.

U

[**Ulm et al., 2002**] Ulm F-J., Heukamp F.H., Germaine J.T. (2002) Residual strength of cement based materials for nuclear waste storage systems. *Nuclear Engineering and Design*, 211, p. 51-60.

[**Ulm et al., 2003**] Ulm F-J., Lemarchand E., Heukamp F.H. (2003) Elements of chemomechanics of calcium leaching of cement-based materials at different scales. *Engineering Fractures Mechanics*, 70, p. 871-889.

Y

[**Yokozeki et al., 2004**] Yokozeki K., Watanabe K., Sakata N., Otsuki N. (2004) Modeling of leaching from cementitious materials used in underground environment. *Applied Clay Science*, 26, p.293-308.

[**Young, 1988**] Young J.F. (1988) A review of the pore structure of cement paste and concrete and its influence on permeability. *American Concrete Institute. Permeability of concrete*, Ed. Withing D., Wallit A., Detroit, USA, p. 1-18.

[**Yssorche, 1995**] Yssorche M-P. (1995) *Microfissurations et durabilité des bétons à hautes performances*. Thèse de Doctorat, INSA, Toulouse, France.

Z

[**Zivica et al., 2001**] Zivica V., Bajza A. (2001) Acidic attack of cement based materials-a review. Part 1. Principle of acidic attack. *Construction and Building Materials*, 15, p.331-340.

[**Zivica et al., 2002**] Zivica V., Bajza A. (2002) Acidic attack of cement based materials-a review. Part 2. Factors of rate of acidic attack and protective measures. *Construction and Building Materials*, 16, p.215-222.

Chapitre II

CARACTERISATION DES MATERIAUX SAINS

Sommaire du Chapitre II

1. Matériaux d'étude	81
1.1. Constituants	81
1.1.1. Les ciments	81
1.1.2. Les granulats	82
1.1.3. L'adjuvant	83
1.2. Formulations des matériaux étudiés	83
1.2.1 Formulations des bétons de référence	84
1.2.2 Mise au point des formulations des mortiers	84
1.2.3 Formulations des mortiers étudiés	86
2. Méthodes expérimentales	87
1.3 Caractérisations microstructurales	87
1.3.1 Masse volumique apparente et porosité accessible à l'eau	87
1.3.2 Porosimétrie mercure	88
1.4 Caractéristiques thermiques : coefficient de dilatation thermique	88
1.4.1 Principe de la mesure	89
1.4.2 Préparation des échantillons	89
1.5 Propriétés de transfert	90
1.5.1 Perméabilité à l'oxygène	90
1.5.2 Perméabilité à l'eau	93
1.5.2.1 Perméabilité à l'eau mesurée à Sherbrooke	94
1.5.2.2 Perméabilité à l'eau mesurée à Toulouse	96
1.5.2.3 Calcul du coefficient de perméabilité à l'eau	96
1.5.3 Coefficient de diffusion effectif des ions chlorure	97
3. Caractérisation des mortiers sains	98
3.1 Caractérisation des mortiers à l'état frais	98
3.2 Caractérisation des mortiers à l'état durci	99
3.2.1 Résistance mécanique	100
3.2.2 Caractérisation microstructurale	101
3.2.2.1 Masse volumique apparente et porosité accessible à l'eau	101
3.2.2.2 Porosimétrie mercure	102
3.2.3 Mesure du coefficient de dilatation thermique	107
3.2.4 Mesure des propriétés de transfert	107
3.2.4.1 Perméabilité à l'oxygène	107
3.2.4.2 Perméabilité à l'eau	111
3.3 Coefficient de diffusion effectif des ions chlorure	115
4 Récapitulatif des propriétés des matériaux sains	117
Références bibliographiques relatives au Chapitre II :	118

Liste des figures du Chapitre II :

Figure II. 1 : Reproduction de la granularité du granulat calcaire à partir des coupures siliceuses. _____	85
Figure II. 2: Dispositif de mesure du coefficient de dilatation thermique dans l'enceinte thermorégulée. _____	89
Figure II. 3 : Variation de la perméabilité à l'oxygène d'éprouvette de béton B40 et B70 avec le taux de saturation d'après [Abbas, 1998]. _____	91
Figure II. 4 : Photographie du perméamètre Cembureau à charge constante. _____	92
Figure II. 5 : Dispositif de confinement pneumatique de la cellule. _____	92
Figure II. 6 : Photographie d'une cellule Bernaix. _____	95
Figure II. 7 : Schéma de la cellule Bernaix (mode radial). _____	95
Figure II. 8 : Schéma de la cellule de migration LMDC test. _____	97
Figure II. 9 : Photographie du montage LMDC test. _____	97
Figure II. 10 : Cellule de migration et cathode. _____	97
Figure II. 11 : Superposition des distributions porosimétriques de trois échantillons et de leur moyenne pour chacun des mortiers. _____	102
Figure II. 12 : Comparaison de la distribution porosimétrique pour les mortiers sains à base de granulats calcaires et de ciment CEM I ou CEM V/A. _____	103
Figure II. 13 : Comparaison de la distribution porosimétrique des mortiers sains à base de granulats siliceux et de ciment CEM I ou CEM V/A. _____	104
Figure II. 14 : Comparaison des distributions porosimétriques des mortiers sains à base de ciment CEM I ou CEM V/A. Influence du type de granulats. _____	105
Figure II. 15 : Superposition de la distribution porosimétrique des quatre mortiers sains. _____	105
Figure II. 16 : Evolution de la réponse des LVDT due à la déformation en fonction de la température pour les mortiers sains à base de granulats calcaires. _____	107
Figure II. 17 : Comparaison des courbes de variation de la perméabilité à l'oxygène en fonction de la pression d'entrée pour les mortiers sains à l'état sec. _____	110
Figure II. 18 : Contraintes dans l'échantillon Bernaix créés par l'écoulement radial d'après [Bernaix, 1967]. _____	114
Figure II. 19 : Comparaison des courbes d'appauvrissement de la solution amont en chlorures au cours du LMDC test pour les mortiers sains. _____	116

Liste des tableaux du Chapitre II :

Tableau II. 2 : Composition potentielle des clinkers d'après la formule de Bogue [Bogue, 1952]. _____	82
Tableau II. 1 : Composition élémentaire massique des ciments CEM I et CEM V/A. _____	82
Tableau II. 3 : Formulations des bétons de référence. _____	84
Tableau II. 4 : Pourcentages massiques pour la reproduction de la granularité du granulat Boulonnais à partir des coupures siliceuses Palvadeau. _____	86
Tableau II. 5 : Formulations des mortiers étudiés. _____	86
Tableau II. 6 : Caractérisation des mortiers à l'état frais. _____	99
Tableau II. 7: Résistances mécaniques des mortiers sains. _____	100
Tableau II. 8 : Masses volumiques apparentes et porosités accessibles à l'eau des mortiers sains. _____	101
Tableau II. 9 : Paramètres structuraux suite aux mesures de porosimétrie par intrusion de mercure sur les mortiers sains. _____	106
Tableau II. 10 : Coefficient de dilatation thermique α des mortiers sains à base de granulats calcaires. _____	107
Tableau II. 11 : Résultats des essais de perméabilité au gaz sur le mortier sain à base de CEM I et granulats calcaires. _____	108
Tableau II. 12 : Résultats des essais de perméabilité au gaz sur le mortier sain à base de CEM V/A et granulats calcaires. _____	108
Tableau II. 13 : Résultats des essais de perméabilité au gaz sur le mortier sain à base de CEM I et granulats siliceux. _____	109
Tableau II. 14 : Résultats des essais de perméabilité au gaz sur le mortier sain à base de CEM V/A et granulats siliceux. _____	109
Tableau II. 15 : Tableau récapitulatif des perméabilités à l'oxygène des mortiers sains. _____	110
Tableau II. 16 : Perméabilité à l'eau des mortiers à base de granulats calcaires sains. Mesures au perméamètre Bernaix. _____	111
Tableau II. 17 : Tableau récapitulatif des résultats de perméabilité à l'eau mesurées au LMDC pour les mortiers sains à base de granulats calcaires. _____	115

<i>Tableau II. 18 : Tableau récapitulatif des résultats de mesure du coefficient de diffusion effectif des chlorures pour les mortiers sains.</i>	<i>116</i>
<i>Tableau II. 19 : Tableau récapitulatif des caractérisations des mortiers.</i>	<i>117</i>

La dénomination « *état sain* » désigne tout au long de ce manuscrit l'état initial des matériaux étudiés. Elle s'oppose au terme « *dégradé* » utilisé pour un matériau ayant subi une altération chimique et/ou physique, quel que soit le stade de dégradation atteint.

Ce deuxième chapitre traite de la caractérisation physique et chimique des mortiers à l'état sain. Le premier paragraphe décrit les matériaux qui ont fait l'objet de cette étude ainsi que les critères de sélection de leurs constituants et l'élaboration de leur formulation.

Les méthodes expérimentales auxquelles nous avons eu recours pendant nos travaux de thèse sont détaillées dans un deuxième paragraphe.

Pour finir, un troisième paragraphe synthétise les mesures des caractérisations microstructurales et des propriétés de transferts des mortiers étudiés à l'état sain.

1. MATERIAUX D'ETUDE

Au regard de son importante résistance mécanique mais surtout de ses capacités de confinement potentielles, conférées par une microstructure compacte et des propriétés physico-chimiques qui permettent la sorption des radioéléments sur les CSH, le béton s'avère le matériau le plus adapté pour composer la barrière ouvragée de la structure de stockage et l'enrobage de certains déchets radioactifs.

Un cahier des charges a été établi en fonction des contraintes imposées par le milieu géologique sur le site de stockage et de la mise en œuvre de cette structure. Il conditionne le choix des constituants adéquats qui peuvent constituer la barrière ouvragée cimentaire.

L'extraordinaire durée de vie de l'ouvrage pendant laquelle il est nécessaire de confiner les radioéléments impose des propriétés de service particulières et une durabilité certaine de celles-ci. La formulation des bétons est établie en fonction de ce postulat.

1.1. CONSTITUANTS

Les spécifications des matériaux en relation avec les attentes concernant les ouvrages et leur durée de vie ont conduit à la sélection de matériaux de référence.

Les principaux critères de sélection des constituants sont en relation avec les propriétés qu'ils confèrent aux matériaux, mais d'autres paramètres ont été aussi pris en compte tels que le retour d'expérience disponible ou les capacités d'approvisionnement.

Une double étude préliminaire commandée par l'Andra ([Commene, 2001], [May-Dippe, 2001]) a sélectionné les matériaux susceptibles de composer la barrière ouvragée en accord avec les contraintes suivantes :

- Accéder aux demandes du maître d'ouvrage.
- Tenir compte de l'environnement de l'ouvrage et des conditions climatiques.
- Satisfaire aux critères de durabilité.

1.1.1. LES CIMENTS

Des critères de sélection plus précis concernant les ciments ont été respectés :

- Faible chaleur d'hydratation (cas des ciments aux laitiers).
- Retrait limité.

- Résistance aux sulfates.
- Faible teneur en sulfures.
- Finesse importante pour optimiser la compacité du squelette granulaire et conduire à des matériaux avec de faibles propriétés de transfert.

L'Andra a choisi de mener deux études en parallèle sur des bétons, le premier à base d'un ciment Portland ordinaire (CEM I) et le second à base d'un ciment comportant des additions minérales, réputé comme faisant des bétons plus durables.

De nombreuses études ont été menées sur des matériaux cimentaires à base de ciment Portland ordinaire. Des bases de données sont donc disponibles comme point de comparaison. Les ciments composés à partir de cendres volantes et de laitiers de hauts fourneaux confèrent des propriétés particulières en terme de microstructure et de transfert aux matériaux cimentaires qui l'utilisent (*cf. Chapitre I, Partie A*). De plus, sa composition élémentaire en calcium est faible, ce qui laisse penser que les phénomènes de décalcification et leur impact sur les matériaux seront moindres. En revanche, peu de données concernant ces matériaux sont disponibles.

Il apparaît alors intéressant de comparer la durabilité de béton à base de CEM I et de CEM V/A.

Deux ciments ont été retenus. Le premier est un ciment Portland ordinaire référencé CEM I 52,5 R PM-ES du Val d'Azergues commercialisé par Lafarge. Le second ciment, CEM V/A 42,5 N PM-ES d'Airvault vendu par Calcia, comporte des cendres volantes (22% en masse du clinker) et du laitier de hauts fourneaux (22% en masse du clinker). Les fiches techniques de ces ciments fournies par les cimentiers sont consignées en annexe (*cf. Annexe 2 et 3*).

Outre la présence d'additions minérales dans le ciment CEM V/A, les deux liants hydrauliques diffèrent par leur composition élémentaire (tableaux II.1 et II.2) :

Élément (% massique)	CEM I	CEM V/A	Composants du clinker (%)	CEM I	CEM V/A
SiO ₂	21,2	29,44	C ₃ S	57,0	59,8
Al ₂ O ₃	3,5	11,36	C ₂ S	16,6	15,8
Fe ₂ O ₃	4,6	3,20	C ₃ A	1,5	7,2
CaO	64,6	46,42	C ₄ AF	14,0	10,7
MgO	0,60	3,02			
K ₂ O	0,63	1,06			
Na ₂ O	0,17	0,21			
SO ₃	2,65	2,81			
TiO ₂	Non détecté	0,64			
MnO	Non détecté	0,11			

Tableau II. 1 : Composition potentielle des clinkers des ciments d'après la formule de Bogue [Bogue, 1952].

Tableau II. 2 : Composition élémentaire massique des ciments CEM I et CEM V/A.

1.1.2. LES GRANULATS

Le choix des granulats pour le béton du site de stockage a été limité à des granulats calcaires car non réactifs vis à vis du phénomène d'alcali-réaction.

Parmi les critères les plus discriminatoires, sont à noter :

- Une teneur en fine maîtrisée pour assurer une bonne régularité du matériau, les fines absorbant beaucoup d'eau et modifiant ainsi l'ouvrabilité du matériau.
- Des coupures granulométriques relativement fines pour limiter la ségrégation.
- Une faible teneur en soufre et alcalins pour minimiser le développement de pathologies internes.
- Une teneur en silice la plus faible possible pour diminuer le risque de réaction alcali-granulats.

Considérant toutes ces contraintes, le choix des granulats calcaires des carrières du Boulonnais, Ferques (62), semblent être le meilleur compromis (*fiche technique Annexe 4*).

Lors de nos travaux d'étude de la décalcification/hydrolyse des mortiers par le nitrate d'ammonium, et plus particulièrement du suivi du calcium relargué dans la solution d'attaque, nous nous sommes interrogés sur l'éventualité de la dégradation chimique des granulats calcaires.

Un second type de matériaux est fabriqué. Les granulats qui le constituent doivent être le plus inerte possible vis à vis de l'attaque chimique appliquée, c'est à dire contenir peu de calcium. Les granulats siliceux sont être appropriés. Ceux commercialisés par les sablières Palvadeau, Challans (85) semblent les plus adaptés puisque une large gamme de coupures (*Annexe 5*) et un sable correcteur (*Annexe 6*) sont disponibles afin de reconstituer au mieux le fuseau granulaire des granulats calcaires.

Pour observer l'influence de la dégradation chimique par le nitrate d'ammonium sur les granulats, nous proposons donc de substituer dans les mortiers les granulats calcaires par des granulats siliceux de même granularité.

1.1.3. L'ADJUVANT

Une adjuvantation est apparue nécessaire pour améliorer les conditions d'ouvrabilité. Le choix s'est porté sur le Glénium 27 de MBT®, superplastifiant réducteur d'eau. La chaîne organique le composant est de type polycarbonate. Le lecteur intéressé trouvera à l'annexe 7 la fiche technique de ce constituant.

1.2. FORMULATIONS DES MATERIAUX ETUDIÉS

L'étude préliminaire de l'Andra a permis d'élaborer les formulations de deux bétons dits « *de référence* ». Ces bétons doivent satisfaire aux critères de résistance mécanique et de durabilité, mais aussi aux contraintes d'ingénierie liées à l'élaboration de la structure telles que le maintien des propriétés pour une variation de $\pm 10\%$ d'eau ou de ciment par rapport à la masse fixée par les formulations, la pompabilité, etc.

Afin d'observer le rôle des additions minérales sur les propriétés des matériaux, ces deux bétons ne doivent différer essentiellement que par la nature de leur ciment et présenter des rapports massiques Eau/Ciment (E/C) et des proportions de granulats proches.

Au cours de nos travaux de thèse, nous travaillons sur les mortiers équivalents aux deux bétons de référence.

Le choix de l'étude de mortiers plutôt que de bétons est conditionné par le fait que les bétons se dégradent très lentement. Sur la durée de nos expériences, l'épaisseur dégradée obtenue serait trop faible pour avoir une dégradation significative par rapport à l'hétérogénéité du béton. De plus, la modification des propriétés de transfert serait minime et difficilement exploitable.

Quatre mortiers combinant deux ciments, CEM I et CEM V/A et deux types de granulats, calcaires et siliceux, sont donc étudiés.

1.2.1 FORMULATIONS DES BETONS DE REFERENCE

Les formulations des bétons de référence sélectionnés suite à l'étude commandée par l'Andra sont présentées dans le tableau II.3 ([Commene, 2001], [May-Dippe, 2001]).

Constituant	Béton à base de CEM I	Béton à base de CEM V/A
Ciment 1 CEM I 52,5 R PM-ES, Val d'Azergues, Lafarge (kg.m ⁻³)	400	
Ciment 2, CEM V/A 42,5 N PM-ES, Airvault, Calcia (kg.m ⁻³)		450
Sable calcaire 0/4mm, Boulonnais (kg.m ⁻³)	858	800
Gravillon calcaire 5/12,5, Boulonnais (kg.m ⁻³)	945	984
Superplastifiant Glénium 27, MBT (% de la masse en ciment)	2,5	2,5
Eau efficace (kg.m ⁻³)	171	176
Masse volumique théorique apparente (kg.m⁻³)	2384	2359
E/C	0,43	0,41
G/S	1,10	1,23

Tableau II. 3 : Formulations des bétons de référence.

Nous nous sommes appuyés sur ces données pour mettre au point les formulations des mortiers que nous étudions par la suite.

1.2.2 MISE AU POINT DES FORMULATIONS DES MORTIERS

La microstructure conditionnant les propriétés de transfert des matériaux (cf. Chapitre I, Partie A), il est donc important de respecter ce paramètre lors de l'optimisation de la formule nominale de nos mortiers pour pouvoir extrapoler les résultats obtenus aux bétons de référence.

Les formulations sont donc élaborées en conservant la même surface spécifique développée par les granulats que celle présentée par les bétons de référence [Calibé, 2000]. Ce calcul fixe la quantité massique de sable à utiliser et s'appuie sur la méthode moyenne des fuseaux : le diamètre des grains des différentes coupures granulométriques composant le béton définit une surface spécifique. Connaissant les diamètres moyens des grains des coupures granulométriques du sable, la quantité de grains nécessaire pour développer la même surface spécifique est alors calculée.

Pour finir, les rapports E/C doivent être les plus proches possibles de ceux des bétons de référence.

La quantité d'eau efficace et le dosage en superplastifiant sont ajustés de telle manière que les mortiers soient assez fluides pour être pompables pendant deux heures (condition imposée par le maître d'œuvre).

Pour discriminer les différentes gâchées d'essai réalisées, une maniabilité mesurée au maniabilimètre LCPC inférieure à 10 s à l'état frais est retenue comme critère de sélection car indicateur de l'ouvrabilité [Baron, 1982]. Un maintien de cette condition pendant deux heures, vérifié par des mesures de maniabilité toutes les demi-heures, est aussi pris en compte.

Les formulations établies pour les quatre mortiers sont les plus similaires possible entre elles afin d'avoir des matériaux qui ne diffèrent que par la nature du liant ou par la nature des granulats, notamment pour pouvoir comparer les résultats obtenus avec les mortiers à base de granulats siliceux à ceux des mortiers à base de granulats calcaires.

La principale difficulté de cette substitution réside dans le maintien du réseau poreux des mortiers, imposé en partie par les granulats, qui pilote majoritairement les transferts et la dégradation.

Nous avons donc reconstitué au moyen de fines siliceuses (sable correcteur) et de diverses coupures de granulats siliceux des sablières Palvadeau, un mélange de granulats qui présente le même fuseau granulaire que les granulats calcaires des carrières du Boulonnais (figure II.1).

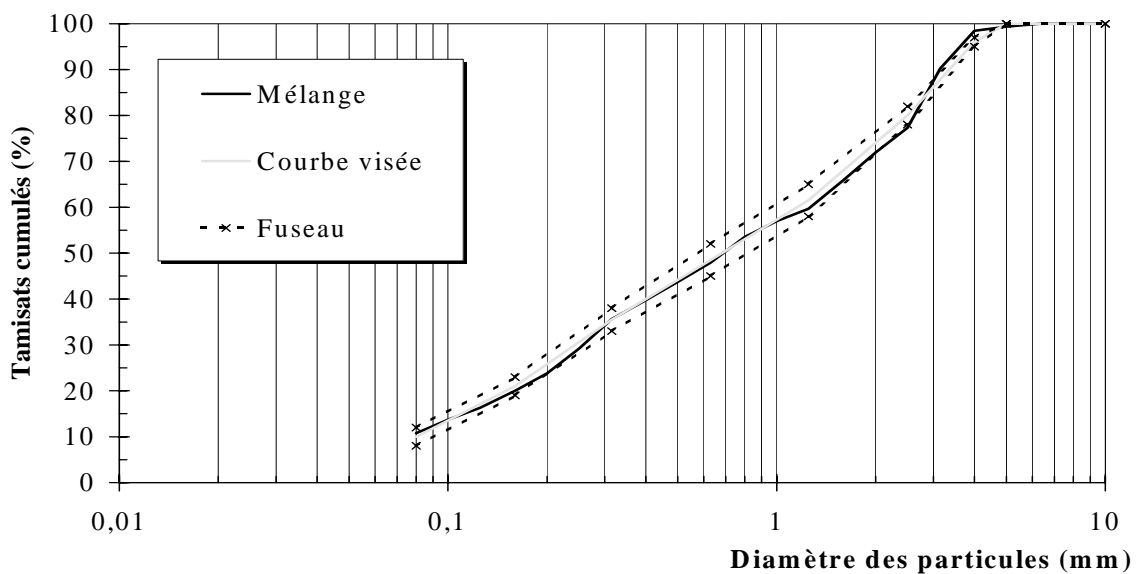


Figure II. 1 : Reproduction de la granularité du granulat calcaire à partir des coupures siliceuses.

Cette technique a pour but d'obtenir les proportions massiques des constituants formant un mélange dont la granulométrie se rapproche le plus possible d'une courbe granulométrique donnée. La méthode utilisée consiste à minimiser le carré des écarts entre la courbe du mélange et la courbe idéale.

Coupure	Pourcentage massique (%)
Sable correcteur Sika HN38	17,5
0 / 0,315	14,2
0,315 / 1	17,8
1 / 2	18,6
2 / 4	31,9

Tableau II. 4 : Pourcentages massiques pour la reproduction de la granularité du granulat Boulonnais à partir des coupures siliceuses Palvadeau.

Il est à noter que le sable calcaire est un sable concassé alors que les granulats siliceux sont des granulats roulés.

1.2.3 FORMULATIONS DES MORTIERS ETUDIÉS

Le granulat siliceux est donc substitué au granulat calcaire dans les formulations des mortiers précédemment établies, les proportions des autres matériaux étant maintenues afin d'obtenir une pâte de ciment la plus similaire possible en termes de microstructure et de propriétés chimiques à celle des mortiers à base de granulats calcaires.

Les masses volumiques des granulats étant approximativement les mêmes, 2620 kg.m^{-3} pour le sable calcaire et 2610 kg.m^{-3} pour le sable siliceux (cf. annexes 4 et 5), les formulations des mortiers comportent la même masse de granulats pour un ciment donné (tableau II.5).

Constituant	Mortier à base de CEM I		Mortier à base de CEM V/A	
	Calcaire	Siliceux	Calcaire	Siliceux
Ciment 1 CEM I 52,5 R PM-ES, Val d'Azergues, Lafarge (kg.m^{-3})	627			
Ciment 2, CEM V/A 42,5 R PM-ES, Airvault, Calcia (kg.m^{-3})			683	
Granulats calcaires 0/4mm, Boulonnais (kg.m^{-3})	1385		1255	
Granulats siliceux 0/4 mm reconstitué, Palvadeau (kg.m^{-3})		1385		1255
Superplastifiant Glénium 27, MBT (% de la masse en ciment)	1		1	
Eau efficace (kg.m^{-3})	268		279	
Masse volumique théorique apparente (kg.m^{-3})	2287		2217	
E/C	0,40		0,42	
C/S	0,45		0,54	

Tableau II. 5 : Formulations des mortiers étudiés.

Une seule gâchée a été réalisée pour chaque type de mortiers afin de limiter les dissemblances entre les éprouvettes.

2. METHODES EXPERIMENTALES

Ce paragraphe expose les techniques expérimentales retenues pour caractériser du point de vue microstructural et physique les matériaux sains, et parfois dégradés.

En effet, l'objectif de ces caractérisations est de quantifier les modifications lors d'altérations chimiques ou physico-chimiques des propriétés de transfert des matériaux cimentaires susceptibles de composer la barrière ouvragée du stockage de déchets radioactifs, et de les relier autant que possible à un état de dégradation.

L'interdépendance microstructure/propriétés de transfert implique une description qualitative et quantitative de la matrice dégradée pour modéliser la perméabilité et la diffusion en fonction de la modification par l'altération (décalcification) depuis l'état sain.

L'évolution des propriétés de transfert pour un matériau est donnée par la comparaison des valeurs mesurées à l'état sain et après dégradation.

Tous ces tests de caractérisation sont effectués sur trois échantillons représentatifs issus d'une même éprouvette.

Afin de s'affranchir des modifications microstructurales liées à l'hydratation du ciment, les tests de caractérisation sont effectués sur des matériaux stables, c'est à dire ayant atteint un degré d'hydratation (théoriquement supérieur à 70%, [Baroghel-Bouny, 1994]) tel que l'évolution de la microstructure soit insignifiante vis à vis des propriétés de transfert.

Un délai d'un mois est généralement admis pour les matériaux cimentaires à base de CEM I. Les réactions pouzzolaniques des cendres volantes et du laitier et d'hydratation des laitiers étant lentes par rapport à celles du ciment ordinaire (*cf. Chapitre I, Partie A., § 2.1*), il nous semble préférable d'observer une cure humide de trois mois pour les mortiers à base de CEM V/A.

1.3 CARACTERISATIONS MICROSTRUCTURALES

La microstructure conditionne les phénomènes de transport au travers des matériaux à la fois en phase aqueuse et gazeuse [Struble *et al.*, 1978]. La connaissance du réseau poreux de nos mortiers, aussi bien qualitativement que quantitativement, permettra l'interprétation de leurs propriétés de transfert. De plus, la décalcification/hydrolyse des matériaux affecte leur microstructure. La comparaison de la microstructure des mortiers sains et dégradés précisera l'action des dégradations. L'évolution des propriétés de transfert pourra ainsi être reliée à une modification structurale.

1.3.1 MASSE VOLUMIQUE APPARENTE ET POROSITE ACCESSIBLE A L'EAU

La détermination de la masse volumique apparente et de la porosité accessible à l'eau est possible par pesées hydrostatiques et séchage. Cette méthode évalue le réseau poreux connecté des matériaux en communication avec l'extérieur, soit directement, soit de proche en proche. Cette porosité est susceptible, lorsque le matériau est partiellement saturé ou saturé, de contenir des solutions agressives. Si le matériau n'est pas totalement saturé, cette porosité contient une phase gazeuse, vecteur potentiel d'éléments dégradants pour la matrice cimentaire ou réagissant avec les déchets radioactifs. La phase aqueuse contenue peut aussi avoir une action dégradante (*cf. Chapitre I, Partie B, §1.1*).

Le mode opératoire suivi pour mesurer la masse volumique apparente et la porosité accessible à l'eau est plus précisément décrit dans le compte rendu des journées techniques AFPC-AFREM [AFPC-AFREM, 1997a].

La masse du corps d'épreuve est imbibée d'eau sous vide pendant 24 heures. En sortie de saturation, sa masse dans l'eau M_{eau} (kg) est pesée puis, sa masse dans l'air libre M_{air} (kg) lorsqu'il est encore imprégné. L'échantillon est ensuite séché en étuve à 105°C ($\pm 1^\circ\text{C}$) jusqu'à masse constante, M_{sec} (kg), discriminée par le critère pour deux pesées successives d'une journée : $\Delta M/M < 0,5\%$. Ces pesées hydrostatiques ($\pm 0,01\text{g}$) permettent de calculer la masse volumique apparente ρ_d durcie sèche du matériau ($\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$) :

$$\rho_d = \frac{M_{sec}}{M_{air} - M_{eau}} \times \rho_{eau} \quad \text{Equation II. 1}$$

La porosité accessible à l'eau, ε , exprimée en pourcentage en volume, est donnée par

l'équation :
$$\varepsilon = \frac{M_{air} - M_{sec}}{M_{air} - M_{eau}} \times 100 \quad \text{Equation II. 2}$$

1.3.2 POROSIMETRIE MERCURE

La porosimétrie d'intrusion de mercure est basée sur l'injection de ce liquide sous pression croissante pas à pas dans le réseau poreux d'un matériau. Le mercure est un fluide non mouillant. La faible tension superficielle de l'interface solide/mercure impose pour la pénétration de celui-ci l'application d'une certaine pression, fixée par le rayon d'entrée du pore (*cf. Annexe 8*).

La courbe de distribution capillaire obtenue est interprétée en termes de distribution porosimétrique (quantité de pores pour une classe de rayons de pores donnée). Connaissant le volume de mercure introduit, la surface spécifique et la masse volumique apparente durcie sèche du matériau peuvent, entres autres, être déterminées.

Ces essais ont été menés au Laboratoire de Mécanique des Roches et de Géologie Appliquée de l'Université de Sherbrooke (LMRGA). L'appareil utilisé est un porosimètre Perkin Elmer de type Pascal 240. Les paramètres de configuration de l'appareillage et de calculs sont présentés en annexe (*cf. Annexe 8*).

La pression maximale appliquée au mercure est de 200 MPa. Elle permet d'accéder aux pores ayant un rayon compris environ entre 3 et 5000 nm.

Des échantillons prismatiques (2 cm \times 1 cm \times 1 cm) sont découpés dans les éprouvettes afin d'être les plus représentatifs que possible. Ils sont ensuite séchés dans une étuve à 80°C jusqu'à masse constante. Une présaturation au mercure sous vide primaire est effectuée : les pores de plus grandes dimensions (diamètre > 5000 nm) sont alors emplis et l'échantillon dégazé.

1.4 CARACTERISTIQUES THERMIQUES : COEFFICIENT DE DILATATION THERMIQUE

Dans le contexte du stockage de déchets radioactifs exothermiques, certains éléments de structure peuvent être soumis à des températures atteignant les 80°C. La mesure du coefficient de dilatation renseigne sur le comportement des mortiers à ces températures sortant du domaine courant de fonctionnement des matériaux. Ces données sont d'autant plus importantes que le second volet expérimental (*Chapitre IV*) est axé sur l'étude de la décalcification sous charge en température.

1.4.1 PRINCIPE DE LA MESURE

Le coefficient de dilatation thermique ou d'expansion thermique α ($\mu\text{m}\cdot\text{m}^{-1}\cdot^\circ\text{C}^{-1}$) est évalué par le suivi de deux éprouvettes cylindriques placées dans une enceinte thermorégulée. Leurs déformations en fonction de la température sont mesurées par des capteurs LVDT (essai de dilatométrie réalisé à Sherbrooke selon les normes ASTM ([ASTM, 1993], [ASTM, 1995a], [ASTM, 1995b], [ASTM, 1995c])). La température de l'étuve est mesurée par un thermocouple.

L'essai est conduit entre la température de l'enceinte à l'ambiante ($25^\circ\text{C} \pm 1^\circ\text{C}$) et 70°C , la réponse et la tenue des LVDT n'étant pas connue au delà de 75°C [Quirion, 1999].

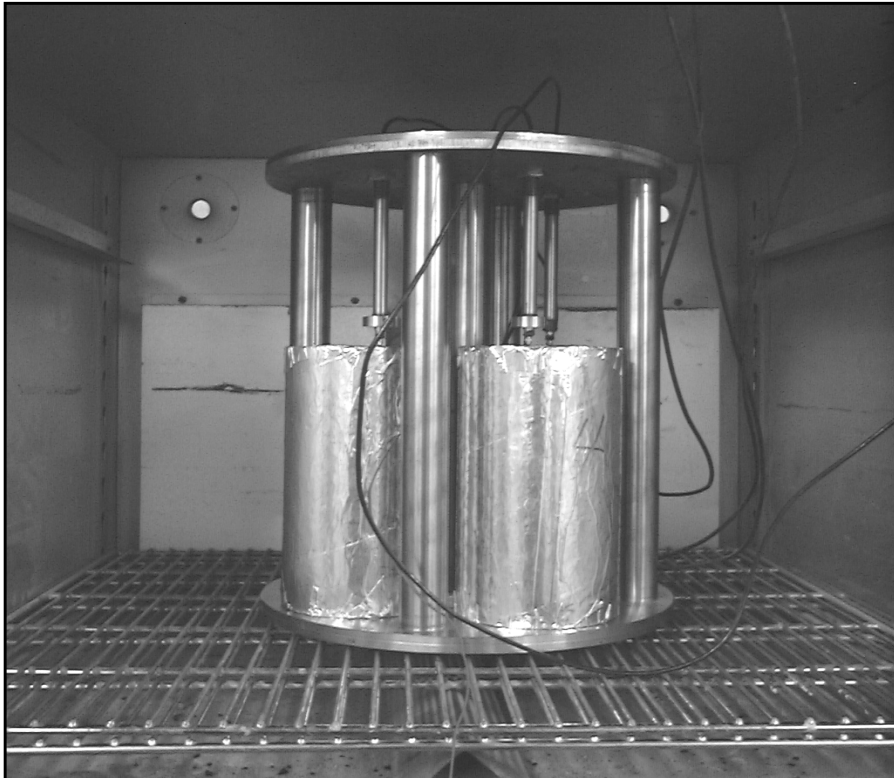


Figure II. 2: Dispositif de mesure du coefficient de dilatation thermique dans l'enceinte thermorégulée.

Les mesures de températures et de déformations sont relevées quotidiennement. Ensuite, la température de consigne de l'enceinte est augmentée d'environ 5°C et la stabilisation des valeurs de déformation est attendue pour relever les mesures suivantes (environ 24 heures). L'essai dure une dizaine de jours.

1.4.2 PREPARATION DES ECHANTILLONS

Une fois ajustées à la hauteur de 20 cm et surfacées jusqu'à obtenir des bases parfaitement lisses, les éprouvettes sont remises une dizaine de jours en chambre humide pour y être saturées. Elles sont ensuite sorties de cure humide et emballées de papier aluminium autocollant pour conserver leur taux de saturation initial mesuré comme supérieur à 95% : la mesure du coefficient de dilatation thermique se fait donc dans un état saturé du matériau,

représentatif des conditions dans le perméamètre environnemental. Une plaque de verre est collée sur la base supérieure pour assurer le contact avec les capteurs de déformation.

1.5 PROPRIETES DE TRANSFERT

Nous nous sommes intéressés à trois propriétés de transfert : la perméabilité à l'oxygène et à l'eau, ainsi que la diffusion des ions chlorure.

Ce choix a été conditionné d'une part par le besoin de connaître l'évolution des propriétés physiques des matériaux, en particulier la résistance à la pénétration d'agents agressifs qui se trouvent en phase gazeuse ou liquide, d'autre part, par la nécessité de caractériser la microstructure des matériaux dégradés.

La complémentarité de ces méthodes renseigne à la fois sur la macro et la microporosité de la matrice cimentaire et les caractéristiques (tortuosité, connectivité, constrictivité) du réseau poreux (cf. Chapitre I, Partie A).

1.5.1 PERMEABILITE A L'OXYGENE

Les mesures de perméabilité à l'oxygène sont effectuées au moyen d'un perméamètre à gaz à charge constante de type Cembureau [Kollek, 1989] par application d'un gradient de pression constant dans le temps. Le gaz employé est l'oxygène, inerte chimiquement vis à vis de la matrice cimentaire. La mesure de perméabilité s'effectue en régime permanent. Le fluide percole dans le sens longitudinal. L'appareillage et le mode opératoire sont conformes aux recommandations de l'AFREM et du groupe de recherche européen RILEM [AFPC-AFREM, 1997b].

La perméabilité à l'oxygène k_{gaz} (m^2) est caractérisée pour trois états de saturation des échantillons : 70, 30% et 0% (état sec), sous trois pressions d'entrée : 0,1; 0,25 et 0,4 MPa.

Les échantillons sont des disques de 50 mm d'épaisseur et 150 mm de diamètre (tolérance permise tant pour l'épaisseur que le diamètre de 2 à 3 mm) provenant d'une même éprouvette.

Préconditionnement :

Yssorche & Carcassès [Yssorche *et al.*, 1997] soulignent la nécessité de préconditionner les échantillons, non seulement pour permettre la mesure de la perméabilité à l'oxygène, mais aussi pour établir une base de comparaison des perméabilités, donc des réseaux poreux des matériaux.

Les transferts de gaz dans les bétons sont fonction de l'état de saturation de la structure poreuse : si les pores et notamment ceux qui appartiennent à la porosité ouverte, sont totalement remplis d'eau la perméabilité est nulle car l'écoulement est impossible. C'est le cas de l'état de saturation totale. La mesure de perméabilité n'est réalisable qu'en drainant au moins une partie de la porosité ouverte et connectée, soit en atteignant un certain taux de saturation souvent inférieur à 90%. Il varie selon le type de matériau testé.

La figure II.3 illustre la variation des transferts gazeux avec l'état de saturation de l'éprouvette par l'évolution de la perméabilité au gaz avec le taux de saturation du matériau. La valeur maximale de perméabilité est obtenue à l'état sec. Entre 0 et 25% de taux de saturation, les valeurs de perméabilité se situent sur un plateau : la mesure est peu affectée par l'état hydrique.

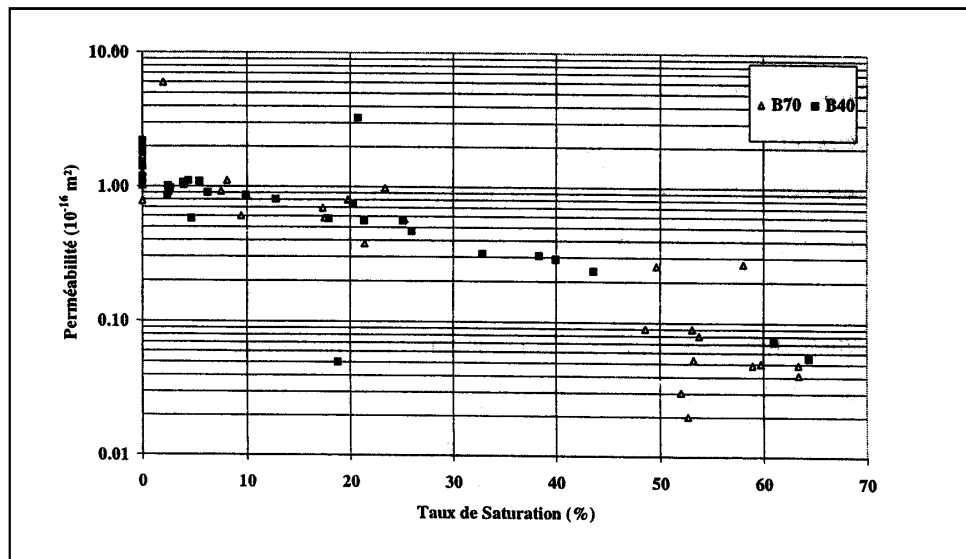


Figure II. 3 : Variation de la perméabilité à l'oxygène d'éprouvette de béton B40 et B70 avec le taux de saturation d'après [Abbas, 1998].

Le laboratoire LMDC a mis au point une procédure de préconditionnement que nous avons suivie [Carcassès *et al.*, 2001]. Dans un premier temps, les échantillons en sortie de cure humide sont saturés à l'eau sous vide pendant 24 heures puis pesés. Les faces latérales sont alors recouvertes de papier aluminium autocollant. Les différents taux de saturation sont obtenus par séchage progressif dans une étuve à 50°C, puis 80°C et enfin 105°C. Une pesée journalière permet de contrôler la perte de masse, donc l'évolution du taux de saturation de l'échantillon. Une fois la valeur de saturation fixée atteinte, les échantillons sont scellés dans du film plastique, et remis trois jours à l'étuve pour obtenir ainsi une répartition homogène de l'eau dans les pores. Le taux réel de saturation est calculé après séchage complet à 105°C. Des écarts plus ou moins importants sont alors constatés par rapport à la valeur visée.

Dispositif expérimental :

L'appareillage est essentiellement composé de :

- Trois cellules perméométriques cylindriques (diamètre extérieur de 290 mm, hauteur 110 mm) montées en parallèle. Des plaques métalliques rainurées du même diamètre que l'échantillon sont placées à son contact, en dessous pour répartir la pression de gaz sur l'intrados de l'échantillon et au dessus pour récupérer l'ensemble du gaz et le détourner vers la sortie au centre du couvercle supérieur.
- Un circuit pneumatique : pour assurer l'étanchéité de l'échantillon, un confinement latéral est réalisé par un anneau de caoutchouc de polyuréthane venant épouser la surface latérale de l'éprouvette. Cette chambre à air est gonflée à 0,8 MPa par de l'air comprimé. Ainsi, le flux est parfaitement perpendiculaire aux bases de l'échantillon et satisfait l'hypothèse d'écoulement unidirectionnel.
- Un circuit gazeux de mise en pression du fluide et son injection.
- Un dispositif de mesure de débit en sortie de l'échantillon à pression atmosphérique.

Cet appareil est capable de mesurer des perméabilités au gaz comprises entre 10^{-19} et 10^{-14} m².

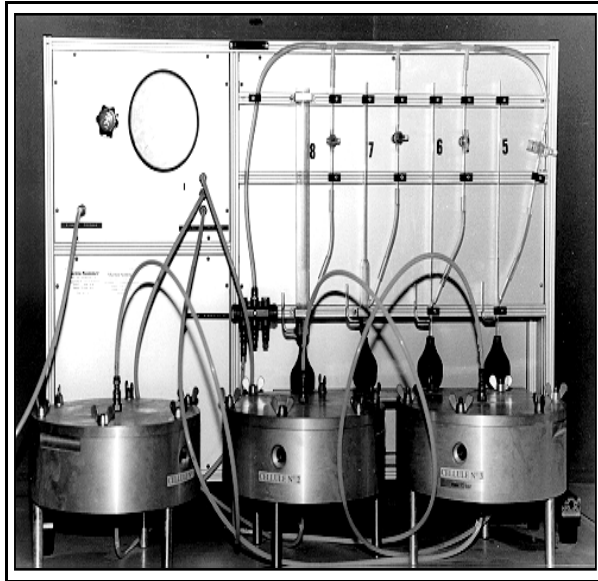


Figure II. 4 : Photographie du perméamètre Cembureau à charge constante.

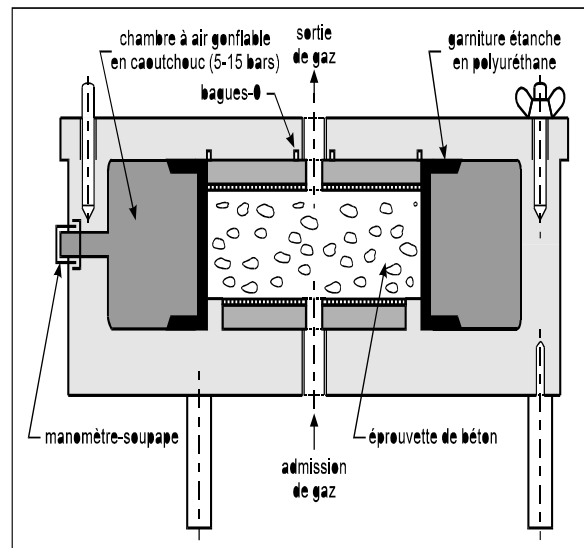


Figure II. 5 : Dispositif de confinement pneumatique de la cellule.

Calcul de la perméabilité :

Les divers paramètres expérimentaux et la détermination du débit de sortie Q ($m^3.s^{-1}$) mènent au calcul de la perméabilité apparente k_a (m^2) :

$$k_a = \frac{\mu \cdot Q \cdot P_a \cdot L}{S \cdot (P_0^2 - P_a^2)} \quad \text{Equation II. 3}$$

- avec :
- μ : viscosité dynamique de l'oxygène ($2,02 \cdot 10^{-5} \text{ kg} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)
 - Q : débit volumique mesuré à la pression atmosphérique ($m^3 \cdot s^{-1}$)
 - L : épaisseur de l'échantillon (m)
 - S : section perpendiculaire à l'écoulement de l'échantillon (m^2)
 - P_a : pression atmosphérique (101350 Pa)
 - P_0 : pression appliquée en amont (Pa)

Cette perméabilité est dite apparente car fonction de la pression d'entrée, donc des paramètres expérimentaux.

Pour comparer différentes valeurs de perméabilité au gaz de divers matériaux, on utilise la perméabilité intrinsèque k_i (m^2) caractéristique du réseau poreux et indépendante du fluide utilisé. Elle est définie par extrapolation de la perméabilité apparente pour une pression d'entrée infinie.

La pression moyenne P_m (Pa) se définit comme :
$$P_m = \frac{P_a + P_0}{2} \quad \text{Equation II. 4}$$

Régimes d'écoulement :

Plusieurs régimes d'écoulement des molécules de gaz dans le réseau poreux du matériau sont possibles. Ils sont répertoriés en différentes catégories, souvent en utilisant le libre parcours moyen des molécules comme critère de classification. Le libre parcours moyen d'une

molécule d'un fluide se définit, dans des conditions données, comme la distance qu'elle peut parcourir sans subir de choc. Il est noté λ .

Nous évoquons ici les deux principaux modes d'écoulement rencontrés lors de mesures de perméabilité au gaz : l'écoulement de glissement et l'écoulement moléculaire.

Si les molécules du fluide percolant sont à une distance des parois du même ordre de grandeur que le libre parcours moyen de celles-ci, un phénomène de « *glissement* » le long des parois à lieu.

Lorsque les pores traversés par le fluide sont de dimensions plus faibles que le libre parcours moyen, il y a apparition d'un écoulement moléculaire non visqueux connu encore sous le nom d'« *effet de glissement* ».

Cet effet est fortement lié à la pression moyenne P_m d'essai : lorsque la pression moyenne diminue cela entraîne une augmentation du libre parcours moyen [Abbas, 1998]. Le frottement entre les molécules de fluide est moindre, tandis que les chocs contre les parois s'intensifient, c'est ce qu'on nomme glissement aux parois. Les conditions aux limites de l'écoulement visqueux ne sont plus vérifiées.

Klinkenberg a modélisé ces écoulements [Abbas, 1998] afin de déterminer la contribution de chacun au débit total lors de la mesure de perméabilité, si le libre parcours moyen des molécules est très différent du diamètre des pores :

$$k_a = k_i \left[1 + \frac{\beta}{P_m} \right] \quad \text{Equation II. 5}$$

β , ou constante de Klinkenberg, est une caractéristique du milieu poreux, fonction de la porosité de celui-ci et du fluide qui le traverse. Ce paramètre est homogène à une pression.

Il est calculé d'après la pente de la droite de variation de la perméabilité apparente k_a en fonction de l'inverse de la pression moyenne P_m , connaissant la perméabilité intrinsèque k_i qui en est l'ordonnée à l'origine.

Le terme d'écoulement non-visqueux comprend l'écoulement moléculaire et de glissement. La présence de cet effet augmente la perméabilité apparente moyenne. Une correction doit être apportée à la valeur de la perméabilité mesurée pour retrouver la perméabilité intrinsèque. La contribution de l'écoulement moléculaire (Q_{mol}) au débit total (Q_{total}) est calculée :

$$Q_{mol} = \left[\frac{k_i \beta}{P_m} \right] \frac{S(P_2^2 - P_1^2)}{2\mu P_1 L} \quad \text{Equation II. 6}$$

Soit :

$$\frac{Q_{mol}}{Q_{total}} = \frac{\beta}{P_m + \beta} \quad \text{Equation II. 7}$$

Cette méthode permet une approche macroscopique du milieu à partir de données expérimentales.

1.5.2 PERMEABILITE A L'EAU

Deux campagnes d'essais ont été menées sur des perméamètre différents que nous décrirons, une première au laboratoire LMRGA de Sherbrooke, la seconde au laboratoire LMDC de Toulouse.

1.5.2.1 Perméabilité à l'eau mesurée à Sherbrooke

Au laboratoire LMRGA, la perméabilité à l'eau est mesurée grâce à un perméamètre Bernaix. Ce type d'appareillage a été développé par Jean Bernaix [Bernaix, 1967]. Il offre la possibilité de mesurer la perméabilité en mode radial convergent, mode radial divergent et mode longitudinal.

De l'eau déionisée désaérée sert de fluide percolant.

Les échantillons testés sont des carottes de 50 mm de diamètre et de 100 à 120 mm de hauteur. Lors de l'essai en mode radial, une perforation axiale (complète ou non) de 12,6 mm (1/2 pouce) de diamètre est réalisée.

Le différentiel de pression hydrique est défini comme étant la différence absolue entre la pression externe appliquée à l'extérieur de l'éprouvette et la pression interne appliquée à l'intérieur de l'éprouvette. Il peut atteindre au maximum environ 2 MPa.

Les échantillons sont préalablement saturés 24 heures sous vide dans une cloche avec de l'eau déionisée désaérée pour éliminer le plus possible d'air piégé dans la porosité. Cet air s'oppose à la percolation de l'eau qui doit l'expulser hors des pores. Cette sortie d'air induirait un retard dans l'établissement du régime permanent de percolation.

Dispositif expérimental : mode radial

L'utilisation en mode radial peut être divergente ($P_{\text{int}} > P_{\text{ext}}$, simulation d'un état de traction) ou convergente ($P_{\text{int}} < P_{\text{ext}}$, simulation d'un état de compression).

La méthode radiale présente l'avantage sur le mode longitudinal de permettre une meilleure saturation de la matrice poreuse testée grâce à l'évacuation de l'air par la perforation centrale. De plus, pour un même différentiel de pression, l'écoulement sera obtenu plus rapidement qu'en mode longitudinal puisque les chemins de perméation sont plus courts.

Montage expérimental :

L'eau déionisée contenue dans l'enceinte de la cellule est à la pression P_{ext} et la cavité centrale de l'échantillon est reliée à une tubulure qui injecte de l'eau à la pression P_{int} (figure II.6). Des plateaux d'acier collés à l'éprouvette et maintenus par application d'une charge verticale assurent l'étanchéité du montage (figure II.7).

L'eau, sollicitée par la différence de charge entre l'intérieur et l'extérieur de l'échantillon, percole et s'accumule dans la burette servant à mesurer le débit de sortie. Selon la nature de l'essai, la burette est reliée à la cavité centrale de l'échantillon (essai convergent) ou à l'enceinte (essai divergent).

La vidange de la burette permet de récolter le lixiviat en vue d'analyses chimiques.



Figure II. 6 : Photographie d'une cellule Bernaix.

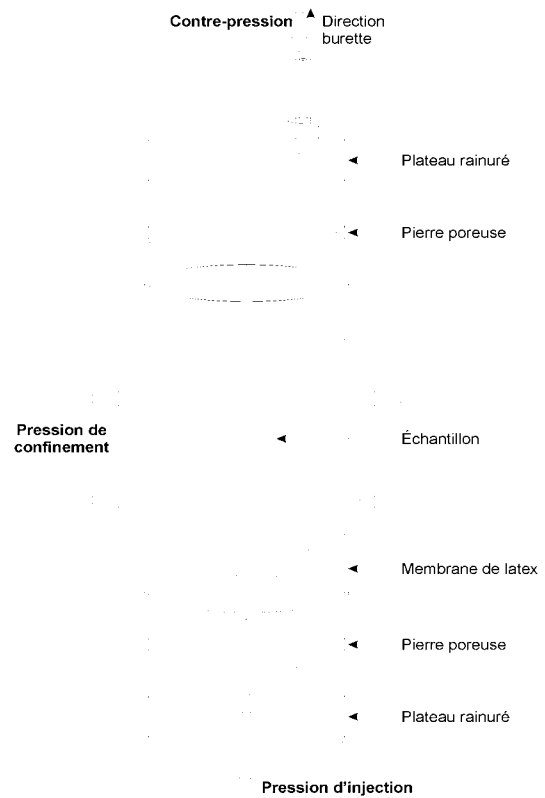


Figure II. 7 : Schéma de la cellule Bernaix (mode radial).

Calcul de la perméabilité en mode radial :

Une fois le débit Q ($\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$) en sortie d'éprouvette constant, la perméabilité K_{eau} ($\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$) peut être calculée par la relation :

$$K_{\text{eau}} = \frac{QLn \frac{R_e}{R_i}}{2\pi L \Delta P} \quad \text{Equation II. 8}$$

avec : R_e : rayon extérieur de l'échantillon (m)
 R_i : rayon intérieur de l'échantillon (m)
 L : hauteur effective de l'échantillon (m)
 ΔP : différentiel de pression (m colonne d'eau).

Dispositif expérimental : mode longitudinal

Lors de l'essai de perméabilité en mode longitudinal, une pression hydrostatique P_{inj} est appliquée à une éprouvette cylindrique de manière à créer un différentiel de pression entre les deux faces opposées. Le confinement latéral est maintenu par une pression de confinement P_{conf} sur l'éprouvette recouverte par une membrane latex.

Montage expérimental :

L'injection sous pression d'eau déionisée se fait par le plateau métallique inférieur (P_{inf}), la pierre poreuse en assure la répartition sur la surface de l'éprouvette. Le plateau supérieur est relié par un tube capillaire à une burette sur laquelle une contre-pression est appliquée, permettant la mesure du débit en sortie de l'échantillon.

L'utilisation d'une contre pression à la sortie de l'échantillon permet la dissolution de l'air piégé dans l'eau circulant.

Calcul de la perméabilité longitudinale :

Une fois le régime permanent d'écoulement établi, le calcul de la perméabilité K_{eau} ($\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$) est possible d'après la mesure du débit en sortie de l'éprouvette Q ($\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$) :

$$K_{\text{eau}} = \frac{QL}{A\Delta P} \quad \text{Equation II. 9}$$

avec : A : surface de l'échantillon perpendiculaire à l'écoulement (m^2).

1.5.2.2 Perméabilité à l'eau mesurée à Toulouse

Un dispositif de mesure de perméabilité à l'eau a été développé au LMDC. Il s'inspire du perméamètre CEMETE du laboratoire d'EDF. Son schéma de fonctionnement est présenté en annexe (cf. *Annexe 9*). L'écoulement réalisé est longitudinal.

Cet appareillage expérimental se compose essentiellement de trois cellules perméométriques cylindriques fonctionnant en parallèle (diamètre intérieur 115 mm, hauteur 140 mm), d'un circuit hydraulique de mise en pression de fluide et son injection, d'un circuit pneumatique assurant le confinement de l'échantillon et l'étanchéité latérale, et d'un double dispositif de mesure du débit en sortie.

Un jeu de cales de réglages permet l'utilisation d'échantillons de différentes hauteurs, le diamètre admis étant de 110 mm. L'éprouvette, les cales et l'embrasse de distribution sont placées dans un manchon en latex de 200 μm d'épaisseur, rabattu sur le bas et le haut de la cellule.

La mise en pression du fluide est réalisée par l'intermédiaire d'un accumulateur à membrane muni d'un détendeur, alimenté par une bouteille d'air comprimé. Il peut être rempli au moyen d'une pompe par de l'eau du réseau ou une autre solution aqueuse (eau distillée, eau chargée en carbonates ou sulfates, etc.). L'accumulateur est relié aux cellules par un circuit de distribution sur lequel est monté un manomètre contrôlant la pression d'injection.

Le circuit hydraulique peut délivrer jusqu'à 3 MPa. Pour assurer l'étanchéité latérale, la pression de confinement doit être environ 1,5 fois la pression d'injection. La pression maximale délivrable est donc de 5 MPa.

Le fluide à la sortie de la cellule est relié à un panneau de tubes capillaires équipé de réglets constituant des débitmètres à bulles.

Ce système de mesure est complété par un capteur de pression différentiel qui permet de suivre l'évolution de la hauteur de colonne d'eau dans un réseau de tubes capillaires. Un signal de copie de mesure 4-20 mA enregistre en continu le niveau dans les capillaires.

Avant essais, les échantillons sont présaturés sous vide d'eau pendant 24 heures.

1.5.2.3 Calcul du coefficient de perméabilité à l'eau

L'eau n'est pas un fluide inerte vis à vis de la matrice cimentaire. Le coefficient de perméabilité k_{eau} (m^2), valeur corrigée de la perméabilité par les paramètres physiques de

l'eau, viscosité dynamique (μ , $\text{kg}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$) et de la masse volumique de l'eau (ρ , $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$) à la température considérée, permet d'obtenir une grandeur intrinsèque en vue de la comparaison

$$k_{eau} = \frac{\mu}{\rho g} K$$

Equation II. 10

avec : g : accélération de la pesanteur ($9,81\text{m}\cdot\text{s}^{-2}$).

1.5.3 COEFFICIENT DE DIFFUSION EFFECTIF DES IONS CHLORURE

Le coefficient effectif de diffusion des ions chlorure est évalué par le LMDC test [Truc *et al.*, 2000], dispositif de migration accélérée par un champ électrique ($E = 400 \text{ V}\cdot\text{m}^{-1}$) en milieu saturé. La durée de l'essai est fonction de la nature du matériau : pour un mortier sain, une dizaine de jours est nécessaire, trois à quatre jours pour un mortier dégradé. Il est mené simultanément pour trois échantillons cylindriques issus d'une même éprouvette (diamètre 110 mm, hauteur 50 mm). Les trois cellules de migration sont immergées dans le même bac contenant la solution avale. Le test est conduit dans une pièce tempérée à $20^\circ\text{C} \pm 2^\circ\text{C}$.

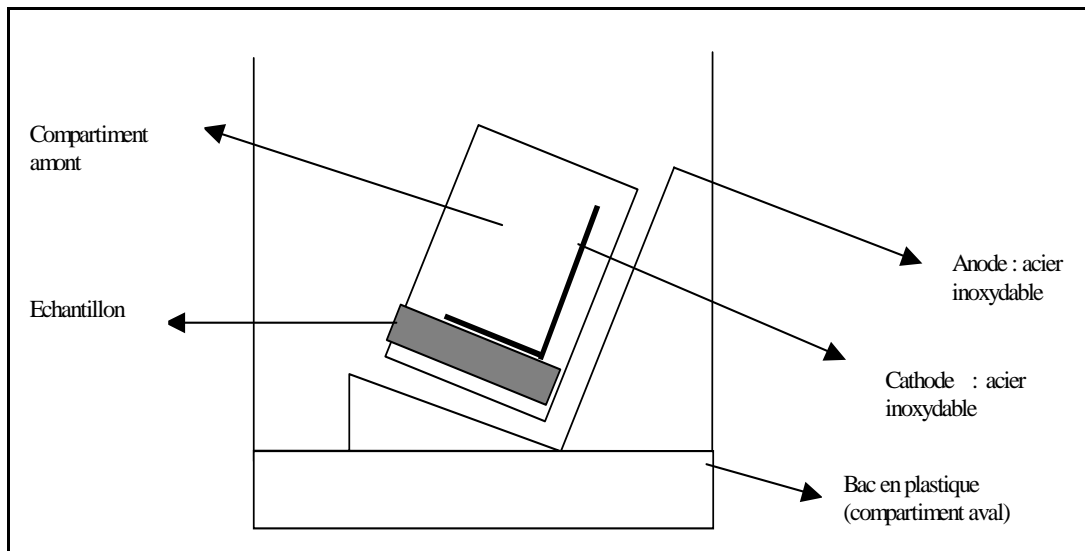


Figure II. 8 : Schéma de la cellule de migration LMDC test.

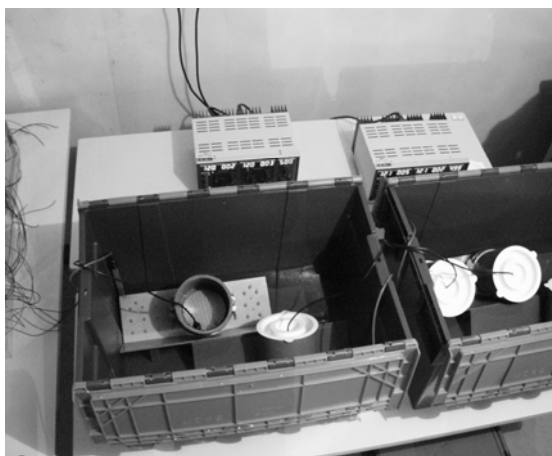


Figure II. 9 : Photographie du montage LMDC test.

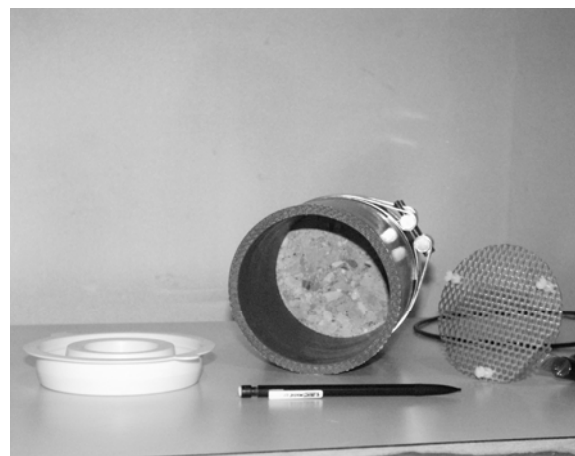


Figure II. 10 : Cellule de migration et cathode.

L'appauvrissement en chlorures de la solution amont est suivi : des prélèvements réguliers (trois dans chaque cellule de migration) permettent de déterminer la concentration de la solution amont au cours du temps. Le dosage des prélèvements est effectué par titrage au nitrate d'argent ($[AgNO_3] = 0,01 \text{ mol.l}^{-1}$).

Le coefficient de diffusion se calcule d'après le flux de chlorures quittant le compartiment

amont J_{up} ($\text{mol.s}^{-1}.\text{m}^{-2}$) :

$$J_{up} = \frac{C_{up,1}V - C_{up,2}V}{St} \quad \text{Equation II. 11}$$

avec : $C_{up,1}$: concentration de chlorures à l'amont au début de l'essai (mol.l^{-1})

$C_{up,2}$: concentration de chlorures à l'amont à la fin de l'essai (mol.l^{-1})

V : volume de la solution amont (m^3)

S : surface du corps d'épreuve exposée à la solution chlorée (m^2)

t : durée de l'essai (s)

La pente de la courbe de variation de la quantité cumulée de chlorures quittant le compartiment amont en fonction du temps, soit $\Delta C/\Delta t$, permet de déterminer ce flux de chlorures J_{up} :

$$J_{up} = \frac{\Delta C}{\Delta t} \times \frac{V}{S} \quad \text{Equation II. 12}$$

Le coefficient effectif des ions chlorure D_{eCl^-} ($\text{m}^2.\text{s}^{-1}$) se calcule alors selon la relation :

$$D_{eCl^-} = \frac{RTJ_{up}}{C_{up}FE} \quad \text{Equation II. 13}$$

avec : R : constante des gaz parfaits ($8,314 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$)

T : température de l'essai (K)

F : constante de Faraday (96500 C.mol^{-1})

E : champ électrique (V.m^{-1})

Cette méthode a été préférée à d'autres essais car elle se base sur l'appauvrissement en chlorures de la solution dans le compartiment amont plutôt que sur l'enrichissement de la solution avale. Ainsi, le régime permanent est plus rapidement atteint et les temps expérimentaux plus courts.

3. CARACTERISATION DES MORTIERS SAINS

Les techniques expérimentales décrites dans le paragraphe précédent ont été appliquées afin de caractériser les propriétés physiques des mortiers sains à l'état durci.

3.1 CARACTERISATION DES MORTIERS A L'ETAT FRAIS

Les tests de caractérisation à l'état frais sont menés dès la sortie du malaxeur, avant le moulage des corps d'épreuve.

Caractéristique	Méthode de détermination	Mortier à base de CEM I		Mortier à base de CEM V/A	
		Calcaire	Siliceux	Calcaire	Siliceux
Affaissement (cm)	Cône d'Abrams (NF P 18-451)	20 (total)	20 (total)	20 (total)	20 (total)
Maniabilité (s)	Maniabilimètre LCPC (NF P 18-452)	4	5	2	9
Masse volumique apparente à l'état frais (kg.m^{-3})	Pesée d'un volume étalon	2287	2257	2217	2211
Air occlus (%)	Aéromètre	2,2	2,9	2,3	2,8

Tableau II. 6 : Caractérisation des mortiers à l'état frais.

Le tableau II.6 récapitule les propriétés à l'état frais des mortiers étudiés. L'affaissement et la maniabilité mesurés lors des gâchées des mortiers indiquent une forte plasticité.

La maniabilité LCPC semble plus élevée - donc la fluidité moindre - pour le mortier à base de CEM V/A et de granulats siliceux. Cet effet a été observé lors de la comparaison de bétons à base de ciment Portland ordinaire et de ciment contenant des cendres volantes [Hassan *et al.*, 2000] : l'ajout de cendres volantes diminue la maniabilité car la demande en eau est supérieure pour ce type de ciment, ce qui diminue la quantité d'eau disponible (de 3 à 4% pour un taux de substitution de 10% en cendres). Les maniabilités des trois autres mortiers sont comparables.

Les mortiers à base de granulats siliceux emprisonnent plus d'air que les granulats calcaires. Ceci n'est pas dû à la nature pétrographique des granulats, ni au fait que les granulats calcaires soient concassés et les siliceux roulés. Une explication plausible serait que cette différence est liée à l'élaboration des granulats : souvent des flocculants sont ajoutés lors du lavage des granulats roulés qui pourraient avoir une influence sur le comportement à l'état frais des matériaux.

Les masses volumiques apparentes à l'état frais sont très proches des masses volumiques théoriques exposées dans le tableau II.5.

L'écart est un peu plus grand pour les mortiers à base de granulats siliceux car ils contiennent plus d'air occlus ce qui diminue légèrement les masses volumiques.

Les différentes caractéristiques restant assez proches, ces quatre matériaux présentent donc des propriétés comparables à l'état frais.

3.2 CARACTERISATION DES MORTIERS A L'ETAT DURCI

La caractérisation des mortiers à l'état sain durci est réalisée : résistance mécanique, microstructure et propriétés de transfert (perméabilité à l'oxygène, perméabilité à l'eau et coefficient de diffusion effectif des ions chlorure). Elle présente un double intérêt.

Tout d'abord, la détermination des diverses propriétés des quatre mortiers testés permet d'observer l'influence sur celles-ci du liant, donc des additions minérales, ou de la nature des granulats. Cette comparaison n'a de sens que si les matériaux sont matures, c'est à dire que leur évolution microstructurale est finie ou n'a plus d'influence sur leurs caractéristiques. Le délai pour atteindre cet état est d'environ un mois pour les matériaux à base de CEM I, trois mois pour ceux à base de CEM V/A. Les essais sont donc menés sur les matériaux en observant ces durées de cure en chambre humide ($20^{\circ}\text{C} \pm 0,1^{\circ}\text{C}$ et 95% d'humidité relative),

précisées entre parenthèses dans les tableaux reportant les diverses mesures. Afin de comparer plus rigoureusement les mortiers à base de granulats calcaires et de granulats siliceux, les tests sont effectués aux mêmes âges, dans la mesure du possible.

Cette caractérisation sert ensuite de point de comparaison avec les caractéristiques des matériaux dégradés pour évaluer l'impact de la dégradation.

La dispersion sur la valeur moyenne obtenue pour les différentes mesures est précisée (\pm) afin de mieux apprécier les caractéristiques des mortiers.

3.2.1 RESISTANCE MECANIQUE

Des essais de résistance mécanique en flexion trois points et en compression sont réalisés pour chaque mortier sur six échantillons prismatiques de dimension 4 cm \times 4 cm \times 16 cm, conformément à la norme EN 196-1 en vigueur pour les mortiers (*cf. Annexe 10*).

Les résultats sont présentés dans le tableau II.7 suivant :

	Mortier à base de CEM I (28 jours)				Mortier à base de CEM V/A (115 jours)			
	Calcaire		Siliceux		Calcaire		Siliceux	
Résistance en flexion (MPa)	11,2		Non valide		11,6		9,6	
	11,5		9,2		10,4		9,9	
	10,3		8,6		8,7		8,9	
	10,0		8,6		9,6		8,9	
	9,4		10,1		9,9		10,8	
	Non valide		9,2		8,3		9,2	
Moyenne	10 \pm 1		9 \pm 1		10 \pm 1		9 \pm 1	
Résistance en compression (MPa)	79,0	78,9	79,1	84,0	88,4	90,3	87,6	81,9
	69,1	Non valide	79,9	76,1	88,0	85,3	83,6	Non valide
	79,1	83,1	83,0	82,2	85,4	90,9	92,9	94,3
	79,7	85,1	83,4	81,2	84,4	84,9	87,0	84,2
	76,8	74,4	83,8	83,9	85,4	88,3	83,4	86,9
	Non valide	Non valide	84,8	81,3	86,0	90,9	Non valide	Non valide
Moyenne	78 \pm 3		82 \pm 3		87 \pm 2		87 \pm 4	

Tableau II. 7: Résistances mécaniques des mortiers sains.

Les résistances mécaniques mesurées permettent de classer ces mortiers dans la catégorie des mortiers hautes performances.

Les propriétés mécaniques et notamment les résistances en flexion et compression sont fortement liées à la microstructure et à la maturation de la matrice cimentaire (*cf. Chapitre I, Partie A*).

Les mortiers à base de CEM V/A présentent des résistances en compression légèrement plus fortes (environ 11% pour les mortiers à base de granulats calcaires, 6% pour les siliceux). Cette tendance a été quantifiée par Hassan *et al.* [Hassan *et al.*, 2000] : pour des échantillons âgés d'un an, le béton à base de ciment Portland présente une résistance en compression plus faible de 7 à 11% que le même béton contenant 30% de substitution en cendres volantes. Ceci

est dû au développement d'une matrice cimentaire plus dense suite aux réactions pouzzolaniques pour des durées de cure suffisamment longues.

3.2.2 CARACTERISATION MICROSTRUCTURALE

La caractérisation microstructurale qui permet d'interpréter les variations des caractéristiques des mortiers et leur comportement lors de la décalcification/hydrolyse est réalisée à la fois par des mesures à l'eau et au mercure.

3.2.2.1 Masse volumique apparente et porosité accessible à l'eau

La masse volumique apparente et la porosité accessible sont déterminées selon le mode opératoire AFPC-AFREM [AFPC-AFREM, 1997a].

Les mesures sont consignées dans le tableau II.8.

	Mortier à base de CEM I		Mortier à base de CEM V/A	
	Calcaire (77 jours)	Siliceux (75 jours)	Calcaire (121 jours)	Siliceux (128 jours)
Porosité accessible à l'eau (%)	19 ± 1	16 ± 1	22 ± 1	19 ± 1
Masse volumique apparente durcie sèche (kg.m⁻³)	2151 ± 8	2160 ± 6	2045 ± 1	2063 ± 2
Masse volumique apparente durcie saturée (kg.m⁻³)	2342 ± 1	2322 ± 8	2263 ± 9	2256 ± 6

Tableau II. 8 : Masses volumiques apparentes et porosités accessibles à l'eau des mortiers sains.

Les légères variations de ces valeurs entre les mortiers à base de granulats calcaires et à base de granulats siliceux pour un même type de liant proviennent de la différence de porosité diminuée par les présences de fines, plus nombreuses dans les granulats siliceux. Elles ont pour effet de diminuer légèrement la porosité accessible à l'eau et d'augmenter la masse volumique durcie des mortiers à base de granulats calcaires. Ces résultats sont en contradiction avec les propriétés à l'état frais (tableau II.6) qui révélaient des teneurs d'air occlus plus importantes, et par conséquent des masses volumiques à l'état frais plus faibles, pour les mortiers à base de granulats siliceux. On peut supposer que cet effet d'entraînement d'air (par les agents de lavage résiduels dans les granulats siliceux ?) à l'état frais est contrebalancé lors de la maturation du mortier par les fines et le superplastifiant réducteur d'eau utilisé.

Les mortiers à base de granulats siliceux semblent un peu moins poreux, ce qui est à vérifier par les mesures de distributions porosimétriques données par l'intrusion au mercure, mais restent somme toutes dans les mêmes classes microstructurales vis à vis de la pénétration de l'eau que ceux à base de granulats calcaires.

Pour une nature de granulats donnée, dans les deux cas le mortier à base de ciment CEM V/A est plus poreux de 3% que le mortier à base de ciment CEM I. Ce résultat, largement discuté dans la littérature (*cf. Chapitre I, Partie A*), est attribué à la porosité internes des additions mais aussi aux nombreux nanopores présents dans les CSH.

Remarque : Les coefficients d'absorption d'eau des granulats calcaires et siliceux sont équivalents d'après leurs fiches techniques.

3.2.2.2 Porosimétrie mercure

Ces mesures sont réalisées sur trois échantillons.

Pour commencer, nous étudions la reproductibilité de ces mesures en comparant les distributions porosimétriques obtenues pour chacun des trois échantillons d'un même mortier et leur moyenne (figure II.11).

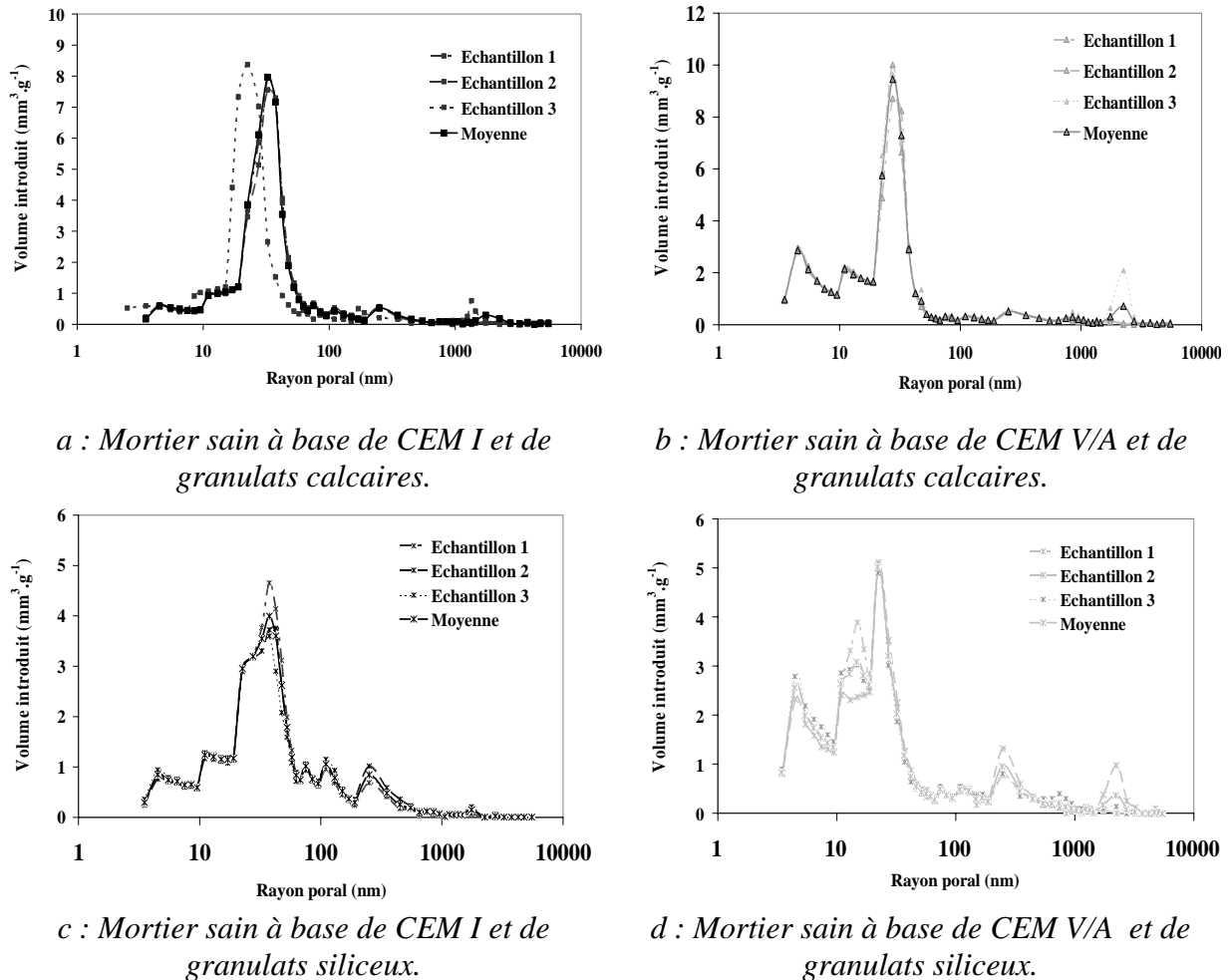


Figure II. 11 : Superposition des distributions porosimétriques de trois échantillons et de leur moyenne pour chacun des mortiers.

La moyenne des mesures des distributions porosimétriques des trois échantillons et les courbes de chacun des échantillons se superposent de manière assez rigoureuse pour ne considérer par la suite que ces moyennes pour chacun des mortiers.

Influence du type de liant sur la distribution porosimétrique :

Le volume cumulé relatif de mercure introduit au cours de l'essai est représenté en fonction de la classe de rayon de pores à laquelle il correspond. La figure II.12 compare les répartitions des deux mortiers sains à base de granulats calcaires.

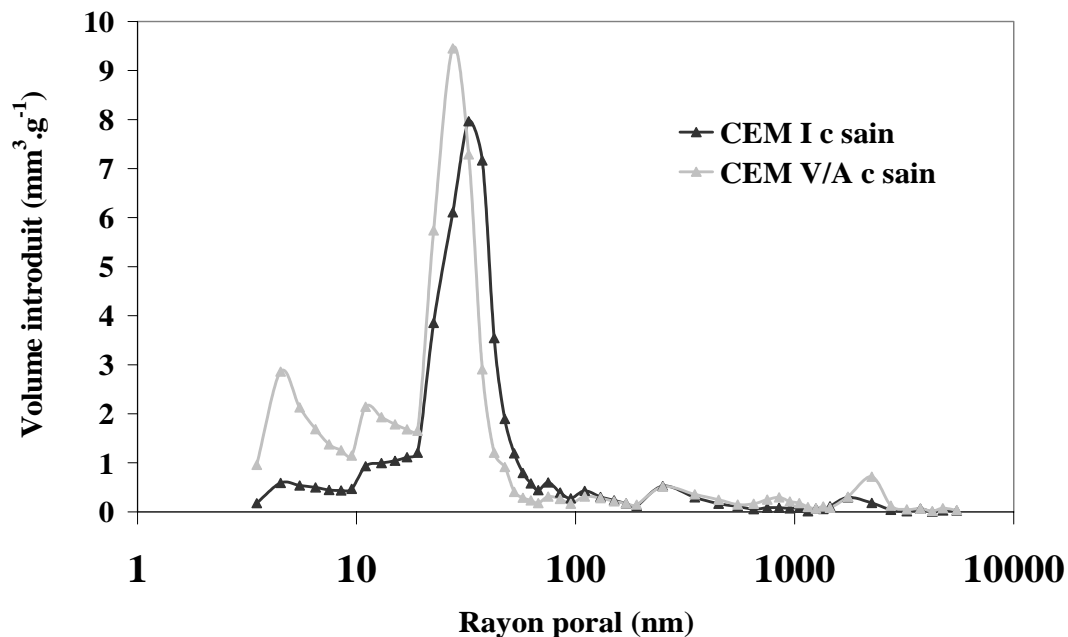


Figure II. 12 : Comparaison de la distribution porosimétrique pour les mortiers sains à base de granulats calcaires et de ciment CEM I ou CEM V/A.

Cette superposition nous permet de conclure quant à la taille et au nombre des pores présents dans les deux mortiers à base de granulats calcaires.

La courbe noire, relative au mortier de CEM I, présente un maximum pour des rayons de pores aux environs de 35 nm : environ 17% des pores du mortier sont de cette dimension et plus de 50% de la porosité, accessible au mercure dans ces conditions opératoires, est comprise entre 25 et 50 nm. Très peu de pores présentent un rayon supérieur 60 nm. La distribution est de nature monomodale gaussienne, typique pour les matériaux à base de ciment Portland ordinaire.

La courbe grise représentant la distribution porosimétrique du mortier à base de CEM V/A est décalée vers les petits pores par rapport à celle du mortier à base de CEM I. Elle comprend deux pics : le maximum du plus intense se situe pour des pores de rayon autour de 25 nm, 45% de la porosité correspond à des pores de rayons compris entre 20 et 40 nm. Le deuxième pic est attribuable à la microporosité interne des CSH, nombreux et plus denses (rapport C/S moindre) que dans le cas du ciment CEM I hydraté. Les pores de rayons entre 20 et 3 nm représentent plus de 40% de la totalité de la porosité mesurée.

Ce résultat avait déjà été observé pour des mortiers à base de ciment Portland et de cendres volantes [Cook *et al.*, 1987] et sont en accord avec la littérature (*cf. Chapitre I, Partie A*).

La figure II.13 superpose les distributions porosimétriques moyennes des mortiers à base de granulats siliceux et ciment CEM I ou CEM V/A.

Les observations faites suite à la comparaison des mortiers à base de granulats calcaires sont confirmées : la distribution porosimétrique moyenne du mortier à base de CEM I et de granulats siliceux présente un pic centré vers 40 nm alors que celle du mortier à base de CEM V/A et granulats siliceux est décalée vers les petits pores et comportent deux pics, le premier relatif à la porosité capillaire et le second à la porosité des hydrates.

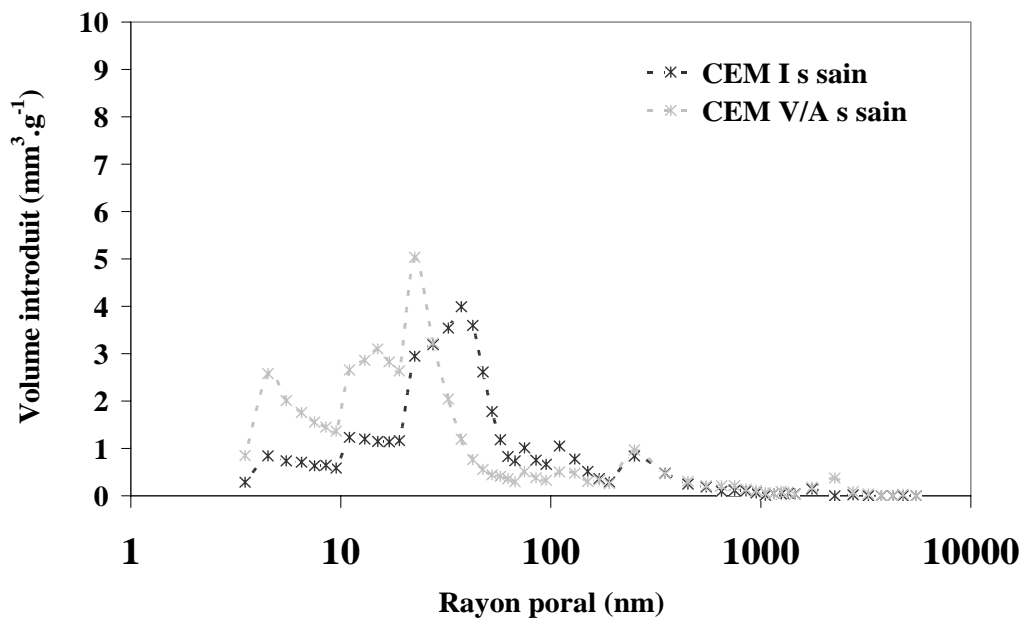


Figure II. 13 : Comparaison de la distribution porosimétrique des mortiers sains à base de granulats siliceux et de ciment CEM I ou CEM V/A.

La comparaison des distributions porosimétriques permet de conclure que la distribution porosimétrique des mortiers diffère pour les pores de petites tailles, de rayon inférieur à 50 nm : la porosité des mortiers à base de CEM V/A est plus fine que celle des mortiers à base de CEM I et comprend des tailles de petits pores plus variées.

Ce résultat reste pourtant à moduler car l'infraporosité (pores de rayon inférieur à 3 nm) n'est pas accessible pour les pressions de mercure d'essai et la macroporosité (pores de rayons supérieurs à 5000 nm) non mesurable suite à la présaturation de mercure sous vide primaire des échantillons.

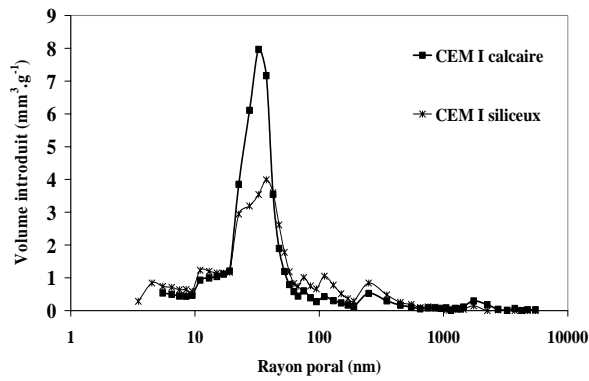
Influence du type de granulats sur la distribution porosimétrique :

La figure II.14 présente les superpositions des distributions porosimétriques des mortiers pour un même type de liant et une nature différente de granulats.

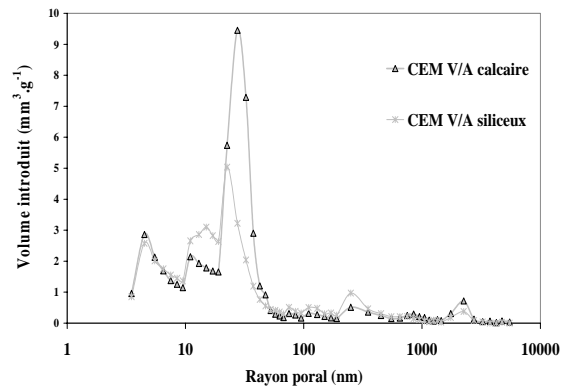
Les distributions porosimétriques pour un même type de liant présentent des allures semblables, les pics se situent à des valeurs de rayon poral proches, mais les pics principaux des distributions des mortiers à base de granulats calcaires sont plus intenses : ces mortiers semblent donc légèrement plus poreux, ce qui confirme les résultats de porosité accessible à l'eau (tableau II.8).

Le but recherché dans l'élaboration des formulations des mortiers à base de granulats siliceux était d'obtenir des matériaux ayant une microstructure la plus proche possible de celle des mortiers à base de granulats calcaires. Les études de porosimétrie par intrusion de mercure montrent que les microstructures des mortiers, pour un liant donné, sont très proches, sans être vraiment strictement les mêmes.

La suite de cette caractérisation indiquera si ces faibles écarts ont un impact ou non sur les propriétés de transfert, et s'il est possible d'en comparer les résultats.



a : Comparaison de la distribution porosimétrique pour les mortiers sains à base de ciment CEM I et granulats calcaires ou siliceux.



b : Comparaison de la distribution porosimétrique pour les mortiers sains à base de ciment CEM V/A et granulats calcaires ou siliceux.

Figure II. 14 : Comparaison des distributions porosimétriques des mortiers sains à base de ciment CEM I ou CEM V/A. Influence du type de granulats.

Comparaison de la distribution porosimétrique des quatre mortiers sains :

La figure II.15 regroupe les distributions porosimétriques moyennes des quatre mortiers sains.

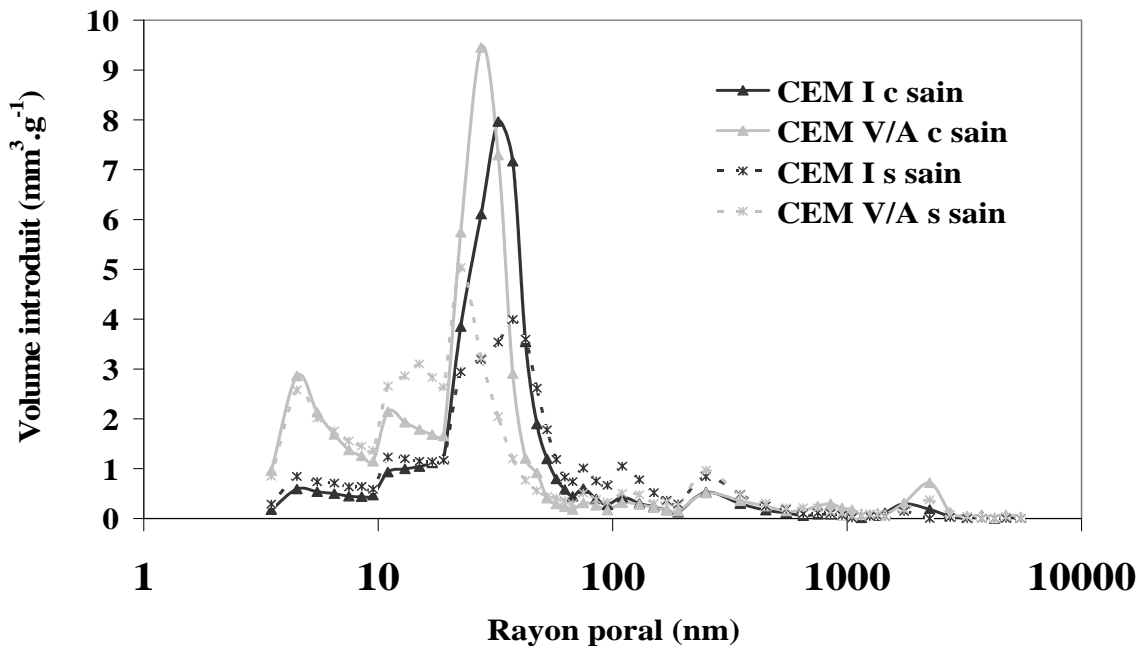


Figure II. 15 : Superposition de la distribution porosimétrique des quatre mortiers sains.

Données statistiques des mesures de porosimétrie par intrusion de mercure :

Le tableau II.9 expose les paramètres structuraux calculés suite à la mesure de porosimétrie mercure pour les quatre mortiers sains.

	Mortier à base de CEM I		Mortier à base de CEM V/A	
	Calcaire (230 jours)	Siliceux (316 jours)	Calcaire (211 jours)	Siliceux (296 jours)
Volume total des pores (mm³.g⁻¹)	57,2	42,6	55,0	46,7
Surface spécifique totale des pores (m².g⁻¹)	5,4	3,7	7,3	6,9
Rayon moyen des pores (nm)	37,0	40,3	28,8	17,9
Porosité totale (%)	12,3	9,3	11,5	9,6
Masse volumique de solide sec (kg.m⁻³)	2214	2271	2088	2177

Tableau II. 9 : Paramètres structuraux suite aux mesures de porosimétrie par intrusion de mercure sur les mortiers sains.

Les masses volumiques de solide (tableau II.9) sont obtenues par mesure du volume de mercure déplacé lors de l'immersion de l'échantillon dans la chambre de dilatométrie. Ces valeurs sont ainsi difficilement comparables avec celles calculées d'après les pesées hydrostatiques (cf. §3.2.2.1), mais les mêmes tendances sont retrouvées, à savoir des masses volumiques plus faibles pour les mortiers à base de CEM V/A, des masses volumiques plus grandes pour les mortiers à base de granulats siliceux pour un même type de ciment. La porosité totale est plus faible pour les mortiers à base de granulats siliceux quel que soit le ciment.

L'importante surface spécifique des mortiers à base de CEM V/A confirme la présence de nombreux petits pores : le rayon moyen des pores est plus faible pour les mortiers à base de CEM V/A quel que soit le type de granulats.

La comparaison des résultats de porosité accessible à l'eau (tableau II.8) et celle obtenue par intrusion de mercure (tableau II.9) amène deux commentaires.

Premièrement, les valeurs de porosité par intrusion au mercure sont beaucoup plus faibles (environ de moitié). Ceci est dû à la présaturation en mercure sous vide primaire des échantillons qui comble la macroporosité, ainsi non mesurée. Un autre biais de cette mesure est à considérer, c'est le phénomène de « *bouteille d'encre* » qui, entre autre, sur estime le volume de petits pores.

Deuxièmement, la porosité obtenue par pesées hydrostatiques est plus élevée pour les mortiers à base de CEM V/A pour un même type de granulats alors que la hiérarchie de ces résultats est inversée dans les mesures de porosimétrie mercure. L'eau étant un liquide mouillant, la mesure prend en compte tous les pores. Le mercure étant non mouillant, la pression d'essai ne permet pas de pénétrer dans les pores de rayon inférieur à 3 nm, toute une partie de la nanoporosité n'est pas prise en compte, alors qu'elle est très développée dans les mortiers à base de CEM V/A, créant le déficit observé dans les résultats [Day *et al.*, 1988].

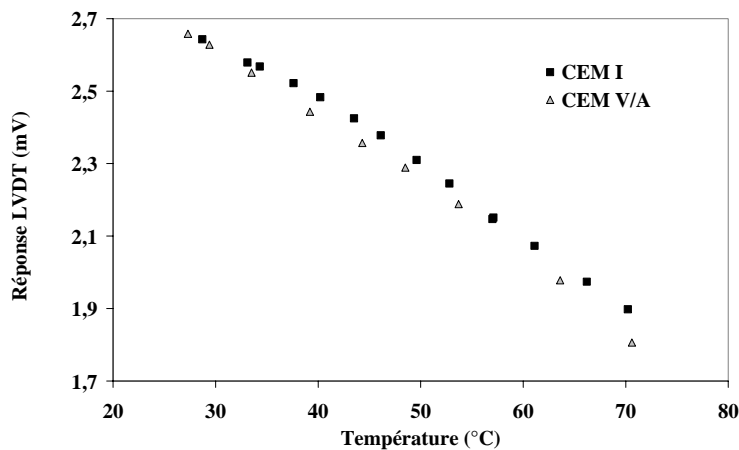
L'étude microstructurale des matériaux montre que les mortiers à base de granulats siliceux sont plus compacts que ceux à base de granulats calcaires, pour un même type de ciment considéré, et que quelle que soit la nature du granulat, les mortiers à base de CEM V/A ont une microstructure plus fine, de plus petits pores dus à la présence d'hydrates denses : les CSH.

Ces mesures corroborent les valeurs de résistance mécanique précédemment mesurées : pour les mortiers à base de CEM I les granulats siliceux diminuent la porosité et la résistance mécanique augmente. Pour les matériaux à base de CEM V/A, leur microstructure compacte et la présence des CSH, qui jouent un rôle important dans les propriétés mécaniques, contribuent à améliorer les résistances mécaniques. L'effet pouzzolanique prépondérant masque alors le bénéfice de l'utilisation des granulats siliceux puisque les valeurs de résistances sont comparables pour les deux mortiers à base de CEM V/A.

3.2.3 MESURE DU COEFFICIENT DE DILATATION THERMIQUE

Le coefficient de dilatation thermique n'a été mesuré que sur les mortiers à base de granulats calcaires.

D'après la pente des droites de déformations des LVDT en fonction de la température de l'étuve (figure II.16) et la courbe de calibrage de ces capteurs, le calcul du coefficient de dilatation thermique α est possible (tableau II.10).



	CEM I (285 j)	CEM V/A (93 j)
α ($\mu\text{m}/\text{m}/^\circ\text{C}$)	7,2	7,1

Tableau II. 10 : Coefficient de dilatation thermique α des mortiers sains à base de granulats calcaires.

Figure II. 16 : Evolution de la réponse des LVDT due à la déformation en fonction de la température pour les mortiers sains à base de granulats calcaires.

Le coefficient de dilatation thermique des deux mortiers à base de granulats calcaires est comparable, la nature du ciment ne semble pas affecter l'expansion en température de la matrice cimentaire des matériaux.

Ces valeurs sont proches de celles mesurées sur les béton de référence : $6 \mu\text{m}/\text{m}/^\circ\text{C}$ pour le béton à base de CEM I [Mary-Dippe, 2001] et $9,5 \mu\text{m}/\text{m}/^\circ\text{C}$ pour le béton à base de CEM V/A [Commene, 2001].

3.2.4 MESURE DES PROPRIETES DE TRANSFERT

3.2.4.1 Perméabilité à l'oxygène

La perméabilité à l'oxygène est mesurée selon la recommandation AFREM [AFPC-AFREM, 1997b] pour trois états de saturation : 70, 30% et 0% (état sec).

Seuls sont présentés les résultats à l'état sec qui permettent de comparer les mortiers entre eux, les perméabilités à l'oxygène pour les divers taux de saturation sont consignées en annexe.

Lors de chacun des essais, la perméabilité apparente à l'oxygène k_a (m^2) est mesurée pour trois pressions d'entrée : 0,1; 0,25 et 0,4 MPa.

Pour valider l'hypothèse de la non influence des réactions d'hydratation au delà d'un certain temps de cure, mais aussi pour vérifier la reproductibilité de la mesure de perméabilité à l'oxygène d'une éprouvette à une autre, des échantillons d'une première éprouvette ont été testés (échantillon 1, échantillon 2 et échantillon 3) puis d'autres issus d'un autre corps d'épreuve ayant subi une cure humide prolongée (échantillon 1 bis, échantillon 2 bis et échantillon 3 bis).

Perméabilité à l'oxygène du mortier sain à base de CEM I et granulats calcaires :

Pour le mortier à base de CEM I et granulats calcaires, les durées de cure sont de 69 et 339 jours.

	k_a 0%, 0.1 ($10^{-17} m^2$)	k_a 0%, 0.25 ($10^{-17} m^2$)	k_a 0%, 0.4 ($10^{-17} m^2$)	k 0%,i ($10^{-17} m^2$)	Q_{mol}/Q_{total} , 0.25 (%)
Ech 1, 69 j	8,38	6,09	5,05	0,7	65
Ech 2, 69 j	6,80	5,09	4,40	2,0	81
Ech 1 bis, 339 j	6,98	5,26	4,39	2,0	63
Ech 2 bis, 339 j	5,75	4,81	3,63	2,0	56
Moyenne	7,0 ± 1	5,4 ± 0,5	4,4 ± 0,5	1,7 ± 0,6	66 ± 3

Tableau II. 11 : Résultats des essais de perméabilité au gaz sur le mortier sain à base de CEM I et granulats calcaires.

Perméabilité à l'oxygène du mortier sain à base de CEM V/A et granulats calcaires :

En ce qui concerne le mortier à base de CEM V/A et de granulats calcaires, les durées de cures observées sont de 148 et 340 jours.

	k_a 0%, 0.1 ($10^{-17} m^2$)	k_a 0%, 0.25 ($10^{-17} m^2$)	k_a 0%, 0.4 ($10^{-17} m^2$)	k_a 0%,i ($10^{-17} m^2$)	Q_{mol}/Q_{total} 0.25 (%)
Ech 1, 148 j	5,35	4,47	3,91	2,6	41
Ech 2, 148 j	7,24	5,24	5,18	2,8	53
Ech 2 bis, 340 j	9,93	8,24	7,80	4,0	34
Ech 3 bis, 340 j	5,17	3,79	3,37	1,9	62
Moyenne	6,9 ± 2	5,4 ± 2	5,0 ± 2	2,9 ± 0,7	47 ± 10

Tableau II. 12 : Résultats des essais de perméabilité au gaz sur le mortier sain à base de CEM V/A et granulats calcaires.

Perméabilité à l'oxygène du mortier sain à base de CEM I et granulats siliceux :

Au moment de la saturation sous vide, le mortier à base de CEM I et de granulats siliceux est âgé de 77 jours pour la première campagne d'essai et de 282 jours pour la seconde.

	$k_a 0\%, 0.1$ ($10^{-17} m^2$)	$k_a 0\%, 0.25$ ($10^{-17} m^2$)	$k_a 0\%, 0.4$ ($10^{-17} m^2$)	$k_a 0\%, i$ ($10^{-17} m^2$)	$Q_{mol}/Q_{total 0.25}$ (%)
Ech 1, 77 j	14,2	10,9	10,1	6,0	71
Ech 2, 77 j	11,5	9,6	8,8	6,1	37
Ech 1 bis, 282 j	13,2	11,7	10,8	8,0	36
Ech 2 bis, 282 j	11,4	9,3	8,7	5,2	44
Moyenne	12,6 ± 1	10,3 ± 1	9,6 ± 1	6,3 ± 1	46 ± 11

Tableau II. 13 : Résultats des essais de perméabilité au gaz sur le mortier sain à base de CEM I et granulats siliceux.

Perméabilité à l'oxygène du mortier sain à base de CEM V/A et granulats siliceux :

Les mesures sont effectuées sur des échantillons ayant subi une cure humide de 136 jours et de 280 jours.

	$k_a 0\%, 0.1$ ($10^{-17} m^2$)	$k_a 0\%, 0.25$ ($10^{-17} m^2$)	$k_a 0\%, 0.4$ ($10^{-17} m^2$)	$k_a 0\%, i$ ($10^{-17} m^2$)	$Q_{mol}/Q_{total 0.25}$ (%)
Ech 1, 136 j	8,1	6,7	6,4	7,0	61
Ech 2, 136 j	15,5	11,7	10,7	6,0	59
Ech 1 bis, 280 j	2,54	2,07	2,04	2,1	31
Ech 2 bis, 280 j	2,44	2,04	1,87	2,0	30
Moyenne	7,1 ± 6	5,6 ± 4	5,2 ± 3	4,2 ± 2	45 ± 15

Tableau II. 14 : Résultats des essais de perméabilité au gaz sur le mortier sain à base de CEM V/A et granulats siliceux.

Les matériaux semblent stables en ce qui concerne les réactions d'hydratation et leur impact sur la perméabilité à l'oxygène : il n'y a pas de différences notables entre les résultats en fonction de la durée de cure pour les quatre mortiers.

Récapitulatif des mesures de perméabilités à l'oxygène des mortiers sains :

La figure II.17 compare les courbes de variation de la perméabilité à l'oxygène moyenne calculée d'après les valeurs des divers échantillons des quatre mortiers en fonction de la pression d'essai moyenne P_m (Pa) à l'état sec.

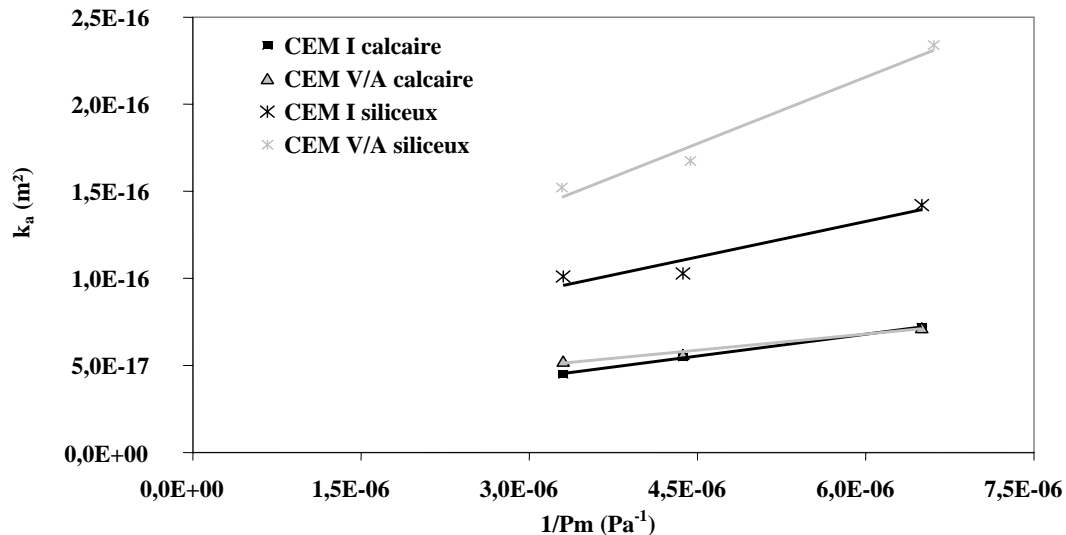


Figure II. 17 : Comparaison des courbes de variation de la perméabilité à l'oxygène en fonction de la pression d'entrée pour les mortiers sains à l'état sec.

Le tableau suivant récapitule les moyennes des perméabilités apparentes et intrinsèques à l'oxygène et de la part d'écoulement moléculaire à l'état sec et pour une pression d'entrée de 0,25 MPa pour les quatre mortiers sains :

	Mortier à base de CEM I		Mortier à base de CEM V/A	
	Calcaire	Siliceux	Calcaire	Siliceux
$k_{0\%, 0,25}$ (10^{-17} m^2)	$5,4 \pm 2$	$10,3 \pm 1$	$5,4 \pm 2$	$5,6 \pm 5$
k_i état sec (10^{-17} m^2)	$1,7 \pm 0,6$	$6,3 \pm 1$	$2,9 \pm 0,7$	$4,2 \pm 2$
$Q_{\text{mol}}/Q_{\text{total}}$ 2,5 bar (%)	66 ± 3	46 ± 11	47 ± 10	45 ± 15

Tableau II. 15 : Tableau récapitulatif des perméabilités à l'oxygène des mortiers sains.

Les perméabilités, et notamment intrinsèques, sont légèrement plus élevées pour les mortiers à base de granulats siliceux, pour un même ciment. Ce résultat pourrait s'expliquer par la quantité d'air occlus, induisant des macrodéfauts, supérieure dans les mortiers à base de granulats siliceux.

Toutefois, la présence de cendres volantes et de laitiers de hauts fourneaux ne modifie pas significativement la perméabilité à l'oxygène des mortiers sains, les valeurs restent comparables si on tient compte de la dispersion et de la sensibilité des mesures.

La revue de l'état de l'art (cf. Chapitre 1, Partie A) mentionne la dépendance de la perméabilité au gaz au diamètre de pore critique (paramètre proche dans le cas des mortiers sains, cf. tableau II.14) et à la porosité connectée, macroporosité équivalente pour les deux matériaux formulés à partir d'un même granulat.

Pour ce qui est de la part d'écoulement moléculaire, elle apparaît un peu plus importante pour les mortiers à base de ciment ordinaire, pour un même type de granulat, et pour les mortiers contenant des granulats calcaires, si l'on considère un ciment de même nature.

Ces résultats sont à interpréter en considérant les distributions porosimétriques des mortiers sains (figure II.15). En effet, l'écoulement moléculaire se produit quand le diamètre des pores est comparable ou inférieur au libre parcours moyen des molécules d'oxygène. A 20°C,

$\lambda_{O_2} = 100$ nm. Des écoulements moléculaires ont donc lieu dans les pores de rayon inférieur ou égal à 50 nm. Si l'on considère que l'écoulement n'est possible que dans les pores de rayon supérieur à 15 nm (cf. Chapitre I, Partie A, § 2.1.1), seule la fraction de pores comprise entre 15 et 50 nm participe à l'écoulement moléculaire. D'après les résultats de porosimétrie d'intrusion de mercure, les mortiers qui présentent le plus grand volume poreux dans cet intervalle considéré sont respectivement, le mortier à base de CEM I et de granulats calcaires, le CEM V/A calcaire, le CEM I siliceux et pour finir le CEM V/A siliceux.

Etant donnée l'importante dispersion de ces mesures, des résultats complémentaires seraient utiles pour confirmer nos observations.

3.2.4.2 Perméabilité à l'eau

Ces essais étant très longs, ils ne sont menés que sur les mortiers à base de granulats calcaires, à Sherbrooke comme à Toulouse.

Perméabilité à l'eau mesurée à Sherbrooke :

La perméabilité à l'eau des échantillons est mesurée grâce à un perméamètre de type Bernaix, en mode radial divergent et convergent et en mode longitudinal.

Cette campagne d'essais a été menée au laboratoire LMRGA de l'Université de Sherbrooke.

Différentes cellules en parallèle permettent d'effectuer simultanément plusieurs tests.

Les mesures pour les différents modes (radial convergent, radial divergent et longitudinal) sont présentées dans le tableau II.16.

		Mortier à base de CEM I calcaire	Mortier à base de CEM V/A calcaire
k_{eau} ($\cdot 10^{-22} m^2$) Mode radial divergent	Echantillon 1	152	11,5
	Echantillon 2	154	11,0
	Moyenne	153 ± 1 (230 jours)	$11 \pm 0,5$ (146 jours)
k_{eau} ($\cdot 10^{-22} m^2$) Mode radial convergent	Echantillon 1	9,5	
	Echantillon 2	10,9	$< 10^{-22} m^2$
	Moyenne	$10,2 \pm 0,7$ (131 jours)	
Mode longitudinal		$< 10^{-22} m^2$	$< 10^{-22} m^2$

Tableau II. 16 : Perméabilité à l'eau des mortiers à base de granulats calcaires sains. Mesures au perméamètre Bernaix.

Le tableau II.16 montre que les valeurs de perméabilité à l'eau du mortier à base de CEM I sont environ un ordre de grandeur plus importantes que celles du mortier à base de CEM V/A. En effet, la perméabilité à l'eau est sensible à la porosité capillaire mais aussi fonction de la tortuosité des chenaux et de l'anisotropie du système [Mehta, 1986], plus importante dans le mortier à base de CEM V/A qui comporte plus de petits pores (cf. §3.2.2.2).

La mesure en écoulement longitudinal n'a pu être obtenue : la durée expérimentale était trop courte (plus de trois mois) pour obtenir la percolation au travers des échantillons d'environ 110 mm de hauteur.

Les perméabilités en mode radial divergent et radial convergent présentent plus d'un ordre de grandeur de différence pour les deux mortiers à base de granulats calcaires. Ceci est dû à la nature des contraintes subies par l'échantillon dans ces deux modes.

Confiné dans la cellule, l'échantillon est soumis à trois contraintes effectives : σ_r - contrainte radiale -, σ_t - contrainte tangentielle - et σ_z - contrainte longitudinale (figure II.18).

Étant donnée la symétrie de révolution de l'échantillon cylindrique de rayon r (m) et en supposant le matériau homogène et ses propriétés mécaniques isotropes, ces contraintes sont principales en tout point de l'échantillon.

L'équilibre est alors défini par l'équation suivante :

$$\frac{d\sigma_r}{dr} + \frac{\sigma_r - \sigma_\theta}{r} + F(r) = 0 \quad \text{Equation II. 14}$$

$F(r)$ (N) désigne la force de masse due à l'écoulement, soit :

$$F(r) = -\frac{dP}{dr} = -\frac{\Delta P}{Ln r^2 / r_1} \frac{1}{r} \text{ ou } (\lambda + 2\mu) \frac{d\theta}{dr} \quad \text{Equation II. 15}$$

avec : ΔP : différentiel de pression (Pa)

r_1 et r_2 : points extrêmes du cheminement de l'eau dans le matériau

λ et μ coefficients de Lamé : $\lambda = \frac{E\nu}{(1+\nu)(1-2\nu)}$ et $\mu = \frac{E}{2(1+\nu)}$

si E désigne le module d'Young du matériau et ν le coefficient de Poisson du matériau.

σ : dilatation cubique : $\theta = \frac{du}{dr} + \frac{u}{r} + e$

avec : $\frac{du}{dr}$: déformation radiale et e : déformation longitudinale

En posant $\delta = \frac{1}{\lambda + 2\mu} \frac{P}{Ln r^2 / r_1}$

Par intégration de l'équation II.14 : $u = ar + \frac{b}{r} + \frac{\delta}{2} r Ln r$; $\frac{du}{dr} = a - \frac{b}{r^2} + \frac{\delta}{2} Ln r + \frac{\delta}{2}$

Et $\theta = 2a + e + \frac{\delta}{2} + \delta Ln r$ où a et b sont des constantes d'intégration

Il vient : $\sigma_r = \lambda(2a + e + \frac{\delta}{2}) + 2\mu(a + \frac{\delta}{2}) + (\lambda + \mu) Ln r - 2\mu \frac{b}{r^2}$

et $\sigma_\theta = \lambda(2a + e + \frac{\delta}{2}) + 2\mu a + (\lambda + \mu) Ln r - 2\mu \frac{b}{r^2}$

En considérant les conditions aux limites soit $\sigma_r(r_1) = \sigma_r(r_2) = 0$:

$$\sigma_r = \frac{P}{2(1-\nu)} \left[\frac{r^2 Ln r^2 / r + r^2 Ln r / r_1}{(r^2 - r_1^2) Ln \frac{r^2}{r_1}} - \frac{r^2 r^2}{(r^2 - r_1^2) r^2} \right] \quad \text{Equation II. 16}$$

$$\sigma_{\theta} = \frac{P}{2(1-\nu)} \left[\frac{r2^2 \text{Ln } r2/r + r1^2 \text{Ln } r/r1}{(r2^2 - r1^2) \text{Ln } r2/r1} - \frac{r1^2 r2^2}{(r2^2 - r1^2) r^2} + \frac{1-2\nu}{\text{Ln } r2/r1} \right] \quad \text{Equation II. 17}$$

σ_z peut être considérée comme constante sur la section droite de l'échantillon et calculée en prenant la force F égale à la différence des pressions P qui s'exercent sur les deux faces de la zone dans laquelle l'écoulement n'est pas radial :

$$F = \pi P r^2 - \int_{r1}^{r2} 2\pi r u dr \quad \text{et} \quad u = P \frac{\text{Ln } r/r1}{\text{Ln } r2/r1} \quad \text{donc :} \quad \sigma_z = \frac{F}{\pi(r2^2 - r1^2)} \quad \text{Equation II. 18}$$

En prenant deux valeurs pour r1 et r2, l'application numérique (figure II.18) montre que les contraintes sont toujours de compression (comptées positivement) dans le cas des essais en mode radial convergent, non uniformes mais proportionnelles au différentiel de pression P.

Lors de l'essai en mode radial divergent, l'eau à la pression P est introduite à l'intérieur de l'échantillon et la paroi extérieure n'est soumise qu'à une contre pression négligeable devant la pression P. Le sens de l'écoulement est inversé par rapport au problème précédent.

σ_r reste inchangée et toujours de nature compressive, mais σ_t et σ_z deviennent des contraintes de traction (figure II.18). L'échantillon est alors soumis à un champ de contraintes tel que les contraintes les plus intenses σ_z et σ_t soient des contraintes de traction, non uniformes, mais d'intensité proportionnelle à la pression P de l'eau dans l'intérieur de l'échantillon. Le gradient d'écoulement, lui non plus uniforme, est égal en tout point à celui qui existait lors de la percolation radiale convergente pour une même valeur de pression.

En conclusion, en mode convergent l'échantillon est soumis à un champ de contraintes de compression alors qu'en mode divergent il subit un champ de tractions très intenses.

Lorsque l'échantillon est soumis à un champ de contraintes de traction (plan transversal), les lèvres des fissures s'écartent et la perméabilité augmente. Par contre, ces lèvres se referment lorsque le matériau est soumis à un champ de contraintes de compression et la perméabilité diminue.

L'échantillon risque d'être endommagé quand la pression d'essai en mode divergent atteint une valeur suffisante pour que les contraintes effectives de traction dépassent la résistance du matériau. On parle de claquage hydraulique.

Le claquage hydraulique survient plus rapidement en mode divergent car il suscite des contraintes de traction. Il est d'usage d'admettre que les contraintes de traction σ_t et de compression sont reliées par la relation suivante : $\sigma_t = \frac{1}{10} \sigma_c$.

Les mesures de résistance en compression sur nos mortiers donnent : $\sigma_c = 75 \text{ MPa}$ d'où $\sigma_t = 7,5 \text{ MPa}$. En travaillant à 2 MPa dans les perméamètres Bernaix, soit $1,53 P = 3,06 \text{ MPa}$ de contrainte effective, on se situe donc sous le seuil d'endommagement des mortiers, voir même dans la zone de consolidation de ceux-ci en considérant la courbe de contrainte en fonction de la déformation du mortier.

Le rapport k_d/k_c entre la perméabilité à l'eau en mode radial divergent et la perméabilité à l'eau en mode radial convergent est utilisé par Bernaix [Bernaix, 1967] pour classer les roches, reconnaître leur type de structure (feuilletés ou vacuolaires) et l'orientation préférentielle des fissures. Niemants [Niemants, 1989] et Palardy [Palardy, 1996] appliquent

cette détermination aux matériaux cimentaires pour notamment évaluer l'ouverture à la limite entre la pâte et les grains ou entre la roche et des coulis injectés et ainsi relater de l'état d'altération. Les rapports k_d/k_c évoqués varient entre 1 et 10^5 .

Pour nos mortiers à base de granulats calcaires, ce rapport est égal à 15 dans le cas du CEM I et inférieur à 11 dans le cas du CEM V/A. L'état d'altération, soit de fissuration dans le sens d'écoulement, est donc faible pour nos matériaux. Il est tout de même plus élevé pour le mortier à base de ciment ordinaire, résultat attendu quand les résistances mécaniques des mortiers sont considérées.

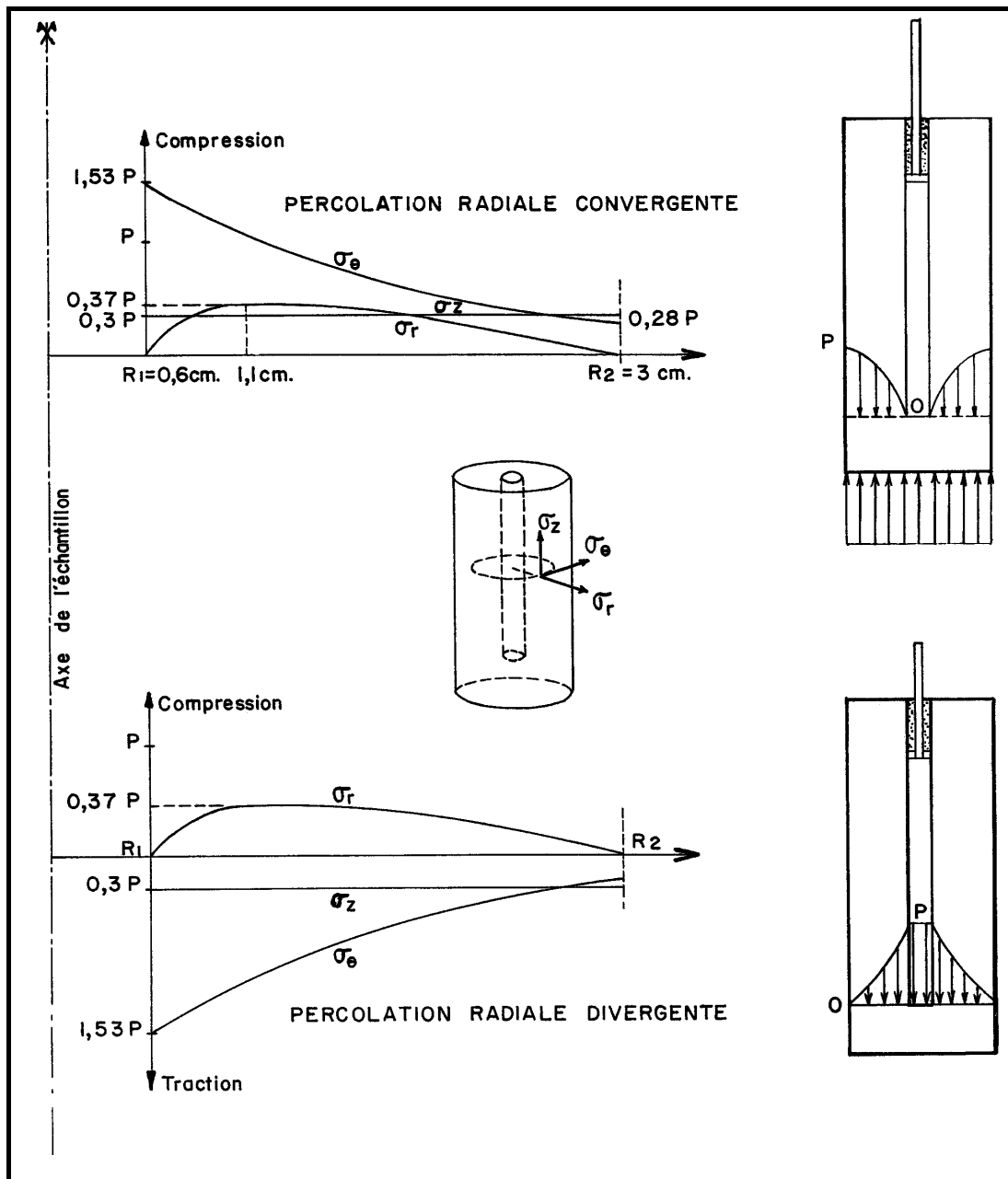


Figure II. 18 : Contraintes dans l'échantillon Bernaix créées par l'écoulement radial d'après [Bernaix, 1967].

En aucun cas les perméabilités en mode radial et longitudinal ne sont comparables car les sollicitations mécaniques des échantillons au cours des essais sont très différentes.

Perméabilité à l'eau mesurée à Toulouse :

Le tableau II.17 récapitule les mesures de perméabilités à l'eau faites par le perméamètre de Toulouse.

	Mortier à base de CEM I calcaire	Mortier à base de CEM V/A calcaire
Echantillon 1 (10^{-20}m^2)	12,6	5,9
Echantillon 2 (10^{-20}m^2)	41,0	5,6
Echantillon 3 (10^{-20}m^2)	24,1	5,8
Moyenne k_{eau} (10^{-20}m^2)	26 ± 10	$5,8 \pm 0,1$

Tableau II. 17 : Tableau récapitulatif des résultats de perméabilité à l'eau mesurées au LMDC pour les mortiers sains à base de granulats calcaires.

La perméabilité à l'eau moyenne pour les mortiers à base de CEM I est environ cinq fois celle des mortiers à base de CEM V/A du fait d'une structure plus ouverte et moins tortueuse.

Cette observation corrobore les mesures effectuées à Sherbrooke (différence d'un ordre de grandeur entre les matériaux à base de ciment ordinaire et de ciment composé), pourtant les valeurs des perméabilités mesurées ne sont pas comparables : l'essai de Toulouse se rapprocherait de celui dans le perméamètre Bernaix fonctionnant en mode longitudinal pour lequel aucun écoulement n'avait été observé.

Cette différence peut être expliquée par la géométrie de l'éprouvette : à Sherbrooke l'épaisseur de l'éprouvette est d'environ 100 mm alors qu'à Toulouse elle est de 50 mm. Si l'on considère la différence que cela engendre au niveau du temps d'établissement du régime permanent (TERPE), l'absence d'écoulement lors de l'essai de Sherbrooke se justifie [Verdier *et al.*, 2002]. Pour une perméabilité de $5 \cdot 10^{-20} \text{ m}^2$ (équivalente à la perméabilité à l'eau du mortier à base de CEM V/A), le TERPE est d'environ 19 jours pour 50 mm d'épaisseur (et un rayon d'échantillon de 110 mm) contre 74 jours pour 100 mm d'épaisseur (35 mm de rayon), le différentiel de pression considéré étant de 2 MPa.

Pour obtenir une valeur de perméabilité, l'essai en mode longitudinal à Sherbrooke devrait durer au moins quatre mois et non pas trois mois comme cela a été fait.

Quel que soit le mode de mesure, la perméabilité à l'eau des mortiers à base de CEM I et granulats calcaires est environ un ordre de grandeur plus importante que celle des mortiers à base de CEM V/A et granulats siliceux.

3.3 COEFFICIENT DE DIFFUSION EFFECTIF DES IONS CHLORURE

Le coefficient effectif de diffusion des chlorures est évalué par le LMDC test, mesure de diffusion accélérée sous champ électrique.

Les courbes d'appauvrissement de la solution amont au cours du test de migration pour les quatre matériaux sont tracées sur la figure II.19. L'âge des mortiers au moment de la mesure est précisé dans le tableau II.18 qui regroupe l'ensemble des résultats obtenus pour les quatre mortiers sains étudiés.

	Mortier à base de CEM I		Mortier à base de CEM V/A	
	Calcaire (61 jours)	Siliceux (77 jours)	Calcaire (176 jours)	Siliceux (186 jours)
Echantillon 1 De_{Cl^-} ($10^{-13} m^2.s^{-1}$)	17,3	19,8	2,6	6,1
Echantillon 2 De_{Cl^-} ($10^{-13} m^2.s^{-1}$)	17,3	24,4	3,4	5,5
Echantillon 3 De_{Cl^-} ($10^{-13} m^2.s^{-1}$)	19,6	19,6	5,4	4,6
Moyenne De_{Cl^-} ($10^{-13} m^2.s^{-1}$)	$18,0 \pm 0,3$	$21,2 \pm 0,3$	$3,8 \pm 0,6$	$4,5 \pm 0,4$

Tableau II. 18 : Tableau récapitulatif des résultats de mesure du coefficient de diffusion effectif des chlorures pour les mortiers sains.

Le coefficient de diffusion effectif des ions chlorure des mortiers à base de CEM I est plus de quatre fois ceux obtenus pour les mortiers à base de CEM V/A, quelle que soit la nature du granulat.

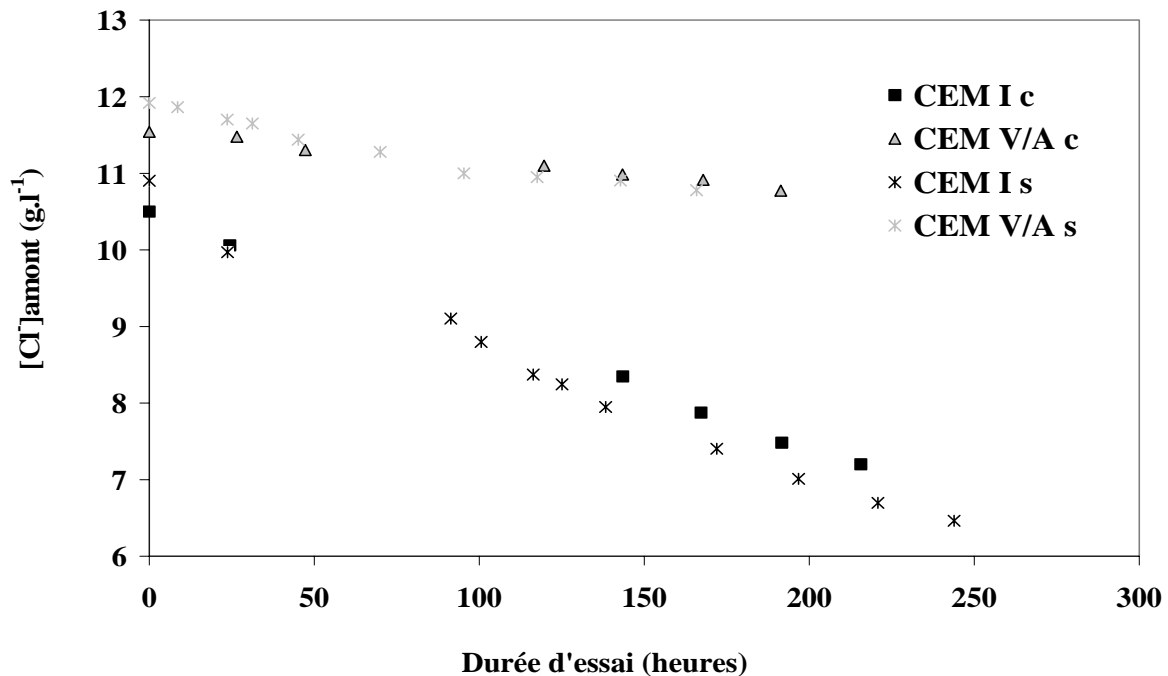


Figure II. 19 : Comparaison des courbes d'appauvrissement de la solution amont en chlorures au cours du LMDC test pour les mortiers sains.

La diffusivité n'est pas seulement fonction de la porosité totale, mais aussi liée à la structure du réseau poreux, à sa tortuosité et à sa connectivité (cf. Chapitre I, Partie A).

Les résultats obtenus sont interprétables grâce aux distributions porosimétriques des essais de porosité au mercure qui ont révélé une matrice plus fine et un réseau poreux plus discontinu pour les mortiers à base de CEM V/A suite à la segmentation capillaire et au tapissage des pores par les produits de réaction pouzzolanique des cendres volantes et des laitiers et les produits d'hydratation des laitiers qui rendent d'autant plus difficile la diffusion.

Le type de granulat ne semble pas affecter la diffusivité car les valeurs du coefficient effectif des ions chlorure sont du même ordre de grandeur pour un même ciment, que les granulats soient calcaires ou siliceux.

4 RECAPITULATIF DES PROPRIETES DES MATERIAUX SAINS

Le tableau II.19 récapitule les propriétés des mortiers déterminées lors de leur caractérisation à l'état sain.

	Paramètre physique	Mortier à base de CEM I		Mortier à base de CEM V/A		
		Calcaire	Siliceux	Calcaire	Siliceux	
Formulation	E/C	0,40	0,40	0,42	0,42	
	C/S	0,45	0,45	0,54	0,54	
	ρ théorique (kg.m^{-3})	2287	2287	2217	2217	
Caractéristiques à l'état frais	Affaissement (cm)	20	20	20	20	
	Maniabilité LCPC (s)	4	5	2	9	
	ρ apparente (kg.m^{-3})	2288	2257	2224	2211	
	Air occlus (%)	2,2	2,9	2,3	2,8	
Caractéristiques mécaniques	Résistance en flexion (MPa)	10	9	10	9	
	Résistance en compression (MPa)	78	82	87	87	
Caractéristiques microstructurales	ρ apparent sèche (kg.m^{-3})	2150	2160	2045	2065	
	ρ apparent saturée (kg.m^{-3})	2342	2322	2263	2256	
	Porosité ε (%)	19	16	22	19	
	Porosité mercure	Volume total des pores ($\text{mm}^3.\text{g}^{-1}$)	57,2	42,6	55,0	46,7
		Surface spécifique totale des pores ($\text{m}^2.\text{g}^{-1}$)	5,4	3,7	7,3	6,9
		Rayon moyen des pores (nm)	37,0	40,3	28,8	17,9
Porosité totale (%)		12,3	9,3	11,5	9,6	
Caractéristiques thermiques	Coefficient de dilatation thermique α ($\mu\text{m}/\text{m}/^\circ\text{C}$)	7,2		7,1		
Propriétés de transfert	$k_{\text{gaz}} 0\%, 0,25$ (10^{-17} m^2)	5,4	10,3	5,4	5,6	
	$k_{\text{eau}} 20^\circ\text{C} 2 \text{ MPa}$ (10^{-22} m^2) (Bernaix)	Divergent	153		11	
		Convergent	11			
	$k_{\text{eau}} 20^\circ\text{C} 3 \text{ MPa}$ (10^{-20} m^2) (LMDC)	26		5,8		
D_{eCl^-} ($10^{-13} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$)	18,0	21,2	3,8	4,5		

Tableau II. 19 : Tableau récapitulatif des caractérisations des mortiers.

Références bibliographiques relatives au Chapitre II :

A

- [**Abbas, 1998**] Abbas A. (1998) *Ecoulements gazeux dans les bétons partiellement saturés : application à la mesure de perméabilité*. Thèse de Doctorat, INSA, Toulouse, France, 154 p.
- [**AFPC-AFREM, 1997a**] (1997) Détermination de la masse volumique apparente et de la porosité accessible à l'eau. *Méthodes recommandées pour la mesure des grandeurs associées à la durabilité*. Compte rendu des journées techniques AFPC-AFREM, Toulouse, p. 121-124.
- [**AFPC-AFREM, 1997b**] (1997) Essai de perméabilité aux gaz du béton durci : mode opératoire recommandé. *Méthodes recommandées pour la mesure des grandeurs associées à la durabilité*. Compte rendu des journées techniques AFPC-AFREM, Toulouse, p. 125-135.
- [**ASTM, 1993**] Norme ASTM (1993) Standard test method for linear thermal expansion of solid materials by thermomechanical analysis, designation E 831-93.
- [**ASTM, 1995a**] Norme ASTM (1995) Standard test method for linear thermal expansion of rigid solids with interferometry, designation E 289-95.
- [**ASTM, 1995b**] Norme ASTM (1995) Standard test method for linear thermal expansion of solid materials with a vitreous silica dilatometer, designation E 228-95.
- [**ASTM, 1995c**] Norme ASTM (1995) Standard test method for measurement of thermal expansion rock using a dilatometer, designation D 4535-85.

B

- [**Baroghel-Bouny, 1994**] Baroghel-Bouny V. (1994) *Caractérisation des pâtes de ciment et des bétons. Méthodes, analyses et résultats*. Thèse de Doctorat, LCPC, Paris, France.
- [**Baron, 1982**] Baron J. (1982) *Le béton hydraulique : connaissance et pratique*. Presse de l'ENPC, Paris, France.
- [**Bernaix, 1967**] Bernaix J. (1967) *Contribution à l'étude de la stabilité des barrages-voûtes : étude géotechnique de la gorge de Malpasset*. Ed. Dunod, Paris, France, 215 p.
- [**Bogue, 1952**] Bogue (1952) *La chimie du ciment Portland*. Ed. Eyrolles, Paris, France.
- [**Bourdette, 1994**] Bourdette B. (1994) *Durabilité du mortier : prise en compte des auréoles de transition dans la caractérisation et la modélisation des processus physiques et chimiques d'altération*. Thèse de Doctorat, INSA, Toulouse, France, 205 p.

C

- [**Calibé, 2000**] Rapport des travaux du groupe de travail Calibé (2000) *Méthode d'essai. Suivi rhéologique sur mortier de béton équivalent M.B.E*. Collection de l'IREX, Paris, France.
- [**Carcassès et al., 2001**] Carcassès M., Abbas A., Ollivier J-P., Verdier J. (2001) An optimised preconditionnal procedure for gas permeability measurement. *Materials and Structures*, 35, p. 22-27.
- [**Commene, 2001**], Commene J-P. (2001) Choix des formulations des bétons de référence. Rapport Andra n°C.RP.O.CTP 01-002/A.
- [**Cook et al., 1987**] Cook D. J., Cao H. T., Coan E. P. (1987) Pore structure development in Portland/fly ash blends. *Materials Research Society, Symposia proceedings: Microstructural development during hydration cement*, Ed. Struble L.J., Brown P.W., USA, 85, p. 201-213.

D

- [**Day et al., 1988**] Day R.L., Marsh B.K. (1988) Measurement of porosity in blended cement pastes. *Cement and Concrete Research*, 18, p. 63-73.

H

[**Hassan et al., 2000**] Hassan K.E., Cabrera J.G., Maliehe R.S. (2000) The effect of mineral admixtures on the properties of high-performance concrete. *Cement and Concrete Composites*, 22, p. 267-271.

K

[**Kollek, 1989**] Kollek J.J. (1989) The determination of the permeability of concrete to oxygen gas by the Cembureau method- A recommendation. *Materials and Structures*, 22, p. 225-230.

M

[**Mehta, 1986**] Mehta P.K. (1986) Concrete: Structure, properties and materials. *International series in civil engineering and engineering mechanics*, ED. William J.H. 33 p.

[**Malek et al., 1987**] Malek R.I.A., Roy D.M., Licastro P.H. (1987) The diffusion of chloride ions in fly ash/cement pastes and mortars. *Materials Research Society*, 85, Symposia proceedings: Microstructural development during hydration cement, L.J. Struble, P.W. Brown, p. 223-233.

[**May-Dippe, 2001**] May-Dippe C. (2001) Choix des formulations des bétons de référence : ciment CPA-CEM I. Caractéristiques mécaniques et de durabilité. Rapport Andra n°C.RP.O.LER 01-004/A.

N

[**Niemants, 1981**] Niemants P. (1981) *Etude du comportement des voiles d'étanchéité injectés dans les fondations rocheuses de barrage*. Mémoire de Maîtrise, Université de Sherbrooke, Canada, 248 p.

P

[**Palardy, 1996**], Palardy D. (1996) *Etude comparative sur la durabilité de coulis à base de ciment soumis à différentes conditions retrouvées potentiellement dans un site de stockage souterrain de déchets nucléaires*. Mémoire de Maîtrise, Université de Sherbrooke, Canada, 186 p.

Q

[**Quirion, 1999**] Quirion M. (1999) *Contribution à l'instrumentation des ouvrages en béton : application des fibres optiques pour la mesure des déformations internes*. Thèse de Doctorat, Université de Sherbrooke, Canada, 231 p.

S

[**Struble et al., 1987**] Struble L.J., Brown P W. (1987) Microstructural development during hydration cement. *Materials Research Society*, 85, Symposia proceedings: Microstructural development during hydration cement, L.J. Struble, P.W. Brown.

T

[**Truc et al., 2000**] Truc O., Ollivier J-P., Carcassès M. (2000) A new way for determining the chloride diffusion coefficient in concrete from steady state migration test. *Cement and Concrete Research*, 30, p. 217-226.

V

[**Verdier et al., 2002**] Verdier J., Carcassès M., Ollivier J-P. (2002) Modeling of a gas flow measurement. *Cement and Concrete Research*, 32, p. 1331-1340.

Y

[Yssorche *et al.*, 1997] Yssorche-Cubaynes M-P., Carcassès M. (1997) Importance de l'état hydrique du matériau sur la mesure de la perméabilité aux gaz. *Méthodes recommandées pour la mesure des grandeurs associées à la durabilité*. Compte rendu des journées techniques AFPC-AFREM, Toulouse, pp. 25-39.

Chapitre III

**DECALCIFICATION/HYDROLYSE ACCELEREE PAR LE NITRATE
D'AMMONIUM**

Sommaire du Chapitre III :

Partie A : Hypothèses et protocole de dégradation	126
1. Mise au point/adaptation du protocole de décalcification accélérée	126
1.1. Influence de la concentration de la solution agressive	126
1.2. Influence de la fréquence des renouvellements	127
1.3. Influence du pH	128
1.4. Influence de la température	130
1.5. Influence du volume de solution agressive	130
1.6. Influence du dioxyde de carbone dissous	131
1.7. Autres paramètres	131
2. Récapitulatif des paramètres d'essai du test accéléré	133
Partie B : Résultats de dégradation des mortiers par le nitrate d'ammonium	135
1. Evaluation de la cinétique de la décalcification/hydrolyse	135
1.1. Méthodes d'évaluation de la cinétique	136
1.1.1. Mesure de l'épaisseur dégradée	136
1.1.2. Dosage de la solution agressive	138
1.2. Mortiers à base de granulats calcaires	138
1.2.1. Evolution de l'épaisseur dégradée	138
1.2.2. Flux de calcium lixivié	140
1.3. Mortiers à base de granulats siliceux	143
1.3.1. Evolution de l'épaisseur dégradée	143
1.3.2. Flux de calcium lixivié	144
1.4. Synthèse sur la cinétique de dégradation	145
2. Discussion sur les conditions opératoires et leur impact sur la dégradation	150
3. Caractérisation microstructurale de la zone dégradée	153
3.1. Modification microstructurale : étude qualitative	154
3.2. Caractérisation chimique de la zone dégradée	155
3.2.1. Analyses antérieures	155
3.2.2. Résultats	157
3.3. Evolution de la porosité à l'eau	159
3.4. Evolution de la masse volumique apparente	161
3.5. Distribution porosimétrique des matériaux dégradés	162
3.5.1. Mortiers à base de CEM I et granulats calcaires	162

Chapitre III : Décalcification/hydrolyse accélérée par le nitrate d'ammonium

3.5.2.	Mortiers à base de CEM V/A et granulats calcaires _____	164
3.5.3.	Synthèse de la modification de la distribution porosimétrique par la dégradation _____	166
4.	<i>Caractérisation de la zone dégradée en terme de transferts</i> _____	167
4.1.	Perméabilité au gaz _____	167
4.1.1.	Calcul de la perméabilité de la couronne dégradée _____	167
4.1.2.	Résultats de perméabilité au gaz sur éprouvette dégradée _____	169
4.2.	Perméabilité à l'eau _____	170
4.3.	Diffusivité _____	171
4.3.1.	Calcul du coefficient de diffusion effectif des ions chlorures dans la couronne dégradée _____	171
4.3.2.	Résultats de diffusion sur éprouvette dégradée _____	173
	<i>Synthèse des modifications des propriétés par la décalcification/hydrolyse</i> _____	174
	<i>Références Bibliographiques relatives au Chapitre III :</i> _____	178

Liste des figures du Chapitre III :

Figure III.B. 1 : Photographie d'un échantillon dégradé radialement par le nitrate d'ammonium. _____	135
Figure III.B. 2 : Image Videomet, mortier dégradé à base de CEM I et granulats calcaires. _____	136
Figure III.B. 3 : Image Videomet, mortier dégradé à base de CEM V/A et granulats calcaires. _____	136
Figure III.B. 4 : Evolution de l'épaisseur dégradée aux diverses échéances, mortier à base de CEM I et granulats calcaires. _____	137
Figure III.B. 5 : Dégradation en surface d'un échantillon de mortier à base de CEM V/A et granulats calcaires après 86 jours d'immersion dans le NH_4NO_3 . _____	137
Figure III.B. 6 : Variation de l'épaisseur dégradée des mortiers à base de CEM I et de granulats calcaires en fonction de la racine carrée de la durée d'attaque. _____	139
Figure III.B. 7 : Variation de l'épaisseur dégradée des mortiers à base de CEM V/A et de granulats calcaires en fonction de la racine carrée de la durée d'attaque. _____	139
Figure III.B. 8 : Flux de calcium lixivié lors des attaques par le NH_4NO_3 du mortier à base de CEM I et granulats calcaires. _____	140
Figure III.B. 9 : Flux de calcium lixivié lors des attaques par le NH_4NO_3 du mortier à base de CEM V/A et granulats calcaires. _____	140
Figure III.B. 10 : Comparaison des flux de calcium lixivié lors des attaques par le NH_4NO_3 des mortiers à base de granulats calcaires. _____	141
Figure III.B. 11 : Comparaison du taux de calcium solide passé en solution aux diverses échéances des séries d'attaque par le NH_4NO_3 des mortiers à base de granulats calcaires. _____	142
Figure III.B. 12 : Variation de l'épaisseur dégradée du mortier à base de CEM I et de granulats siliceux en fonction de la racine carrée de la durée d'attaque. _____	144
Figure III.B. 13 : Variation de l'épaisseur dégradée du mortier à base de CEM V/A et de granulats siliceux en fonction de la racine carrée de la durée d'attaque. _____	144
Figure III.B. 14 : Flux de calcium lixiviés lors des attaques par le NH_4NO_3 des mortiers à base de CEM I et CEM V/A et granulats siliceux. _____	144
Figure III.B. 15 : Comparaison du taux de calcium solide passé en solution aux diverses échéances des attaques par le NH_4NO_3 des mortiers à base de granulats siliceux. _____	144
Figure III.B. 16 : Comparaison de l'évolution de l'épaisseur dégradée des mortiers au cours des attaques par le NH_4NO_3 . _____	146
Figure III.B. 17 : Comparaison des flux de calcium lixivié des mortiers au cours des dégradations par le NH_4NO_3 . _____	148
Figure III.B. 18 : Evolution de la quantité de calcium lixiviée relative à la quantité initiale en fonction de l'épaisseur dégradée pour les mortiers dégradés. _____	149
Figure III.B. 19 : Influence du premier renouvellement sur la dégradation. Mortier à base de CEM I calcaire, série 1 et 2. _____	152
Figure III.B. 20 : Images MEB de mortiers dégradés par le NH_4NO_3 . _____	154
Figure III.B. 21 : Cartographie MEB-EDS dans un échantillon dégradé de mortier à base de CEM V/A et granulats calcaires. _____	155
Figure III.B. 22 : Variation de la teneur en calcium selon un profil dans un matériau à base de ciment composé dégradé. _____	156
Figure III.B. 23 : Variation de la teneur en calcium selon un profil dans un matériau à base de ciment ordinaire dégradé. _____	156
Figure III.B. 24 : Evolution des profils en masse d'oxydes depuis l'interface avec la solution agressive vers le cœur sain pour les mortiers dégradés par le nitrate d'ammonium. _____	159
Figure III.B. 25 : Comparaison de la distribution porosimétrique du mortier à base de CEM I et granulats calcaires sain et du cœur sain des mortiers suite à la dégradation par le NH_4NO_3 . _____	163
Figure III.B. 26 : Evolution de la distribution porosimétrique du mortier à base de CEM I et granulats calcaires suite à la dégradation par le NH_4NO_3 . _____	164
Figure III.B. 27 : Comparaison de la distribution porosimétrique du mortier à base de CEM V/A et granulats calcaires sain et du cœur sain des mortiers suite à la dégradation par le NH_4NO_3 . _____	165
Figure III.B. 28 : Evolution de la distribution porosimétrique du mortier à base de CEM V/A et granulats calcaires suite à la dégradation par le NH_4NO_3 . _____	165
Figure III.B. 29 : Comparaison des distributions porosimétriques des mortiers à base de CEM I et CEM V/A et granulats calcaires dégradés par le NH_4NO_3 . _____	166
Figure III.B. 30 : Partage du débit total en débit sain et débit dégradé dans l'éprouvette de mortier dégradé lors de l'essai de perméabilité au gaz. _____	168

Liste des tableaux du Chapitre III :

Tableau III.A. 1: Variation de l'épaisseur dégradée avec le pH de la solution lixivante. _____	128
Tableau III.A. 2 : Contraintes considérées conditionnant les paramètres de l'essai de dégradation par le nitrate d'ammonium. _____	134
Tableau III.B. 1: Evolution de l'épaisseur dégradée dans le temps corrigée par le volume de pâte contenue dans les mortiers à base de granulats calcaires. _____	140
Tableau III.B. 2: Evolution des épaisseurs dégradées et flux d'ions lixiviés lors des dégradations des mortiers par le nitrate d'ammonium. _____	145
Tableau III.B. 3 : Rapport entre les pentes des flux de calcium lixivié et des épaisseurs dégradées dans le temps. _____	150
Tableau III.B. 4 : Calculs de la porosité des zones dégradées des mortiers. _____	160
Tableau III.B. 5: Calculs de la masse volumique apparente des zones dégradées des mortiers. _____	161
Tableau III.B. 6 : Résultats moyens issus de la mesure de porosimétrie par intrusion de mercure des mortiers dégradés. _____	167
Tableau III.B. 7: Calcul de la perméabilité à l'oxygène dans les zones dégradées des mortiers. _____	169
Tableau III.B. 8: Perméabilité à l'eau dans les zones dégradées des mortiers. _____	171
Tableau III.B. 9 : Calculs du coefficient de diffusion effectif des chlorures dans les zones dégradées des mortiers. _____	173
Tableau III.B. 10: Tableau récapitulatif des caractérisations des mortiers dégradés. _____	178

Nous exposons au début de ce chapitre (*Partie A*) les hypothèses sur lesquelles se base le travail expérimental réalisé et le dispositif de décalcification/hydrolyse accélérée ou test de dégradation par le nitrate d'ammonium que nous avons adapté pour simuler l'altération de la barrière ouvragée par les eaux de ruissellement.

Les résultats obtenus sur les quatre types de mortiers dégradés par le nitrate d'ammonium seront rapportés dans une seconde partie (*Partie B*) : tout d'abord la cinétique de l'altération sera évoquée au travers de l'évolution d'indicateurs comme l'épaisseur décalcifiée et les flux de calcium lixiviés en fonction du temps. Ensuite, l'évolution de la microstructure de la zone dégradée des mortiers sera caractérisée et l'impact sur les propriétés de transfert discuté à partir des mesures réalisées. Tout au long de ces analyses, l'influence des additions minérales pourra être déduite de la comparaison des mortiers formulés à base des ciments CEM I et CEM V/A et du sable calcaire ou siliceux, et l'influence de la nature des granulats sera évoquée en comparant les mortiers contenant un même type de sable, pour les deux ciments utilisés.

Partie A : Hypothèses et protocole de dégradation

Dans un premier temps, les travaux de décalcification ont été menés sur des pâtes de ciment altérées par de l'eau déionisée pour comprendre la phénoménologie de dégradation de la pâte de ciment. Une fois que les processus ont été identifiés, les théories ont dû être éprouvées sur des mortiers et bétons pour, notamment, cerner le rôle de l'auréole de transition. Le problème qui s'est alors posé était d'obtenir des épaisseurs dégradées significatives vis à vis des dimensions des granulats, dans des durées expérimentales raisonnables. Des tests de dégradation accélérée ont donc été mis au point pour palier cette contrainte expérimentale.

1. MISE AU POINT/ADAPTATION DU PROTOCOLE DE DECALCIFICATION ACCELEREE

Suite à une revue bibliographique des conditions expérimentales d'essais de lixiviation simple à l'eau déionisée, de décalcification/hydrolyse accélérée par le nitrate d'ammonium et de leurs résultats, nous fixons des hypothèses de travail et des paramètres qui permettront d'adapter au mieux notre protocole de dégradation au scénario d'altération dans les conditions contrôlées par le milieu géologique. Ceci doit nous permettre d'obtenir une matrice cimentaire dont les caractéristiques s'apparenteraient à celles représentatives de différents stades de dégradation de bétons, y compris des stades de dégradation très avancés.

La mise au point d'un essai de dégradation accélérée par le nitrate d'ammonium n'a pas été chose facile : rares sont les auteurs qui décrivent les protocoles expérimentaux utilisés, qui détaillent les conditions expérimentales, les problèmes de manipulation et de sécurité associés au produit, et qui de surcroît justifient leurs valeurs.

Cette démarche préalable aux essais de dégradation a pris beaucoup de temps.

Nous relatons ici la réflexion suivie qui nous a amenés à cerner les paramètres influents de ce test et à en fixer les valeurs.

1.1. INFLUENCE DE LA CONCENTRATION DE LA SOLUTION AGRESSIVE

Le potentiel d'accélération du phénomène de décalcification/hydrolyse par le nitrate d'ammonium repose sur le déplacement des équilibres chimiques de dissolution des hydrates (*cf. Chapitre I, Partie B, §1.3*) : plus la concentration en ions ammonium est élevée, plus la

dissolution tend à être importante, la différence ($C_{i,1} - C_{i,0}$) intensifie les transferts par déplacement de l'équilibre (loi d'action des masses).

Schneider *et al.* [Schneider *et al.*, 2003] étudient la dégradation et la variation des propriétés mécaniques d'éprouvettes de bétons de même taille immergées dans des solutions de concentrations en nitrate d'ammonium différentes : $[\text{NH}_4\text{NO}_3] = 1,2 ; 0,625 ; 0,12$ et $0,012 \text{ mol.l}^{-1}$. Plus la concentration de la solution d'attaque est importante, plus la diminution des résistances mécaniques des bétons est marquée (diminution d'un facteur deux entre les éprouvettes immergées dans la solution $[\text{NH}_4\text{NO}_3] = 1,2 \text{ mol.l}^{-1}$ et $[\text{NH}_4\text{NO}_3] = 0,12 \text{ mol.l}^{-1}$), et plus l'avancée du front de dégradation est importante : après 180 jours de dégradation l'épaisseur dégradée est de 3 mm pour le béton immergé dans la solution $[\text{NH}_4\text{NO}_3] = 0,12 \text{ mol.l}^{-1}$ et de 6 mm pour celui immergé dans la solution $[\text{NH}_4\text{NO}_3] = 1,2 \text{ mol.l}^{-1}$.

Afin d'obtenir des résultats rapidement, il serait tentant d'utiliser une concentration proche de la saturation totale de l'eau en sels de nitrate d'ammonium, mais il faut tenir compte du fait que ce sel est coûteux, que son stockage reste délicat et dangereux, et que la préparation de la solution est difficile puisque la dissolution de ce produit est fortement endothermique, surtout quand il contient des impuretés comme celui que nous utilisons.

La concentration en nitrate d'ammonium couramment utilisée [Carde, 1996], [Tognazzi, 1998], [Le Bellégo, 2001] est de 480 g.l^{-1} soit d'environ 6 mol.l^{-1} .

Cette concentration apparaît être un bon compromis.

Nos choix : concentration de la solution agressive de 6 mol.kg^{-1} (exprimée en molalité, soit en mole de NH_4NO_3 par unité de masse d'eau).

Solution expérimentale retenue : préparation de la solution agressive litre par litre.

1.2. INFLUENCE DE LA FREQUENCE DES RENOUVELLEMENTS

Bajza *et al.* [Bajza *et al.*, 1990] remarquent une augmentation de la dégradation des pâtes de ciment, évaluée par la perte de masse des échantillons et la diminution de la résistance mécanique, lorsque la fréquence des renouvellements est accélérée. Ils en concluent que le renouvellement de la solution agressive intensifie les réactions de décalcification.

En effet, le renouvellement de la solution agressive de nitrate d'ammonium permet de maintenir les conditions initiales et donc d'avoir une cinétique d'attaque constante dans le temps et identique d'une cuve à une autre dans le cas de multiplication d'essais : la concentration en calcium doit être négligeable pour ne pas déplacer l'équilibre de dissolution des hydrates combinée au nitrate d'ammonium et pour qu'il n'y ait pas d'accumulation de calcium à l'interface solution/échantillon ou dans les pores de la couche superficielle. Ce postulat respecte l'hypothèse d'une solution agressive de composition homogène dans l'espace (infiniment diluée) et constante dans le temps ($C_i = C_{i,0} ; \forall t$, cf. Chapitre 1, Partie B, §1.3).

La variation de concentration en calcium servira de critère pour fixer les renouvellements : la solution agressive est renouvelée avant que la concentration en calcium atteigne $0,2 \text{ mol.l}^{-1}$. Leur fréquence influence directement l'avancée de la dégradation : la cinétique de l'attaque dépend des gradients en concentration de calcium.

De plus, s'il n'y a pas de renouvellements ou que ceux-ci sont trop espacés dans le temps, les limites de solubilité des hydrates peuvent être atteintes et la dissolution s'arrête.

En d'autres termes, l'homogénéité en concentration des espèces chimiques, agressives comme lixiviées, est un facteur prépondérant pour notre étude afin d'obtenir une cinétique d'attaque des échantillons semblable en tout point des surfaces exposées.

Une agitation se révèle primordiale : Le Bellégo [Le Bellégo, 2001] a mis en avant le manque d'agitation comme facteur ralentissant la cinétique de dégradation pour des échantillons immergés dans du nitrate d'ammonium.

Pour finir, des effets de bords peuvent être induits par les parois des bacs et établir des gradients de concentration : les échantillons seront placés sur un porte-échantillon le plus ajouré possible pour baigner au cœur de la solution. Dans la mesure du possible, les échantillons sont maintenus à une distance de 5 cm des autres échantillons et de la paroi pour ne pas perturber les phénomènes mis en jeu dans la dégradation. Un écartement supérieur des échantillons obligerait à surdimensionner les cuves de dégradation et à utiliser des volumes de solution agressive trop importants, les éprouvettes devant être totalement immergées sachant que la plus grande mesure 22 cm de hauteur.

Nos choix : renouvellement fréquents, agitation pour homogénéiser la solution, limitation des effets de parois.

Solution expérimentale retenue : bullage d'un gaz inerte, azote, pour homogénéisation, porte-échantillons ajourés loin des parois des cuves et échantillons écartés les uns des autres.

1.3. INFLUENCE DU pH

Selon les équations régissant le phénomène de décalcification/hydrolyse, l'abaissement du pH accélère les réactions chimiques de dissolution des hydrates qui libèrent des hydroxydes, ce qui a pour conséquence une augmentation du terme $C_{i,1}$ qui représente la concentration dans le matériau poreux (cf. Chapitre I, Partie B, §1.3.).

Matériaux	pH	Épaisseur dégradée	Référence
Pâte CEM I E/C = 0,37	13	Pas de variation détectée après 36 mois	[Revertegat <i>et al.</i> , 1992]
	11,5	1200 μm après 36 mois	
	4,6	1800 μm après 24 mois	
Pâte CEM V/A E/C = 0,39	13	Pas de variation détectée après 36 mois	[Adenot <i>et al.</i> , 1996]
	11,5	700 μm après 36 mois	
	4,6	1500 μm après 24 mois	
Pâte CEM I E/C = 0,38	11,5	1,91 mm après 8,5 mois	[Adenot <i>et al.</i> , 1996]
	8,5	1,40 mm après 2,8 mois	
	4,5	1,43 mm après 2,8 mois	
Pâte CEM V/A E/C = 0,38	11,5	0,61 mm après 8,5 mois	[Adenot <i>et al.</i> , 1996]
	8,5	0,58 après 4,5 mois	
	4,5	0,67 après 4,5 mois	

Tableau III.A. 1: Variation de l'épaisseur dégradée avec le pH de la solution lixivante.

Revertegat *et al.* [Revertegat *et al.*, 1992] et plus tard Adenot *et al.* [Adenot *et al.*, 1996] observent l'influence du pH d'une solution d'eau faiblement ionisée sur la lixiviation de pâtes de ciment (tableau III.A.1.). Leurs résultats établissent que la diminution du pH de la solution lixivante augmente l'épaisseur dégradée de matériaux cimentaires contenant ou non des additions minérales. La décalcification/hydrolyse est d'autant plus importante que les

gradients physico-chimiques (Δ concentration, Δ pH, etc.) sont importants entre le matériau et la solution agressive.

Pour un pH voisin de celui de la solution interstitielle (pH \approx 13), aucune décalcification n'est détectée car la solution porale du matériau est à l'équilibre avec la solution extérieure : il n'y a pas d'évolution chimique.

L'examen de ces résultats (tableau III.A.1) souligne l'influence des conditions opératoires sur la cinétique de dégradation : les pâtes de ciment utilisées par les deux auteurs sont très similaires pourtant les vitesses des dégradations varient : dans le cas de la pâte de CEM I altérée à pH = 11,5, Revertegat *et al.* mesurent une épaisseur dégradée de 1200 μ m après 24 mois, soit une cinétique de $45 \cdot 10^{-3} \text{ mm} \cdot \sqrt{t}^{-1}$, alors qu'Adenot *et al.* détectent une épaisseur de 1910 μ m après 8,5 mois correspondant à une cinétique de $120 \cdot 10^{-3} \text{ mm} \cdot \sqrt{t}^{-1}$.

Dans le premier essai, les échantillons sont placés dans des bacs contenant une solution agressive non renouvelée, le rapport S/V est de $5,7 \text{ m}^{-1}$. Dans la deuxième expérience, la composition de la solution agressive est maintenue constante par circulation sur des résines échangeuses d'ions, ce qui accentue l'intensité de l'attaque.

Les écarts entre les résultats des deux études s'amplifient quand, à l'action de l'eau pure, vient se coupler les déséquilibres chimiques dus à la différence de pH entre la solution porale et agressive.

Une régulation du pH à une valeur inférieure à celle du pH de la solution porale permet de maintenir le potentiel agressif de la solution : plus l'écart entre le pH de la solution porale et de la solution agressive est grand, plus la dégradation est intense. La valeur de consigne ne doit pourtant pas être trop basse pour empêcher une attaque trop virulente en surface des échantillons et le recul de l'interface solution/échantillon, ni induire des réactions parasites à celles de dissolution des hydrates (formation de phases inconnues dans la lixiviation simple). En outre, une régulation à un pH trop bas impliquerait de grands volumes d'ajouts d'acide qui pourraient à la longue modifier le rapport S/V, ou encore l'utilisation d'acide trop concentré donc corrosif et dangereux.

Pour finir, le contre ion de l'acide fort choisi ne doit pas interagir avec la matrice cimentaire pour former par exemple des espèces expansives, ni avec les ions lixiviés, ce qui modifierait la phénoménologie de l'attaque de décalcification/hydrolyse accélérée.

Il est à remarquer qu'un pH d'une solution se définit d'après sa concentration en ions oxonium. Dans le cas d'une solution de nitrate d'ammonium concentrée à $6 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$, les concentrations ne sont plus assimilables aux affinités ioniques, l'activité chimique est donc à prendre en compte comme correction dans le calcul du pH (*cf. Annexe I*).

Les électrodes utilisées n'étant pas adaptées à la mesure dans des solutions qui s'apparentent à des sels fondus et leur étalonnage étant réalisé avec des solutions tampons infiniment diluées, la valeur du pH lue sera différente de celle du pH réel. L'erreur commise pouvant être supposée constante, la régulation s'effectuera à un pH apparent pH* légèrement plus bas que le pH réel.

La notion de pH est elle-même discutable dans des solutions fortement concentrées.

Notre choix : régulation à $\text{pH}^* = 7,0 \pm 0,5$ (sensibilité de détection de l'électrode combinée).

Solution expérimentale retenue : utilisation d'une électrode pH combinée plongée en permanence dans la solution et reliée à une pompe péristaltique injectant de l'acide nitrique concentré à $1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$. Réétalonnage des électrodes à chaque renouvellement pour éviter les dérives du pH d'étalonnage dans le temps.

1.4. INFLUENCE DE LA TEMPERATURE

L'influence de la température sur la décalcification a été discutée précédemment (cf. Chapitre I, Partie B, §1.2.1.2). Ce paramètre modifiant fortement les équilibres chimiques et les paramètres physiques de l'eau et donc des solutions, il doit être maintenu constant à une valeur proche de la température ambiante pour connaître les évolutions microstructurales et l'impact sur les propriétés de transfert du seul effet de la dissolution des hydrates de la matrice cimentaire.

Notre choix : régulation de la température à 25°C.

Solution expérimentale retenue : thermorégulateur : résistance chauffante (thermoplongeur) couplée à une sonde thermique, agitation pour forcer le transfert thermique convectif, bacs de dégradation placés dans une pièce climatisée ($20 \pm 2^\circ\text{C}$). Bacs en polypropylène : matériau limitant les pertes par dissipation calorifique.

1.5. INFLUENCE DU VOLUME DE SOLUTION AGRESSIVE

Une fois la concentration fixée, l'agressivité du milieu dépend du volume de solution ou plus précisément du rapport noté S/V entre la surface d'attaque ou surface offerte par les échantillons immergés (S, m²) et le volume total de solution agressive (V, m³).

Yokozeki et ses coauteurs [Yokozeki *et al.*, 2004] établissent l'accélération, quantifiée par le suivi du pH et de la concentration ionique en calcium et silicium de la solution agressive, de la décalcification de poudres de pâtes de CEM I en suspension dans de l'eau pure en fonction du rapport masse d'eau/masse de poudre. La décalcification croît avec ce rapport.

Le rapport S/V influence donc significativement la décalcification. Afin de comparer les résultats de dégradation entre les différentes éprouvettes des différents matériaux, ce rapport est à maintenir d'un essai à un autre.

L'approche de Le Bellégo [Le Bellégo, 2001] consiste à évaluer la quantité nécessaire pour dégrader un certain volume de matériau cimentaire sans avoir à renouveler la solution lixivante. Elle calcule un volume de solution agressive (Vs, m³) en fonction de la teneur en ciment dans le matériau (C, kg), de la teneur en CaO du ciment (γ , fraction massique) et du volume de matériau à dégrader (Vd, m³) : $V_s = 0,048 C \gamma V_d$.

Cette détermination imposerait dans notre cas un volume de solution trop important et difficile à gérer : en effet, une série de dégradation comprend six éprouvettes de suivi d'épaisseur dégradée, une éprouvette destinée à mesurer la perméabilité à l'oxygène sur matériau dégradé et une pour les mesures de perméabilité à l'eau et de diffusivité, ce qui représente un volume d'éprouvettes Vd d'environ 7.10^{-3} m³.

Par exemple pour le mortier à base de CEM I, d'après la formulation de celui-ci (cf. Chapitre II, §1.2.1) les variables déterminées par Le Bellégo ont pour valeur : C = 627 kg et $\gamma = 0,64$, d'où $V_s = 0,135$ m³ soit 135 litres.

Adenot *et al.* [Adenot *et al.*, 1997] préconisent une valeur du rapport S/V entre 5 et 100 m⁻¹.

Nous fixons donc le rapport S/V considérant aussi la concentration en nitrate d'ammonium retenue, afin d'avoir une attaque assez virulente sans pour autant impliquer des volumes de bacs de dégradation trop importants et une gestion des effluents trop contraignante (collecte et traitement de la solution déchet de nitrate d'ammonium).

Notre choix : $S/V = 8,85 \text{ m}^{-1}$, soit au plus 27 litres de solution agressive. Volume de cuve : 40 litres.

Solution expérimentale retenue : correction du volume de solution introduit lors du renouvellement par la surface de l'échantillon de suivi prélevé.

1.6. INFLUENCE DU DIOXYDE DE CARBONE DISSOUS

Le dioxyde de carbone présent dans l'air se dissout dans la solution agressive ($s = 0,0014 \text{ mg.l}^{-1}$ à 20°C), même si celle-ci contient de fortes quantités de nitrate d'ammonium. Les carbonates ainsi introduits pénètrent par diffusion dans la matrice poreuse, réagissent avec le calcium lixivié contenu dans la solution porale et forment du carbonate de calcium ou calcite (CaCO_3) solide. La cristallisation de la calcite et de la vatérite, autre forme allotropique du carbonate de calcium ($\mu\text{-CaCO}_3$), dans des mortiers à base de CEM I immergés dans des solutions de nitrate d'ammonium de différentes concentrations a été observée par diffraction de rayons X [Jauberthie *et al.*, 2003].

Si la teneur en carbonates de calcium est assez importante dans la solution agressive, du carbonate de calcium peut même précipiter dans le fond du bac et en surface des échantillons.

Il a été prouvé que cette couche surfacique carbonatée protège les matériaux cimentaires de la lixiviation.

D'après Le Bescop *et al.* [Le Bescop *et al.*, 2001] le flux de calcium lixivié d'une pâte de ciment CEM V/A est trois fois plus faible dans une solution contenant des carbonates ($[\text{CO}_3^{2-}] = 2,2 \cdot 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$) que dans l'eau pure pour un même pH maintenu à 8,3 et la cinétique d'avancée du front deux fois plus faible. La diminution de ces grandeurs est attribuable à une décroissance du coefficient de diffusion dans la zone dégradée où précipite la calcite, ce qui a pour effet de densifier la matrice cimentaire et de limiter les transferts. Ce phénomène est d'autant plus intense que le matériau contient du calcium et de l'hydroxyde de calcium (espèce relativement soluble), que le pH de la solution est basique et se situe dans le domaine de stabilité pH de la calcite. Considérant ces trois données, les matériaux à base de ciment Portland ordinaire sont tout particulièrement sensibles à la carbonatation.

Pour éviter la solubilisation de l'air dans la solution agressive, les cuves doivent être maintenues sous atmosphère inerte.

Avant immersion dans la solution agressive les éprouvettes sont poncées en surface avec du papier de verre pour ôter une couche éventuelle de calcite formée en chambre humide.

Notre choix : dégradations réalisées sous atmosphère inerte.

Solution expérimentale retenue : bullage d'azote, bacs de dégradation parfaitement étanches et mis en surpression.

1.7. AUTRES PARAMETRES

Afin de satisfaire les hypothèses de la modélisation du phénomène de décalcification/hydrolyse (*cf. Chapitre 1, Partie B, §1.3*), la géométrie et les dimensions des éprouvettes doivent être choisies pour imposer une dégradation unidirectionnelle et de telle sorte qu'il subsiste un noyau sain à la fin de l'expérimentation.

Pour s'affranchir des phénomènes transitoires liés à la poursuite de l'hydratation alors que l'on essaye d'évaluer un comportement à très long terme, on utilisera des éprouvettes matures c'est à dire ayant subi une cure prolongée et ayant atteint un taux d'hydratation considéré comme stable (plus d'un mois pour les mortiers à base de CEM I, plus de trois mois pour les matériaux à base de CEM V/A).

Selon l'équation bilan de l'attaque des hydrates de la pâte de ciment par le nitrate d'ammonium, de l'ammoniac peut être produit (cf. Chapitre 1, Partie B, §3.2). Ce composé est, à l'équilibre avec sa forme gazeuse, un fluide dangereux. Bien que la production d'ammoniac soit infime, le banc expérimental devra donc être placé dans un endroit sec, ventilé et à l'écart de toute source de chaleur. Pour éviter toute surpression trop importante dans la cuve de dégradation hermétique, elle est équipée d'un système d'évacuation. Ce tuyau mène à une solution d'acide nitrique concentré, neutralisant l'ammoniac par réaction acide.

La formation d'une phase expansive déposée dans les pores par l'eau et provoquant des tensions internes susceptibles de fissurer le matériau a été observée lors d'attaque par le nitrate d'ammonium [Carde, 1996]. Les nitrates présents en solution réagissent avec le calcium et les aluminates en solution pour former le nitroaluminate de calcium ($3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$). La formation de ce composé est privilégiée dans un milieu en alternance sec et humide. Etant donnée la solubilité du nitroaluminate de calcium, un lavage de l'éprouvette à l'eau déminéralisée suffit à éliminer les nitrates de la matrice cimentaire

Pour se prémunir de la formation de phases expansives de nitroaluminates de calcium, les échantillons dégradés seront maintenus dans un bac d'eau pendant les renouvellements des solutions agressives et une fois les dégradations finies, ils seront stockés dans un grand volume d'eau (50 litres), renouvelé fréquemment (deux à trois fois par jours les premiers jours, puis quotidiennement) jusqu'à la conduite des tests de caractérisation.

Solution expérimentale retenue : échantillons cylindriques de diamètre minimum 7 cm attaqués radialement, protection des bases des échantillons par une résine vinylester uréthane ATLAC 580 ACT®, résine étanche aux agressions chimiques et résistante à la température. Eviter le séchage des échantillons dégradés à l'air libre en les stockant dans de l'eau.

Des cuves hermétiques en PPH ont donc été fabriquées (hauteur : 38 cm, largeur : 42 cm, profondeur : 32 cm). Elles ont été équipées d'une sonde de température couplée à un système électronique commandant la chauffe d'un thermoplongeur en laiton (résistance chauffante de puissance 6000 W). Une électrode a été montée sur le dessus des cuves pour mesurer le pH en solution. Elle est reliée à une pompe péristaltique qui injecte par une canule placée au fond des cuves de l'acide nitrique. Pour assurer l'homogénéisation de la solution, le bullage d'azote est assuré par un serpentin troué ajusté au fond des cuves.

La photographie de la figure III.A.1 présente le banc d'essai que nous avons mis au point.



Figure III.A. 1 : Photographie des cuves de dégradation.

2. RECAPITULATIF DES PARAMETRES D'ESSAI DU TEST ACCELERE

Le tableau suivant (tableau III.A.2) récapitule les solutions expérimentales choisies pour satisfaire aux hypothèses de travail fixées.

Ces contraintes sont hiérarchisées (de 1 à 7, 1 étant la contrainte la plus forte) selon nos priorités pour maintenir une attaque la plus constante et la plus répétable d'une série d'échantillons à une autre. Ces indicateurs peuvent aider dans la rédaction éventuelle de recommandations pour l'uniformisation d'un test de décalcification/hydrolyse accéléré par le nitrate d'ammonium.

L'importance des solutions expérimentales est elle aussi évaluée au moyen de +, pour une meilleure considération des priorités et des compromis à réaliser dans l'élaboration de bancs d'essais.

La difficulté majeure de ces classements réside dans l'interdépendance des paramètres, qu'ils soient de contrainte ou de résolution.

Contraintes	Solutions expérimentales
Contrôle de la température (2)	<ul style="list-style-type: none"> • Régulation de la température par thermoplongeur (+++) • Couvercle hermétique (++) • Cuve et couvercle hermétiques en PPH pour éviter les pertes caloriques par dissipation • Banc de dégradation placé dans une salle climatisée (+)
Homogénéisation de la solution (3)	<ul style="list-style-type: none"> • Bullage d'azote (+++)
Homogénéité de l'attaque (1)	<ul style="list-style-type: none"> • Renouvellements fréquents (+++) • Régulation du pH* (+++)
Carbonatation de la solution agressive et formation d'une couche protectrice de calcite (5)	<ul style="list-style-type: none"> • Couvercle hermétique (++) • Bullage d'azote pour évacuer l'oxygène dissous, cuve en sur pression (++)
Attaque radiale (4)	<ul style="list-style-type: none"> • Bases des échantillons cylindriques protégées par une résine étanche et inattaquable (+)
Limitation des effets de bord (7)	<ul style="list-style-type: none"> • Porte échantillon ajouré au centre de la solution (+) • Ecartement maximal des échantillons (+)
Eviter la formation de nitroaluminates de calcium (6)	<ul style="list-style-type: none"> • Immersion des échantillons dans l'eau pendant le renouvellement de la solution et rinçage avant caractérisation (++)

Tableau III.A. 2 : Contraintes considérées conditionnant les paramètres de l'essai de dégradation par le nitrate d'ammonium.

Le mode de lixiviation retenu ici (renouvellements fréquents des solutions de lixiviation et maintien à un pH bas) est beaucoup plus agressif qu'une situation de fonctionnement telle que celle attendue dans une situation de stockage. Le seul but est d'obtenir des épaisseurs dégradées de mortiers importantes pour mesurer les variations de propriétés de transfert.

Partie B : Résultats de dégradation des mortiers par le nitrate d'ammonium

Ce paragraphe expose les résultats obtenus lors de la dégradation des mortiers que nous avons choisis d'étudier par le nitrate d'ammonium, selon le protocole décrit en amont.

Pour les mortiers à base de granulats calcaires les manipulations ont été multipliées afin d'obtenir des points de comparaison des caractéristiques obtenues pour différentes épaisseurs dégradées. Une série d'attaque correspond à la dégradation d'un lot d'échantillons pendant un temps donné. Une série comporte en général six renouvellements. Un lot est constitué de six éprouvettes cylindriques de suivi de l'épaisseur dégradée ($\varnothing = 7$ cm, $h = 5$ cm) dont un exemplaire est retiré à chaque échéance - correspondant à un renouvellement - pour déterminer l'épaisseur dégradée, et de deux échantillons ($\varnothing = 15$ cm, $h = 20$ cm et $\varnothing = 11$ cm, $h = 22$ cm) sur lesquels les propriétés de transfert sont mesurées à la fin de l'expérimentation.

Tout au long du manuscrit, l'expression « *échantillon mixte* » désigne les éprouvettes cylindriques de mortiers dégradées par le nitrate d'ammonium de manière radiale, comportant un cœur sain (partie claire sur la figure III.B.1) et une zone périphérique altérée (partie sombre sur la figure III.B.1).

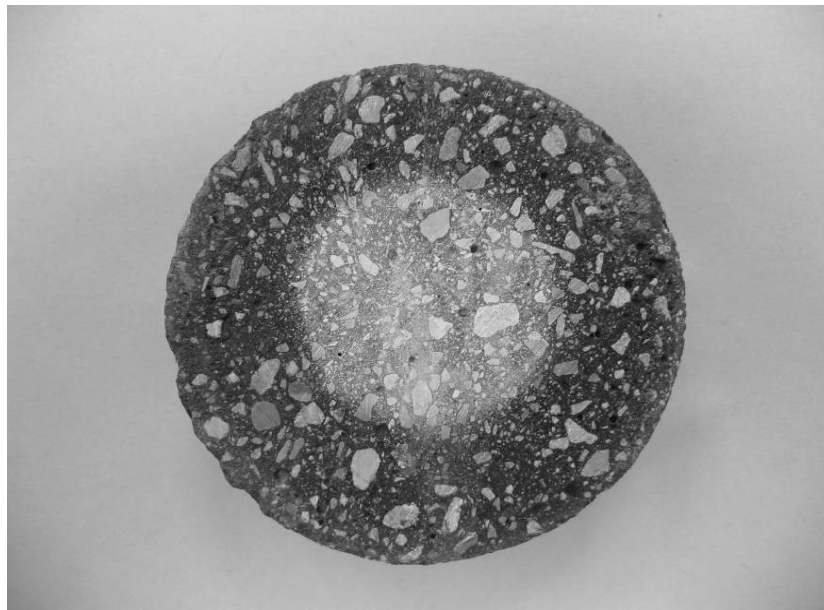


Figure III.B. 1 : Photographie d'un échantillon dégradé radialement par le nitrate d'ammonium.

1. EVALUATION DE LA CINÉTIQUE DE LA DECALCIFICATION/HYDROLYSE

L'évaluation de la cinétique de décalcification/hydrolyse par le nitrate d'ammonium est possible en examinant la propagation de l'épaisseur dégradée au cours du temps (mesure sur le solide) et par le calcul des flux de calcium lixivié dans la solution agressive (mesure de la teneur en calcium liquide).

1.1. METHODES D'EVALUATION DE LA CINETIQUE

1.1.1. MESURE DE L'ÉPAISSEUR DÉGRADÉE

L'épaisseur dégradée des mortiers au cours de l'attaque est mesurée à chaque renouvellement. Un échantillon est retiré du lot d'éprouvettes, scié et pulvérisé de phénophtaléine, indicateur coloré dont la zone de virage en pH est comprise entre 8,5 et 10,0. Le cœur sain, contenant une solution porale de pH supérieur au pH de virage de la phénophtaléine, se colore en rose-fuchsia (figures III.B.2 et III.B.3). La partie altérée n'est pas colorée. Nous avons remarqué que les contrastes de couleurs entre les deux zones étaient plus nets une fois l'échantillon pulvérisé sec : les mesures de l'épaisseur dégradée sont faites le lendemain de la pulvérisation de l'indicateur.

Un vidéomicroscope est utilisé : il est équipé d'une caméra et d'un objectif autorisant divers grossissements. Nous avons fixé pour toutes les mesures le grossissement à 25. Ce système optique est en interface avec un logiciel, Videomet, qui permet de traiter les images et notamment de mesurer des distances après avoir pris soin d'étalonner le dispositif. Pour chaque échantillon, l'épaisseur dégradée retenue est la moyenne d'au moins dix mesures. D'après l'étalonnage et la dispersion des valeurs, nous avons estimé la précision de ces mesures à $\pm 50 \mu\text{m}$.

Aux échéances les plus longues, l'épaisseur dégradée était trop importante ($> 15 \text{ mm}$) pour être évaluée par vidéomicroscope : les mesures ont été faites grâce à un régleur (précision $\pm 0,5 \text{ mm}$).

La mesure s'avère plus délicate dans le cas des échantillons de mortiers à base de CEM V/A puisque la coloration gris-bleu due essentiellement aux cendres volantes atténue le contraste de coloration et rend plus délicate la détermination du front de dégradation.

L'une des plus importantes erreurs de mesure est induite par la présence de granulats au niveau de l'interface de la zone saine et de la zone dégradée : le front de coloration de la phénophtaléine contourne les granulats qui ne se colorent pas (visible sur la figure III.B.2), créant ainsi des discontinuités dans sa linéarité.

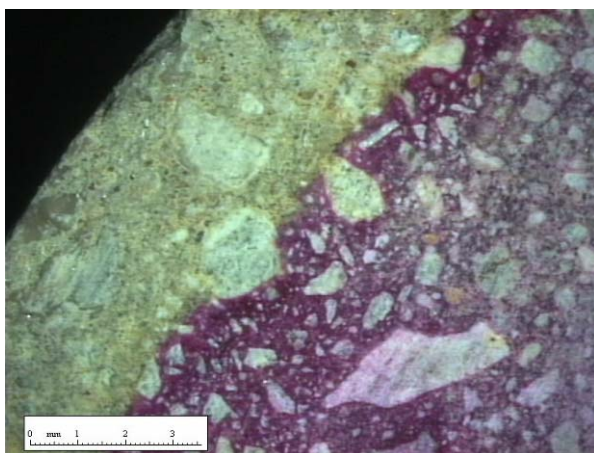


Figure III.B. 2 : Image Videomet, mortier dégradé à base de CEM I et granulats calcaires.

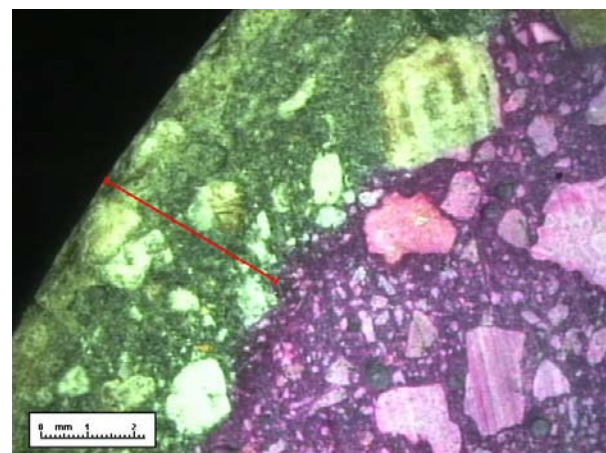


Figure III.B. 3 : Image Videomet, mortier dégradé à base de CEM V/A et granulats calcaires.

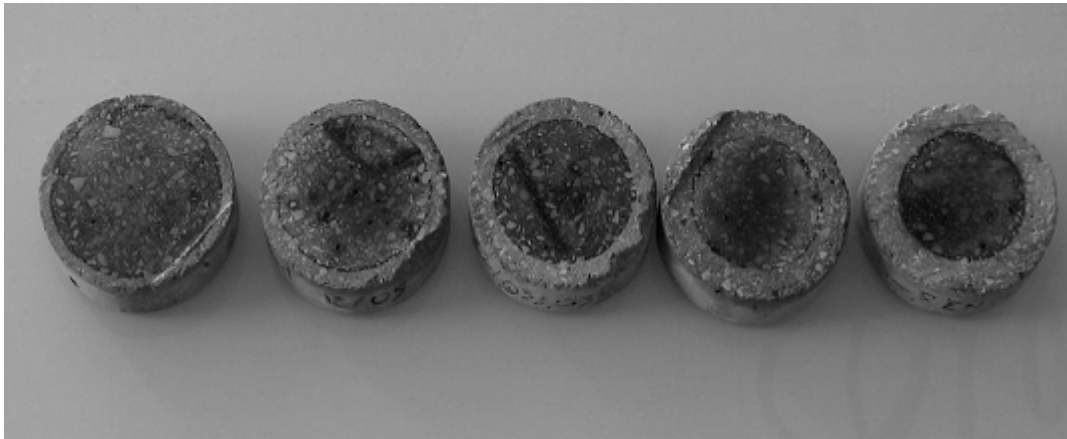


Figure III.B. 4 : Evolution de l'épaisseur dégradée aux diverses échéances, mortier à base de CEM I et granulats calcaires.

Nous avons pris soin de valider la représentativité de ces mesures sur les valeurs d'épaisseurs dégradées des autres échantillons provenant d'un même lot dégradé. L'épaisseur dégradée a été mesurée pour un échantillon de suivi, trois échantillons issus de l'éprouvette $\varnothing = 15$ cm, $h = 20$ cm et trois autres de l'éprouvette $\varnothing = 11$ cm, $h = 22$ cm. Toutes ces mesures sont équivalentes à la précision de mesure près.

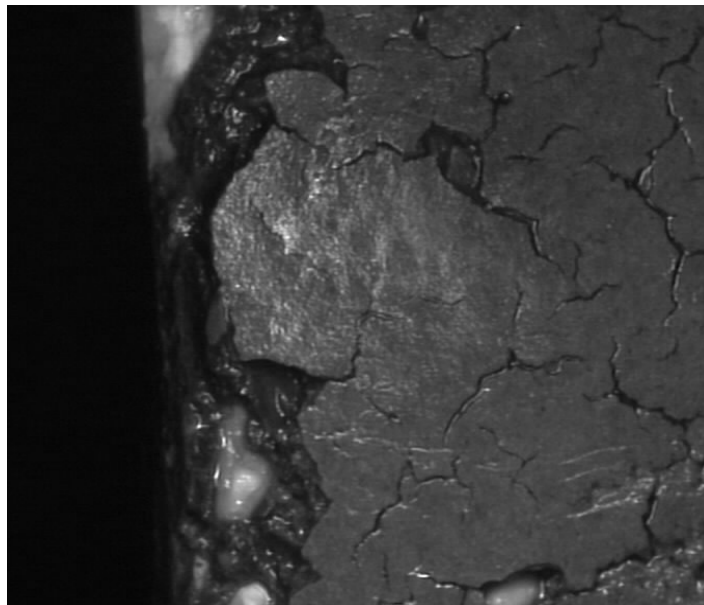


Figure III.B. 5 : Dégradation en surface d'un échantillon de mortier à base de CEM V/A et granulats calcaires après 86 jours d'immersion dans le NH_4NO_3 .

Lors d'attaques virulentes comme dans nos travaux, la question du recul de l'interface peut se poser : comme le montre la figure III.B.5, la zone périphérique externe est la plus dégradée, il ne reste qu'un gel qui ne présente aucune propriété liante. Cette espèce de « boue » se désagrège au toucher quand les échantillons sont sortis du bain d'immersion et finit par totalement s'effriter dès que l'éprouvette sèche.

L'épaisseur dégradée serait alors sous estimée. Nous vérifions que la valeur de l'épaisseur dégradée par évaluation directe ou par différence entre le diamètre initial moyen de l'échantillon sain et du diamètre moyen du noyau sain en fin d'attaque.

Par exemple, le diamètre moyen de l'échantillon de mesure d'épaisseur dégradée en fin d'attaque du mortier à base de CEM I et granulats siliceux est de $70,4 \pm 0,5$ mm, le diamètre

moyen sain révélé à la phénophtaléine de $39,7 \pm 0,5$ mm, soit une épaisseur dégradée de $15,35 \pm 0,5$ mm. L'épaisseur dégradée moyenne mesurée par le vidéomicroscope à cette échéance est de $15,31 \pm 0,05$ mm. Les deux méthodes donnent des résultats équivalents étant donné l'imprécision des mesures.

Si recul de l'interface il y a, son impact est minime sur l'évaluation de l'épaisseur dégradée.

La mesure de l'épaisseur dégradée par la méthode de pulvérisation de phénophtaléine est entachée d'une erreur liée au pH de la zone de virage de l'indicateur coloré qui se situe entre 8,5 et 10,0 : la périphérie du cœur coloré identifié comme sain ne l'est pas vraiment puisque selon les domaines de dissolution en pH des hydrates (cf. Chapitre I, Partie B., §1.2.1.1) la portlandite et les CSH sont décalcifiés dans des solutions porales de pH entre 12,5 et 9.

Le Bellégo [Le Bellégo, 2001] évalue cette erreur commise : elle mesure l'épaisseur dégradée repérée par la chute de portlandite dans des profils effectués par microsonde électronique et la compare avec l'épaisseur dégradée révélée par la phénophtaléine.

L'erreur qui incombe à la zone de virage de cet indicateur sous-estime l'épaisseur dégradée d'un facteur 1,1 à 1,3, cette différence s'atténuant lorsque les durées de dégradation sont allongées. Elle préconise de corriger les valeurs mesurées par la phénophtaléine d'un facteur global de 1,17.

Dans ses travaux, un second indicateur est testé, qui lui ne réagit pas avec la chimie de la solution porale mais avec la chimie de la matrice cimentaire : le « *basic blue* » qui vire au bleu en présence d'oxyde de silicium, donc qui révèle dans la zone où les CSH sont décalcifiés.

Les deux indicateurs mesurent des épaisseurs dégradées équivalentes.

1.1.2. DOSAGE DE LA SOLUTION AGRESSIVE

Des prélèvements de la solution agressive d'environ 10 ml ont été effectués au cours de la dégradation. Le dosage de ces prélèvements permet de suivre le flux d'ions calcium lixivié au cours de l'attaque des mortiers et de programmer les renouvellements de solution.

Les concentrations ont été déterminées par absorption atomique (cf. Annexes 12).

Les flux de calcium lixivié sont calculés en cumulant les quantités de calcium dosées dans la solution agressive au cours du temps ramenées à la surface totale d'échantillons en contact avec la solution agressive.

1.2. MORTIERS A BASE DE GRANULATS CALCAIRES

L'évolution de l'épaisseur dégradée est tracée en fonction de la racine carrée de la durée de l'attaque pour évaluer la cinétique d'une série de dégradation d'un mortier, mais aussi pour pouvoir comparer les différentes cinétiques des séries d'attaque d'un mortier à un autre.

Toutes les épaisseurs dégradées en fonction du temps mesurées lors des renouvellements pour les diverses attaques des mortiers sont consignées en Annexe 13.

1.2.1. EVOLUTION DE L'ÉPAISSEUR DÉGRADÉE

Deux lots de mortiers à base de CEM I et de granulats calcaires ont subi la dégradation par le nitrate d'ammonium (figure III.B.6).

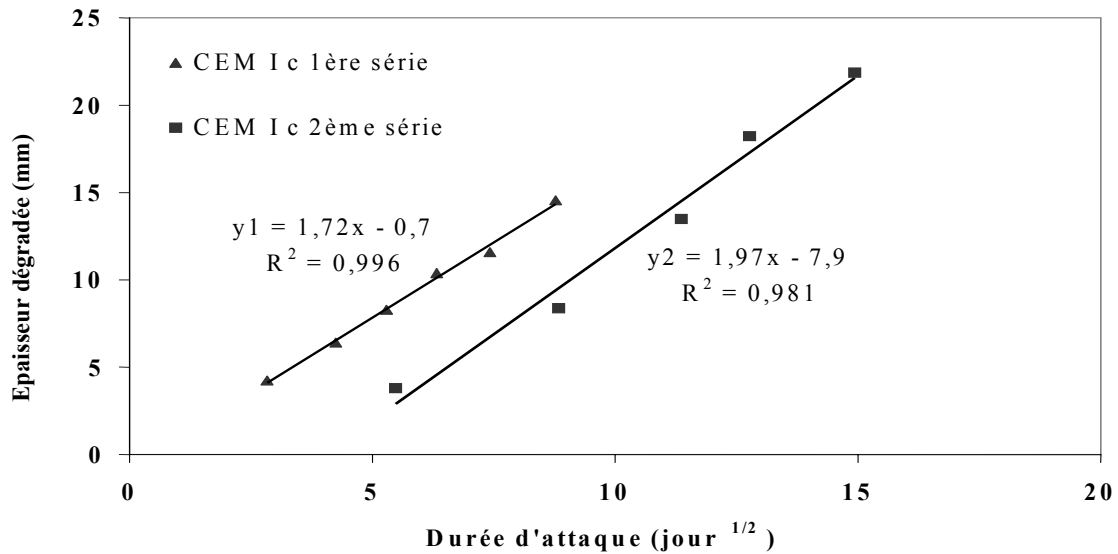


Figure III.B. 6 : Variation de l'épaisseur dégradée des mortiers à base de CEM I et de granulats calcaires en fonction de la racine carrée de la durée d'attaque.

Dans la première série de dégradation, l'épaisseur dégradée progresse de $1,72 \text{ mm} \cdot \sqrt{j}^{-1}$ et dans la seconde de $1,97 \text{ mm} \cdot \sqrt{j}^{-1}$. Ces deux valeurs sont comparables aux résultats antérieurs obtenus pour des mortiers dégradés par le nitrate d'ammonium (cf. Chapitre I, Partie B, §3.3). La différence de cinétique entre les deux séries sera discutée ultérieurement au cours de la réflexion sur les conditions opératoires (cf. Partie B, §2).

Trois séries de dégradation par le nitrate d'ammonium ont été réalisées sur le mortier à base de CEM V/A et de granulats calcaires.

Dans la première série d'échantillons, l'épaisseur dégradée progresse à $1,73 \text{ mm} \cdot \sqrt{j}^{-1}$, à $1,74 \text{ mm} \cdot \sqrt{j}^{-1}$ dans la deuxième, et à $1,35 \text{ mm} \cdot \sqrt{j}^{-1}$ dans la troisième (figure III.B.7).

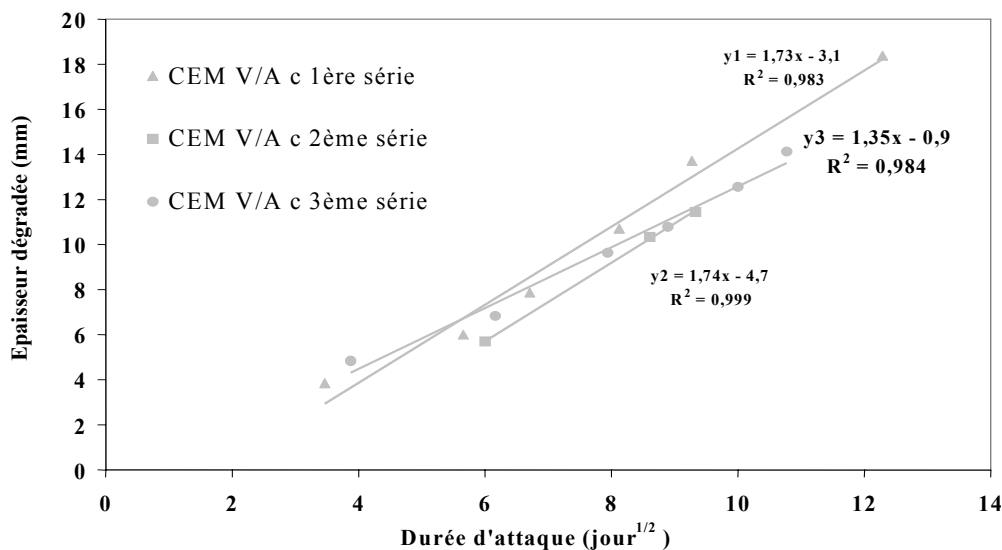


Figure III.B. 7 : Variation de l'épaisseur dégradée des mortiers à base de CEM V/A et de granulats calcaires en fonction de la racine carrée de la durée d'attaque.

Mise à part pour la troisième série d'attaque du mortier à base de CEM V/A et de granulats calcaires, les vitesses de progression de l'épaisseur dégradée en fonction de la racine carrée du

temps sont équivalentes pour les mortiers à base de CEM I et CEM V/A. Ce résultat est interpellant puisque les résultats d'études antérieures suggèrent que les matériaux à base de ciment composé sont moins rapidement décalcifiés que ceux à base de ciment ordinaire.

Afin de comparer plus rigoureusement ces dégradations, les valeurs d'évolution de l'épaisseur dégradée en fonction du temps sont corrigées par les volumes de pâtes contenues dans les mortiers, variables selon le ciment utilisé (470 litres pour 1 m³ de mortier à base de CEM I, 513 litres pour 1 m³ de mortier à base de CEM V/A). Les valeurs ainsi calculées sont présentées dans le tableau III.B.1.

Epaisseur dégradée rapportée au volume de pâte (mm. \sqrt{j}^{-1})		
CEM I	1 ^{ère} série	3,66
Calcaire	2 ^{ème} série	4,19
CEM V/A	1 ^{ère} série	3,37
Calcaire	2 ^{ème} série	3,35
	3 ^{ème} série	2,63

Tableau III.B. 1: Evolution de l'épaisseur dégradée dans le temps corrigée par le volume de pâte contenue dans les mortiers à base de granulats calcaires.

Des différences dans les cinétiques un peu plus marquées apparaissent : le mortier à base de CEM I et granulats calcaires semble se dégrader un peu plus rapidement. La quantité de calcium lixivié au cours des dégradations présentée dans le paragraphe suivant enrichira nos réflexions sur ces variations de cinétique.

1.2.2. FLUX DE CALCIUM LIXIVIE

La linéarité de l'évolution du flux de calcium lixivié en fonction de la racine carrée du temps confirme le caractère diffusif du phénomène de décalcification/hydrolyse des mortiers à base de ciment ordinaire ou composé (figure III.B.8 et III.B.9).

Les flux indiqués sont la quantité totale de calcium présente en solution à l'instant considéré ramenée à la surface totale d'échantillons soumis à la dégradation dans la cuve. Cette surface est réduite en fonction du temps par l'avancée de l'épaisseur dégradée.

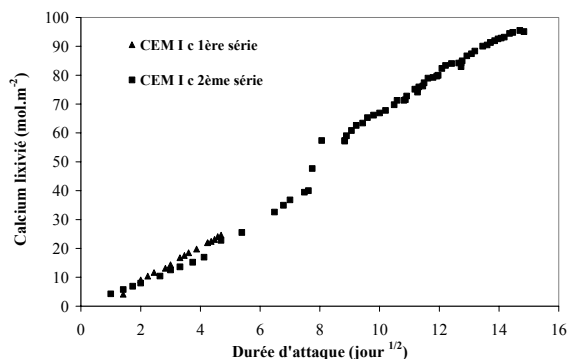


Figure III.B. 8 : Flux de calcium lixivié lors des attaques par le NH_4NO_3 du mortier à base de CEM I et granulats calcaires.

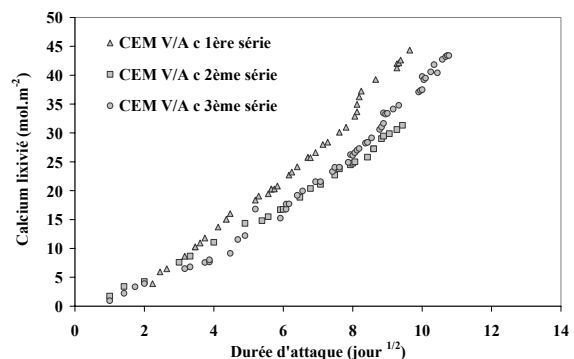


Figure III.B. 9 : Flux de calcium lixivié lors des attaques par le NH_4NO_3 du mortier à base de CEM V/A et granulats calcaires.

Les épaulements visibles sur les courbes correspondent aux renouvellements de solution agressive qui perturbent légèrement l'attaque (nouveaux gradients de concentration, remise en régime et intensification de la dégradation lors des premiers temps).

Les flux de calcium lixivié lors de la dégradation du mortier à base de CEM I et granulats calcaires (série 1 et 2) sont proches sur la portion de durée de dégradation commune.

Les flux lixiviés par le mortier à base de CEM V/A et de granulats calcaires sont comparables entre eux pour les premiers temps de la durée d'attaque puis divergent légèrement, restant toujours du même ordre de grandeur.

Pour comparer les flux de calcium lixivié dans les deux matériaux, la figure III.B.10 propose une superposition des résultats obtenus pour les deux mortiers ramenés au volume de pâte contenu des mortiers.

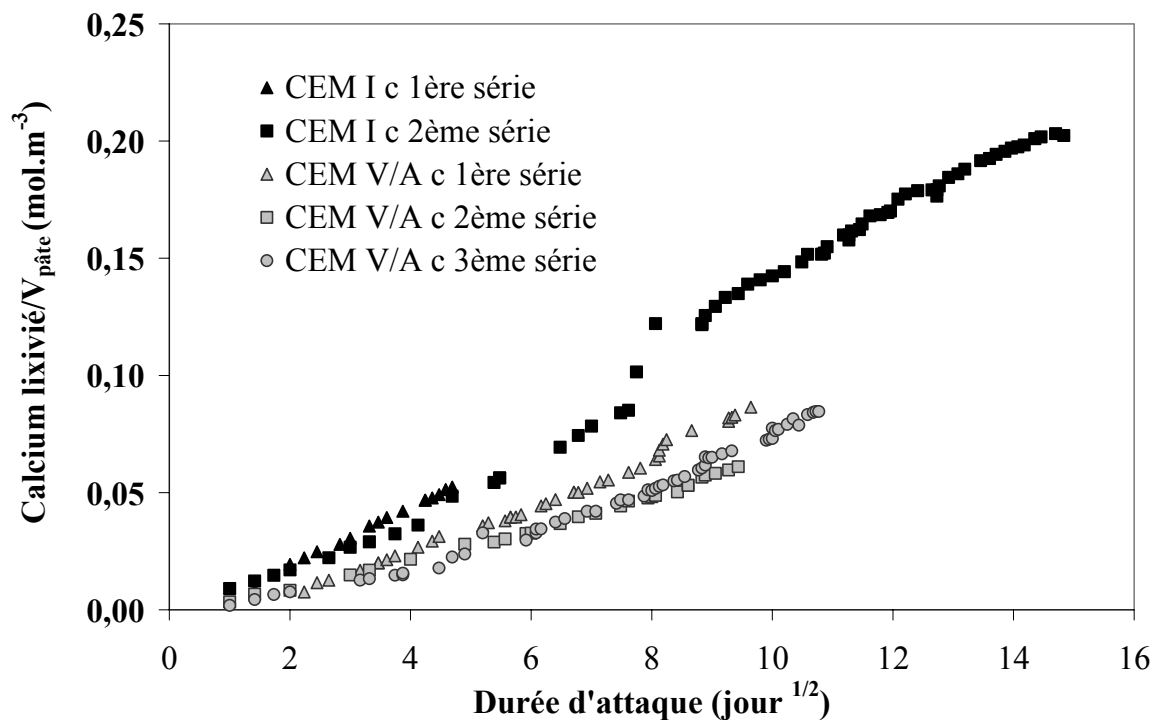


Figure III.B. 10 : Comparaison des flux de calcium lixivié lors des attaques par le NH_4NO_3 des mortiers à base de granulats calcaires.

Bien que les évolutions en fonction du temps des épaisseurs dégradées des mortiers aient des pentes similaires, les flux de calcium lixivié lors des deux séries d'attaque du mortier à base de CEM I sont plus importants que ceux dosés lors des attaques du mortier à base de CEM V/A. Cette observation va dans le même sens que les conclusions tirées suite à la revue des résultats antérieurs (cf. Chapitre I, Partie B., §2.1 et 3.3).

Il faut pourtant considérer le fait que ces deux mortiers ne contiennent initialement pas la même quantité de calcium et que celui-ci ne présente pas la même disponibilité chimique.

Le mortier à base de CEM V/A contient initialement moins de calcium sous forme CaO dans le clinker de son ciment. De plus, les réactions pouzzolaniques consomment la portlandite, espèce la plus soluble constituant la matrice cimentaire, pour former des CSH qui se décalcifient progressivement.

Pour finir, la diffusivité est plus faible dans le mortier à base de CEM V/A, ralentissant la pénétration des ions agressifs et la lixiviation des ions des hydrates.

Afin de comparer la dégradation de chacun de ces mortiers, nous ramenons les quantités de calcium lixivié pendant une échéance à la quantité initiale de calcium contenue dans l'épaisseur dégradée correspondant à ce relargage (figure III.B.11).

La détermination de l'épaisseur dégradée de l'attaque radiale d'échantillons cylindrique permet de calculer le volume de mortier dégradé. L'hypothèse est faite que le calcium ne provient que du ciment.

Connaissant le dosage en ciment du mortier d'après la formulation et la quantité de calcium contenue dans le ciment suite à l'analyse chimique, on peut déduire la quantité de calcium contenue dans un mètre cube de mortier. Pour les mortiers à base de CEM I, elle est de 7222 mol.m^{-3} , de 5653 mol.m^{-3} pour les mortiers à base de CEM V/A.

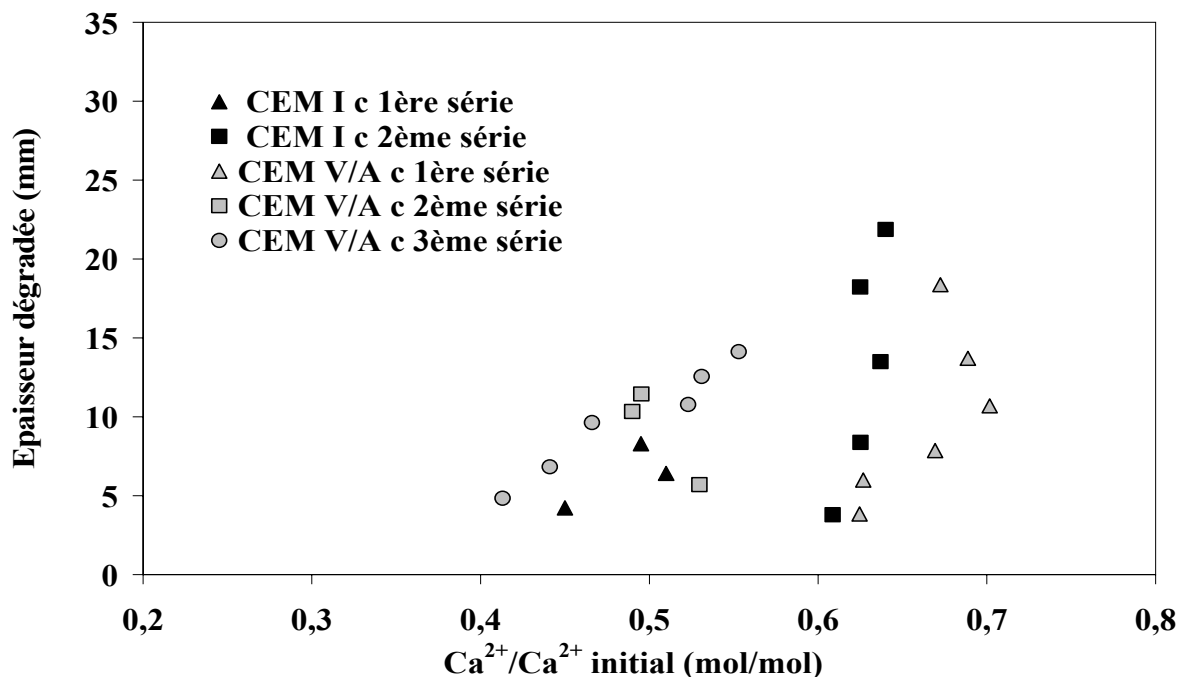


Figure III.B. 11 : Comparaison du taux de calcium solide passé en solution aux diverses échéances des séries d'attaque par le NH_4NO_3 des mortiers à base de granulats calcaires.

La première constatation est que les taux de décalcification sont loin d'atteindre la valeur de 1 qui traduit une dissolution complète des hydrates.

La décalcification/hydrolyse s'effectue bien par zonation.

Pour un même mortier, les taux de décalcification de la matrice cimentaire sont variables d'une série expérimentale à une autre, et parfois au sein même d'une série (voir CEM V/A et granulats calcaires, 3^{ème} série). Ces écarts peuvent incomber à la variation de l'agressivité de l'attaque, induite par une variation des conditions expérimentales.

Une autre hypothèse pouvant expliquer ces variations serait l'état d'hydratation des mortiers. Bien que nous ayons pris soin de dégrader des mortiers ayant subi des cures prolongées, les variations de quantités d'hydrates iraient dans le sens des différences d'altération de matrice observées.

Pour le mortier à base de CEM I et granulats calcaires, la quantité relative de calcium lixivié dans la série 2 est plus importante : les échantillons de cette seconde série étant plus âgés, il est possible que la quantité d'hydrates, et notamment de portlandite composé assez soluble, y soit supérieure.

En ce qui concerne les matériaux à base de CEM V/A et de granulats calcaires, plus les échantillons sont âgés, plus la quantité relative de calcium lixivié est faible : l'avancée des réactions pouzzolaniques dans le temps consomme l'hydroxyde de calcium formée au profit des CSH, espèces peu solubles.

Sans pour autant le quantifier exactement, le taux de décalcification des mortiers à base de CEM V/A et granulats calcaires reste assez élevé, voire même supérieur à celui du mortier à base de CEM I pour sa 1^{ère} série d'attaque, bien que leurs matrices cimentaires soient moins sujettes à la décalcification puisque les CSH qui les constituent en majeure partie sont relativement stables.

La lixiviation des ions calcium et la dissolution des phases solides sont régies par l'équilibre $Ca_{\text{solide}}/Ca_{\text{liquide}}$ (cf. *Chapitre I, Partie B, §1.2.1.1*) entre la teneur en calcium de la solution et la composition en calcium des hydrates de la matrice cimentaire.

Pour maintenir la constance de cet équilibre chimique et la concentration en calcium d'équilibre en solution cela implique qu'une même quantité de calcium soit fournie par la pâte de ciment. Dans le cas du mortier à base de CEM V/A qui contient moins de calcium initialement et dont les hydrates sont moins solubles, les constantes de dissociation des hydrates sont fortement activées.

Ceci pourrait expliquer de plus la différence d'épaisseur dégradée relevée dans les attaques entre les mortiers à base de CEM I et de CEM V/A : puisqu'il faut plus activer les réactions de dissolution, la pénétration des agents agressifs est limitée.

Pour rétablir cet équilibre en calcium solide, un apport supplémentaire de calcium liquide peut provenir des granulats calcaires par leur décalcification.

Afin de confirmer ou d'infirmer cette hypothèse, des dégradations sous les mêmes conditions sont menées sur des mortiers équivalents à ceux précédemment testés ; à base de CEM I et CEM V/A et de granulats siliceux inertes vis-à-vis de la décalcification.

1.3. MORTIERS A BASE DE GRANULATS SILICEUX

Les mortiers à base de granulats siliceux ne sont soumis qu'à une seule série de dégradation accélérée. Afin de s'affranchir au maximum de l'influence des conditions opératoires sur les dégradations, la durée d'attaque des mortiers à base de granulats siliceux était la même et les renouvellements des solutions aggressive ont été effectués au même moment.

1.3.1. EVOLUTION DE L'ÉPAISSEUR DÉGRADÉE

L'évolution de l'épaisseur dégradée pour le mortier à base de CEM I et de granulats siliceux est de $1,63 \text{ mm} \cdot \sqrt{j}^{-1}$ ($3,47 \text{ mm} \cdot \sqrt{j}^{-1}$ après correction par le volume de pâte), elle est de $1,40 \text{ mm} \cdot \sqrt{j}^{-1}$ ($2,73 \text{ mm} \cdot \sqrt{j}^{-1}$) pour celui à base de CEM V/A (figures III.B.12 et III.B.13).

Une différence plus significative en fonction du type de ciment entre les dégradations des mortiers à base de granulats siliceux, comparée au cas des mortiers à base de granulats calcaires (cf. § 1.2), est observée.

La comparaison entre les deux dégradations est d'autant plus rigoureuse que le protocole expérimental appliqué est le même, les échéances étant de mêmes durées.

La nature des granulats semble donc influencer la décalcification/hydrolyse dans ces attaques.

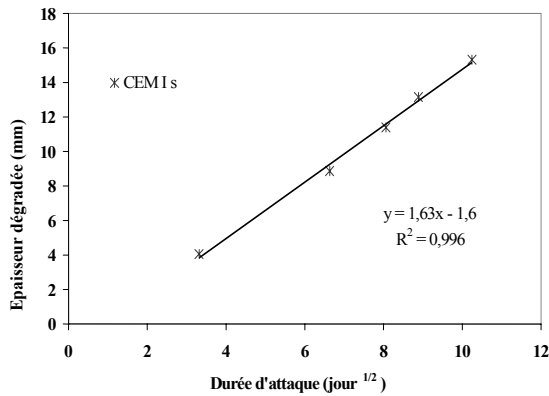


Figure III.B. 12 : Variation de l'épaisseur dégradée du mortier à base de CEM I et de granulats siliceux en fonction de la racine carrée de la durée d'attaque.

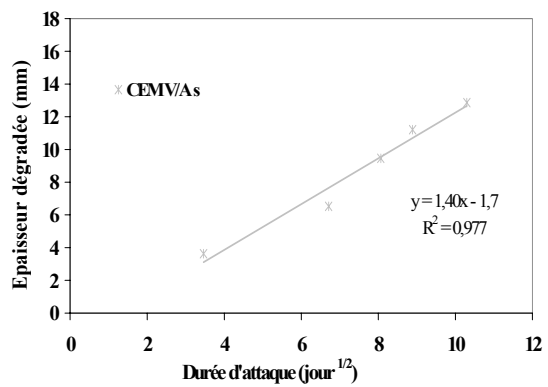


Figure III.B. 13: Variation de l'épaisseur dégradée du mortier à base de CEM V/A et de granulats siliceux en fonction de la racine carrée de la durée d'attaque.

1.3.2. FLUX DE CALCIUM LIXIVIE

La figure III.B.14 compare les flux de calcium lixivié lors des dégradations des mortiers à base de granulats siliceux.

Le flux lixivié semble au cours des premiers temps de la dégradation peu sensible à la nature du ciment, malgré la différence de calcium initialement présente dans les pâtes de ces deux mortiers.

Il faut donc comparer des quantités de calcium rapportées à la teneur initiale en calcium (figure III.B.15).

Le Bellégo [Le Bellégo, 2001] effectue des cartographies de mortiers à base de CEM I et granulats siliceux par électrons secondaires rétrodiffusés, qui révèlent des taux de décalcification de la matrice cimentaire d'environ 43%. Nos résultats sont en accord avec ceux de cette étude (figure III.B.15).

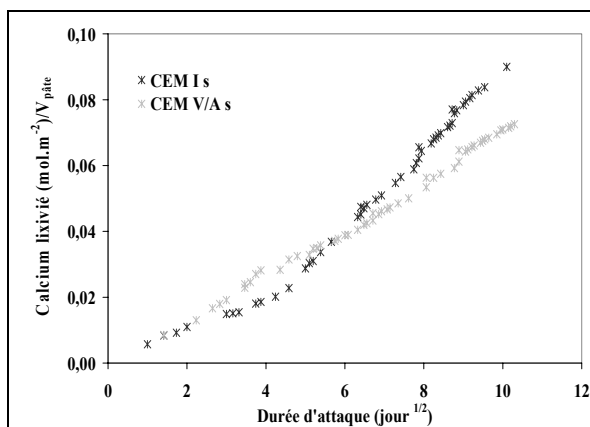


Figure III.B. 14 : Flux de calcium lixiviés lors des attaques par le NH_4NO_3 des mortiers à base de CEM I et CEM V/A et granulats siliceux.

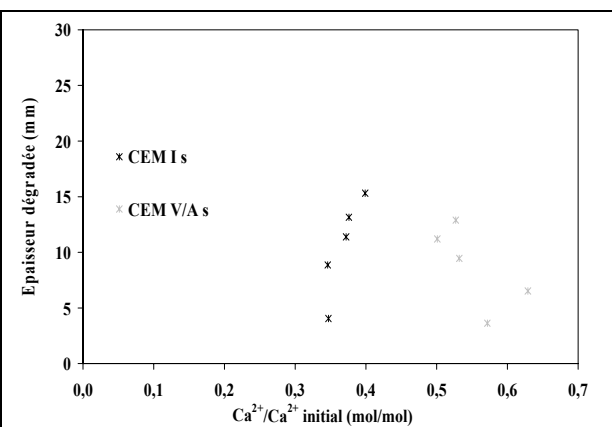


Figure III.B. 15 : Comparaison du taux de calcium solide passé en solution aux diverses échéances des attaques par le NH_4NO_3 des mortiers à base de granulats siliceux.

Globalement, le mortier à base de CEM V/A et de granulats siliceux est plus lixivié que celui à base de CEM I et de granulats siliceux.

Cette observation confirme les résultats obtenus pour les matériaux à base de granulats calcaires, justifiable par le maintien de la concentration de calcium en solution et de l'équilibre $Ca_{solide}/Ca_{liquide}$.

1.4. SYNTHÈSE SUR LA CINÉTIQUE DE DÉGRADATION

Les mesures des épaisseurs dégradées, précises à $\pm 50 \mu\text{m}$, des quatre mortiers pour toutes les séries d'attaque par le nitrate d'ammonium, leurs durées ainsi que l'évolution dans le temps des épaisseurs dégradées et des flux d'ions calcium lixiviés dans la solution agressive sont récapitulés dans le tableau B.III.2. Les valeurs entre parenthèses indiquent l'épaisseur dégradée et le flux d'ions lixiviés en fonction du temps ramenés au volume de pâte de mortier.

		Épaisseur dégradée totale (mm)	Durée de la dégradation (jours)	Évolution de l'épaisseur dégradée (mm)	Flux d'ions lixiviés ($\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\sqrt{\text{j}}^{-1}$)
CEM I Calcaire	1^{ère} série	14,56	77	$1,72\sqrt{j} - 0,7$ (3,66)	6,16 (13,11)
	2^{ème} série	22,87	223	$1,97\sqrt{j} - 7,9$ (4,19)	5,59 (11,89)
	Moyenne				5,88
CEM V/A Calcaire	1^{ère} série	18,37	151	$1,73\sqrt{j} - 3,1$ (3,37)	5,67 (11,05)
	2^{ème} série	11,45	87	$1,74\sqrt{j} - 0,9$ (3,35)	3,51 (6,84)
	3^{ème} série	14,13	115	$1,35\sqrt{j} - 4,7$ (2,63)	4,89 (9,53)
	Moyenne				5,28
CEM I Siliceux		15,13	105	$1,63\sqrt{j} - 1,6$ (3,47)	4,97 (10,57)
CEM V/A Siliceux		12,86	106	$1,40\sqrt{j} - 1,7$ (2,73)	4,00 (8,00)

Tableau III.B. 2: Evolution des épaisseurs dégradées et flux d'ions lixiviés lors des dégradations des mortiers par le nitrate d'ammonium.

Remarque : Pour effectuer les moyennes des flux d'ions lixiviés des séries dans le cas du mortier à base de CEM V/A et de granulats calcaires, la valeur de la 2^{ème} série n'est pas prise en compte car trop différente des deux autres.

Les ordonnées à l'origine calculées par régression linéaire entre les épaisseurs dégradées en fonction de la durée pour une même attaque sont toutes négatives. Elles traduisent un temps retard à la dégradation, durée nécessaire pour l'établissement de la mise en dégradation des mortiers (mise en place des équilibres sous les gradients de concentration).

Pour un même mortier, plus ce temps retard est grand, plus la quantité de calcium lixivié semble faible. Ces temps « retard » sont d'autant plus grands que le premier renouvellement de la solution est tardif, et donc qu'il y a mise en équilibre de la solution agressive avec le

milieu poral. Les temps retard sont comparables pour les deux mortiers siliceux qui ont subi des renouvellements aux mêmes instants de leur dégradation.

La mesure du temps retard pourrait traduire l'agressivité de l'attaque pour un même matériau. Il serait intéressant d'approfondir l'étude du temps retard à la dégradation en multipliant des expériences qui varieraient la durée de la première échéance afin de voir si cet indicateur ne serait pas utile comme critère de caractérisation des dégradations.

La figure III.B.16 compare les évolutions des épaisseurs dégradées des quatre mortiers dans le temps, pour les diverses échéances, ramenées au volume de pâte, contenue dans les mortiers.

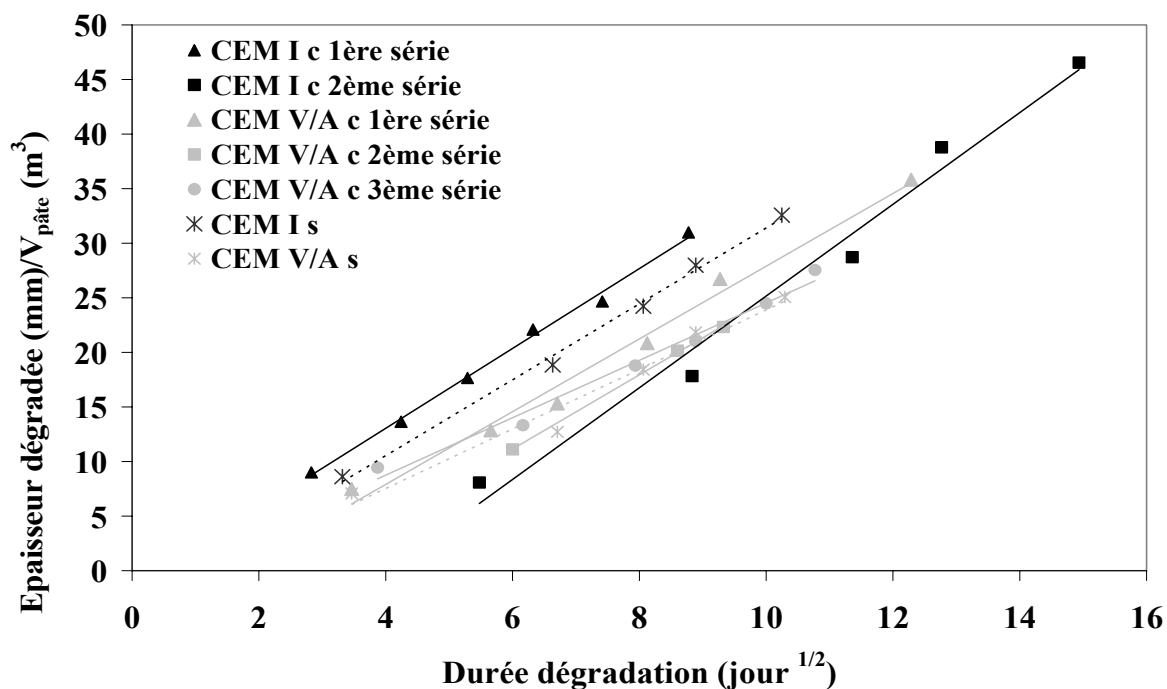


Figure III.B. 16 : Comparaison de l'évolution de l'épaisseur dégradée des mortiers au cours des attaques par le NH_4NO_3 .

L'épaisseur dégradée évolue plus rapidement dans les mortiers à base de granulats calcaires que dans les mortiers à base de granulats siliceux.

Pourtant, malgré une similitude entre les pentes des courbes d'avancée de l'épaisseur dégradée en fonction du temps des mortiers à base de granulats calcaires, le tableau III.B.2 démontre bien qu'il faut plus de temps pour atteindre une épaisseur dégradée équivalente pour un mortier à base de CEM V/A que pour un mortier à base de CEM I.

Ceci peut s'expliquer par une dépendance à la diffusivité de l'avancée du front de dégradation, diffusivité qui varie avec la microstructure.

En effet, le phénomène moteur de l'avancée du front de dégradation est de nature diffusive selon la phénoménologie décrite par la théorie de la décalcification/hydrolyse (cf. Chapitre I, Partie B, §1.3), et est confirmée par la dépendance en racine carrée du temps de l'évolution de l'épaisseur dégradée.

Au début de l'immersion, la pénétration des ions agressifs est plus lente dans la matrice des mortiers à base de CEM V/A car la diffusivité y est moindre : environ cinq fois plus faible pour ces mortiers quel que soit le type de granulat (cf. Chapitre II, §2.3.3).

Une fois la dégradation débutée, c'est la diffusivité de la zone dégradée qui pilote les transferts et donc l'avancée de la dégradation. La microstructure conditionnant la diffusivité,

cela laisse supposer que les matrices des zones dégradées des mortiers à base de CEM I et de CEM V/A sont équivalentes en termes de porosité.

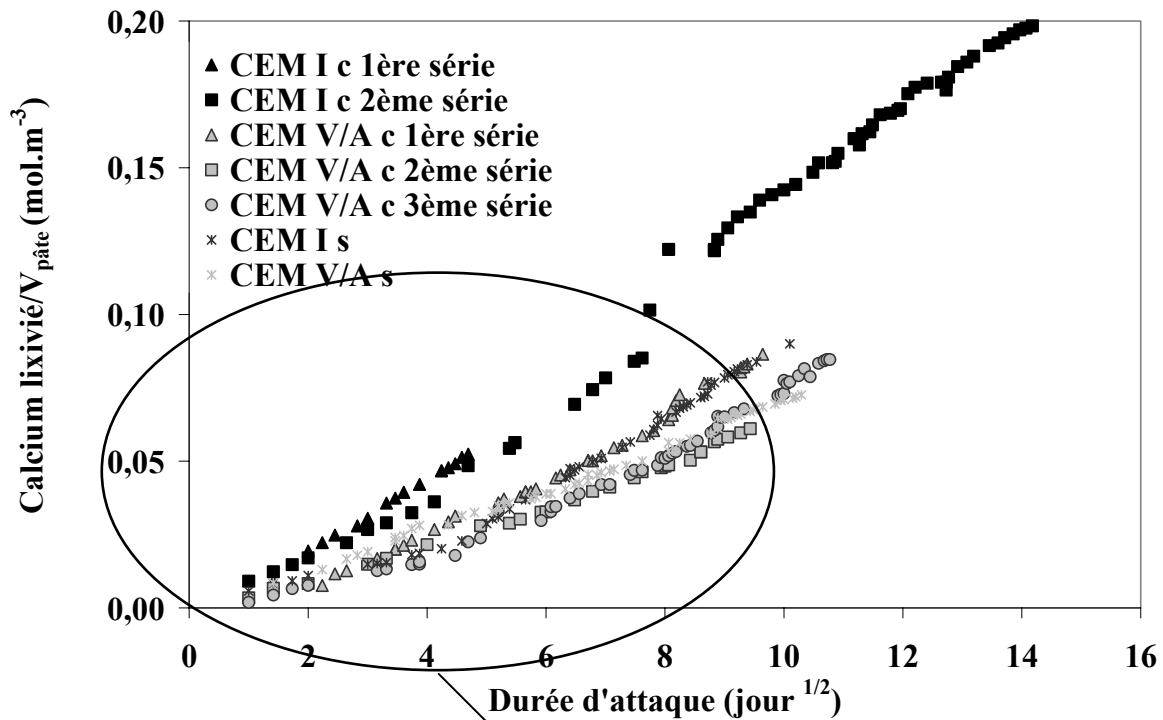
Ainsi, bien que la cinétique d'avancée de la dégradation tende vers un état où la microstructure soit équivalente pour les mortiers à base de CEM I et CEM V/A et de granulats calcaires, la différence d'épaisseur dégradée pour une même durée est liée à l'initialisation même de cette dégradation dans les zones saines, facilitée par une grande diffusivité qui traduit une microstructure permettant mieux la pénétration des agents agressifs. Une autre source de différences peut être une variation dans les conditions de dégradation qui modifieraient l'agressivité de l'attaque.

La dégradation peut être reliée aux flux de calcium lixivié dans la solution agressive.

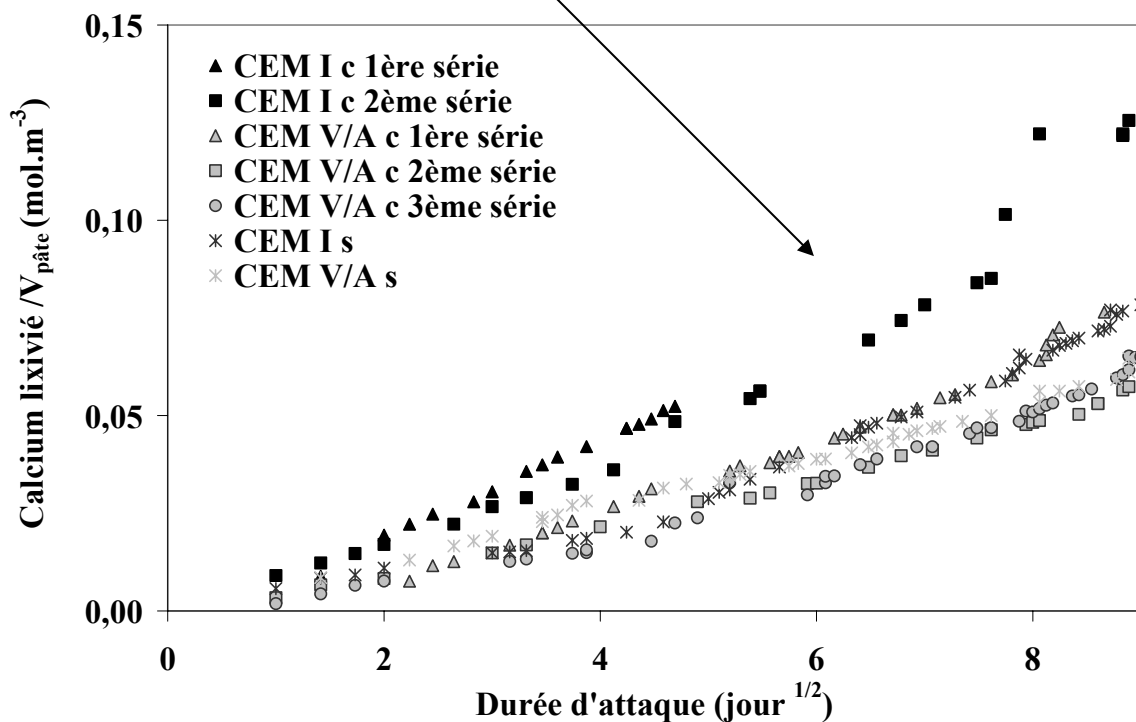
D'après la figure III.B.17, le mortier qui lixivie le plus d'ions, en valeur absolue, est le mortier à base de CEM I et de granulats calcaires.

Il est remarquable que pour une matrice cimentaire semblable du point de vue des caractéristiques physiques et du point de vue de la minéralogie, puisque la formulation est la même hormis le type de granulats, les quantités de calcium soient si différentes entre le mortier à base de CEM I calcaire et le mortier à base de CEM I siliceux (même remarque concernant les mortiers à base de CEM V/A).

Seule la substitution des granulats calcaires par les granulats siliceux peut être à l'origine d'une telle différence, la métrologie de l'essai n'influant pas dans de telles proportions : les granulats calcaires ne sont pas inertes vis à vis de la dégradation par le nitrate d'ammonium, une partie du calcium retrouvée dans la solution agressive au cours de l'attaque des mortiers provient des granulats calcaires. Elle peut être évaluée par la différence entre les flux d'ions provenant, pour un même type de liant, de la dégradation des mortiers à base de granulats calcaires et des mortiers à base de granulats siliceux (tableau III.B.2).



a : Comparaison totale des flux de calcium lixivié des mortiers au cours des dégradations par le NH_4NO_3 .



b : Zoom sur le début d'attaque.

Figure III.B. 17 : Comparaison des flux de calcium lixivié des mortiers au cours des dégradations par le NH_4NO_3 .

Ainsi, $0,91 \text{ mol.m}^{-2}.\sqrt{j}^{-1}$ pour le mortier à base de CEM I et $1,27 \text{ mol.m}^{-2}.\sqrt{j}^{-1}$ pour le mortier à base de CEM V/A sont lixiviés par les granulats calcaires, ce qui représente respectivement environ 15% et 24% de flux total de calcium lixivié.

Il n'est pas étonnant de constater que les granulats calcaires sont plus détériorés dans le mortier à base de CEM V/A. Dans ce matériau, les CSH qui sont l'espèce majoritaire, se décalcifient progressivement contrairement à la portlandite du mortier à base de CEM I qui passe rapidement en solution. Afin d'amener la concentration en calcium de la solution agressive vers sa valeur d'équilibre qui est proche de la solubilité de cet élément dans le milieu considéré, l'écart à la quantité de calcium lixivié par le mortier à base de CEM I sera contrebalancé dans le mortier à base de CEM V/A par une augmentation de l'attaque des granulats.

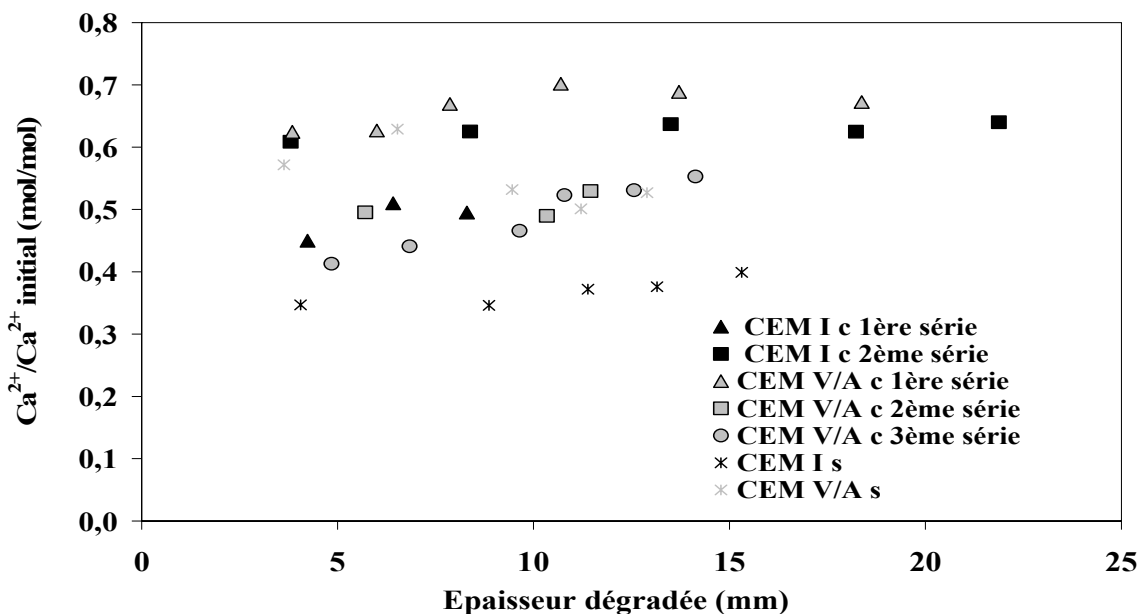


Figure III.B. 18 : Evolution de la quantité de calcium lixiviée relative à la quantité initiale en fonction de l'épaisseur dégradée pour les mortiers dégradés.

L'évolution de la quantité de calcium totale lixiviée rapportée à la quantité initiale dans le volume du matériau dégradé en fonction de l'épaisseur dégradée (figure III .B.18) indique que les mortiers à base de CEM V/A présentent des taux de décalcification supérieurs aux mortiers correspondant à base de CEM I et du même granulat.

Comparativement à la quantité de calcium initialement présente, les mortiers à base de CEM V/A sont plus décalcifiés que les mortiers base de CEM I, mais sur une épaisseur moindre. L'intensification de la dégradation peut être encore attribuée au maintien de l'équilibre chimique du calcium en solution : une quantité d'hydrates plus importante doit être dégradée dans le CEM V/A pour que la concentration en calcium tende vers celle d'équilibre. La décalcification des mortiers à base de CEM V/A est d'autant plus intensifiée, même si les paramètres évalués dans ces résultats ne le reflètent pas, que la dissolution des CSH est plus difficile comparativement à celle de l'hydroxyde de calcium, à un même pH considéré.

Pour un même liant, l'écart observé sur la figure III.B.18 entre le mortier à base de granulats calcaires et de granulats siliceux est une fois de plus lié à la prise en compte de la part de calcium lixivié en solution provenant des granulats calcaires. Les concentrations de calcium ici reportées sont celles directement dosées dans la solution agressive et le calcium provenant

des granulats est comptabilisé. Afin de mieux comparer l'état d'altération de la matrice des mortiers, il faudrait abaisser les points d'une valeur d'environ 20% pour les mortiers à base de granulats calcaires.

Un autre moyen d'évaluer l'intensité de la dégradation est de considérer le rapport entre la pente de la droite de calcium lixivié en fonction du temps et la pente d'évolution de l'épaisseur dégradée en fonction de la racine carrée du temps (tableau III.B.3). Ce rapport doit être constant pour un matériau donné puisqu'il traduit l'équilibre chimique $Ca_{solide}/Ca_{liquide}$. Les variations sont donc dues soit à la participation des granulats calcaires à la dégradation, soit à des conditions de dégradations tellement intenses que la phénoménologie de l'attaque est modifiée.

Ca lixivié/Épaisseur dégradée ($\text{mol.m}^{-2}.\text{mm}^{-1}$)		
CEM I Calcaire	1 ^{ère} série	1,68
	2 ^{ème} série	1,33
CEM V/A	1 ^{ère} série	1,65
	2 ^{ème} série	1,05
Calcaire	3 ^{ème} série	1,86
CEM I Siliceux		1,43
CEM V/A Siliceux		1,46

Tableau III.B. 3 : Rapport entre les pentes des flux de calcium lixivié et des épaisseurs dégradées dans le temps.

2. DISCUSSION SUR LES CONDITIONS OPERATOIRES ET LEUR IMPACT SUR LA DEGRADATION

Tout d'abord, nous avons rencontré des problèmes pratiques durant cet essai de dégradation accéléré par le nitrate d'ammonium.

Après quelques semaines de mise en dégradation nous avons observé des cristaux blancs fleurissant au niveau des joints des cuves dont l'étanchéité avait pourtant été éprouvée par le fabricant avec de l'eau sous pression. La solution de nitrate d'ammonium est très concentrée, de ce fait, des ions ammonium et nitrate migrent vers l'extérieur de la cuve par les joints. A l'extérieur, au contact de l'air des cristaux de nitrate d'ammonium se forment. Cette fuite n'a que peu de conséquences sur la concentration de la solution agressive, puisqu'elle est minime et la solution fréquemment renouvelée, mais pose des problèmes d'hygiène et de sécurité.

La dégradation des joints n'est pas en cause car l'étanchéité des cuves a été testée à nouveau après qu'une série de dégradations ait été menée.

Le thermoplongeur utilisé pour réguler la température est en laiton. Son immersion prolongée dans le milieu agressif a mené à sa détérioration, constatée par la formation de cristaux bleus à l'extérieur de la cuve sur la partie externe du thermoplongeur. Après analyse, ces cristaux s'avèrent être du nitrate de cuivre, le cuivre provenant du laiton de la résistance chauffante. La présence en traces de cuivre II dans la solution ne modifie pas son pouvoir agressif ni la phénoménologie des équilibres chimiques, le cuivre n'interagit pas avec les ions lixiviés et la matrice cimentaire. Elle modifie tout au plus la force ionique. En revanche, l'attaque de la résistance provoque des fuites de la solution de nitrate d'ammonium à l'interface entre celle-ci et la cuve, et la pénétration de ce corps dans le dispositif électrique du thermoplongeur est potentiellement dangereuse.

Le bullage d'azote et la thermorégulation doivent être surveillés attentivement : la chauffe de la résistance est puissante et la sonde de température assez éloignée du thermoplongeur. Si l'augmentation de température n'est pas rapidement détectée par la sonde, ce qui implique une homogénéisation par le bullage efficace, la commande de chauffe perdure. La température localement peut atteindre des valeurs élevées (40°C). En plus de modifier la cinétique d'altération des mortiers, l'élévation de température de la solution de nitrate d'ammonium pose des problèmes de stabilité de ce fluide et augmente l'émanation d'ammoniac, gaz nocif.

Le dernier problème rencontré est celui de la régulation du pH* : il existe une zone tampon aux alentours de $\text{pH}^* = 7$ dans la solution de nitrate d'ammonium. L'injection d'acide nitrique se déclenche lorsque le pH* mesuré par l'électrode dépasse le point de consigne et continue jusqu'à ce que le pH* diminue à cette valeur. Il existe pourtant un décalage puisque les réactions de neutralisation ne sont pas tout à fait instantanées. Le volume d'acide injecté est alors en excès par rapport à celui nécessaire et quelques millilitres de trop peuvent abaisser localement le pH* hors de la zone tampon et conduire à des valeurs très basses (2 ou 3) qui modifient la dégradation. L'injection d'acide doit être lente (petits volumes d'acide successivement introduits) et réalisée sous bullage.

La plupart des problèmes rencontrés sont inhérents à l'important volume de solution qui a dû être employé. Cette forte contrainte est liée à la fois au fait que le volume de mortier à dégrader est grand puisque l'épaisseur dégradée doit être significative, mais aussi au fait que les éprouvettes doivent être altérées simultanément afin que les différents tests (microstructuraux, physiques, etc.) caractérisent un même état d'altération.

Malgré les précautions prises pour maintenir une attaque homogène d'un renouvellement à un autre pour l'attaque d'un même matériau, d'une série à une autre ou encore entre les attaques des divers mortiers, certaines différences entre les cinétiques de dégradation ne peuvent être imputables qu'aux conditions expérimentales.

Par exemple, les deux séries de dégradation des mortiers à base de CEM I et granulats calcaires dont l'évolution de l'épaisseur dégradée en fonction du temps est rappelée à la figure suivante (figure III.B.19). A la première échéance, pour la série 1 l'épaisseur dégradée est de 4,2 mm après 8 jours de d'attaque alors qu'elle est de 3,8 mm pour la série 2 après 30 jours d'attaque. L'état de dégradation n'est pourtant pas le même dans les deux séries car la quantité de calcium lixiviée indique que dans le mortier 1 la couronne dégradée présente un taux de décalcification de 42% alors qu'il est de 61% dans le mortier de la deuxième série. La dégradation est plus intense dans la série 2 mais son avancée plus lente lors de la première échéance.

Le même commentaire peut être fait pour la deuxième échéance de la série 2 et la sixième de la série 1. En espaçant les renouvellements comme cela a été fait dans la série 2, l'avancée du front de dégradation est plus lente, contrebalancée par une décalcification de la matrice plus intense ce qui se justifie par la constance du flux de calcium lixivié selon les équations d'équilibre. Mais l'espacement des renouvellements permet aussi d'atteindre des profondeurs dégradées plus importantes. Ce « retard » dans l'avancée de l'épaisseur dégradée est traduit dans la série 2 par une ordonnée à l'origine de la courbe d'évolution importante.

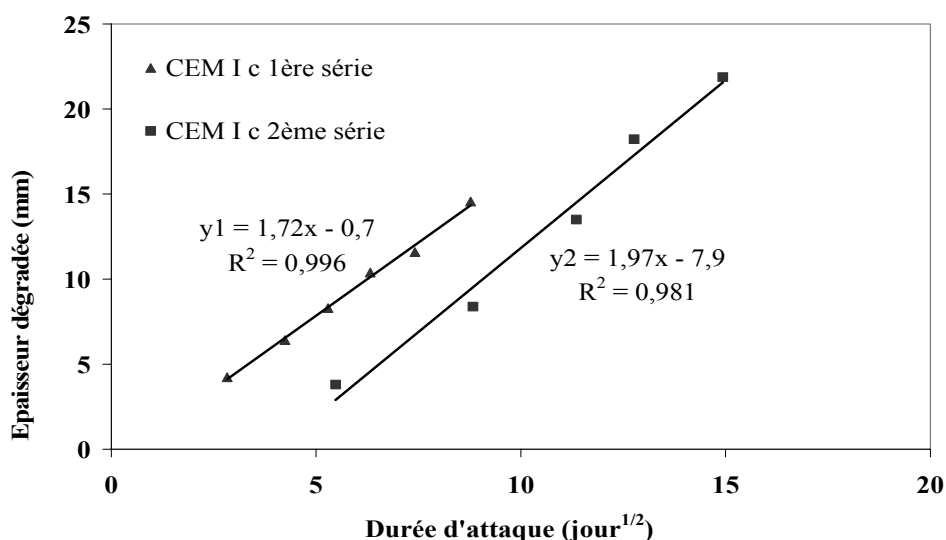


Figure III.B. 19 : Influence du premier renouvellement sur la dégradation. Mortier à base de CEM I calcaire, série 1 et 2.

En plus de l'influence de la date du premier renouvellement, en second ordre la maturité des matériaux pourrait être mise en cause comme cela a déjà été évoquée précédemment (cf. § 1.2.2).

En observant les flux de calcium lixiviés en fonction de la racine carrée du temps, on s'aperçoit que les courbes ne sont pas tout à fait des droites : certains sauts de pente sont visibles, ils correspondent aux renouvellements de la solution agressive. Nos renouvellements ne sont donc peut être pas assez fréquents pour maintenir un potentiel agressif constant.

Pour finir, les caractérisations des mortiers à l'état sain établissent une diffusivité plus importante pour les mortiers à base de granulats siliceux comparée à celle des mortiers à base de granulats calcaires, ce qui laisserait supposer que la décalcification de ces matériaux serait plus rapide. Ceci n'est pourtant pas le cas.

Puisque la cinétique d'attaque est contrôlée par la diffusivité en zone dégradée, il faut comparer l'état d'altération des matrices cimentaires des matériaux. Il est difficile de conclure en comparant les taux de décalcification (figure III.B.18) puisque le dosage du calcium en solution ne permet pas de différencier le calcium issu de la dégradation des granulats calcaires. La caractérisation microstructurale de la zone dégradée pourra éclairer ce point.

En plus des problèmes de transfert dans la zone dégradée, l'aspect chimique par le biais du rapport Ca/Si qui pilote l'équilibre de solubilité du calcium de la matrice cimentaire est à évoquer.

Bien que la décalcification/hydrolyse accélérée par le nitrate d'ammonium soit une expérimentation assez courante, aucune norme ou recommandations quant à sa conduite ne sont fixées. Ceci est à notre sens à déplorer : nous avons pu observer l'important effet de la variation de quelques simples paramètres sur les cinétiques et potentiels d'attaque des matériaux cimentaires. Les divers résultats ainsi obtenus par la communauté scientifique ne sont donc pas facilement comparables et transposables sans une harmonisation de l'essai.

Afin d'en améliorer l'homogénéité, nous émettons quelques propositions à la vue de la comparaison de nos essais :

- Concentration de la solution agressive de nitrate d'ammonium : $[\text{NH}_4\text{NO}_3]=6\text{mol.kg}^{-1}$.
- Rapport S/V maintenu constant à 10 m^{-1} .
- Maintien de la solution sous atmosphère inerte par bullage d'azote.
- Homogénéisation permanente de la solution, éprouvettes placées sur un porte-échantillon, écartées d'au moins 5 cm.
- Régulation de la température à 25°C .
- Maintien du pH à 7 par injection d'acide nitrique $[\text{HNO}_3] = 1\text{ mol.l}^{-1}$, ainsi que l'enregistrement dans le temps des volumes d'acide injectés pour permettre le calcul du flux d'hydroxyles, et par là de calcium, lixivié.
- Renouvellement de la solution agressive lorsqu'une la solution agressive atteint une certaine quantité d'ions lixiviés ramenée à la surface totale d'échantillons offerte à l'attaque. Ceci n'est valide que dans le cas où des expérimentations sont répétées pour un même matériau. En effet, si cette concentration limite est maintenue constante pour des matériaux à base de divers ciments, cela va augmenter artificiellement la décalcification des pâtes qui contiennent moins de portlandite et fausser les comparaisons.

Si l'établissement d'un test normalisé n'est pas encore réalisé, il serait intéressant *a minima* que les auteurs détaillent dans leurs travaux portant sur ce type de dégradation les conditions expérimentales les plus influentes pour évaluer le potentiel d'agressivité du test réalisé.

Les paramètres qui semblent les plus influencer le test de décalcification accélérée sont : le pH, la température, la concentration de la solution agressive et la fréquence de ses renouvellements.

Après avoir évalué et comparé la cinétique de dégradation des mortiers, les effets de la dégradation sur les matrices cimentaires des mortiers vont être caractérisés, tout d'abord en termes de microstructure puis de modification des propriétés de transfert.

3. CARACTERISATION MICROSTRUCTURALE DE LA ZONE DEGRADEE

La caractérisation de la microstructure de la zone dégradée présente un double intérêt : d'une part elle permet de connaître les effets de la dégradation par le nitrate d'ammonium sur la composition chimique de la matrice cimentaire (structure et minéralogie), d'autre part elle servira à relier ces modifications structurales aux variations de perméabilité et de diffusivité afin de clarifier les couplages entre les processus physico-chimiques de décalcification et les propriétés de transfert.

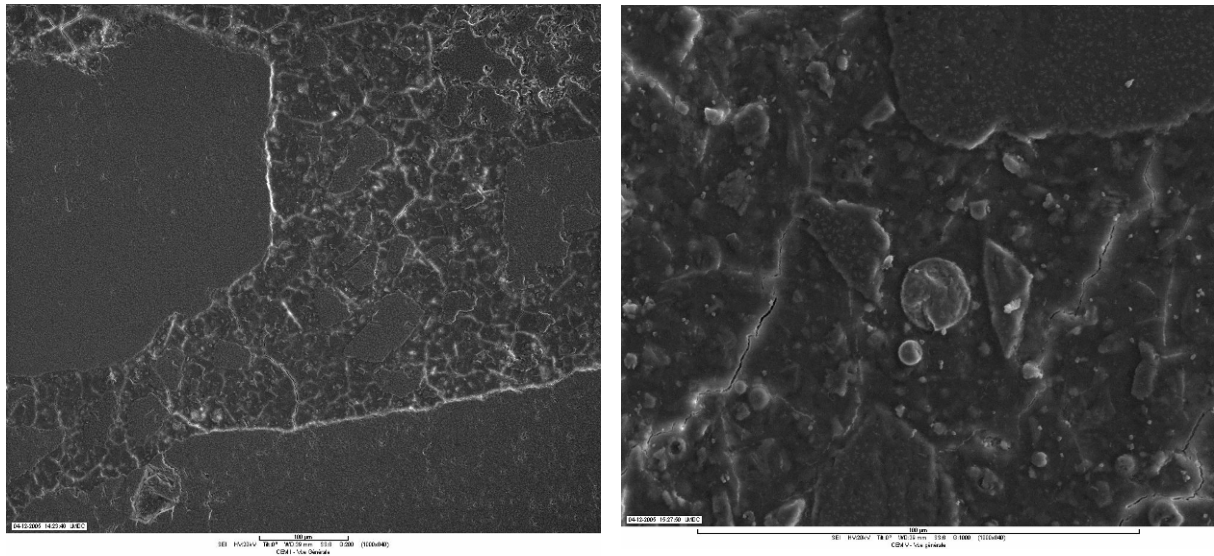
Elle est réalisée tout d'abord de manière qualitative par des études MEB, puis quantitativement par la mesure de la porosité à l'eau, de la masse volumique apparente puis de la distribution porosimétrique par intrusion de mercure.

Etant donné la faible épaisseur des différentes sous zones de l'épaisseur dégradée, il n'est pas possible de prélever un échantillon dans chacune d'elle. Les distributions porosimétriques mesurées sont donc les répartitions globales des pores dans l'épaisseur dégradée, chaque sous zone présentant une distribution spécifique puisque de minéralogie différente. Il en va de

même pour les propriétés de transfert conditionnées par la microstructure : la mesure effectuée est une moyenne des différentes sous zones qui présentent chacune des propriétés de perméabilité et de diffusivité propres.

3.1. MODIFICATION MICROSTRUCTURALE : ETUDE QUALITATIVE

La microscopie électronique à balayage sur des surfaces polies en mode électrons secondaires rétrodiffusés permet de réaliser des images des matrices dégradées des mortiers (figure III.B.20).



a : Matrice dégradée du mortier à base de CEM I et granulats calcaires.

b : Matrice dégradée du mortier à base de CEM V/A et granulats calcaires.

Figure III.B. 20 : Images MEB de mortiers dégradés par le NH_4NO_3 .

La microstructure apparaît moins dense dans les zones dégradées : les hydrates restant y sont moins soudés, les vides et fissures plus nombreux. La matrice semble creusée autour des granulats plus solides, suite au polissage lors de la préparation des échantillons.

La cartographie MEB couplée EDS d'éléments en calcium et silicium d'un échantillon de mortier à base de CEM V/A et granulats calcaires permet de visualiser la répartition de ces éléments chimiques : une déplétion progressive du cœur sain vers la périphérie fortement dégradée du matériau est constatée pour le calcium alors que la zone dégradée est enrichie en silicium (figure III.B.21). Cet enrichissement est relatif : la zone dégradée s'appauvrit en calcium, constituant majeur, la quantité de silicium restante est proportionnellement à la somme totale d'éléments chimiques plus importante qu'en zone saine.

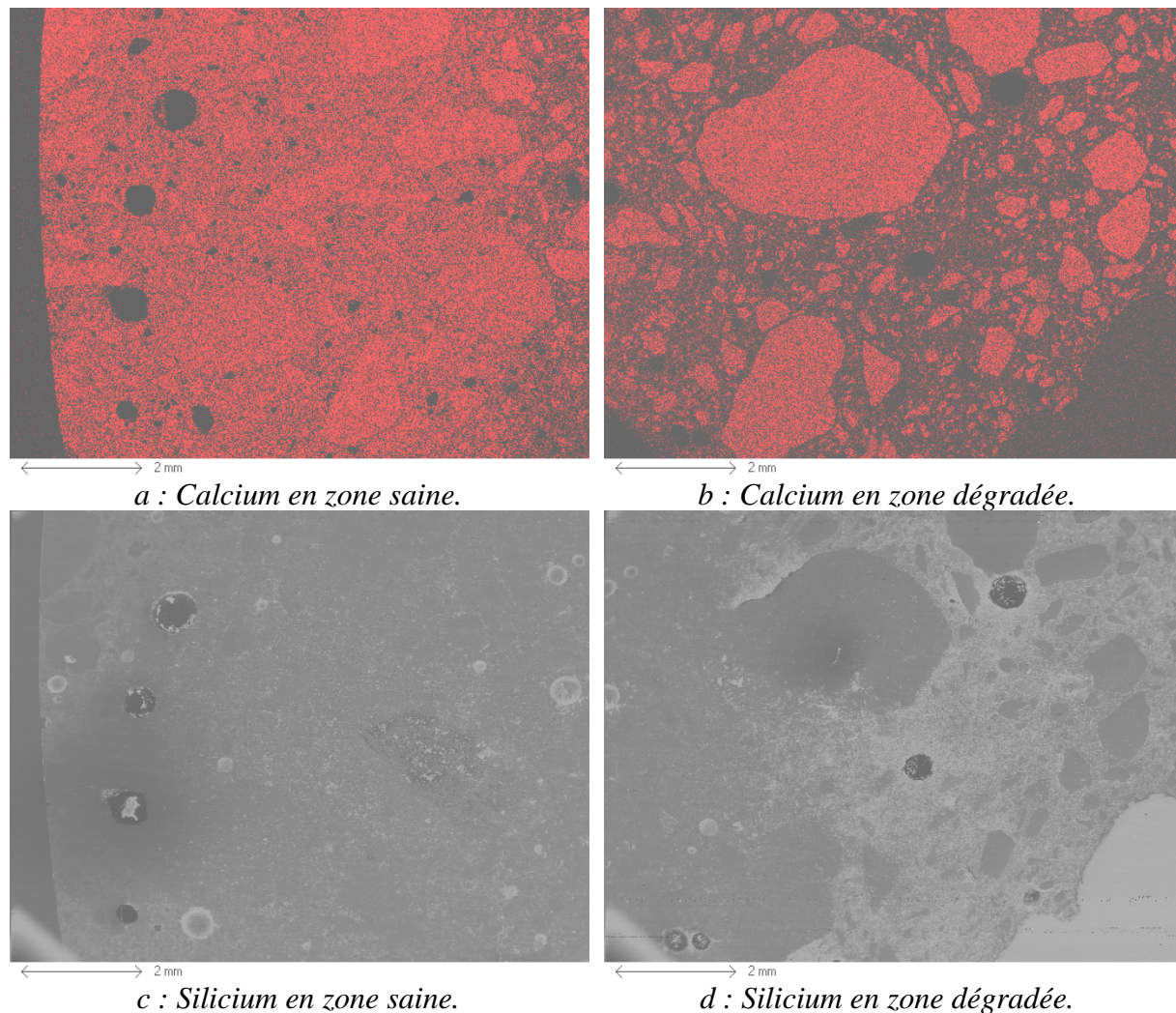


Figure III.B. 21 : Cartographie MEB-EDS dans un échantillon dégradé de mortier à base de CEM V/A et granulats calcaires.

L'étude qualitative rapide confirme l'ouverture de porosité de la matrice des mortiers par la dégradation et le départ de calcium dans la zone altérée.

3.2. CARACTERISATION CHIMIQUE DE LA ZONE DEGRADEE

Les profils réalisés par microsonde électronique rendent compte de l'évolution de la teneur en éléments chimique dans les zones analysées. Le principe de cette technique est détaillé en annexe (cf. *Annexe 14*). Après avoir relaté les résultats antérieurs qui nous paraissent les plus pertinents, les profils obtenus dans les zones dégradées de nos mortiers seront présentés.

3.2.1. ANALYSES ANTERIEURES

Carde *et al.* [Carde *et al.*, 1996] tracent des profils de teneur en calcium en fonction de l'épaisseur dégradée pour une pâte à base de CEM I et une pâte à base de CEM I contenant 30% de fumée de silice, toutes deux dégradées par le nitrate d'ammonium.

Dans la pâte à base de CEM I et fumée de silice, la quantité de portlandite est négligeable et la dégradation orientée préférentiellement vers les CSH. Le profil de calcium se révèle être une

fonction linéaire de l'épaisseur dans la zone dégradée (figure III.B.22) où la chute de teneur en calcium varie entre 0 et 20% en teneur massique en calcium de la zone solide. Cette allure traduit la décalcification progressive des CSH.

En présence de portlandite la zone dégradée se divise en deux moitiés : la première où le pourcentage de calcium est fonction linéaire de l'épaisseur : la teneur massique de calcium de la phase solide chute de 25 à 5% suite à la décalcification des CSH.

Dans la seconde la teneur en calcium est sensiblement constante, 5% de teneur massique en calcium solide de moins que dans la zone saine : cette diminution est attribuable à la dissolution de la portlandite (figure III.B.23).

La décalcification des CSH est la même quelle que soit la nature du liant de la pâte de ciment (évolutions des rapport C/S comparables).

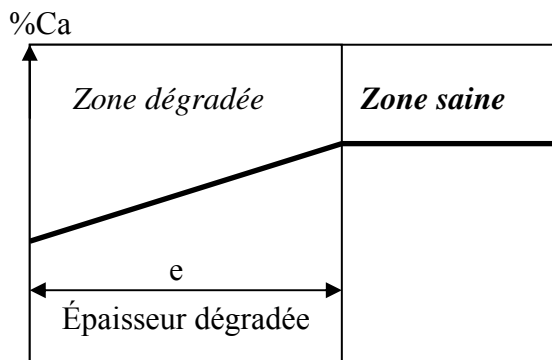


Figure III.B. 22 : Variation de la teneur en calcium selon un profil dans un matériau à base de ciment composé dégradé.

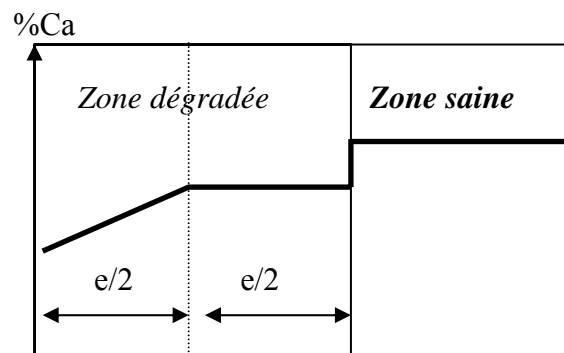


Figure III.B. 23 : Variation de la teneur en calcium selon un profil dans un matériau à base de ciment ordinaire dégradé.

Selon Adenot [Adenot, 1992] l'évolution de ces zones en fonction du temps est homothétique. Carde vérifie cette homothétie sur les deux types de pâte, pour 1 et 3 jours d'immersion dans le nitrate d'ammonium.

Le Bellégo [Le Bellégo, 2001] distingue elle aussi deux zones de teneur en calcium différentes dans le profil d'échantillons de mortiers à base de CEM I dégradés par le nitrate d'ammonium : une zone périphérique très altérée d'épaisseur e_1 caractérisée par un très faible taux de calcium résiduel (environ 5% pour 56 jours de dégradation) et une deuxième zone contenant plus de calcium d'épaisseur e_2 .

Moranville *et al.* [Moranville *et al.*, 2004] étudient, en plus du profil en calcium, celui en soufre : cet élément n'est pas mesurable en périphérie des échantillons décalcifiés par l'eau pure, sur 0,5mm pour une épaisseur dégradée totale de 1,5mm, ce qui traduit la totale dissolution des phases sulfoaluminates (ettringite et monosulfoaluminate). La quantité de sulfate atteint une valeur égale à celle de la zone saine peu avant le front de dégradation marqué par la disparition de la portlandite. L'enrichissement en cet élément avant la zone saine serait dû à une rétention dans la phase solide et à la formation de gypse et/ou d'ettringite.

Dans le profil de l'échantillon dégradé par le nitrate d'ammonium, la zone où le soufre a disparu (pour une même épaisseur dégradée) est deux fois plus faible que dans le cas de l'attaque à l'eau pure : la dissolution des phases sulfoaluminates de la matrice cimentaire serait moindre dans le cas de l'attaque par le nitrate d'ammonium. Carde *et al.* [Carde *et al.*, 1997] signalent que cette variation de dissolution des sulfoaluminates est la seule différence

en terme de modification des hydrates entre la décalcification/hydrolyse par l'eau pure et la dégradation accélérée par le nitrate d'ammonium.

Les profils dans les zones décalcifiées de matériaux cimentaires réalisés par microsonde électronique traduisent la teneur résiduelle en calcium. Cette quantité varie linéairement en fonction de l'épaisseur dégradée dans une zone où les CSH sont décalcifiés. La dissolution de la portlandite se caractérise par un palier en calcium plus faible que celui de la zone saine. Les décalcifications/hydrolyses réalisées par de l'eau déionisée et le nitrate d'ammonium ne révèlent pas les mêmes profils d'éléments chimiques : dans ce dernier cas, les phases sulfoaluminates sont moins dissoutes.

3.2.2. RESULTATS

La figure III.B.24 regroupe les profils établis par microsonde électronique en déplaçant le faisceau depuis le bord de l'échantillon dégradé vers le cœur sain. Chaque point représente un dosage élémentaire de la matrice solide. Les teneurs des principaux oxydes, CaO, SiO₂, Al₂O₃ et Fe₂O₃ composant la matrice cimentaire sont représentées en fonction de la distance à l'interface solution agressive/solide ou bord de l'échantillon rapportée, pour faciliter la comparaison entre les divers mortiers dégradés, à l'épaisseur dégradée totale mesurée par coloration à la phénophtaléine.

Ces profils doivent rendre compte de l'altération de la pâte de ciment, les granulats ne sont pas analysés, surtout les granulats calcaires qui fausseraient les teneurs en calcium. Ainsi, les points d'analyse sont choisis par l'expérimentateur, l'analyse automatique étant inutilisable car les granulats trop nombreux, ce qui complique les analyses et allonge considérablement la durée d'expérimentation.

Certains profils ne font pas mention de la caractérisation de la zone saine ou de la totalité de la zone dégradée, cas des échantillons les plus profondément dégradés. La préparation des échantillons de microsonde est en effet très délicate puisque la zone dégradée est très friable et leur longueur limitée par la taille du support. La caractérisation de certains mortiers n'est donc pas complète.

Pour deux profils des points de mesure dans la zone saine ont pu être réalisés : pour les mortiers à base de CEM I et de CEM V/A et granulats calcaires (distance à l'interface/épaisseur dégradée supérieur à 1).

Ils confirment une teneur plus importante en calcium dans les mortiers sains à base de CEM I (40% contre un peu plus de 30% pour le mortier à base de CEM V/A).

Les teneurs en oxydes de fer et d'aluminium sont plus élevées dans les mortiers à base de CEM V/A relatives à la présence d'additions. L'oxyde de fer provient majoritairement des laitiers.

Les profils de silice, d'oxydes de fer et d'aluminium dans le cas particulier des mortiers à base de CEM V/A, présentent une décroissance des teneurs avec l'épaisseur dégradée. Ceci est un artefact de mesure. Le calcium est le principal composant de la matrice cimentaire, dans les zones périphériques de l'échantillon les plus dégradées cet élément est peu présent, la porosité du matériau élevée et l'analyse de la microsonde rend compte du solide analysé pour un volume constant. Ces remarques ont été largement détaillées dans la littérature ([Adenot,

1992], [Faucon, 1997], [Bertron, 2004]). On s'attend donc à trouver un enrichissement en silice, par exemple.

Dans les trois profils de mortiers dégradés à base de CEM I, c'est-à-dire le mortier à base de CEM I et granulats calcaires série 1 (figure III.B.24, a), le mortier à base de CEM I et granulats calcaires série 2 (figure III.B.24, b) et le mortier à base de CEM I et granulats siliceux (figure III.B.24, c), la variation en calcium suit à peu près celle décrite par Carde *et al.* (cf. §3.2.1) : la teneur en calcium semble augmenter de façon linéaire pour des distances à l'interface ramenées à l'épaisseur dégradée entre 0 et 0,5 ; puis la teneur en calcium tend à se stabiliser vers 28% en masse d'oxyde pour les mortiers à base de granulats calcaires et 20% pour celui à base de granulats siliceux.

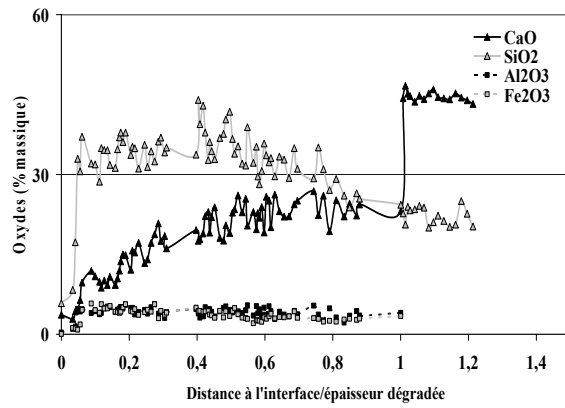
Les profils dans les mortiers dégradés à base de CEM V/A, à base de CEM V/A et de granulats calcaires série 1 (figure III.B.24, d), le mortier à base de CEM V/A et granulats calcaires série 3 (figure III.B.24, e) et le mortier à base de CEM V/A et granulats siliceux (figure III.B.24, f) présentent une augmentation à peu près linéaire du calcium en fonction de l'épaisseur dégradée.

Les teneurs en calcium sont plus basses dans les mortiers dégradés à base de granulats siliceux que dans ceux à base de granulats calcaires, pour les deux types de ciment : cela confirme l'hypothèse de l'intensification de la décalcification dans les mortiers à base de granulats siliceux où tout le calcium lixivié provient des hydrates, contrairement aux mortiers à base de granulats calcaires où une partie provient des granulats.

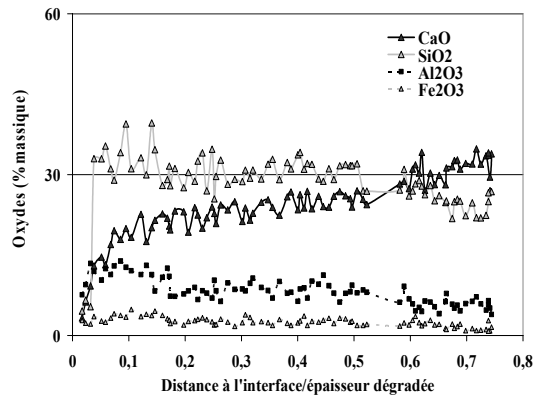
Cette modification structurale va être à présent quantifiée par les tests de porosité et masse volumique accessible à l'eau et de porosimétrie mercure.

Il est important de noter que la zone dégradée se subdivise en différentes sous-zones altérées (cf. Chapitre I, Partie B, §1.4) de minéralogie et donc de microstructure et de propriétés physiques variées.

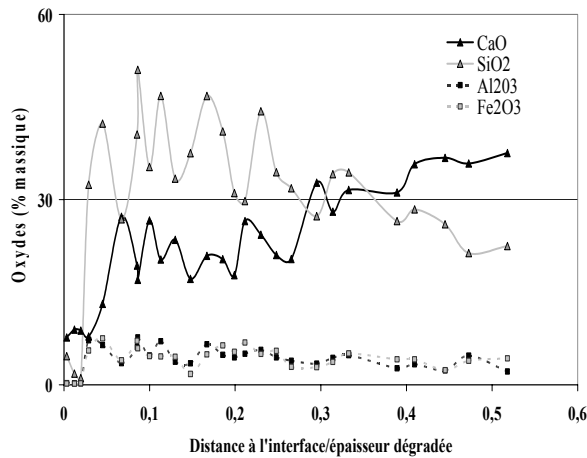
Etant données la faible épaisseur de chacune de ces zones, il n'est pas possible de prélever des échantillons dans chacune d'elles. Les caractéristiques des zones dégradées seront donc les moyennes de celles des sous-zones, dont la contribution est toute à fait variable selon la nature des hydrates et de leur épaisseur.



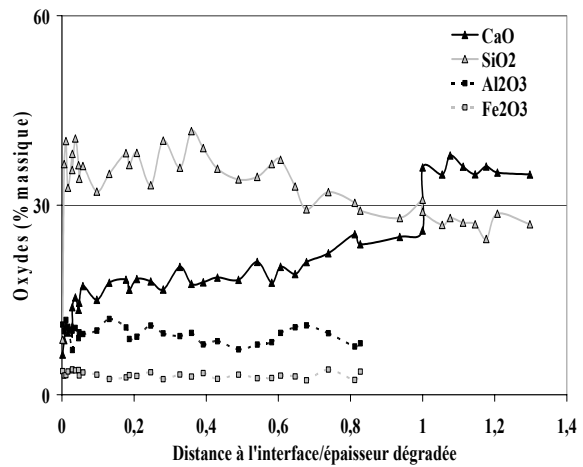
a : CEM I calcaire 1^{ère} série



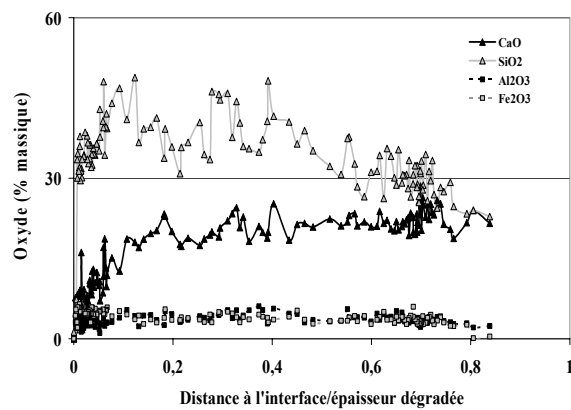
d : CEM V/A calcaire 1^{ère} série



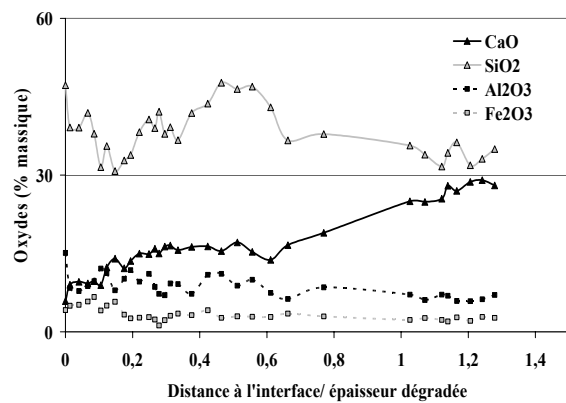
b : CEM I calcaire 2^{ème} série



e : CEM V/A calcaire 3^{ème} série



c : CEM I siliceux



f : CEM V/A siliceux

Figure III.B. 24 : Evolution des profils en masse d'oxydes depuis l'interface avec la solution agressive vers le cœur sain pour les mortiers dégradés par le nitrate d'ammonium.

3.3. EVOLUTION DE LA POROSITE A L'EAU

La porosité à l'eau, ainsi que la masse volumique apparente des échantillons mixtes sont déterminées par pesées hydrostatiques suivant le même protocole que pour les mortiers sains (cf. Chapitre II, §3.2.2).

Les échantillons mixtes sont pesés, saturés, avant la mise en dégradation et dès leur sortie de la solution agressive. Connaissant les valeurs à l'état sain, les valeurs de la porosité accessible à l'eau des zones dégradées sont déduites des pesées des échantillons mixtes par application d'un modèle parallèle.

V_t désigne le volume total de l'échantillon mixte (m^3), V_s le volume du cœur sain de l'échantillon mixte (m^3), et V_d le volume de la zone périphérique dégradée de l'échantillon mixte (m^3), tels que : $V_t = V_s + V_d$.

Ces volumes sont calculés par mesure des dimensions de l'échantillon mixte et de son épaisseur dégradée.

L'hypothèse de base sur laquelle repose l'application de ce modèle parallèle est que le volume total de vides (V_{vt} , m^3) dans l'échantillon mixte est la somme des volumes de vides dans le cœur sain (V_{vs} , m^3) et dans la zone dégradée (V_{vd} , m^3) : $V_{vt} = V_{vs} + V_{vd}$

La porosité ε_t (%) de l'échantillon mixte est mesurée par pesées hydrostatiques. Elle se définit comme le rapport du volume de vides total dans l'échantillon mixte par le volume

total de l'échantillon : $\varepsilon_t = \frac{V_{vt}}{V_t}$ soit encore d'après l'hypothèse : $\varepsilon_t = \frac{V_{vs} + V_{vd}}{V_t}$ il vient

alors : $(\varepsilon_t \times V_t) - V_{vs} = V_{vd}$. La caractérisation des mortiers à l'état sain donne ε_s qui permet de calculer le terme V_{vs} : $V_{vs} = \varepsilon_s \times V_s$

Le calcul de la porosité dans la zone dégradée ε_d est alors possible :

$$\varepsilon_d = \frac{V_{vd}}{V_d} = \frac{(\varepsilon_t \times V_t) - (\varepsilon_s \times V_s)}{V_d} \quad \text{Equation III. 1}$$

		Matériau sain ε (%)	Matériau mixte ε (%)	Couronne dégradée ε (%)
CEM I Calcaire	1 ^{ère} série	19	23	31
	2 ^{ème} série		23	26
CEM V/A Calcaire	1 ^{ère} série	22	23	24
	2 ^{ème} série		23	25
	3 ^{ème} série		23	25
CEM I Siliceux		17	20	25
CEM V/A Siliceux		20	22	32

Tableau III.B. 4 : Calculs de la porosité des zones dégradées des mortiers.

La dégradation crée bien une ouverture de porosité dans la zone altérée.

Selon le tableau III.B.4, les zones dégradées du mortier à base de CEM I et granulats calcaires sont plus élevées que celles des mortiers à base de CEM V/A et des mêmes granulats.

Dans le cas des mortiers à base de granulats siliceux, c'est l'inverse : la zone altérée du mortier à base de CEM V/A et granulats siliceux est plus poreuse. Ceci confirme les résultats de flux de calcium lixivié et l'hypothèse d'intensification de la dégradation pour les pâtes de ciment composé. Le fait que la matrice de la zone altérée du mortier à base de CEM V/A et granulats calcaires ne soit pas beaucoup plus poreuse peut s'expliquer d'une part par le fait que le coefficient de diffusion soit faible et d'autre part par la participation des granulats calcaires à la lixiviation de calcium, granulats qu'il est alors plus facile de décalcifier que les CSH de la matrice : une orientation préférentielle de la dégradation des granulats sur la pâte de CEM V/A serait à envisager. La variation de porosité est aussi beaucoup plus forte pour le mortier à base de CEM I et granulats siliceux que celui formulé à base de granulats calcaires.

3.4. EVOLUTION DE LA MASSE VOLUMIQUE APPARENTE

L'hypothèse de base sur laquelle repose l'application du modèle parallèle de calcul de la masse volumique de la zone dégradée est que la masse totale m_t (kg) de l'échantillon mixte est la somme des masses du cœur sain (m_s , kg) et de la zone dégradée (m_d , kg) :

$$m_t = m_s + m_d$$

La masse volumique apparente ρ_t (kg.m^{-3}) de l'échantillon mixte se définit comme le rapport du volume de la masse totale de l'échantillon mixte par le volume total de l'échantillon :

$$\rho_t = \frac{m_t}{V_t} \text{ soit encore d'après l'hypothèse : } \rho_t = \frac{m_s + m_d}{V_t} \text{ il vient alors : } (\rho_t \times V_t) - m_s = m_d.$$

La caractérisation des mortiers à l'état sain donne ρ_s qui permet de calculer le terme m_s :

$$m_s = \rho_s \times V_s.$$

Le calcul de la masse volumique apparente de la zone dégradée ρ_d est alors possible :

$$\rho_d = \frac{m_d}{V_d} = \frac{(\rho_t \times V_t) - (\rho_s \times V_s)}{V_d} \quad \text{Equation III. 2}$$

		Matériau sain ρ (kg.m^{-3})	Matériau mixte ρ (kg.m^{-3})	Couronne dégradée ρ (kg.m^{-3})
CEM I Calcaire	1 ^{ère} série	2145	2038	1885
	2 ^{ème} série		2039	1937
CEM V/A Calcaire	1 ^{ère} série	2045	1957	1840
	2 ^{ème} série		2040	2025
	3 ^{ème} série		2029	1999
CEM I Siliceux		2158	2049	1856
CEM V/A Siliceux		2062	1981	1806

Tableau III.B. 5: Calculs de la masse volumique apparente des zones dégradées des mortiers.

Ces variations de masses volumiques apparentes sèches (tableau III.B.5) confirment les observations faites sur la porosité des zones dégradées.

L'évolution de la porosité et de la masse volumique apparente des mortiers dégradés prouve une ouverture de porosité liée à la dissolution d'hydrates.

Les mortiers à base de CEM I comportant de la portlandite très soluble et sous forme de gros cristaux, la modification entraînée par la dissolution de cet hydrate a plus de répercussion sur la microstructure de la matrice dégradée : la porosité de la zone dégradée augmente plus que celle des mortiers dégradés à base de CEM V/A.

Peu de changements de la microstructure sont associés à la décalcification des CSH.

En absence de granulats calcaires, la pâte de mortier à base de ciment composé est fortement décalcifiée.

Ces résultats seront discutés lors de l'interprétation des modifications des propriétés de transfert.

3.5. DISTRIBUTION POROSIMETRIQUE DES MATERIAUX DEGRADES

Des échantillons ($2 \times 1 \times 1 \text{ cm}^3$) sont découpés dans les zones altérées ou dans le cœur sain et analysés par intrusion de mercure. Ces mesures sont effectuées en fin de dégradation des mortiers.

Ces mesures n'ont été effectuées que pour les mortiers dégradés à base de granulats calcaires.

3.5.1. MORTIERS A BASE DE CEM I ET GRANULATS CALCAIRES

La figure III.B.25 regroupe les courbes de distribution porosimétrique du matériau sain et du cœur des échantillons mixtes dégradés par le nitrate d'ammonium.

Les distributions du matériau sain et du cœur de l'échantillon mixte dégradé de la série 1 se superposent parfaitement : le cœur de l'échantillon mixte est bien inaltéré. Le cœur de l'échantillon mixte de la série 2 présente un pic important dans la région 200-300 nm, qui correspond à la taille des cristaux d'hydroxyde de calcium. Les pores à l'origine de ce pic peuvent être attribués à la disparition de la portlandite. Le cœur de l'échantillon de la série 2 que l'on pensait sain (coloration rose-fuchsia à la phénophtaléine) ne l'est pas totalement en définitive. La série 2 correspond en effet à la plus importante épaisseur dégradée (22,87 mm). La zone centrale colorée par la phénophtaléine est très faible et il est difficile de prélever uniquement dans le cœur de la zone saine les échantillons pour la mesure, une partie des échantillons contient de la zone périphérique du cœur coloré. Comme il a déjà été mentionné, la zone de virage de l'indicateur coloré sous estime l'épaisseur dégradée. En périphérie de la zone révélée saine, le pH peut être compris entre 9,5 et 12,5 ce qui autorise une dissolution partielle de la portlandite. Les CSH ne semblent pas être décalcifiés car l'augmentation du pic qui les caractérise est minime (de 3 à 30 nm).

La figure III.B.26 présente l'évolution de la distribution porosimétrique du mortier à base de CEM I et de granulats calcaires.

Les courbes représentant le CEM I sain et CEM I sain de dégradé série 1 sont totalement superposables, il est difficile de les distinguer sur la figure.

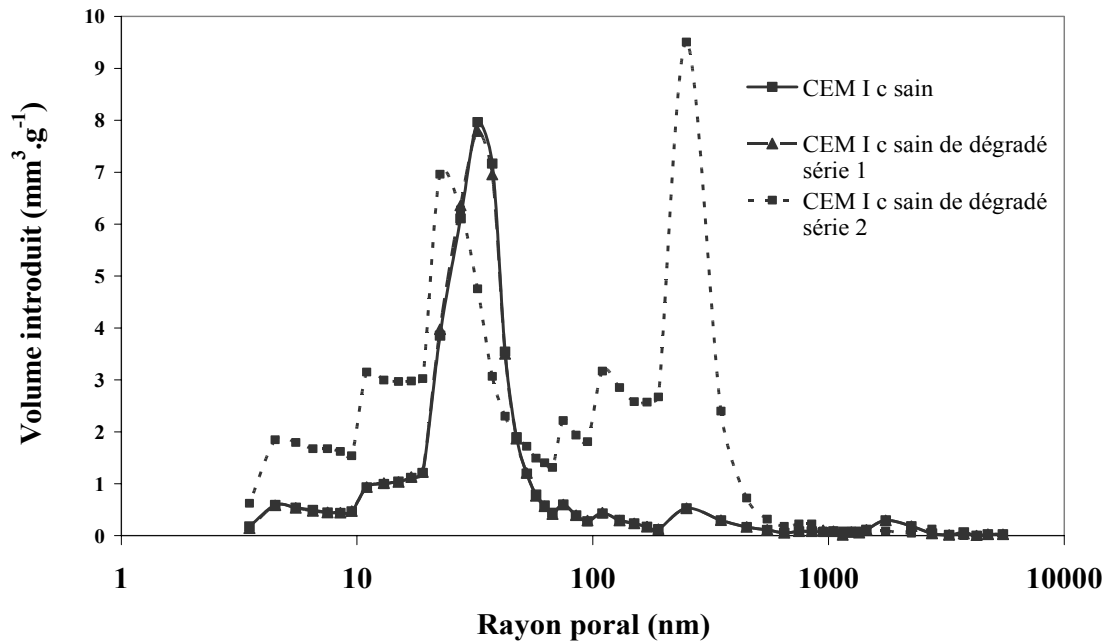


Figure III.B. 25 : Comparaison de la distribution porosimétrique du mortier à base de CEM I et granulats calcaires sain et du cœur sain des mortiers suite à la dégradation par le NH_4NO_3 .

Les distributions porosimétriques des échantillons dégradés de la série 1 et de la série 2 ont la même allure, la distribution porosimétrique relative à la série 2 étant légèrement décalée en ordonnée, traduisant un volume poreux légèrement plus important pour chaque classe de pores qui peut être attribué au fait que l'attaque ayant duré plus longtemps, la décalcification était plus intense.

L'allure gaussienne de la courbe représentative de l'échantillon sain disparaît avec la dégradation.

Un pic centré vers 200-300 nm apparaît pour les deux distributions porosimétriques des échantillons dégradés : il traduit la dissolution de la portlandite.

Le mode principal caractéristique du mortier sain (vers 40 nm, porosité capillaire) n'est pas retrouvé sur les distributions des échantillons dégradés. Les pores qui correspondaient à ce mode ont été élargis par la dissolution des hydrates qui les entouraient, contribuant à augmenter le volume de pores de tailles supérieures. L'ouverture de cette porosité capillaire a pu même permettre la connexion de gros pores et créer des pores de tailles telles qu'ils ne se retrouvent pas dans cette distribution (les pores de rayon > 5000 nm ne sont pas mesurés).

L'apparition d'une porosité entre 3 et 120 nm, correspondant à la porosité des hydrates et notamment des CSH, rend compte de la décalcification de ces hydrates.

La multiplicité des pics dans cette zone indique que la porosité ouverte par décalcification n'est pas monomodale, en accord avec le concept d'une décalcification progressive des hydrates.

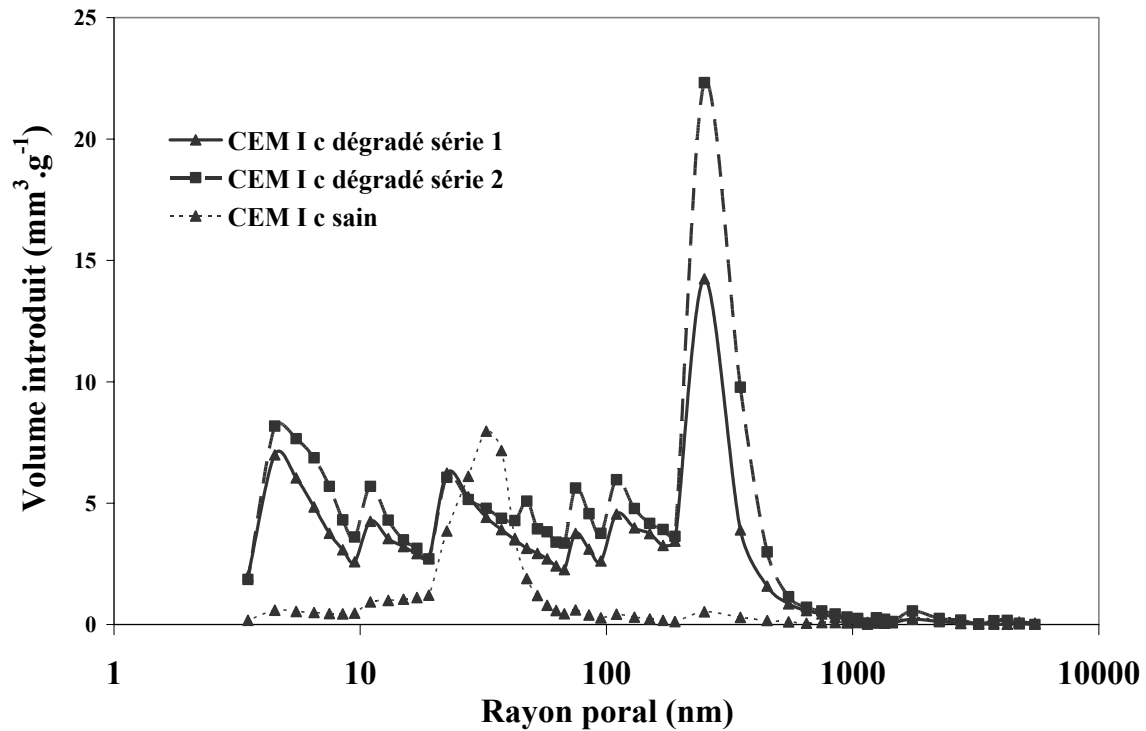


Figure III.B. 26 : Evolution de la distribution porosimétrique du mortier à base de CEM I et granulats calcaires suite à la dégradation par le NH_4NO_3 .

3.5.2. MORTIERS A BASE DE CEM V/A ET GRANULATS CALCAIRES

Faute de temps les essais de porosimétrie par intrusion de mercure n'ont pu être faits sur les échantillons dégradés de la troisième série d'attaque par le nitrate d'ammonium.

D'après la figure III.B.27, le cœur sain de l'échantillon dégradé de mortier à base de CEM V/A présente une distribution porosimétrique similaire à celle de l'échantillon sain du même mortier. Le noyau reste bien inaltéré.

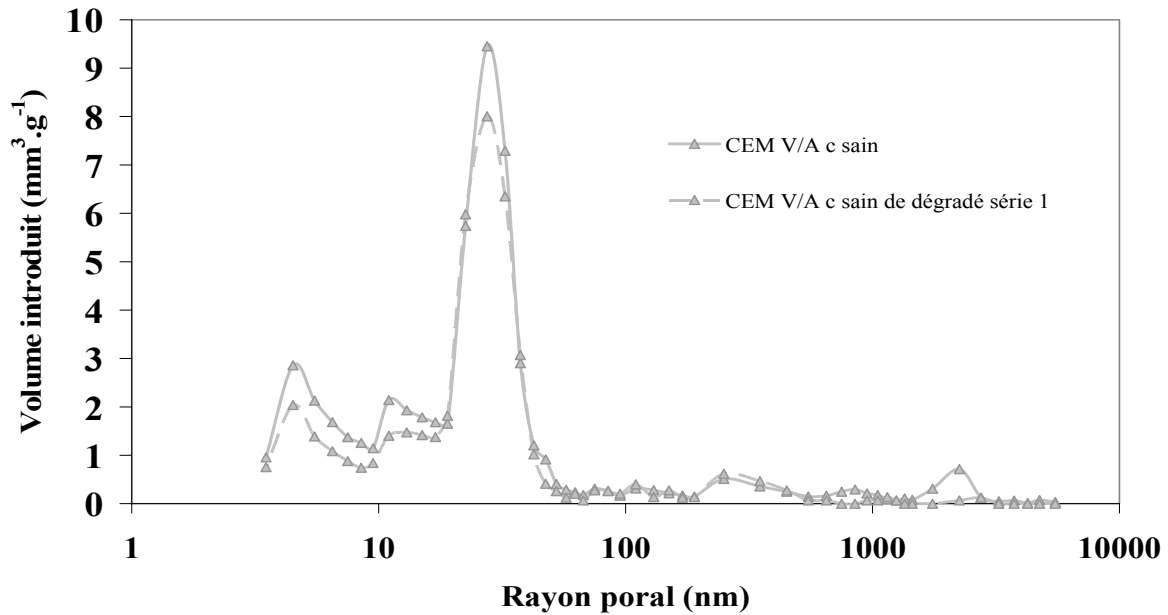


Figure III.B. 27 : Comparaison de la distribution porosimétrique du mortier à base de CEM V/A et granulats calcaires sain et du cœur sain des mortiers suite à la dégradation par le NH_4NO_3 .

Les distributions porosimétriques des échantillons dégradés dans les deux séries d'attaque du mortier à base de CEM V/A et de granulats calcaires (figure III.B.28) sont semblables. Comparées à la distribution porosimétrique de l'échantillon sain, le pic principal situé aux alentours de la classe de pores 20-25 nm disparaît lors de la dégradation par ouverture de la porosité des hydrates, le volume poreux qui y correspondait se répartit sur les différentes classes de pores de rayon supérieur à 90 nm. La décalcification progressive des CSH donne lieu à des pores entre 3 et 40 nm.

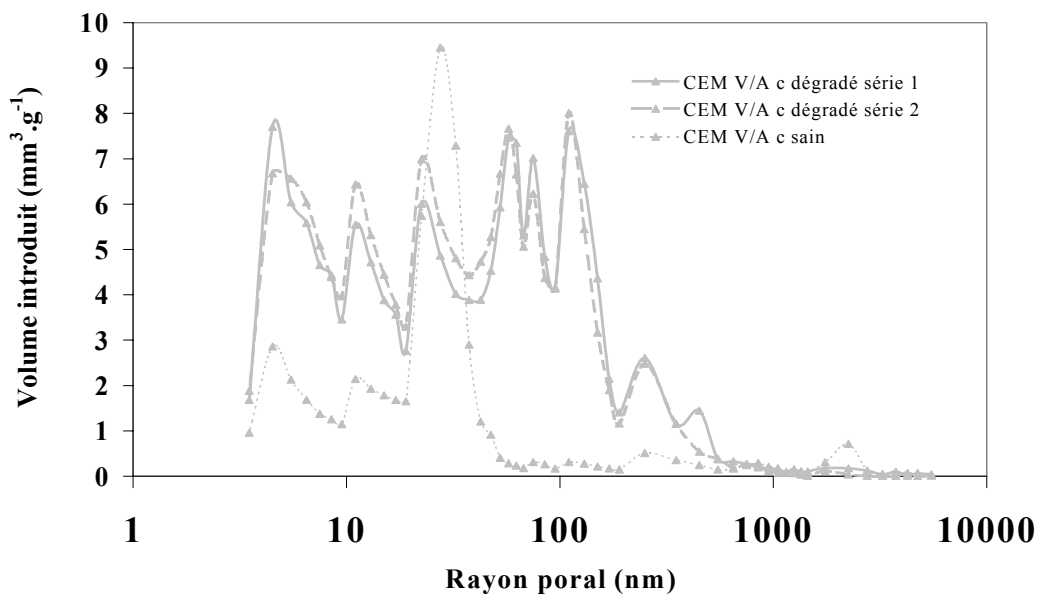


Figure III.B. 28 : Evolution de la distribution porosimétrique du mortier à base de CEM V/A et granulats calcaires suite à la dégradation par le NH_4NO_3 .

3.5.3. SYNTHÈSE DE LA MODIFICATION DE LA DISTRIBUTION POROSIMÉTRIQUE PAR LA DÉGRADATION

Une comparaison de l'effet de la modification de la microstructure par la dégradation sur les mortiers à base de granulats calcaires selon le type de ciment peut être déduite de la figure III.B.29.

La principale différence entre les diverses distributions porosimétriques est la présence d'un pic intense pour un rayon poral entre 200 et 300 nm pour les échantillons dégradés de mortier à base de CEM I qui se retrouve que très faible, de l'ordre de quelques $\text{mm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$, pour les échantillons de mortier à base de CEM V/A. Ce pic correspond à la disparition de l'hydroxyde de calcium et confirme la présence de cet hydrate dans la matrice cimentaire du mortier à base de CEM I, alors qu'il n'est présent que sous forme de traces dans la pâte de mortier à base de CEM V/A.

L'ouverture de nanoporosité suite à la décalcification des CSH est comparable pour les deux mortiers, mais les pores de rayon aux alentours de 80-100 nm de rayon sont plus nombreux dans le mortier à base de CEM V/A dégradé. En effet dans le matériau sain les pores des hydrates sont plus nombreux dans le mortier à base de CEM V/A, les CSH y sont plus nombreux, et la décalcification de ces hydrates augmente leur porosité intrinsèque.

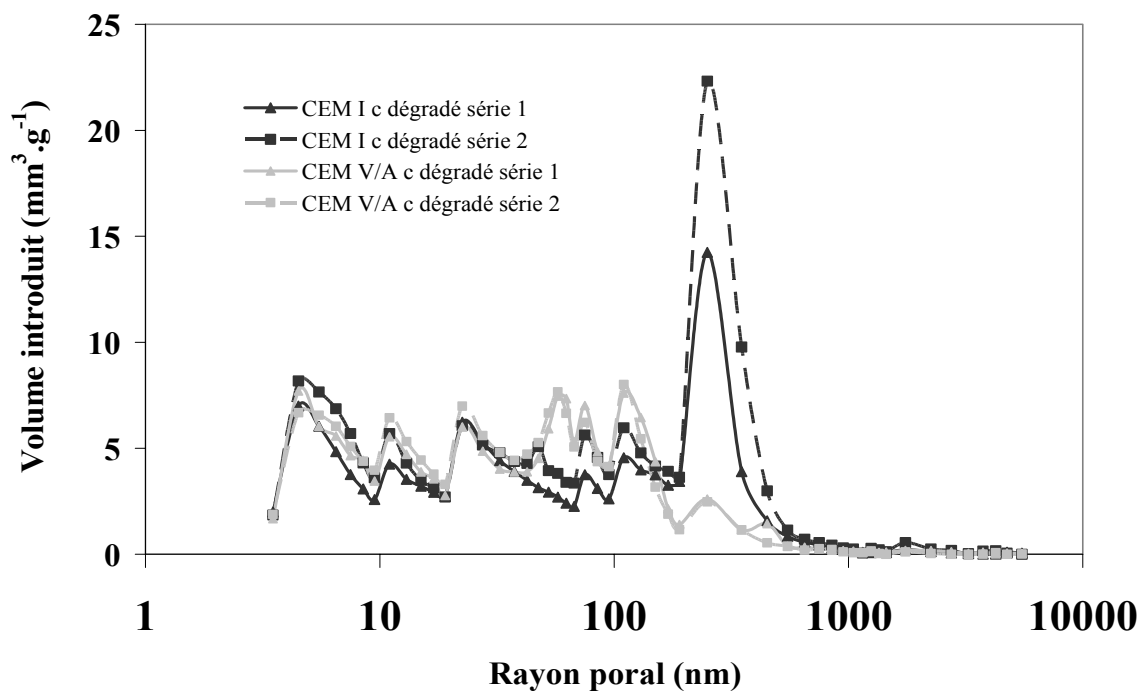


Figure III.B. 29 : Comparaison des distributions porosimétriques des mortiers à base de CEM I et CEM V/A et granulats calcaires dégradés par le NH_4NO_3 .

Les pores de rayon compris entre 3-50 nm sont dus à la création de porosité dans les hydrates suite à leur décalcification, les pores aux alentours de 80-100 nm présents majoritairement pour le mortier à base de CEM V/A sont liés à l'ouverture des pores des hydrates des CSH déjà présents dans le mortier sain, et le pic situé entre 200 et 300 nm pour les distributions de mortiers à base de CEM I dégradés, à la dissolution de la portlandite.

Les résultats moyens issus de la mesure de trois échantillons dégradés par série d'attaque (tableau III.B.6) soutiennent les observations faites de la comparaison des distributions porosimétriques.

	CEM I Calcaire			CEM V/A Calcaire		
	Sain	1 ^{ère} série	2 ^{ème} série	Sain	1 ^{ère} série	2 ^{ème} série
Surface spécifique (m².g⁻¹)	5,4	15,2	18,6	7,3	17,6	17,8
Rayon moyen de pore (nm)	37,0	254,1	289,7	28,8	61,3	58,0
Masse volumique apparente (kg.m⁻¹)	2124	1913	1672	2088	1753	1769
Porosité (%)	12,3	25,5	29,2	11,5	26,7	26,5

Tableau III.B. 6 : Résultats moyens issus de la mesure de porosimétrie par intrusion de mercure des mortiers dégradés.

La surface spécifique pour les mortiers dégradés à base de CEM V/A est plus élevée que celle des mortiers dégradés à base de CEM I, bien que leur porosité totale soit plus faible : les petits pores y sont plus nombreux dans ces matériaux dégradés.

Pour le mortier à base de CEM I dégradé, le rayon moyen de pores est d'environ 254 nm pour la série 1 et de 290 pour la série 2, alors qu'il n'est que d'environ 60 nm pour le mortier dégradé à base de CEM V/A. Ce décalage est dû à la présence du pic entre 200 et 300 nm de dissolution de la portlandite.

La masse volumique apparente sèche et la porosité varient beaucoup d'une série à l'autre dans le cas du mortier à base de CEM I, peu pour le mortier à base de CEM V/A : la décalcification des CSH influe peu sur ces deux paramètres comparée à la dissolution de la portlandite. Ces observations sont similaires aux conclusions tirées par Carde [Carde, 1996].

Les échantillons de mortier à base de CEM I de la deuxième série de dégradation semblent plus dégradés que ceux de la première série.

Les deux échantillons dégradés de mortiers à base de CEM V/A semblent plus homogènes. Cela confirme les résultats précédents de dégradation.

4. CARACTERISATION DE LA ZONE DEGRADEE EN TERME DE TRANSFERTS

Les propriétés de transfert sont caractérisées sur les échantillons mixtes. Des modèles parallèles sont appliqués pour déterminer à partir des valeurs mesurées de la zone saine celles de la zone altérée.

Les mêmes protocoles expérimentaux que ceux décrits dans le *Chapitre II* sont appliqués.

4.1. PERMEABILITE AU GAZ

4.1.1. CALCUL DE LA PERMEABILITE DE LA COURONNE DEGRADEE

La section totale S_{totale} perpendiculairement à l'écoulement se décompose donc en deux termes :

$$S_{\text{totale}} = S_{\text{saine}} + S_{\text{deg}} \quad \text{Equation III. 3}$$

La surface dégradée est calculée à partir de la mesure de l'épaisseur dégradée des échantillons colorés à la phénophtaléine.

La principale hypothèse est que le débit de gaz au travers de l'échantillon est la somme du débit Q_{sain} à travers la partie saine et du débit Q_{deg} à travers la partie dégradée, tel que l'illustre le schéma suivant (figure B.III.30).

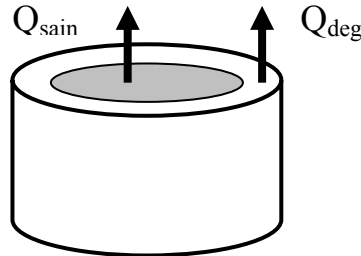


Figure III.B. 30: Partage du débit total en débit sain et débit dégradé dans l'éprouvette de mortier dégradé lors de l'essai de perméabilité au gaz.

D'après la définition de la perméabilité : $Q_{\text{sain}} = \frac{S(P_0^2 - P_a^2)k_{\text{asain}}}{2\mu P_a L}$ Equation III. 4

d'où : $Q_{\text{sain}} = \frac{S_{\text{sain}}(P_0^2 - P_a^2)k_{\text{asain}}}{2\mu P_a L}$ Equation III. 5

$Q_{\text{deg}} = \frac{S_{\text{deg}}(P_0^2 - P_a^2)k_{\text{a deg}}}{2\mu P_a L}$ Equation III. 6

Le débitmètre en sortie des cellules perméamétriques permet de mesurer le flux total Q_{total} en sortie de l'échantillon : $Q_{\text{total}} = Q_{\text{sain}} + Q_{\text{deg}}$ Equation III. 7

donc : $Q_{\text{total}} = \frac{S_{\text{sain}}(P_0^2 - P_a^2)k_{\text{asain}}}{2\mu P_a L} + \frac{S_{\text{deg}}(P_0^2 - P_a^2)k_{\text{a deg}}}{2\mu P_a L}$ Equation III. 8

Cette expression (équation III.8) peut être simplifiée dans l'hypothèse où les essais sur matériau sain et dégradé sont réalisés à même température, sous la même pression d'essai, sur des éprouvettes cylindriques de même longueur.

L'état de saturation du matériau jouant un rôle prépondérant dans les écoulements gazeux à travers celui-ci. Le calcul est réalisé à partir des résultats de perméabilité à l'oxygène sur les mortiers à l'état sec afin que la totalité du réseau poreux soit accessible et caractérisé.

$Q_{\text{total}} = \frac{(P_0^2 - P_a^2)}{2\mu P_a L} \times (S_{\text{sain}} k_{\text{asain}} + S_{\text{deg}} k_{\text{a deg}})$ Equation III. 9

La perméabilité à l'oxygène pour l'état sain étant connue (Chapitre II., §3.2.4.1), la perméabilité de la zone dégradée peut ainsi être calculée :

$k_{\text{a deg}} = \frac{1}{S_{\text{deg}}} \left[\left(\frac{2Q_{\text{total}} \mu P_a L}{P_0^2 - P_a^2} \right) - S_{\text{sain}} k_{\text{asain}} \right]$ Equation III. 10

4.1.2. RESULTATS DE PERMEABILITE AU GAZ SUR EPROUVETTE DEGRADEE

Le tableau III.B.7 récapitule les résultats des essais de perméabilité à l'oxygène pour une pression d'essai de 2,5 bars à l'état sec sur les matériaux sains, mixtes (partiellement dégradés) et la valeur de la couronne dégradée obtenue par le calcul présenté au paragraphe précédent.

La couronne dégradée étant plus poreuse, la perméation s'effectuera en priorité dans cette zone. La validité de l'hypothèse de décomposition du flux total comme somme des flux de gaz dans la partie saine et la partie dégradée pourrait être remise en question. Pour cela, les mesures de débits ont été faites plus d'une heure après la mise en pression des échantillons. Les caractérisations à l'état sain avaient au préalable démontré que l'établissement du régime permanent de perméation dans les mortiers sains était d'au plus une demi-heure.

		Matériau sain	Matériau mixte	Couronne dégradée
		$k_{0\%,0.25}$ (10^{-17} m^2)	$k_{0\%,0.25}$ (10^{-17} m^2)	$k_{0\%,0.25}$ (10^{-17} m^2)
CEM I Calcaire	1 ^{ère} série	5,4	49,4	104 ± 3 ($E_p = 14,56 \text{ mm}$)
	2 ^{ème} série		73,5	130 ± 5 ($E_p = 22,87 \text{ mm}$)
CEM V/A Calcaire	2 ^{ème} série	5,4	81,5	257 ± 2 ($E_p = 11,45 \text{ mm}$)
	3 ^{ème} série		109,3	175 ± 3 ($E_p = 14,13 \text{ mm}$)
	1 ^{ère} série		82,4	169 ± 1 ($E_p = 18,37 \text{ mm}$)
CEM I Siliceux		10,3	> 1000	
CEM V/A Siliceux		5,6	428	1240 ± 40 ($E_p = 12,86 \text{ mm}$)

Tableau III.B. 7: Calcul de la perméabilité à l'oxygène dans les zones dégradées des mortiers.

Remarque : La perméabilité au gaz n'est pas mesurable sur les échantillons de mortier à base de CEM I et granulats siliceux car trop importante pour notre appareillage de mesure.

La décalcification de la matrice cimentaire augmente la perméation au gaz des matériaux cimentaires, comment cela pouvait être supposé suite à la caractérisation de l'évolution microstructurale. Ceux-ci sont multipliés environ par 20 dans le cas du mortier à base de CEM I et granulats calcaires, 30 à 40 pour les mortiers à base de CEM V/A et granulats calcaires et 230 pour le mortier à base de CEM V/A et granulats siliceux.

L'étude des matériaux sains ne permet pas de les différencier vraiment en termes de perméabilité à l'oxygène. Une fois dégradés, ces matériaux n'ont plus le même comportement : pour les matériaux à base de granulats calcaires, le mortier à base de CEM V/A dégradé est légèrement plus perméable à l'oxygène.

Les couronnes dégradées des mortiers à base de granulats siliceux sont très perméables, tellement même que notre appareillage ne permet pas de mesurer celle du mortier dégradé à base de CEM I.

Ceci confirme que la pâte de ciment est plus endommagée et l'ouverture de porosité plus marquée dans les mortiers à base de granulats siliceux.

On peut aussi remarquer que pour un même matériau, la perméabilité au gaz de la couronne dégradée semble d'autant plus faible que l'épaisseur est importante (mise à part pour la troisième série d'attaque du mortier à base de CEM V/A et granulats calcaires dont nous ne tiendrons pas compte, ce résultat semblant marginal).

Ceci ne peut être imputé à l'état de dégradation de la matrice cimentaire car les deuxièmes séries d'attaque révélaient, pour les mortiers à base de granulats calcaires, des taux de décalcification plus importants.

Une critique de ce modèle parallèle qui détermine la perméabilité de la zone dégradée peut être faite en mentionnant la différence de perméabilité, liée à la variation microstructurale, des diverses sous zones de l'épaisseur dégradée. Mais, d'après les hypothèses présentées dans la littérature, la zonation de l'épaisseur dégradée évolue de manière homothétique. La participation au transfert de chacune des zones devrait aussi être augmentée de façon homothétique et donc une perméabilité moyenne caractériserait la zone dégradée quelle que soit son épaisseur, ce qui n'est pas le cas.

La différence provient donc sûrement du taux de décalcification des matrices.

4.2. PERMEABILITE A L'EAU

La perméabilité à l'eau des mortiers dégradés a été mesurée sur les trois éprouvettes de chaque matériau servant aussi à la détermination du coefficient effectif de diffusion (diamètre 11 cm, épaisseur 5 cm).

Le perméamètre utilisé a été développé au LMDC. Sa description est faite en annexe (*cf. Annexe 9*).

Préalablement à la mesure, les échantillons sont saturés sous vide d'eau pour optimiser la mise en régime.

La mesure de la perméabilité de la zone dégradée est directement déduite des débits en sortie des cellules perméométriques puisque la perméation dans la zone saine, d'après la caractérisation des mortiers à l'état sain (*cf. Chapitre II, §3.2.4.2*), ne s'effectue qu'après une dizaine de jours alors qu'un débit stable traduisant le régime permanent est obtenu en moins d'une journée pour les échantillons dégradés : on suppose que l'eau ne traverse que la zone dégradée des échantillons mixtes.

Le tableau III.B.8 présente les résultats de perméabilité à l'eau dans les mortiers dégradés, moyenne des trois mesures.

La mesure de perméabilité à l'eau sur des échantillons dégradés reste délicate d'un point de vue métrologique : si ces essais sont trop longs ils peuvent induire une réhydratation de la matrice cimentaire et fausser les mesures. Ce phénomène a lieu lorsque les durées expérimentales excèdent plusieurs semaines [Zaharieva *et al.*, 2003]. D'autre part, un temps de contact trop important avec le fluide de mesure pourrait mener à des décalcifications, voire des dégradations et fausser la mise en relation de la mesure et de l'état microstructural caractérisé après la dégradation.

Nous n'avons pas à nous soucier de ces effets puisque les essais de perméabilité à l'eau n'excèdent pas une semaine sur nos mortiers dégradés. Cette mesure est donc valide.

		Matériau sain $k_{\text{eau}} (.10^{-20} \text{ m}^2.\text{s}^{-1})$	Couronne dégradée $k_{\text{eau}} (.10^{-20} \text{ m}^2.\text{s}^{-1})$
CEM I Calcaire	1 ^{ère} série	25,9	3560 ± 18 ($E_p = 14,56 \text{ mm}$)
	2 ^{ème} série		2800 ± 70 ($E_p = 22,87 \text{ mm}$)
CEM V/A Calcaire	1 ^{ère} série	5,8	760 ± 40 ($E_p = 18,37 \text{ mm}$)
	2 ^{ème} série		737 ± 8 ($E_p = 11,45 \text{ mm}$)
CEM I Siliceux			960 ± 65 ($E_p = 15,13 \text{ mm}$)
CEM V/A Siliceux			3575 ± 185 ($E_p = 12,86 \text{ mm}$)

Tableau III.B. 8: Perméabilité à l'eau dans les zones dégradées des mortiers.

La différence entre perméabilité à l'eau dans les mortiers sains et dégradés est de deux ordres de grandeur, quel que soit le liant. Elle est multipliée par un facteur environ 140, quelle que soit le mortier considéré et la série d'attaque.

La perméabilité à l'eau du mortier à base de CEM V/A et de granulats calcaires est équivalente pour les deux séries de dégradation, alors qu'elle semble plus varier pour le CEM I. Ceci peut être attribué au fait que la zone dégradée dans le mortier à base de CEM I est moins homogène (voir profil microsonde) : la disparition des gros cristaux de portlandite crée des chemins préférentiels de perméation dès leur dissolution, alors qu'un taux important de décalcification des CSH doit être atteint pour modifier assez la microstructure afin que des chemins de percolation soient créés et que l'impact de la décalcification soit aussi significatif sur la perméabilité à l'eau.

Un ordre de grandeur caractérise l'écart entre les perméabilités à l'eau du mortier à base de CEM I et celle du mortier à base de CEM V/A, qu'ils soient sains ou dégradés.

4.3. DIFFUSIVITE

De la même manière que le calcul de la perméabilité de la zone dégradée développée dans le paragraphe § B.4.1.1, le coefficient de diffusion effectif des chlorures peut être déduit de la mesure du coefficient de diffusion effectif du mortier sain et d'une éprouvette dégradée en périphérie.

4.3.1. CALCUL DU COEFFICIENT DE DIFFUSION EFFECTIF DES IONS CHLORURES DANS LA COURONNE DEGRADEE

Par hypothèse, la surface de l'éprouvette perpendiculaire au flux de chlorures se décompose en la somme de la surface de la couronne dégradée et de celle du cœur sain :

$$S_{\text{totale}} = S_{\text{saine}} + S_{\text{deg}} \quad \text{Equation III. 11}$$

La quantité de chlorures traversant la surface de l'éprouvette dégradée en périphérie se décompose aussi en la somme de la quantité au travers de la surface dégradée et de la surface saine :

$$\Delta Q_{total} = \Delta Q_{sain} + \Delta Q_{deg} \quad \text{Equation III. 12}$$

Le flux total de chlorures traversant l'échantillon mixte s'écrit :

$$J_{total} = \frac{\Delta Q_{total}}{\Delta t_{total}} \times \frac{V_{initial}}{S_{totale}} \quad \text{Equation III. 13}$$

avec : J_{total} : Flux total de chlorures à travers la surface de l'échantillon, perpendiculairement à l'écoulement ($\text{mol.s}^{-1}.\text{m}^{-2}$)

ΔQ_{total} : Quantité totale de chlorures ayant traversé l'échantillon (mol)

Δt_{total} : Durée de l'expérience (s)

$V_{initial}$: Volume initial de solution aval (m^3)

S_{totale} : Surface de l'échantillon perpendiculaire à l'écoulement (m^2)

D'où :

$$\Delta Q_{total} = J_{total} \times \Delta t_{total} \times \frac{S_{totale}}{V_{initial}} \quad \text{Equation III. 14}$$

$$\Delta Q_{sain} = J_{sain} \times \Delta t_{total} \times \frac{S_{sain}}{V_{initial}} \quad \text{Equation III. 15}$$

$$\Delta Q_{deg} = J_{deg} \times \Delta t_{total} \times \frac{S_{deg}}{V_{initial}} \quad \text{Equation III. 16}$$

L'équation III.12 s'écrit alors :

$$\Delta Q_{total} = \left(J_{sain} \times \frac{\Delta t_{total}}{V_{initial}} \times S_{saine} \right) + \left(J_{deg} \times \frac{\Delta t_{total}}{V_{initial}} \times S_{deg} \right) \quad \text{Equation III. 17}$$

Soit :

$$\frac{\Delta Q_{total}}{\Delta t_{total}} \times V_{initial} = (J_{sain} \times S_{sain}) + (J_{deg} \times S_{deg}) \quad \text{Equation III. 18}$$

D'où :

$$J_{deg} = \frac{1}{S_{deg}} \left[\left(\frac{\Delta Q}{\Delta t} \times V_{initial} \right) - (J_{sain} \times S_{sain}) \right] \quad \text{Equation III. 19}$$

Et finalement :

$$D_{eCl^-} = \frac{RTJ_{deg}}{C_{initiale,up} \times Fe} \quad \text{Equation III. 20}$$

La durée des essais de migration sur les échantillons mixtes n'excède pas trois jours afin de rester dans les limites de validité de l'application du calcul par la loi de Nernst-Planck simplifiée, c'est-à-dire que la quantité maximale de chlorures ayant quittés le compartiment amont soit inférieure à 10% de la quantité initiale afin de maintenir les conditions aux limites constantes (pour une concentration initiale de 12 g.l^{-1} comme retenue dans ce test, ceci correspond à un maximum de 1,2 g de chlorures).

D'après les courbes d'appauvrissement obtenues lors de la caractérisation à l'état sain des mortiers, le régime permanent dans la zone saine s'établit rapidement (dès les 12 premières heures) ce qui justifie de ne pas négliger le flux dans la partie saine au cours des essais sur les échantillons mixtes et de considérer le flux total au travers de l'échantillon mixte comme la somme du flux au travers de la partie saine et de la couronne dégradée.

4.3.2. RESULTATS DE DIFFUSION SUR EPROUVETTE DEGRADEE

Le tableau III.B.9 résume les valeurs des coefficients de diffusion effectifs des matériaux sains évalués par le LMDC test, des matériaux partiellement dégradés et de leur couronne dégradée obtenus par le calcul présenté au paragraphe précédent.

		Matériau sain $D_{eCl^-} (.10^{-13} m^2.s^{-1})$	Matériau mixte $D_{eCl^-} (.10^{-13} m^2.s^{-1})$	Couronne dégradée $D_{eCl^-} (.10^{-13} m^2.s^{-1})$
CEM I Calcaire	1 ^{ère} série	18,0	88,2	162 ± 1 ($E_p = 14,56mm$)
	2 ^{ème} série		89,8	194 ± 0,6 ($E_p = 22,87mm$)
CEM V/A Calcaire	2 ^{ème} série	3,8	43,3	108 ± 0,2 ($E_p = 11,45mm$)
	3 ^{ème} série		33,6	70 ± 0,1 ($E_p = 14,13mm$)
	1 ^{ère} série		45,8	79 ± 0,1 ($E_p = 18,37mm$)
CEM I Siliceux		21,2	64,9	180 ± 0,7 ($E_p = 15,13mm$)
CEM V/A Siliceux		4,5	59,9	133 ± 0,2 ($E_p = 12,86mm$)

Tableau III.B. 9 : Calculs du coefficient de diffusion effectif des chlorures dans les zones dégradées des mortiers.

Contrairement à la perméabilité à l'eau des mortiers dégradés où les valeurs diffèrent selon le type de liant d'un ordre de grandeur, l'écart entre le coefficient de diffusion effectif du mortier à base de CEM I et de CEM V/A sains et CEM I dégradé et CEM V/A dégradé, pour les deux types de granulats, diminue.

La couronne dégradée des mortiers à base de CEM I reste plus diffusive que celle des mortiers à base de CEM V/A.

Synthèse des modifications des propriétés par la décalcification/hydrolyse

Tout d'abord, un test de décalcification/hydrolyse accélérée par le nitrate d'ammonium a été mis au point : la revue de résultats d'études antérieures utilisant ce test nous a permis d'en dégager les principaux paramètres influents et de fixer des conditions opératoires afin d'obtenir des matériaux à un stade de dégradation avancée.

Ce banc d'essai a été employé pour altérer les quatre mortiers étudiés, plusieurs séries d'attaques ont été réalisées pour les matériaux à base de granulats calcaires afin d'observer la répétitivité ou les variations d'un essai à un autre.

La cinétique des attaques est évaluée par l'évolution de deux principaux indicateurs dans le temps : l'épaisseur dégradée, révélée par coloration de la zone saine par un indicateur coloré, et le flux de calcium lixivié, dosé par absorption atomique. Les mortiers ne comportant pas le même volume de pâte, les valeurs mesurées sont corrigées par cette grandeur afin d'en permettre la comparaison.

Il est apparu très difficile de maintenir un potentiel constant d'agressivité de la solution de nitrate d'ammonium d'une attaque à une autre. Les principales sources de variabilité proviennent du contrôle du pH et surtout de la fréquence des renouvellements, limitée par la gestion des effluents de tels volumes nécessaires à la dégradation d'un lot représentatif d'éprouvettes de mortier, et de la date du premier renouvellement.

Pour une longue durée entre deux renouvellements, l'avancée de l'épaisseur dégradée se trouve ralentie par la diminution des gradients de pH et de concentration. Le flux d'ions calcium lixivié étant régi par un équilibre, il tend à être constant. La diminution de la cinétique est alors contrebalancée par l'intensification de la dégradation de la matrice cimentaire.

Etant donné les divergences possibles d'un essai à un autre, il nous semble important dans un souci de lisibilité et de comparaison de résultats d'établir des recommandations pour ce test de dégradation accéléré répandu, tout au moins de spécifier les conditions opératoires lors de la présentation de valeurs ainsi obtenues.

Les pentes des évolutions des épaisseurs dégradées des mortiers à base de granulats calcaires sont proches. Si l'on tient compte des valeurs ramenées au volume de pâte, indubitablement les mortiers à base de CEM V/A se dégradent moins rapidement que le mortier à base de CEM I et du même type de granulats. Obtenir une certaine couronne dégradée de mortier à base de CEM V/A nécessite plus de temps que pour une couronne similaire de mortier à base de CEM I.

La cinétique de dégradation est liée à la diffusivité dans la zone dégradée. Les différences entre les coefficients de transfert des mortiers altérés tendent à être minimisées pour tous les mortiers, contrairement aux grandes différences à l'état sain.

C'est surtout la mise en équilibre et l'initialisation de la dégradation qui est beaucoup plus longue dans les mortiers à base de CEM V/A car peu diffusifs.

Les cinétiques d'attaque sont nettement plus faibles dans les mortiers à base de granulats siliceux que dans les mortiers à base de granulats calcaires : les équilibres chimiques Ca/Si diffèrent et modifient les gradients moteurs de la dégradation.

La comparaison des flux de calcium lixiviés pour un même liant entre les attaques de mortiers à base de granulats calcaires et siliceux établit une dégradation des granulats calcaires. Cette participation est d'autant plus importante que le calcium des hydrates de la matrice cimentaire présente des constantes de dissolution élevée.

Les flux de calcium lixiviés sont plus importants pour les dégradations de mortiers à base de CEM I. Ceci est logique puisque le ciment utilisé contient plus de calcium que le ciment à base de CEM V/A.

Pour comparer ces données, les quantités de calcium lixivié ont été ramenées à la quantité de calcium initialement présente dans les échantillons. Les matrices cimentaires des mortiers à base de CEM V/A s'avèrent être plus décalcifiées que celle des mortiers à base de CEM I. Ceci s'explique par une intensification des réactions de dégradation des espèces les moins solubles (CSH) afin de maintenir l'équilibre $Ca_{\text{solide}}/Ca_{\text{liquide}}$ constant.

Des études par microscopie électronique nous ont permis d'obtenir des images des zones dégradées des mortiers et de confirmer une ouverture de porosité dans celles-ci.

Des profils d'éléments chimiques par microsonde électronique représentent la variation de la teneur en calcium dans la matrice résiduelle. Cette étude ne semble pas adaptée pour des états d'altération aussi avancés et des épaisseurs dégradées si importantes, et notamment dans des mortiers contenant des granulats calcaires qui viennent perturber les mesures.

Afin d'établir des profils clairs, les points d'analyse doivent être très nombreux et rapprochés et les traversées des zones dégradées multipliées. Ceci implique un travail long et laborieux.

Une quantification de l'évolution de la microstructure a ensuite été réalisée par pesées hydrostatiques et intrusion de porosimétrie au mercure. La porosité accessible à l'eau augmente dans les zones dégradées de manière significative et inversement proportionnelle à la diminution de la masse volumique apparente. Ces valeurs varient beaucoup pour les mortiers à base de CEM V/A dégradés (et notamment à base de granulats siliceux), bien qu'ils ne comportent pratiquement pas d'hydroxyde de calcium, larges cristaux solubles.

Les distributions porosimétriques des zones altérées comparées à celles des matériaux sains révèlent dans le cas des mortiers à base de CEM I l'apparition d'un pic centré autour de 200-300 nm qui correspond à la dissolution de la portlandite. La multiplicité de pics centrés entre 3 et 40 nm dans les distributions porosimétriques des mortiers à base de CEM V/A relate l'ouverture de nanopores dans les hydrates suite à la décalcification des CSH.

A première vue, il n'est pas possible de relier qualitativement les modifications microstructurales en fonction des avancées des épaisseurs dégradées dans le temps : la cinétique de l'attaque ne caractérise pas totalement et intrinsèquement celle-ci puisqu'elle n'indique pas l'état d'altération obtenu.

Ces modifications microstructurales se répercutent sur les propriétés de transfert en les amplifiant.

La perméabilité à l'oxygène sensible aux macrodéfauts augmente avec la dégradation. Les perméabilités à l'oxygène des quatre mortiers sains étaient proches, mais une fois dégradés les mesures diffèrent. Les mortiers à base de CEM I sont plus perméables à l'oxygène, la dégradation ouvre effectivement un macroréseau poreux en dissolvant la portlandite.

Les mortiers à base de granulats siliceux sont les plus perméables. Ceci confirme que leur matrice est très dégradée, tout le calcium lixivié provenant de leur pâte et non pas des

granulats. L'état d'altération de ces matériaux est supérieur à celui des mortiers à base du même ciment et de granulats calcaires.

Il subsiste toujours un ordre de grandeur entre les perméabilités à l'eau des mortiers à base de CEM I et CEM V/A dégradés, comme à l'état sain.

La diffusivité sensible elle à toutes les modifications microstructurales et aux paramètres structuraux du réseau poreux augmente aussi avec la dégradation. Le coefficient de diffusion des ions chlorure augmente surtout lors de l'altération des mortiers à base de CEM V/A et des mortiers à base de granulats siliceux. A l'état sain, le mortier à base de CEM I et granulats calcaires était cinq fois plus diffusif que le mortier à base de CEM V/A et granulats calcaires. Une fois dégradés, cette différence s'estompe.

Les modifications microstructurales et de propriétés de transfert du mortier à base de CEM V/A et granulats siliceux sont particulièrement intenses. Plusieurs valeurs appuyant ce constat, une erreur de mesure semble exclue. La matrice de ce mortier serait donc particulièrement altérée (notamment puisque les granulats siliceux ne participent pas à la dégradation).

Il aurait pu être supposé que les granulats calcaires en se dégradant favorisaient l'apparition et la connexion d'interface de transition. Des chemins préférentiels de transfert auraient pu alors apparaître. Cela ne semble pas le cas à la vue des résultats de perméabilité et de diffusivité obtenus, pour cet état faible de dégradation des granulats.

Les variations dans les propriétés de transfert des zones dégradées caractérisées sont à attribuer à des états variables de décalcification, reliés à l'avancée de l'épaisseur dégradée (conditionnée par les renouvellements de solution) et aux équilibres chimiques régissant les teneurs de calcium en solution.

L'absence de granulats calcaires dans les mortiers à base de granulats siliceux intensifie la dégradation de la matrice réduisant ses propriétés de durabilité. Il en va de même avec les mortiers à base de CEM V/A qui contiennent moins de calcium.

La dégradation modifie bien la microstructure autant quantitativement (augmentation des gros pores et de la porosité totale) que qualitativement (variation de la tortuosité, constrictivité et connectivité des chemins de percolation).

Bien que les matériaux à base de CEM V/A présentent de meilleurs performances à l'état sain et que leur mise en dégradation soit plus longue due à leur faible diffusivité, une fois dégradés leurs propriétés de transfert sont équivalentes à celles de matériaux dégradés à base de ciment Portland ordinaire.

Minimiser l'impact de la dégradation sur les propriétés de transfert de matériaux cimentaires reviendrait donc à maximiser la quantité de calcium disponible dans la matrice cimentaire ?

Même si chronologiquement les phénomènes d'altération sous charge de la barrière ouvragée dans le site de stockage en profondeur interviennent avant ceux de dégradation statique qui viennent d'être traités dans ce chapitre, le manuscrit ne rend pas compte de cette hiérarchisation temporelle. Nous avons préféré les aborder dans cet ordre pour bien comprendre l'effet des gradients chimiques sur la dégradation/hydrolyse avant d'aborder les

effets des gradients physiques (température et pression) qui y sont couplé dans la dégradation sous charge.

Le tableau III.B.10 récapitule les cinétiques de dégradation, les caractéristiques microstructurales et les propriétés de transfert dans les couronnes dégradées des mortiers. Les caractéristiques saines sont aussi rappelées.

La masse volumique apparente sèche $\rho_{\text{apparente}}$ et la porosité accessible à l'eau ϵ_{eau} sont les valeurs obtenues par pesées hydrostatiques. La porosité mesurée par intrusion de mercure (ϵ_{Hg}) est indiquée entre parenthèses sous la porosité accessible à l'eau.

		$E_{p_{\text{deg}}}/V_{\text{pâte}}$ (mm. $\sqrt{j^{-1}}$)	Flux d'ions lixiviés/ $V_{\text{pâte}}$ (mol.m ⁻² . $\sqrt{j^{-1}}$)	ρ apparent sèche (kg.m ⁻³)		ϵ_{eau} (%) (ϵ_{Hg} (%))		Rayon moyen des pores (nm)		k_{gaz} 0%,2.5 bar (10 ⁻¹⁷ m ²)		k_{eau} (10 ⁻²⁰ m ²)		$D_{e\text{Cl}^-}$ (10 ⁻¹³ m ² .s ⁻¹)	
				Sain	Dégradé	Sain	Dégradé	Sain	Dégradé	Sain	Dégradé	Sain	Dégradé	Sain	Dégradé
CEM I Calcaire	1 ^{ère} série	3,66	13,11	2151	1885	19	31 (26)	37,0	254,1	5,4	104	25,9	3560	18,0	162
	2 ^{ème} série	4,19	11,89		1937	(12)	26 (29)		289,7		130		2800		194
CEM I Siliceux		3,47	10,57	2160	1856	16 (9)	25	40,3		10,3	>1.10 ⁻¹⁴		960	21,2	180
CEM V/A Calcaire	1 ^{ère} série	3,37	11,05	2045	1840	22 (11)	24 (27)	28,8	61,3	5,4	169	5,8	760	3,8	79
	2 ^{ème} série	3,35	6,84		2025		25 (26)		58,0		257		737		43,3
	3 ^{ème} série	2,63	9,53		1999		25				175				33,6
CEM V/A Siliceux		2,73	8,00	2263	1806	19 (9)	32	17,9		5,6	1240		3575	4,5	133

Tableau III.B. 10: Tableau récapitulatif des caractérisations des mortiers dégradés.

Références Bibliographiques relatives au Chapitre III :

A

[Adenot *et al.*, 1996] Adenot F., Maury J. (1996) Influence du pH sur la dégradation chimique de pâtes de CPA et CLC. Note technique du CEA, SESD 96.20.

[Adenot *et al.*, 1997] Adenot F., Aspart A. (1997) Dégradation accélérée au nitrate d'ammonium. Protocole et exemples de résultats. Note technique du CEA, SESD 97.35.

B

[Bajza *et al.*, 1990] Bajza A., Rousekova I. (1990) Properties and structure of hardened cement pastes corroded by NH_4NO_3 solutions. *Il Cemento*, 1, p. 29-46.

[Bertron, 2004] Bertron A. (2004) *Durabilité des matériaux cimentaires soumis aux acides organiques. Cas particulier des effluents d'élevages*. Thèse de Doctorat, INSA, Toulouse, France, 255 p.

[Bourdette, 1994] Bourdette B. (1994) *Durabilité du mortier : prise en compte des auréoles de transition dans la caractérisation et la modélisation des processus physiques et chimiques d'altération*. Thèse de Doctorat, INSA, Toulouse, France, 205 p.

C

[Carde *et al.*, 1996] Carde C., François R., Torrenti J-M. (1996) Leaching of both calcium hydroxide and C-S-H from cement paste: modeling the mechanical behaviour. *Cement and Concrete Research*, 26,p. 1257-1268.

[Carde, 1996] Carde C. (1996) *Caractérisation et modélisation des propriétés mécaniques dues à la lixiviation des matériaux cimentaires*. Thèse de Doctorat, INSA, Toulouse, France, 241p.

[Carde *et al.*, 1997] Carde C., Escadeillas G., François R. (1997) Use of ammonium nitrate solution to simulate and accelerate the leaching of cement pastes due to deionized water. *Magazine of Concrete Research*, 49, 181, p. 295-301.

[Carde *et al.*, 1999] Carde C., François R. (1999) Modelling the loss of strength and porosity increase due to the leaching of cement pastes. *Cement and Concrete Composites*, 21, p. 181-188.

D

[Danèse, 1997] Danèse S. (1997) *Etude du couplage fissuration-dégradation chimique des bétons : fissure modèle sur pâte de ciment*. Projet fin d'études, ENSAI, Strasbourg, France, 57 p.

F

[Faucon, 1997] Faucon P. (1997) *Durabilité du béton : Physico-chimie de l'altération par l'eau*. Thèse de Doctorat, Université de Cergy Pontoise, France, 259 p.

J

[Jauberthie *et al.*, 2003] Jauberthie R., Rendell F. (2003) Physicochemical study of the alteration surface of concrete exposed to ammonium salts. *Cement and Concrete Research*, 33, p. 85-91.

L

[Le Bellégo, 2001] Le Bellégo C. (2001) *Couplages chimie-mécanique dans les structures en béton attaquées par l'eau : étude expérimentale et analyse numérique*. Thèse de Doctorat, ENS Cachan, Paris, France, 254 p.

[Le Bescop *et al.*, 2001] Le Bescop P., Solet C., Mazoin C. (2001) Prédiction du comportement à long terme des matériaux à base de liant hydraulique : réactivité chimique en milieu saturé : mécanisme de dégradation des liants hydrauliques sous l'action des carbonates. *Bilan des études et travaux 2001*, Andra, p.173-176.

[Loosveldt, 2002] Loosveldt H. (2002) *Etude expérimentale des comportements hydraulique et poromécanique d'un mortier sain ou dégradé chimiquement*. Thèse de Doctorat, Ecole centrale de Lille, France, 160 p.

M

[Moranville *et al.*, 2004] Moranville M., Kamali S., Guillon E. (2004) Physicochemical equilibria of cement-based materials in aggressive environments-experiment and modeling. *Cement and Concrete Research*, 34, p. 1569-1578.

R

[Revertégat *et al.*, 1992] Revertégat E., Richet C., Gégout P. (1992) Effect of pH on the durability of cement pastes. *Cement and Concrete Research*, 22, p. 259-272.

S

[Schneider *et al.*, 1999] Schneider U., Chen S.W. (1999) Behaviour of high-performance concrete under ammonium nitrate solution and sustained load. *ACI Materials Journal*, 96, 1, p.47-51.

[Schneider *et al.*, 2000] Schneider U., Chen S.W. (2000) *Behaviour of Concrete exposed to different concentrations of ammonium nitrate and sulphate solution*, Proceedings of the 5th CANMET/ACI International conference on Durability of concrete, Barcelone, Espagne, p.433-450.

[Schneider *et al.*, 2003] Schneider U., Chen S.W. (2003) Influence of concentration of ammonium nitrate solutions on concrete. 6th CANMET/ACI International conference on Durability of concrete, Thessalonique, Grèce, p.439-447.

T

[Tognazzi, 1998] Tognazzi C. (1998) *Couplages fissuration-dégradation chimique dans les matériaux cimentaires : caractérisation et modélisation*. Thèse de Doctorat, INSA Toulouse, France, 221p.

Y

[Yokozeki *et al.*, 2004] Yokozeki K., Watanabe K., Sakata N., Otsuki N. (2004) Modeling of leaching from cementitious materials used in underground environment. *Applied Clay Science*, 26, p.293-308.

Z

[Zaharieva *et al.*, 2003] Zaharieva R., Buyle-Bodin F., Skoczylas F., Wirquin E. (2003) Assessment of the surface permeation properties of recycled aggregates concretes. *Cement and Concrete Composites*, 25, p. 223-232.

Chapitre IV

**DECALCIFICATION/HYDROLYSE SOUS CHARGE HYDRAULIQUE
ET EN TEMPERATURE**

Sommaire du chapitre IV

Partie A : Dispositif de dégradation dynamique : le perméamètre environnemental ___183

1. Appareillage expérimental _____	183
1.1. Schéma général _____	184
1.2. Cellule perméamétrique _____	185
1.3. Système de mise en pression _____	186
1.4. Système de chauffage _____	186
1.5. Système de mise en charge axiale _____	187
1.6. Suivi des paramètres _____	187
1.7. Echantillons _____	188
2. Variation de la perméabilité à l'eau selon les conditions expérimentales _____	188
2.1. Influence de l'état de contrainte _____	188
2.1.1. Influence du confinement de l'éprouvette sur sa perméabilité _____	188
2.1.2. Influence de la pression interstitielle _____	189
2.1.3. Influence de la charge axiale _____	190
2.2. Influence de la température d'essai _____	190
2.3. Influence du temps de mesure _____	191

Partie B : Résultats de dégradation dynamique sous charge hydraulique et en température _____192

1. Résultats antérieurs _____	192
2. Essais découplés : variation de la température pour un différentiel de pression constant _____	193
3. Essais découplés : variation du différentiel de pression pour une température constante _____	195
4. Essais couplés : variation de la température et du différentiel de pression _____	196
Références bibliographiques relatives au Chapitre IV _____	201

Liste des figures du chapitre IV :

<i>Figure IV.A. 1 : Photographie du perméamètre environnemental.</i>	185
<i>Figure IV.A. 2 : Schéma d'une cellule du perméamètre environnemental.</i>	185
<i>Figure IV.A. 3 : Système de mise en pression du perméamètre environnemental.</i>	186
<i>Figure IV.A. 4 : Système de chauffe du perméamètre environnemental.</i>	187
<i>Figure IV.A. 5 : Variation de la perméabilité à l'eau en fonction de la pression de confinement pour trois différentiels de pression d'après [Colin, 1990].</i>	189
<i>Figure IV.A. 6 : Variation de la perméabilité en fonction de la température au cours d'un cycle chauffage-refroidissement d'après [Colin, 1990].</i>	190
<i>Figure IV.B. 1 : Variation de la perméabilité à l'eau avec la température pour trois échantillons.</i>	194
<i>Figure IV.B. 2 : Variation de la perméabilité à l'eau moyenne avec la température et le différentiel de pression.</i>	197
<i>Figure IV.B. 3 : Calcium lixivié au cours des essais couplés.</i>	198

Liste des tableaux du chapitre IV :

<i>Tableau IV.B. 1 : Evolution de la porosité par essai de dégradation sous charge en température d'après [Palardy, 1996].</i>	193
<i>Tableau IV.B. 2 : Perméabilités à l'eau pour trois échantillons à 20, 50 et 80°C et à 6 MPa.</i>	194
<i>Tableau IV.B. 3 : Perméabilités à l'eau moyennes à 2 MPa, 6 MPa et 10 MPa et 20°C.</i>	196
<i>Tableau IV.B. 4 : Perméabilités à l'eau obtenues par variation de la température puis du différentiel de pression.</i>	197
<i>Tableau IV.B. 5 : Perméabilité moyenne à l'eau des échantillons avant et après les essais couplés température/pression.</i>	198

Afin de caractériser l'évolution de la microstructure des matériaux cimentaires pendant une phase de resaturation, et ainsi évaluer les modifications des propriétés de transfert, il a fallu imaginer un programme expérimental qui puisse simuler les interactions physico-chimiques entre le matériau cimentaire et le fluide lors de cette phase de resaturation, en tenant compte de tous les paramètres mis en jeu.

Nous recherchons des informations sur l'impact de la température et de la charge hydraulique sur les propriétés de transfert, pour finalement remonter à la modification microstructurale et minéralogique de la matrice cimentaire.

La plupart des dégradations relatées dans la littérature sont menées en mode statique : la solution agressive est à pression ambiante et les échantillons testés immergés à l'intérieur.

Nos travaux présentent l'originalité de considérer les effets de la charge hydraulique, donc de traiter de dégradations en mode dynamique, et qui plus est réalisées en température.

Cette étude est possible grâce au perméamètre environnemental du Laboratoire de Mécanique des Roches et de Géologie Appliquée (LMRGA) de l'Université de Sherbrooke qui mesure la perméabilité à l'eau d'échantillons soumis à une dégradation sous charge, en température.

La première partie, *Partie A*, de ce chapitre décrit le mode de fonctionnement du perméamètre environnemental. Dans la seconde partie, *Partie B*, les résultats obtenus suite aux dégradations dynamiques sont exposés.

L'importante durée des essais n'a permis d'analyser que le mortier à base de CEM I et de granulats calcaires.

Partie A : Dispositif de dégradation dynamique : le perméamètre environnemental

Le laboratoire LMRGA de l'Université de Sherbrooke, a mis au point un dispositif expérimental de perméabilité susceptible de reproduire les conditions souterraines définies par [Ballivy *et al.*, 1992]:

- Une épaisseur de 200 à 1000 m de roches dont la perméabilité varie de 10^{-16} à 10^{-22} m².
- Des états de contraintes anisotropes, souvent biaxiaux, avec des valeurs très élevées : $\sigma_{v \max} = 45$ MPa, $\sigma_{h \max} = 30$ MPa [Colin, 1990].
- Une colonne d'eau d'environ 10 MPa au maximum et des gradients hydrauliques très élevés.
- Des températures pouvant atteindre 150°C.
- La circulation de fluides dont la composition chimique est variée.

La description de ce perméamètre original est brossée dans un premier temps, puis l'influence des conditions opératoires sur la mesure de perméabilité à l'eau est analysée.

1. APPAREILLAGE EXPERIMENTAL

Pour tester des éprouvettes en laboratoire dans les conditions de stockage en profondeur, un perméamètre radial a été conçu spécialement pour répondre aux besoins en pression, température et chimie des eaux souterraines; d'où son appellation de « *perméamètre environnemental* » [Colin, 1990].

La technique d'essai utilisée est celle de l'écoulement permanent.

Le perméamètre environnemental peut être doublement régulé, à la fois en pression jusqu'à 15 MPa, et en température de 20 à 150°C ($\pm 0,2^\circ\text{C}$).

Afin de permettre la compatibilité du système avec des fluides de composition chimique variée, il a été réalisé en matériaux inertes. Le concept des essais a été développé par Bernaix [Bernaix, 1967] :

- les échantillons testés sont des cylindres comportant une perforation axiale qui peut être complète ;
- l'écoulement crée est radial.

Deux modes d'études sont possibles : convergent ou divergent.

Dans le mode d'étude convergent, la pression extérieure P_{ext} (Pa) est supérieure à la pression à l'intérieur de l'échantillon, P_{int} (Pa), soit $P_{\text{ext}} > P_{\text{int}}$. Le fluide s'écoule vers le cœur de l'éprouvette. Ce mode sera préféré pour son analogie hydraulique avec les écoulements *in situ* induits lors de la resaturation de la barrière ouvragée et l'état de contrainte réaliste qu'il engendre dans l'éprouvette, ce qui permet aussi d'échantillonner le lixiviat sans dilution.

En mode divergent, la pression extérieure est plus faible que la pression intérieure ($P_{\text{int}} > P_{\text{ext}}$). Le fluide s'écoule du cœur vers l'extérieur de l'éprouvette. Dans certains cas où il est utile de générer dans l'éprouvette des états de contrainte de traction, le mode divergent est alors employé. Ce mode *à priori* ne nous intéresse pas pour notre étude, car il augmente artificiellement la perméabilité des matériaux (*cf. Chapitre II, §3.2.4.2*) et le lixiviat est dissout dans l'eau de confinement.

Quel que soit le mode d'écoulement adopté, le différentiel de pression ΔP est calculé par la différence : $\Delta P = P_{\text{ext}} - P_{\text{int}}$. Par convention, positif il indique un mode convergent et négatif divergent.

1.1. SCHEMA GENERAL

Le dispositif du perméamètre environnemental (figure IV.A.1.) est composé d'une cellule perméamétrique, d'un système de mise en pression hydraulique unique qui crée à la fois le confinement et l'écoulement, d'un système de chauffage extérieur à la cellule, d'un système de mise en charge axiale des éprouvettes et d'une interface informatique permettant la visualisation et l'acquisition des paramètres (pression, charge axiale, température).

Ces différentes composantes seront détaillées tour à tour dans ce paragraphe.

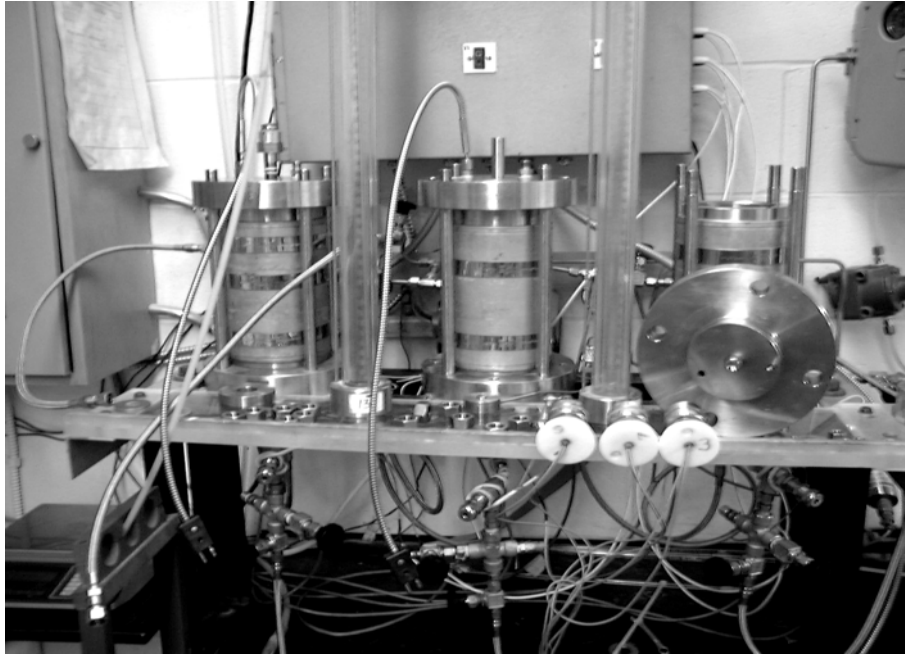


Figure IV.A. 1 : Photographie du perméamètre environnemental.

1.2. CELLULE PERMEAMETRIQUE

Il s'agit d'une cellule à écoulement radial (figure IV.A.2). La paroi de cette cellule est dimensionnée pour une pression de service de 80 MPa, valeur correspondant à la limite élastique de l'acier inoxydable utilisé. Chacune des quatre tiges, assemblant les embrases apposées sur la paroi cylindrique, travaille à la limite élastique pour une pression de 25 MPa. Des joints Viton assurent l'étanchéité entre les embrases et le corps de cellule.

En mode d'utilisation convergent, la pression extérieure P_{ext} est appliquée à travers l'embrase supérieure et la pression intérieure de l'échantillon P_{int} est reliée à une burette.

Une réserve dans l'embrase supérieure accueille le thermocouple qui sert au suivi de la température dans la cellule.

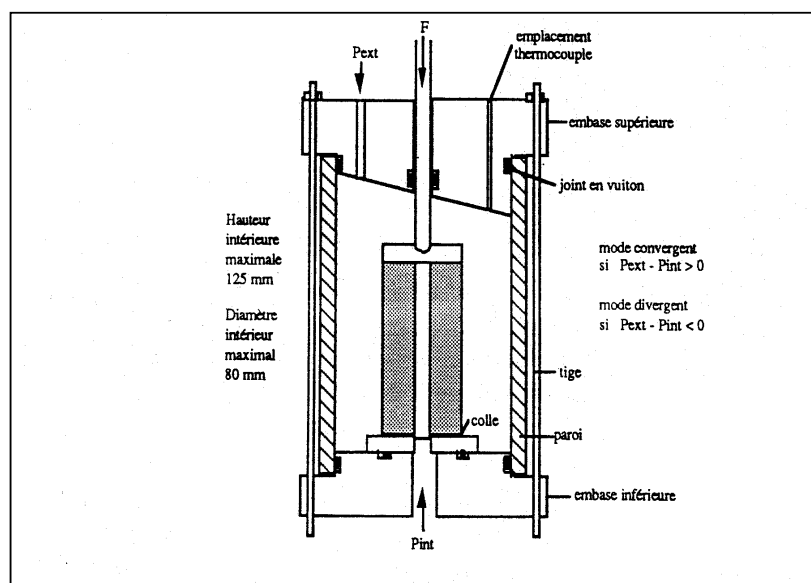


Figure IV.A. 2 : Schéma d'une cellule du perméamètre environnemental.

Finalement le corps de cellule peut être utilisé de manière sécuritaire pour un différentiel de pression jusqu'à 40 MPa (soit avec un coefficient de sécurité égal à 2 sur la limite élastique de la paroi cylindrique).

1.3. SYSTEME DE MISE EN PRESSION

Le système est conçu pour trois cellules perméométriques fonctionnant en parallèle, avec une pression d'injection maximale de 15 MPa, servant à la fois au confinement et à l'écoulement.

Un système de mise en pression d'eau par pompe à diaphragme (de pression maximale 14,7 MPa et de débit $1,6 \text{ l.h}^{-1}$) est le plus adapté étant donné les perméabilités à tester (figure IV.A.3).

La pression fournie par la pompe est réglée par une soupape de sécurité, dont le cycle ouverture-fermeture est en phase avec les à-coups de la pompe ceci provoquant une variation de 10% de la pression toutes les secondes. Une seconde régulation est placée en aval et comprend une vanne de sécurité activée par un rétrocontrôleur pneumatique.

L'éprouvette est soumise à cette pression dite d'injection et le différentiel de pression ΔP à travers la paroi est réglé par une autre soupape de sécurité qui maintient les pressions avec des variations négligeables (de l'ordre de 0,5%).

Dans le cas du mode d'utilisation radial convergent, la cavité interne de l'échantillon est reliée à l'entrée d'une burette où s'accumule le liquide qui à percolé. La sortie de cette burette est reliée à un compresseur qui applique la pression intérieure P_{int} de l'échantillon. Il est important d'appliquer une pression intérieure même très faible ($P_{\text{int}} \approx 0,5 \text{ MPa}$), afin de stabiliser le différentiel de pression.

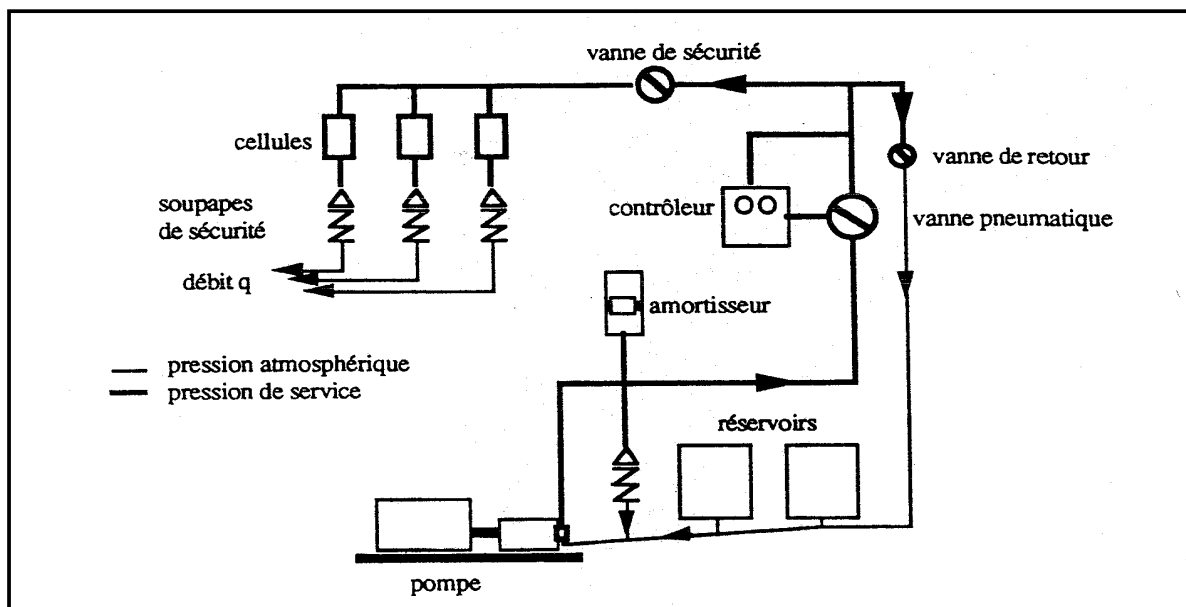


Figure IV.A. 3 : Système de mise en pression du perméamètre environnemental.

1.4. SYSTEME DE CHAUFFAGE

La thermorégulation de chaque cellule est assurée par une chemise chauffante cylindrique entourant le corps de cellule : enveloppe calorifugée à l'extérieur et thermoconductrice à l'intérieure, équipée de fils chauffants (figure IV.A.4). Chaque chemise

a une puissance fixe de 750 W, signifiant une vitesse de chauffage maximale dès que le courant électrique traverse la chemise; le taux de chauffage obtenu est de l'ordre de $2,5^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$. Deux systèmes de régulation sont disponibles, chacun ayant ses avantages et ses inconvénients : un système à régulation électronique ou un système à puissance limitée.

La température d'exposition des cellules est limitée à 150°C par la tenue des joints Vitton et des flexibles d'alimentation.

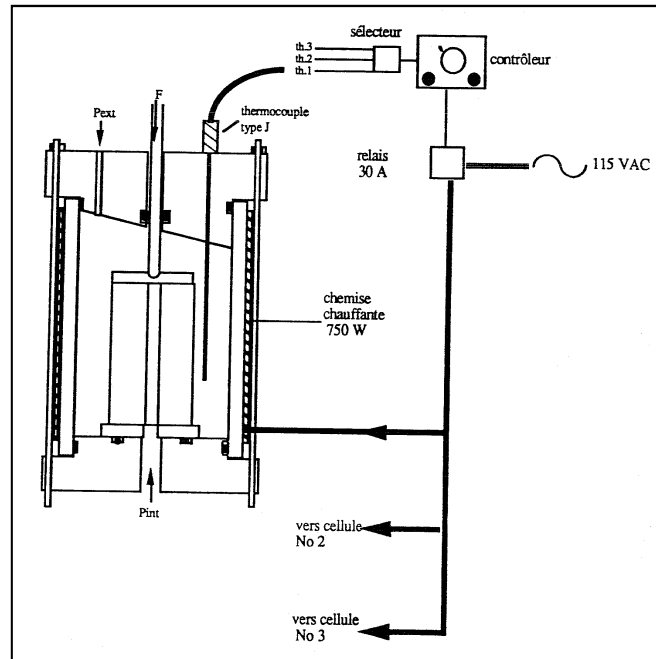


Figure IV.A. 4 : Système de chauffe du perméamètre environnemental.

1.5. SYSTEME DE MISE EN CHARGE AXIALE

Un système de mise en charge indépendant des embases a été conçu et dimensionné pour atteindre une charge axiale maximale de 45 kN, soit environ 22,5 MPa sur une éprouvette cylindrique de 50 mm de diamètre.

Il se compose d'une tige de mise en charge axiale, d'une cellule de charge de 45 kN et d'un plateau à vis centrale maintenu à l'embase inférieure par l'intermédiaire de quatre tiges.

Il assure l'étanchéité entre le système plateaux /joints et l'échantillon.

1.6. SUIVI DES PARAMETRES

Les données de pression et de température sont visualisées sur un panneau central par l'intermédiaire :

- de quatre indicateurs de pression à affichage numérique (un pour la pression d'injection commune aux trois cellules et trois pour les trois pressions internes en sortie des cellules ;
- d'un indicateur de température pouvant interroger jusqu'à cinq thermocouples.

Ces données, en plus la charge axiale, sont acquises sur un micro-ordinateur à l'aide d'une carte d'acquisition et converties en signaux numériques, puis traitées par un logiciel. Elles sont acquises lors de cycles de 120 s.

1.7. ECHANTILLONS

Les échantillons doivent satisfaire certaines contraintes géométriques pour assurer leur tenue en pression et en mise en charge.

Ce sont des éprouvettes cylindriques de 50 à 60 mm de diamètre et de 100 à 120 mm de hauteur percées d'un trou axial quasi-complet de diamètre 12,6 mm (1/2 pouce). L'épaisseur de la paroi au travers de laquelle s'effectue la perméation et s'applique le différentiel de pression varie donc entre 18 et 24 mm. Ils sont carottés dans des cylindres de 160 mm de diamètre et 320 mm de hauteur.

Le collage d'un joint Vitton sur chacune des bases est effectué à l'aide d'une colle loctite, particulièrement résistante aux agressions chimiques et à la température, afin d'en renforcer l'étanchéité et de mieux répartir les charges axiales.

L'appareillage du perméamètre environnemental permet de mesurer des perméabilités à l'eau jusqu'à 10^{-22} m² en appliquant un différentiel de pression de 0,5 à 15 MPa et une température pouvant varier de la température ambiante à 150°C en mode isotherme ou en cycle de chauffage-refroidissement.

2. VARIATION DE LA PERMEABILITE A L'EAU SELON LES CONDITIONS EXPERIMENTALES

Les conditions opératoires de température et pression ainsi que les charges appliquées pour assurer le confinement des échantillons sortent des domaines de valeurs couramment admises et peuvent modifier la mesure de la perméabilité à l'eau.

Il est important d'identifier l'influence de chacun des paramètres afin d'interpréter le plus précisément possible les variations de perméabilité à l'eau observées aux cours des dégradations sous charge.

2.1. INFLUENCE DE L'ETAT DE CONTRAINTE

2.1.1. INFLUENCE DU CONFINEMENT DE L'ÉPROUVETTE SUR SA PERMEABILITE

Colin [Colin, 1990] dans le cadre du développement du perméamètre environnemental réalise des essais sur des roches saturées pour des différentiels de pression variant de 0,2 à 15 MPa. Il met ainsi en évidence une baisse de perméabilité, de 10 à 55% selon la nature de la roche, lors de l'augmentation du différentiel de pression ΔP (figure IV.A.5).

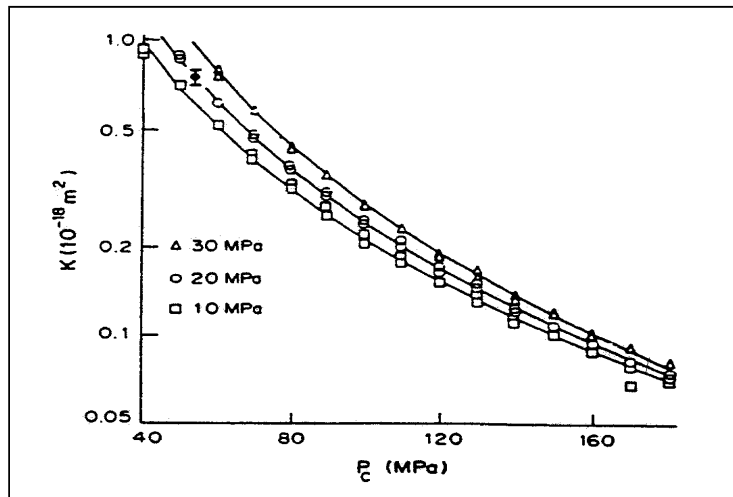


Figure IV.A. 5 : Variation de la perméabilité à l'eau en fonction de la pression de confinement pour trois différentiels de pression d'après [Colin, 1990].

Cette tendance a été confirmée par les travaux de Ballivy *et al.* [Ballivy *et al.*, 1992] sur des roches aux fissures comblées ou non par des injections de coulis. Une augmentation du différentiel de pression cause la diminution de la conductivité hydraulique, donc de la perméabilité intrinsèque. L'effet est beaucoup plus marqué dans le cas de la roche comblée par le coulis, ce dernier diminue donc la perméabilité du matériau géologique.

Ce comportement caractéristique des matériaux microfissurés serait dû à la fermeture des fissures pendant un confinement croissant s'opposant à la traversée du fluide et à une augmentation de la tortuosité par chenalisation des plans d'écoulement. Les données porosimétriques du matériau varient alors avec le confinement mécanique de l'échantillon.

Pourtant, ce phénomène n'est pas généralisable puisque fortement lié aux conditions d'expérimentation : la température peut induire des microfissurations d'origine thermique qui augmentent la perméabilité apparente et le différentiel de pression d'essai doit rester en dessous des limites de rupture du matériau.

De plus, les études restent essentiellement menées sur des roches et non des matériaux cimentaires.

Il est à retenir que pour un matériau à porosité faible de microfissures, la perméabilité est majoritairement due à l'écoulement dans ces microfissures et, par conséquent, particulièrement affectée par la charge appliquée.

2.1.2. INFLUENCE DE LA PRESSION INTERSTITIELLE

Colin [Colin, 1990] réalise ensuite une série d'essais où le différentiel de pression ΔP reste constant : en augmentant du même incrément P_{ext} et P_{int} , la pression interstitielle est aussi augmentée et ceci sans changer ni le gradient hydraulique, ni l'état de contrainte effectif. Une légère diminution de la perméabilité lors de l'augmentation de la pression extérieure est notée, mais il faut aussi déduire le facteur temps de ces résultats : un colmatage est possible (*cf. Partie B, §1*).

Le différentiel de pression détermine donc l'état de contrainte effectif dans les conditions expérimentales considérées et non pas la valeur de P_{ext} et P_{int} .

2.1.3. INFLUENCE DE LA CHARGE AXIALE

Par ailleurs, Colin [Colin, 1990] étudie l'influence, à un confinement donné, de la contrainte supplémentaire dans l'éprouvette développée par le système axial de charge. Cette augmentation de charge a pour conséquence une baisse de la perméabilité jusqu'à une valeur asymptotique pour des contraintes comprises entre 15 et 20 MPa. Ceci suggère qu'il existe un seuil, une sorte de niveau de contrainte, à partir duquel la perméabilité devient minimale ou résiduelle.

2.2. INFLUENCE DE LA TEMPERATURE D'ESSAI

Afin de comprendre la dépendance de la perméabilité à la température en mode convergent, Colin [Colin, 1990] fait croître la température d'un essai de 20 à 134°C puis décroître de 134°C à 19°C par incréments réguliers à raison de 2,5°C.min⁻¹ pendant 900 heures. Les éprouvettes de granit testées sont préalablement saturées. La pression extérieure est fixée à 11 MPa et le différentiel de pression varie entre 2 et 3 MPa (variation négligeable devant l'effet de la température sur la perméabilité).

Les résultats obtenus sont visibles sur la figure suivante (figure IV.A.6).

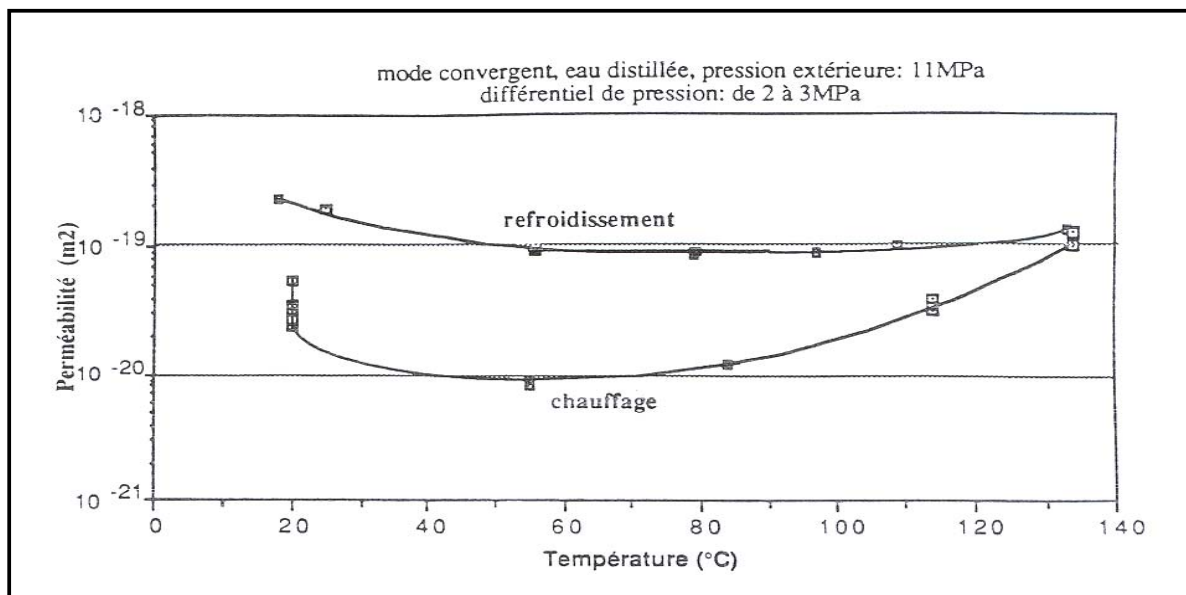


Figure IV.A. 6 : Variation de la perméabilité en fonction de la température au cours d'un cycle chauffage-refroidissement d'après [Colin, 1990].

La forme de la courbe de perméabilité du cycle de chauffage-refroidissement obtenue est typique :

- Lors du chauffage, la perméabilité décroît brutalement depuis la valeur initiale de 5.10⁻²⁰ m² à 2.10⁻²⁰ m², puis lentement jusqu'à une valeur minimale de 8,5.10⁻²¹ m² pour une température comprise entre 50 et 60°C. Au delà de 60°C, la perméabilité remonte pour atteindre à la fin du cycle de chauffage (134°C) une valeur de 1.10⁻¹⁹ m².
- Au cours du refroidissement, la perméabilité diminue faiblement jusqu'à un minimum obtenu pour des températures comprises entre 70 et 80°C. Pour les températures inférieures, la perméabilité augmente progressivement pour finalement valoir 1,2.10⁻¹⁹ m² à 19°C.

Pour ce cycle, l'hystérèse est égale à environ 10 fois la valeur de la perméabilité initiale. Selon Colin, pour les températures correspondant aux minima de perméabilité, que ce soit lors du chauffage ou du refroidissement, un phénomène d'expansion thermique perturbe la structure du matériau et ouvre la porosité, ce qui entraîne un accroissement de la perméabilité.

Ces expériences renouvelées à diverses contraintes permettent de conclure que l'expansion différentielle thermique se manifeste aux températures moyennes et faibles pour de faibles niveaux de contraintes, ou à des températures plus élevées si le confinement est plus élevé. L'hystérèse est atténuée à des confinements supérieurs.

L'irréversibilité de ce phénomène d'expansion thermique, aussi observée par l'équipe de Ballivy [Ballivy et *al.*, 1992], laisse conclure à une influence sur la microstructure du matériau.

Palardy [Palardy, 1996] explique l'augmentation de la perméabilité à l'eau avec la température mesurée par le perméamètre environnemental non seulement par un effet physique, la viscosité de l'eau diminue avec la température et les débits à travers les matériaux cimentaires testés augmentent, mais surtout à cause de phénomènes mécaniques liés à l'expansion thermique : les lèvres des fissures sont écartées par dilatation thermique, la création de fractures et de microfissures est observée selon une orientation préférentielle parallèlement à l'axe de symétrie de l'échantillon sans qu'elles ne traversent toute l'éprouvette. L'expansion thermique est plus importante à l'intérieur du cylindre à cause de la présence de la perforation centrale : l'écoulement y est plus important car la surface est moindre, selon la loi de la continuité hydraulique.

2.3. INFLUENCE DU TEMPS DE MESURE

Les débuts d'essais sont très souvent marqués par une augmentation de la perméabilité. Cet effet pourrait être dû à un problème dans la saturation préalable des échantillons, soulignant l'importance de la préparation des éprouvettes. Il faut alors attendre la stabilisation des valeurs traduisant l'établissement du régime permanent pour commencer le relevé des mesures.

Des observations de variation de la perméabilité avec le temps de perméation ont été faites par Onofrei [Onofrei, 1996] : plus le temps de contact entre l'échantillon est long, plus la perméabilité diminue avant d'atteindre une valeur asymptotique traduisant l'établissement d'un état d'équilibre entre le fluide et la matrice cimentaire. Un effet de colmatage pourrait être à l'origine de ce phénomène.

Partie B : Résultats de dégradation dynamique sous charge hydraulique et en température

Le premier paragraphe de cette partie B relate d'expériences utilisant le perméamètre environnemental.

Dans les paragraphes suivants, les résultats que nous avons obtenus pendant notre campagne d'essais sont exposés.

Dans un premier temps, afin d'isoler l'influence individuelle sur la perméabilité à l'eau des deux paramètres que l'on souhaite étudier, des essais découplés sont réalisés où la valeur soit de la température, soit du différentiel de pression est fixée, pendant que l'autre varie de manière continue sur un même échantillon.

Pour finir, des essais couplés sont réalisés.

La perméabilité k_{eau} (m^2) est calculée d'après le débit Q ($\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$) en sortie de l'échantillon du perméamètre environnemental selon la loi de Darcy exposée au Chapitre II (*Chapitre II*, §2.3.2).

Etant donné les variations des propriétés physiques de l'eau avec la température, la viscosité et la densité utilisées dans la formule de calcul sont corrigées en fonction de ce paramètre (*Annexe 15*).

1. RESULTATS ANTERIEURS

Les études antérieures utilisant ce perméamètre environnemental sont peu nombreuses et souvent appliquées à la mesure de perméabilité à l'eau de roches.

Palardy [Palardy, 1996] soumet des pâtes à base de ciment expansif à un cycle de température dans le perméamètre environnemental : 25°C pendant un mois, 50°C pendant un mois puis 100°C pendant 30 jours, pour un différentiel de pression fixé à 10 MPa, une charge axiale de 60 kPa, en mode radial convergent.

La conductivité hydraulique est trop faible à 25°C pour être mesurée, elle est de $2,3 \cdot 10^{-21} \text{ m}^2$ à 50°C et de $1,3 \cdot 10^{-19} \text{ m}^2$ à 100°C.

Après les essais, les éprouvettes présentent une succession de couches concentriques perpendiculaires à l'écoulement. L'épaisseur de chacune de ces couches est constante, approximativement d'un millimètre. Entre chaque couche un dépôt blanchâtre s'est formé : il s'agit de cristaux de calcite formés avec le calcium lixivié de la portlandite.

De plus, une observation microscopique et par diffraction de rayons X d'une fissure révèle la présence d'un dépôt de portlandite, de calcite et d'un gel de CSH, suite à la reprécipitation d'espèces ioniques lixiviées. L'ettringite n'est plus décelable dans les échantillons : ce composé est instable aux températures expérimentales appliquées et des cristaux de katoite ($\text{Ca}_3 \cdot \text{Al}_2 \cdot \text{Si} \cdot \text{O}_{12} \cdot \text{H}_8$) sont détectés.

De plus, des fissures en surface de l'échantillon sont apparues, suite au retrait microstructural.

La comparaison de mesures de porosité par intrusion de mercure avant et après les essais caractérise les modifications microstructurales induites par le passage d'eau en température et sous pression.

	Porosité par classes (%)				Porosité totale (%)
	0,9 – 300 µm	60 - 900 nm	9 – 60 nm	3 – 9 nm	
Avant essai	0	0,7	20,6	4,2	25,5
Après essai	0	1,5	20,6	2,5	31,5

Tableau IV.B. 1 : Evolution de la porosité par essai de dégradation sous charge en température d'après [Palardy, 1996].

D'après le tableau IV.B.1, la porosité globale des échantillons après essais augmente mais la distribution porosimétrique varie peu : l'intrusion du mercure serait empêchée par les dépôts formés dans les fissures et les plus gros pores [Palardy *et al.*, 1995].

Il est difficile d'évaluer une épaisseur dégradée comme dans le cas de la dégradation statique car la dégradation dynamique se fait dans la masse. Pour des temps d'essais supérieurs à un mois et des conditions extrêmes, température importante ($> 60^{\circ}\text{C}$) et différentiel de pression élevé, une zone périphérique plus poreuse où la plupart des hydrates ont disparu peut être décelée : pour une éprouvette soumise à une température de 100°C pendant 35 jours elle mesure environ 400 nm contre 120 nm pour l'éprouvette soumise à une température de 25°C pendant la même durée.

Les profils réalisés par microsonde électronique confirment les résultats déduits des observations microscopiques : la déplétion du calcium ne s'observe que sur une très faible épaisseur en périphérie et est attribuée à la dissolution de portlandite. Le lessivage est plus prononcé avec l'augmentation de la température à 100°C .

Le contenu de l'eau en sortie d'échantillon au cours de l'essai est finalement examiné. Le taux de lixiviation de calcium (Ca^{2+} en $\text{kg.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$) est similaire à 25 et 50°C (environ $30.10^{-9} \text{ kg.m}^{-2}$) et fortement augmenté à 100°C (plus de $50.10^{-9} \text{ kg.m}^{-2}$). Ces taux en fonction de la température diminuent avec la durée de l'essai et tendent vers une même valeur minimale de $10.10^{-9} \text{ kg.m}^{-2}$.

Les taux de lessivage du silicium pour les mêmes températures sont deux à trois ordres de grandeur plus faibles et suivent les mêmes tendances.

2. ESSAIS DECOUPLES : VARIATION DE LA TEMPERATURE POUR UN DIFFERENTIEL DE PRESSION CONSTANT

Dans cette première série d'essais découplés, la température est augmentée depuis 20°C à 50 puis 80°C , alors que le différentiel de pression est fixé à 6 MPa.

Les valeurs attribuées à ces paramètres n'ont pas été fixées aléatoirement : 20°C correspond en effet à la température où les essais statiques sont couramment menés ce qui permet un point de comparaison, 50°C est une température intermédiaire pour laquelle les phases sulfoaluminates et notamment l'ettringite, sont encore stables, et 80°C est une température où l'ettringite n'est plus stable et donc une température à laquelle la microstructure peut être fortement affectée. La perméation de l'eau dans une matrice cimentaire compacte étant très lente, le gradient de pression est fixé à 6 MPa pour tenter d'amplifier ce phénomène et réduire les temps expérimentaux, sans pour autant trop solliciter mécaniquement le matériau.

Les résultats de perméabilité à l'eau présentés sont calculés d'après les paramètres physiques de l'eau corrigés en fonction de la température considérée.

La figure IV.B.1 superpose les variations de la perméabilité à l'eau suivant les paramètres expérimentaux fixés de trois échantillons contenus dans des cellules fonctionnant en parallèle.

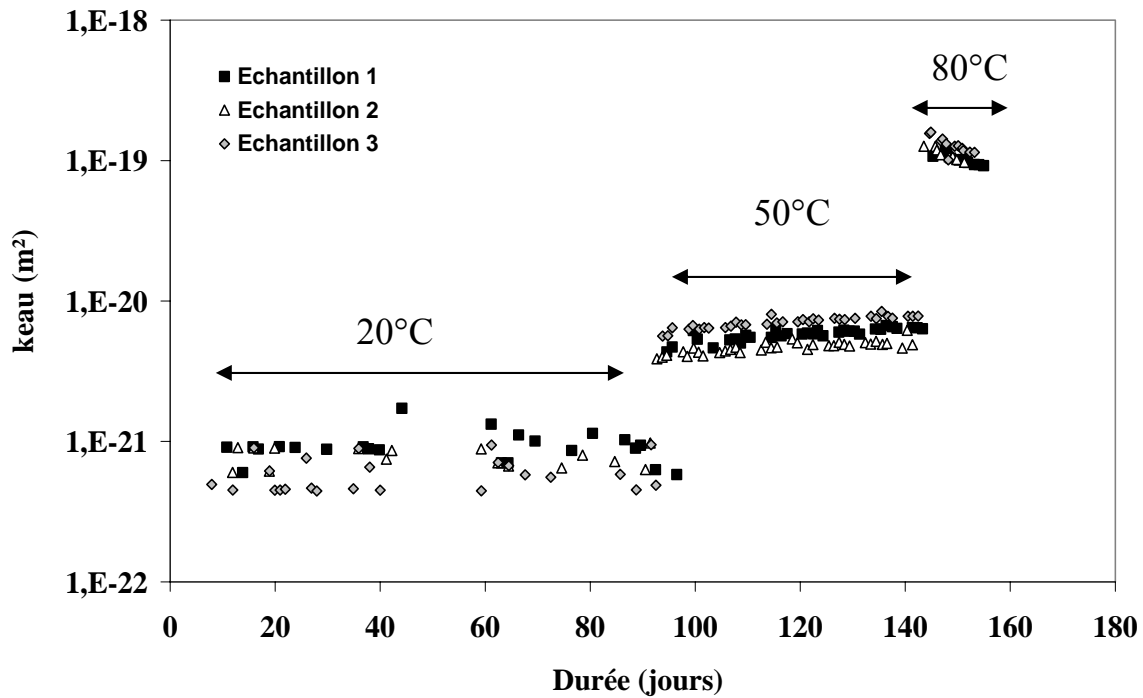


Figure IV.B. 1 : Variation de la perméabilité à l'eau avec la température pour trois échantillons.

Les valeurs et la moyenne des perméabilités à l'eau des trois échantillons pour chacune des températures sont consignées dans le tableau IV.B.2.

k_{eau} ($\cdot 10^{-22} m^2$) pour $\Delta P = 6 MPa$	20°C	50°C	80°C
Echantillon 1	9,2	58	1510
Echantillon 2	7,8	46	1624
Echantillon 3	8,9	71	2030
Moyenne	$8,7 \pm 0,7$ soit 8%	59 ± 12 soit 20%	1721 ± 260 soit 15%

Tableau IV.B. 2 : Perméabilités à l'eau pour trois échantillons à 20, 50 et 80°C et à 6 MPa.

La bonne reproductibilité entre les mesures de perméabilités à l'eau des trois échantillons nous permet de ne raisonner que sur l'évolution de leur moyenne arithmétique.

Les variations observées peuvent être considérées comme acceptables à 20°C, toutefois elles augmentent à 50 et 80°C indiquant des comportements différents des échantillons suite à une différenciation microstructurale.

La perméabilité à l'eau pour un gradient de pression de 6 MPa est multipliée environ par 7 pour une augmentation de température de 20 à 50°C et par 30 de 50 à 80°C.

L'augmentation de perméabilité traduit une ouverture de la microstructure. Cette modification microstructurale est plus marquée lorsque la température varie entre 50 et 80°C.

Ceci pourrait être expliqué non seulement par la déstabilisation des sulfoaluminates qui intervient dans cette gamme de température (*Chapitre I, Partie B, §1.2.1.2*) mais aussi par l'augmentation du coefficient de diffusion qui amplifie la dissolution de la matrice cimentaire (*Chapitre I, Partie B, §2.2*).

Ces résultats sont en accord avec ceux énoncés par Palardy [Palardy, 1996] relatés au paragraphe précédent.

L'écoulement étant de nature radiale et convergent, les effets de la reprécipitation d'espèces au centre de l'échantillon qui présente une circonférence moindre peut conduire à un colmatage progressif de la matrice cimentaire. Cette densification s'oppose à l'écoulement : les valeurs de la perméabilité à l'eau tendent à diminuer comme cela peut être observé sur la figure IV.B.1 pour une température de 80°C. Selon les différents auteurs, les dépôts seraient en majorité de la calcite et de la portlandite qui reprécipiteraient préférentiellement dans des fissures où les ouvertures ne sont pas trop importantes ($< 0,1$ mm) ([Broderson *et al.*, 1992], [Palardy 1996], [Onofrei, 1996]).

Un gradient de concentration, et par conséquent de pH, s'établit en effet dans la matrice cimentaire induisant une zonation telle que décrite dans le Chapitre I (*cf. Chapitre I, Partie B, § 1.4*) de la périphérie de l'échantillon vers la perforation centrale. Le pH le plus élevé se trouve donc au centre de l'échantillon : les espèces solubilisées sont susceptibles d'y reprécipiter puisque stables pour des pH élevés (*cf. Chapitre I, Partie B, § 1.2.1*) et puisque les concentrations ioniques de l'eau en sortie des échantillons sont proches de la sursaturation (*cf. figure IV.B.3*). La reprécipitation est d'autant plus probable en température car les domaines de pH de stabilité des hydrates sont élargis et que la solubilité de la portlandite et des CSH diminue (*cf. Chapitre I, Partie B. § 1.2.1.2*).

Ce phénomène est difficilement quantifiable par des calculs basés sur la concentration et le pH des lixiviats : les ions retrouvés en sortie du perméamètre proviennent d'une accumulation au fur et à mesure de la percolation de l'eau dans des zones à minéralogies diverses et la mesure de pH si élevés est délicate, l'erreur commise d'une unité équivaut à une variation de pH entre deux bornes qui engloberait tout le domaine de stabilité des hydrates.

De plus, on pourrait supposer que la diminution de la viscosité de l'eau avec la température permet l'accès à des pores plus fins qui ne participaient pas au transfert à plus basse température.

L'augmentation de la température pour un différentiel de pression constant amplifie la perméabilité à l'eau, essentiellement entre 50 et 80°C.

3. ESSAIS DECOUPLES : VARIATION DU DIFFERENTIEL DE PRESSION POUR UNE TEMPERATURE CONSTANTE

Dans la deuxième série d'essais découplés, la température est fixée à 20°C, toujours pour permettre une éventuelle comparaison avec les essais statiques. Les mesures sont effectuées sur trois séries de trois échantillons différents. Le différentiel de pression appliqué est de 2, 6 et 10 MPa.

Les moyennes des perméabilités à l'eau à 20°C et pour trois différentiels de pression sont comparées dans le tableau IV.B.3.

k_{eau} pour $T = 20^{\circ}C$ ($\cdot 10^{-22} m^2$)	2 MPa	6 MPa	10 MPa
Echantillon 1	9,5	9,2	6,5
Echantillon 2	10,9	7,9	4,8
Echantillon 3	Echantillon fissuré	8,9	5,2
Moyenne	$10,2 \pm 0,8$	$8,6 \pm 1$	$5,5 \pm 1$

Tableau IV.B. 3 : Perméabilités à l'eau moyennes à 2 MPa, 6 MPa et 10 MPa et 20°C.

Pour les trois différentiels de pression, les moyennes des perméabilités sont du même ordre de grandeur : ce paramètre ne semble pas modifier significativement la perméabilité à l'eau.

L'augmentation du différentiel de pression induit un abaissement de la perméabilité à l'eau : celle-ci est diminuée de 24% en moyenne lorsque le différentiel de pression passe de 2 à 6 MPa, de 42% lorsqu'il passe de 6 à 10 MPa.

Cette observation avait déjà été relevée par plusieurs auteurs ([Bernaix, 1967], [Colin, 1996]).

Niemants [Niemants, 1989] remarque que pour une augmentation du différentiel de pression en mode radial convergent sur le perméamètre environnemental, la perméabilité à l'eau de roches diminue significativement alors que celle des coulis reste globalement constante. Il interprète ces observations par une fermeture des fissures qui réduit les chemins de percolation et une favorisation du colmatage des microfissures par précipitation d'espèces lessivées en surface.

En mode radial convergent, mode rappelons-le selon lequel sont menés nos essais, la pression de confinement tend à comprimer l'échantillon et ainsi resserrer les lèvres des microfissures, refermant certains chemins de percolation et réduisant la perméation.

Le différentiel de pression modifie peu la perméabilité à l'eau, il tendrait même à avoir un effet contraire à celui de la température puisque en mode radial convergent une augmentation du différentiel de pression comprime la microstructure par confinement mécanique, ce qui ferme les microfissures et par conséquent diminue la perméabilité à l'eau.

4. ESSAIS COUPLES : VARIATION DE LA TEMPERATURE ET DU DIFFERENTIEL DE PRESSION

Enfin, une série d'essais couplés est menée toujours sur trois nouveaux échantillons dans des cellules en parallèle.

Dans un premier temps le différentiel de pression est fixé à 10 MPa et la température varie de 20 à 50 puis 80°C puis, la température reste fixée à 80°C et le différentiel de pression est diminué de 10 à 6 puis 4 MPa.

La variation des moyennes des perméabilités à l'eau est représentée sur la figure IV.B.2 et les valeurs exposées dans le tableau IV.B.4.

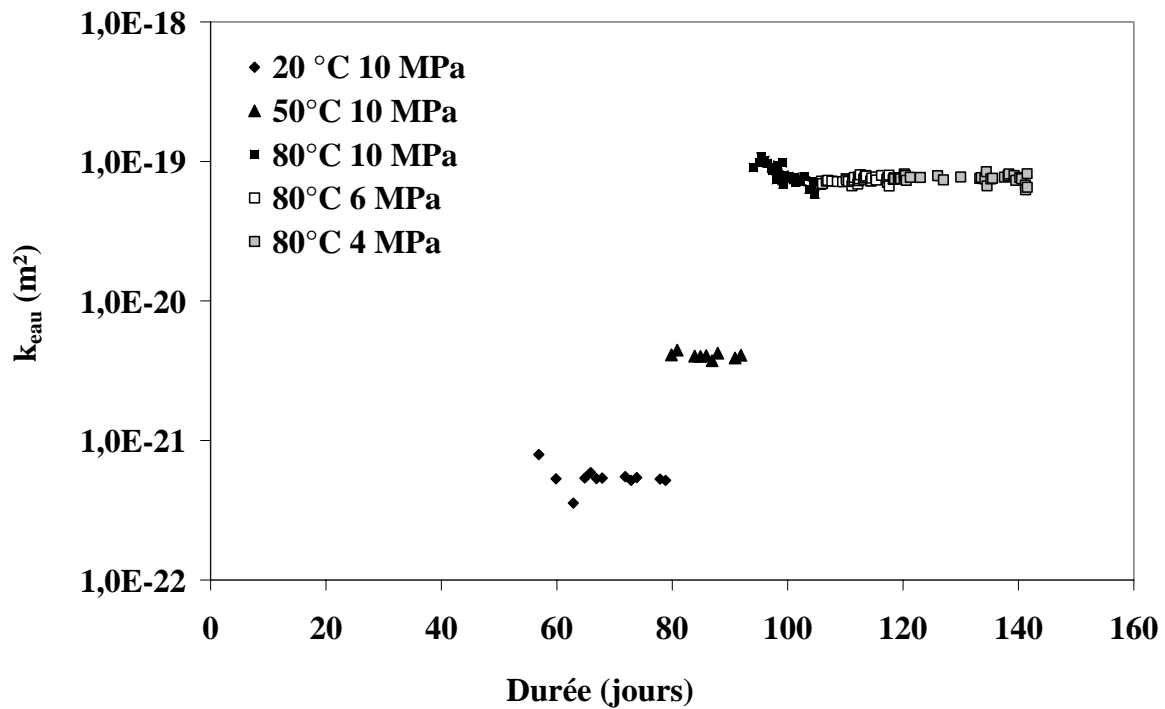


Figure IV.B. 2 : Variation de la perméabilité à l'eau moyenne avec la température et le différentiel de pression.

$k_{eau} (.10^{-22} m^2)$	$\Delta P = 10 \text{ MPa}$			$T = 80^\circ\text{C}$	
	$T = 20^\circ\text{C}$	$T = 50^\circ\text{C}$	$T = 80^\circ\text{C}$	$\Delta P = 6 \text{ MPa}$	$\Delta P = 4 \text{ MPa}$
Echantillon 1	5,2	40,7	791,3	738,1	766,6
Echantillon 2	4,7	36,9	908,7	779,9	527,6
Echantillon 3	5,5	46,0	794,4	730,3	668,0
Moyenne	5 ± 1	41 ± 2	831 ± 83	749 ± 2	654 ± 18

Tableau IV.B. 4 : Perméabilités à l'eau obtenues par variation de la température puis du différentiel de pression.

Les variations de la perméabilité à l'eau moyenne lors de ces essais couplés sont comparables à celles obtenues lors des essais découplés : la perméabilité est multipliée environ par 8 et 20 respectivement lors de l'augmentation de la température de 20 à 50°C et de 50 à 80°C. Lorsque le différentiel de pression est abaissé, pour une température fixée à 80°C, de 10 à 8 puis 4 MPa, la perméabilité à l'eau moyenne diminue de 10% puis de 17%.

Il est ainsi confirmé que la perméabilité à l'eau est plus influencée par la variation de température que par le différentiel de pression appliqué.

Dans les essais couplés, la diminution du différentiel de pression n'induit pas une augmentation de la perméabilité à l'eau comme cela avait été observé dans les essais découplés à température constante.

Il est possible que l'ouverture de porosité due à l'augmentation de température ait été telle que la compression induite par les différentiels de pression n'est plus assez importante pour refermer les microfissures. L'effet mécanique ne peut plus compenser l'effet chimique, une hystérésis dans les variations d'ouverture des fissures est observable.

Afin de mieux évaluer les effet de ce cycle température/pression, la perméabilité à l'eau est mesurée dans un perméamètre de type Bernaix (cf. Chapitre II, §2.3.2) sur les échantillons avant et après les essais couplés.

Les résultats sont présentés dans le tableau IV.B.5. La perméabilité à l'eau moyenne varie de 10 avant essais à 512 m² après essais. Cette augmentation significative traduit l'ouverture de microfissures et de chemins de percolation.

$k_{\text{eau}} 20^{\circ}\text{C}, 2 \text{ MPa} (.10^{-22} \text{ m}^2)$	avant essai	après essai
Moyenne	10 ± 1	512 ± 20

Tableau IV.B. 5 : Perméabilité moyenne à l'eau des échantillons avant et après les essais couplés température/pression.

Cette ouverture de porosité par dissolution de la matrice cimentaire est issue de la lixiviation d'ions calcium. L'eau percolant est récupérée dans la burette reliée à l'intérieur de l'échantillon. Cette burette est isolée du milieu extérieur pour empêcher toute évaporation ou carbonatation. Le calcium, le sodium, le potassium, l'aluminium, le fer et la silice contenus sont dosés par un spectromètre d'absorption Perkin Elmer AAnalyst 300. Les paramètres d'analyse sont précisés dans l'Annexe 13 (cf. Annexe 13).

L'aluminium, le fer et la silice sont à peine détectables, leur faible concentration ne permet pas de conclusion puisque la limite de détection est atteinte.

Les alcalins sont lixiviés dans les premiers temps des essais : ces ions proviennent essentiellement des eaux de gâchage et leur présence dans la solution interstitielle n'est pas assurée par la dissolution d'hydrates comme c'est le cas pour les autres ions.

La figure IV.B.3 représente le calcium lixivié dosé dans la solution en sortie du perméamètre au cours des essais couplés ramené à la quantité totale initiale de calcium contenue dans l'échantillon, pour les trois échantillons testés en parallèle.

Nous faisons l'hypothèse que cette dégradation sous charge concerne tout l'échantillon puisque la perméation s'effectue au travers de tout celui-ci, tout son volume est considéré comme participant à la lixiviation. Ce mode de dégradation diffère de la dégradation statique où seule l'épaisseur dégradée où les agents agressifs ont pénétré participe à la lixiviation.

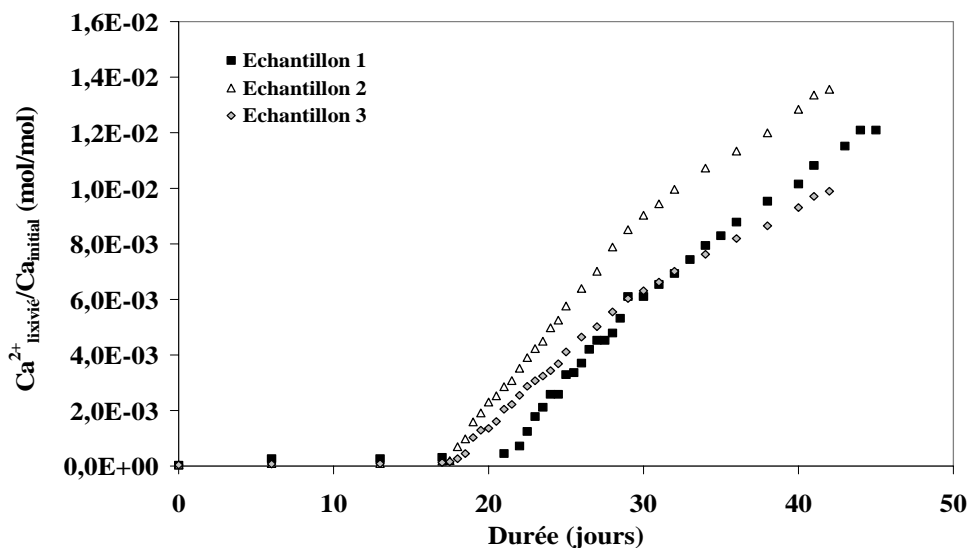


Figure IV.B. 3 : Calcium lixivié au cours des essais couplés.

Cette quantité cumulée de calcium lixiviée n'est pas assez conséquente pour justifier une telle variation de perméabilité à l'eau : en effet, le volume d'hydrates dissouts correspondant à la masse de calcium récupérée en sortie de perméamètre ne représente qu'un faible volume de la matrice cimentaire.

Un autre effet doit être couplé à l'effet chimique décalcification/hydrolyse provoqué par l'augmentation de la température.

Rappelons que le coefficient de dilatation du mortier à base de CEM I et de granulats calcaires est de $7,2 \mu\text{m}/\text{m}/^\circ\text{C}$ (cf. Chapitre II, §2.2).

Les coefficients de dilatation thermique des granulats n'ont pas pu être mesurés faute de dispositif expérimental adéquat, mais la littérature indique qu'un quartzite présente un coefficient variant de $7,0$ à $13,1 \mu\text{m}\cdot\text{m}^{-1}\cdot^\circ\text{C}^{-1}$ et un calcaire de $5,2$ à $12,2 \mu\text{m}\cdot\text{m}^{-1}\cdot^\circ\text{C}^{-1}$ [Bazoubaa, 1991].

Palardy [Palardy, 1996] observe sur des pâtes à base de ciment ordinaire des fissures parallèles à l'axe de révolution de l'échantillon cylindrique qui peuvent se propager sur toute sa longueur. Elle les attribue au phénomène d'expansion thermique, qui serait plus important en surface qu'au cœur de l'échantillon puisque cette partie présenterait un degré d'hydratation plus élevé : le contact avec l'eau de perméation permet une reprise d'hydratation des anhydres encore présents. Ses pâtes testées ne sont en effet âgées que de 28 jours.

Cette expansion matricielle permet l'accès à des pores qui ne participaient pas au transfert et de nouvelles connections créent des chemins de percolation supplémentaires.

L'effet mécanique de dilatation thermique couplé à l'augmentation de la décalcification/hydrolyse de la matrice cimentaire explique l'augmentation de la perméabilité à l'eau avec la température du mortier testé.

Suite à des mesures menées sur le perméamètre environnemental qui faisaient varier le différentiel de pression et/ou la température (essais couplés ou découplés), il apparaît que la dégradation dynamique sous charge en température modifie la microstructure des matériaux cimentaires et en augmente la perméabilité à l'eau.

Le paramètre majoritairement influent s'avère être la température qui induit des effets chimiques (modifications des équilibres chimiques de dissolution/précipitation des hydrates, d'où une modification de la microstructure et notamment une ouverture de porosité) couplés à des effets mécaniques et de dilatation thermique provoquant l'ouverture de fissures.

Une augmentation du différentiel de pression en mode d'écoulement radial convergent a pour effet de comprimer mécaniquement les microfissures de la matrice cimentaire et d'ainsi en diminuer la perméabilité à l'eau.

Afin de compléter ces essais, une analyse microstructurale des échantillons ayant subi les essais de décalcification/hydrolyse découplés et couplés serait nécessaire : des mesures de porosimétrie permettraient de quantifier l'ouverture de porosité. L'injection de résine fluorescente dans l'échantillon pourrait révéler les microfissures que nous supposons créées par l'expansion thermique.

Cette modification microstructurale devrait être reliée à la modification chimique de la matrice cimentaire : des profils de microsonde électronique suivant le sens d'écoulement (de l'extérieur vers l'intérieur de l'échantillon) identifieraient les phases encore présentes,

leurs proportions ce qui indiquerait si la dissolution des hydrates est homogène dans la masse de l'échantillon comme nous l'avons supposé ou si elle procède par zonation, de manière équivalente à celle qui caractérise la décalcification/hydrolyse par l'eau pure en mode statique.

Il serait aussi possible de réaliser des analyses par diffraction de rayons X et par abrasions successives des surfaces perpendiculaires à l'écoulement pour vérifier la présence de phases cristallines et si un colmatage à lieu dans le cœur de l'échantillon.

Il serait intéressant de mener une même campagne d'essais de dégradation sous charge hydraulique sur les autres mortiers caractérisés à l'état sain dont nous disposons, et notamment sur le mortier à base de CEM V/A et de granulats calcaires puisque les perméabilités à l'eau mesurées dans la cellule Bernaix (20°C, 2 MPa) pour ce mortier sont un ordre de grandeur plus faibles que celles mesurées sur le mortier à base de CEM I et de granulats calcaires. Cet ordre de grandeur de différence se retrouve-t-il lors de l'augmentation de température et du différentiel de pression ou les deux mortiers dégradés tendent-ils vers des valeurs de perméabilité similaires lorsqu'ils sont soumis à des conditions extrêmes, leurs coefficients de dilatation thermique étant très proches ?

Références bibliographiques relatives au Chapitre IV

B

[Ballivy *et al.*, 1992] Ballivy G., Colin J-C, Mnif T. (1992) Effectiveness of injected cement grout barrier. Harsh environmental conditions. *Grouting soil improvement and geophysics congress*, ASCE proceedings, New Orleans, USA.

[Bazoubaa, 1991] Bazoubaa N. (1991) *Coefficient de dilatation thermique du béton : influence de la nature des granulats*. Mémoire de Maîtrise, Université de Sherbrooke, Canada, 103 p.

[Bernaix, 1967] Bernaix J. (1967) *Contribution à l'étude de la stabilité des barrages-voûtes : étude géotechnique de la gorge de Malpasset*. Ed. Dunod, Paris, 215 p.

[Brodersen *et al.*, 1992] Brodersen K., Nilsson K. (1992) Pores and cracks in cemented waste and concrete. *Cement and Concrete Research*, 22, 2-3, p. 405-417.

C

[Colin, 1990] Colin J-C. (1990) *Développement d'un perméamètre pour simuler les conditions entourant les roches à moyenne profondeur*. Mémoire de Maîtrise, Université de Sherbrooke, Canada, 122 p.

N

[Niemants, 1981] Niemants P. (1986) *Etude du comportement des voiles d'étanchéité injectés dans les fondations rocheuses de barrage*. Mémoire de Maîtrise, Université de Sherbrooke, Canada, 251 p.

O

[Onofrei, 1996] Onofrei M. (1996) *Evaluation of long-term durability of high-performance cement-based grouts*. Ph.D thesis, Université de Sherbrooke, Canada, 188 p.

P

[Palardy *et al.*, 1995] Palardy D., Onofrei M., Ballivy B. (1995) Microstructural changes due to elevated temperature in cement-based grouts. *Material Research Society 1995 fall meeting*, Boston, USA.

[Palardy, 1996] Palardy D. (1996) *Etude comparative sur la durabilité de coulis à base de ciment soumis à différentes conditions retrouvées potentiellement dans un site de stockage souterrain de déchets nucléaires*. Mémoire de Maîtrise, Université de Sherbrooke, Canada, 186 p.

Conclusion générale de l'étude et perspectives

Ces recherches ont été effectuées dans le contexte du stockage profond de déchets radioactifs. L'étude de faisabilité d'un tel site nécessite d'éprouver la durabilité des matériaux qui peuvent potentiellement composer ce site de stockage pour confirmer le maintien des propriétés de service de l'ouvrage à long terme (performances mécaniques, faible perméabilité et diffusivité) et ainsi garantir le confinement des radionucléides.

Nous nous sommes plus particulièrement intéressé aux matériaux cimentaires qui constituent une partie de la barrière ouvragée et l'enrobage de colis de déchets de type B.

La problématique principale était de comprendre et d'évaluer l'impact de la décalcification des matériaux cimentaires sur leurs propriétés de transfert et de constituer une base de données expérimentales pouvant alimenter les codes prédictifs modélisant le comportement à long terme des composants du stockage.

Les matériaux étudiés sont les mortiers équivalents aux bétons de référence sélectionnés par l'Andra. Ces deux mortiers se différencient par la nature de leur ciment. Le premier utilise un ciment Portland ordinaire, le second un ciment ternaire composé contenant des cendres volantes et des laitiers de hauts fourneaux.

Les granulats calcaires ayant été retenus pour composer les matériaux cimentaires de la barrière ouvragée, nous avons complété nos recherches par l'étude de deux autres mortiers équivalents aux mortiers de référence où seuls les granulats calcaires ont été substitués par des granulats siliceux de même granularité.

La caractérisation des propriétés mécaniques, microstructurales et de transfert (perméabilité au gaz, à l'eau et diffusivité) des quatre mortiers sains matures confirme, conformément aux données relevées dans la littérature, que l'ajout d'additions minérales densifie la microstructure des matrices cimentaires (diminution des pores, augmentation de la tortuosité et constrictivité).

Les propriétés physiques étant conditionnées par la microstructure, il s'en suit une augmentation de la résistance mécanique et une diminution des propriétés de transfert, mise à part la perméabilité à l'oxygène qui est comparable quel que soit le liant.

Après analyse des scénarii de vie de l'ouvrage, deux phases clé sont apparues au cours desquelles les matériaux cimentaires du stockage pouvaient subir des altérations suite aux contraintes physico-chimiques imposées par la formation hôte.

La première phase post-fermeture se caractérise par une restauration de la barrière ouvragée par les eaux contenues dans la couche géologique. Les matériaux subissent donc une pression hydraulique, couplée à une mise en température induite par l'exothermicité des déchets radioactifs.

Des essais de dégradation sous charge hydraulique et température ont été menés dans un perméamètre environnemental et la perméabilité à l'eau évaluée pour différents couples température/pression.

Nous avons pu en conclure qu'après fermeture du site de stockage, la barrière ouvragée cimentaire risque d'être plus endommagée par l'exothermicité des déchets radioactifs que par la pression hydraulique de l'eau souterraine qui la resature.

La seconde phase de vie de l'ouvrage est la vie de service. Les matériaux cimentaires du stockage, de retour à l'équilibre avec la formation géologique, subissent l'altération des eaux

souterraines chargées, agressives car de composition très différente de celle de la solution interstitielle.

Afin d'obtenir des stades de dégradation avancée simulant cette agression, un banc d'essai de décalcification/hydrolyse accélérée par le nitrate d'ammonium a été mis au point.

Les mortiers ont ainsi été dégradés. La cinétique de l'attaque a été évaluée par le suivi de l'épaisseur dégradée et du flux d'ions calcium lixivié dans le temps. La microstructure et les propriétés de transfert ont ensuite été mesurées sur les échantillons altérés et comparées aux caractéristiques des mortiers à l'état sain.

D'un point de vue métrologique, les conditions expérimentales et plus particulièrement la fréquence des renouvellements, sont apparues comme très influentes sur la dégradation des matériaux. Les résultats sont difficilement exploitables sans la considération de certains paramètres expérimentaux qu'il serait bien de fixer et de normaliser dans un souci d'homogénéisation de ce test accéléré.

Il s'avère que la nature du liant affecte essentiellement la cinétique de décalcification/hydrolyse au moment de son initialisation (liée à la diffusivité de la matrice). La propagation de l'épaisseur dégradée dans le temps ramenée au volume de pâte contenue dans le mortier est plus faible pour les mortiers à base de CEM V/A, observations corrélées par les flux d'ions calcium lixivié eux aussi plus faibles, la quantité initiale de calcium étant moindre dans les ciments composés.

Ces constatations doivent être reliées à l'état de dégradation des matériaux cimentaires, c'est-à-dire à leur microstructure. Les matériaux à base de CEM V/A contiennent initialement moins de calcium que les mortiers à base de ciment ordinaire. Pour maintenir l'équilibre $Ca_{\text{solide}}/Ca_{\text{liquide}}$ la décalcification serait intensifiée pour les matériaux pauvres en calcium, ce qui résulte en une modification microstructurale plus marquée et des variations de propriétés de transfert plus amplifiées.

La comparaison des flux de calcium lixivié montre que les granulats calcaires participent à la dégradation. Leur dégradation ne semble pas affecter les propriétés de transfert.

Même si les performances de matériaux cimentaires à base de ciment composé sont meilleures à l'état sain, à l'état dégradé elles se rapprochent de celles des matériaux à base de ciment ordinaire. Leurs qualités de durabilité (plus faibles variations de la perméabilité et diffusivité malgré une forte décalcification comparée à la teneur initiale en calcium) sont conférées par l'absence, ou presque, de portlandite. En effet, la dissolution de cette espèce crée des modifications majeures de la macrostructure des matrices cimentaires contrairement à la décalcification des CSH qui ouvrent une nanoporosité.

L'emploi de ciment composé plus rare se justifie dans le cas de la réalisation d'un site essentiellement pour le temps plus long de mise en dégradation des matériaux qu'il compose. Il reste à évaluer par modélisation si cette durée est assez significative pour retarder le relarguage des radionucléides et si les performances seront maintenues à un niveau supérieur de celles présentées par le béton à base de ciment ordinaire.

Nous avons donc obtenu des données d'entrées pour les codes de calcul prédictifs qui se présentent sous la forme de mesures de propriétés physiques pour des états de dégradation très intenses. Pour rendre possible la modélisation, il faudrait relier ces grandeurs à une caractéristique structurale de la matrice cimentaire.

Le problème reste la détermination de cette caractéristique qui doit rendre compte de l'état d'altération de la matrice cimentaire, sachant que les zones dégradées se subdivisent en sous zones de minéralogies et donc de propriétés différentes.

Le rapport C/S des CSH est souvent pris comme référence, mais nous avons vu la difficulté de le mesurer pour des états intenses de dégradation.

Conclusion et perspectives

Le rayon moyen des pores n'est pas un indicateur suffisant car il ne reflète pas les paramètres structuraux tels que la connectivité des petits pores, la tortuosité, etc.

Il serait intéressant de mener des dégradations plus poussées afin d'obtenir des sous-zones dégradées assez importantes pour en déterminer les caractéristiques et identifier la contribution de chacune aux propriétés globales de la zone dégradée.

Les essais de dégradation sous charge ont été réalisés à l'eau déionisée. Il faudrait envisager d'utiliser un autre fluide synthétique de composition proche de celle des eaux souterraines (chlorures, carbonates, sulfates) afin d'observer les effets de dissolution et précipitation des espèces chimiques constitutives de la matrice cimentaire. Une caractérisation microstructurale (porosimétrie d'intrusion au mercure) et minéralogique (DRX, ATG, microsonde) post-essais s'impose alors. Ensuite, ces échantillons pourraient être dégradés en mode statique afin de simuler successivement les deux phases de vie de l'ouvrage.

Les essais de caractérisation menés sur des matériaux cimentaires à base de ciment composé sont importants puisque ils viennent compléter des connaissances pour l'instant limitées dans ce domaine. En effet, avec l'application des nouvelles directives écologiques mondiales (protocole de Kyoto, etc.) visant à limiter les émanations de dioxyde de carbone dans l'atmosphère, les cimentiers vont rapidement se voir dans l'obligation de réduire les productions de ciment ordinaire très riches en chaux, au profit des ciments composés.

Une connaissance totale des phénomènes physico-chimiques intervenant lors de l'hydratation de ces ciments, une maîtrise des paramètres de formulations les employant et une large caractérisation des propriétés microstructurales et physico-chimiques des matériaux ainsi obtenus apparaît alors primordiale.

ANNEXES

Liste des Annexes :

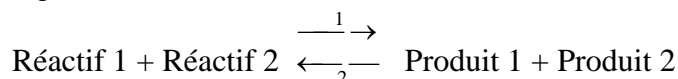
<i>Annexe 1 : Chimie en solution : rappels</i>	207
<i>Annexe 2 : Fiche technique ciment CEM I</i>	210
<i>Annexe 3 : Fiche technique ciment CEM V/A</i>	211
<i>Annexe 4 : Fiche technique granulats calcaires</i>	212
<i>Annexe 5 : Fiche technique granulats siliceux</i>	214
<i>Annexe 6 : Fiche technique sable correcteur</i>	222
<i>Annexe 7 : Fiche technique adjuvant</i>	223
<i>Annexe 8 : Porosimétrie par intrusion de mercure</i>	225
<i>Annexe 9 : Perméamètre à eau du LMDC Toulouse</i>	226
<i>Annexe 10 : Résistance mécanique</i>	227
<i>Annexe 11 : Perméabilité à l'oxygène des mortiers sains</i>	229
<i>Annexe 12 : Spectrométrie d'absorption atomique</i>	232
<i>Annexe 13 : Détail des mesures des épaisseurs dégradées des mortiers au cours des dégradations par le nitrate d'ammonium</i>	233
<i>Annexe 14 : Microsonde électronique CAMECA SX50</i>	234
<i>Annexe 15 : Paramètres physiques de l'eau</i>	236

ANNEXE 1 : CHIMIE EN SOLUTION : RAPPELS

Une solution est une phase aqueuse contenant des substances solides, liquides ou gazeuses, dissoutes ou non.

- **Equilibre chimique :**

L'équilibre chimique se définit comme l'état dans lequel les concentrations des réactifs et des produits ne changent plus dans le temps et que les vitesses des réactions directes (sens 1) et inverses (sens 2) sont égales.



K_e désigne la constante d'un équilibre chimique. Elle se calcule par la relation suivante :

$$K_e = \frac{[\text{Produit 1}][\text{Produit 2}]}{[\text{Réactif 1}][\text{Réactif 2}]}$$

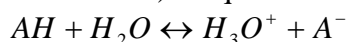
Si $K_e \gg 1$, alors l'équilibre de la réaction est déplacé vers la droite et la réaction est favorisée dans le sens direct (sens 1) ; si $K_e \ll 1$, alors la réaction est favorisée dans le sens inverse (sens 2).

A une température et pression données, cette constante régit la loi d'action des masses.

Ce terme est à ne pas confondre avec le K_e qui désigne le produit de dissociation ionique de l'eau !

- **Ka :**

K_a désigne la constante d'un équilibre chimique de dissociation d'un acide (acide au sens de Brønsted, soit qui libère des ions oxonium H^+) tel que :



K_a se calcule par la relation suivante :

$$K_e = \frac{[H_3O^+][A^-]}{[AH]}$$

Dans cette équation, le terme concentration en eau (considérée comme infinie pour des solutions idéales) n'intervient pas car sa variation est négligée.

La concentration en H_3O^+ peut être remplacée par la notion de pH (cologarithme de la concentration en protons).

Le pK_a désigne le pH pour lequel le couple considéré A/AH est à l'équilibre. Pour un pH inférieur au pK_a l'équilibre est déplacé vers la gauche, le produit est non dissocié, pour un pH supérieur au pK_a l'équilibre est déplacé vers la droite et la forme prédominante est celle de l'acide dissocié. $pK_a = -\log K_a$.

- **pH :**

Le potentiel hydrogène ou pH reflète la concentration d'une solution liquide en ions oxonium H^+ : $pH = -\log[H^+]$.

- **Solution tampon :**

Une solution tampon tend à maintenir constante la concentration en ions H^+ malgré l'addition de base ou d'acide dans le milieu, dans une zone de pH dite tampon, proche de la demi-neutralisation correspondant à un intervalle de $\pm 0,9$ unité pH autour du pKa du couple acido-basique.

- **Ks :**

Ks désigne la constante d'équilibre de solubilisation d'un sel ou complexe solide.
 $AB_s \rightarrow A^+ + B^-$

Les concentrations des solides étant prises par définitions égales à 1, le calcul de Ks se trouve simplifié : $Ks = [A][B]$

La solubilité s ($mol.l^{-1}$) est la quantité maximale (masse) de sel ou complexe que l'on peut dissoudre dans l'eau pure.

- **Activité :**

La notion d'activité, ou concentration effective, apparaît dans le cas de solutions qui ne présentent pas un comportement idéal (cas de solutions infiniment diluées).

Cas d'une solution idéale : $\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln C_i$

Cas d'une solution non idéale : $\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln a_i$

avec : μ_i : potentiel chimique de l'espèce i

μ_i^0 : potentiel chimique standard de l'espèce i dans les conditions normales de température et de pression

R : constante des gaz parfaits ($8,315 J.mol^{-1}.K^{-1}$)

T : température (K)

C_i : molarité de l'espèce i ($mol.l^{-1}$)

a_i : activité de l'espèce chimique i ($mol.l^{-1}$)

Tout ion ou molécule est affecté par l'ensemble des constituants de la solution. Pour tenir compte de cette influence du voisinage, on introduit les notions de force ionique et d'activité.

L'activité est définie par : $a_i = m_i \times \gamma_i$

avec : m_i : molarité de l'espèce i ($mol.l^{-1}$)

γ_i : coefficient d'activité de l'espèce i , pris égal à 1 dans le cas de solutions idéales.

A titre d'exemple, le coefficient d'activité de l'ion oxonium est égal à 0,77 dans une solution d'acide chlorhydrique $[HCl] = 0,1 mol.l^{-1}$.

La force ionique I ($mol.l^{-1}$) d'une solution est telle que : $I = \frac{1}{2} \sum_i z_i C_i$

avec : z_i : charge de l'ion

γ_i se calcule de diverses façons selon la valeur de I qui traduit la composition de la solution. Si $I < 0,01 \text{ mol.l}^{-1}$, cas le plus fréquent, γ_i se calcule d'après la relation de Debye et Hückel simplifiée : $\text{Log}\gamma_i = -0,51z_i^2\sqrt{I}$.

Pour une solution idéale infiniment diluée, $\gamma_i=1$.

- **Loi de Van't Hoff :**

Le déplacement des équilibres chimiques en température et à pression constante est régit par la loi de Van't Hoff :
$$\frac{d(\text{Ln}K_T)}{dt} = \frac{\Delta H}{RT^2}$$

- **Thermodynamique de réaction et de formation de composés :**

$\Delta_r G^\circ$ désigne l'enthalpie libre standard de réaction de la réaction de constante d'équilibre K° . Ces deux grandeurs sont reliées par l'expression : $\Delta_r G^\circ = -RT \ln K^\circ$, dans les conditions standard de température et de pression.

$\Delta_r H^\circ$ est l'enthalpie standard de réaction telle que : $\Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T\Delta S^\circ$, où S° est entropie standard de réaction.

- **Energie réactionnelle :**

La loi d'Arrhenius permet de relier les constantes de vitesse des réactions (k , unité fonction de l'ordre de la réaction) avec la température : $k = A e^{-\frac{E_a}{RT}}$

avec : A : facteur préexponentiel, son unité est celle de k

E_a : Energie d'activation, indépendante de la température (kJ.mol^{-1}). C'est l'énergie à apporter au système pour vaincre le seuil d'énergie minimum et pour que la réaction ait lieu.

- **Potentiel zêta :**

Le potentiel zêta noté ζ et exprimé couramment en mV rend compte de la répulsion ou attraction électrostatique entre les particules chargées en surfaces d'une solution ou suspension colloïdale, interactions à la base du phénomène de mouvements électrocinétiques ou encore de la mobilité électrophorétique en présence d'un champ électrique.

ANNEXE 2 : FICHE TECHNIQUE CIMENT CEM I



CEM I 52,5 R CE PM-ES-CP2 NF

NF EN 197-1 NF P 15-317 NF P 15-318 XP P 15-319

Fiche produit
technique

• Constituants et composition du ciment

Principaux (%)		Secondaires (%)		Sulfate de calcium (%)		Additifs sur sec (%)	
Clinker	97	Filler (F)	3	Anhydrite ou gypse	4	Agent de mouture AMA5	0,09

• Caractéristiques physiques et mécaniques

	Valeur usine moyenne	Limites applicables à chacun des résultats (Réf : NF EN 197-1)		Limites applicables à chacun des résultats (Réf : annexe 1 du règlement de certification NF002)	
		minimum	maximum	minimum	maximum
Résistance à la compression 1 jour (MPa)	28				
Résistance à la compression 2 jours (MPa)	40,3	28,0		28	
Résistance à la compression 7 jours (MPa)	55				
Résistance à la compression 28 jours (MPa)	69,4	50,0		50	
Retrait à 28 jours (µm/m)	585				
Début de prise (min)	158	40		60	
Stabilité (mm)	1,0		5		5
Masse volumique (g/cm ³)	3,17				
Surface spécifique Blaine (cm ² /g)	4314				
Q12h (J/g)	228				
Q41h (J/g)	328				

• Caractéristiques chimiques (%)

MAXI : Valeurs limites applicables à chacun des résultats (Réf : NF EN 197-1, NF P 15-318)

	Valeur usine moyenne	MAXI		Valeur usine moyenne	MAXI		Valeur usine moyenne	MAXI
SiO ₂	21,2		S--	0,01	0,20	Insolubles	0,40	0,75
Al ₂ O ₃	3,50		Cl-	0,04	0,05	CO ₂	0,70	
Fe ₂ O ₃	4,60		Perte au feu	1,10	3,00	CaO libre	1,59	
CaO	64,6		TiO ₂	ND		Alcalins actifs	0,58	
MgO	0,60	3,00	MnO	ND		C3A clinker	ND	
K ₂ O	0,63		P ₂ O ₅	ND				
Na ₂ O	0,17		Non dosé	0,86				
SO ₃	2,65	3,00						
Total : 100								

Ces valeurs, extraites de notre autocontrôle, permettent de vérifier la conformité de notre produit aux spécifications normatives et donnent une indication pour les caractéristiques complémentaires. Elles ne constituent pas un engagement sur les résultats à venir.

⚡ : Caractéristique modifiée / fiche précédente ND : non dosé

Révision N° : 4 du 02/12/2002

Ingénieur Technico-commercial : Bernard GUIGUE
AGENCE COMMERCIALE
7, rue Jean de Guerlins 31103 TOULOUSE
Téléphone : 05 62 11 53 33
Télécopie : 05 61 41 14 81
Site internet : www.lafarge-ciments.fr

**Val d'Azergues : livraison en
sacs et en vrac**

ANNEXE 3 : FICHE TECHNIQUE CIMENT CEM V/A



Ciments Calcia
Italcementi Group

Direction Industrielle
et Technique
Les Technodes
B.P. 01
78931 Guerville cedex

Direction Commerciale
Assistance
et Prescription Clients
Tél. : 01 34 77 78 81
Fax : 01 30 98 73 50

Version du : 29/08/2002

N° certificat CE : 0049-CPD-5006

Fiche produit de

Airvault

CEM V/A (S-V) 42,5 N CE PM-ES-CP1 NF "PMF3"

Caractéristiques physiques et mécaniques

Compression en MPa				Retrait en $\mu\text{m/m}$ à 28j	eau pâte pure en %	Début de prise en mn	Chaleur en J/g à 41h	Surface Blaine en cm^2/g	Masse Volumique en g/cm^3	Stabilité en mm	Maniabilité sur mortier CEN en s
1j	2j	7j	28j								
	22,0		53,9		31,3	215	273	4500	2,91	1,0	6,0

Composition élémentaire (%)		Constituants (%)		Caractéristiques des constituants	
Perte au feu	1,48	Principaux		Nature	Caractéristiques
SiO ₂	29,44	Clinker (K) de		Clinker (K) Airvault Laitier (S) Cendres (V) Calcaire (L) Fumées de silice (D) Laitier vitreux (%) (CAO+MgO)/SiO₂ CAO+MgO+SiO₂ (%) PF (%) CaO réactive (%) SiO₂ réactive (%) CaCO₃ (%) Adsorption bleu méthylène (g/100g) TOC (%) SiO₂ amorphe (%) PF (%) Aire massique BET (m²/kg)	
Al ₂ O ₃	11,36	<i>Airvault</i>	55,0		
Fe ₂ O ₃	3,20	Laitier (S)	22,0		
TiO ₂	0,64	Cendres (V)	22,0		
MnO	0,11	Calcaire (L)			
CaO	46,42	Fumées de silice (D)			
MgO	3,02				
SO ₃	2,81	Secondaires			
K ₂ O	1,06	Calcaire (L)			
Na ₂ O	0,21	Fines de cuisson (F)	1,0		
P ₂ O ₅	0,58				
S--	0,16	Total	100,0		
Cl-	0,01	Sulfate de calcium			
		Gypse	3,0		
		Anhydrite			
Insoluble CEN	17,03	Additifs			
Na₂O éq. actif	0,63	Agent de Mouture	0,035		
		<i>Cloter F5903 (AXIM)</i>			
Colorimétrie (W*)	59,37				

Mouture

Broyeur(s)	8
-------------------	---

Stockage

Silo(s)	cf plan de silotage
----------------	---------------------

Points de vente

Vrac

Sac

Usine d'Airvault

Oui

Oui

Valeurs moyennes année 2001 données à titre indicatif.



Siège social -
Rue des Technodes
78930 Guerville
Tél. : 01 34 77 78 00
Fax : 01 34 77 79 06

S.A. au capital de 3 894 010 600 F
Siren 654 800 689 RCS Versailles

ANNEXE 4 : FICHE TECHNIQUE GRANULATS CALCAIRES

Sable



Tel : 03.21.99.67.00
Fax : 03.21.99.67.10

S.A. CARRIERES DU BOULONNAIS

62250 FERQUES
R.C. CALAIS B 541 750 550 - APE 142A

Fiche Technique Produit

SABLE 0/4 mm lavé à 10 % de fines (SL1004)

Référence normative	XP P18-540, Article 10	 AFNOR CERTIFICATION 11, av Francis de Pressensé 92571 ST DENIS LA PLANE
Nature Pétrographique	Calcaire viséen dur compact	
Utilisation	Granulats pour bétons hydrauliques	

Spécifications contractuelles :

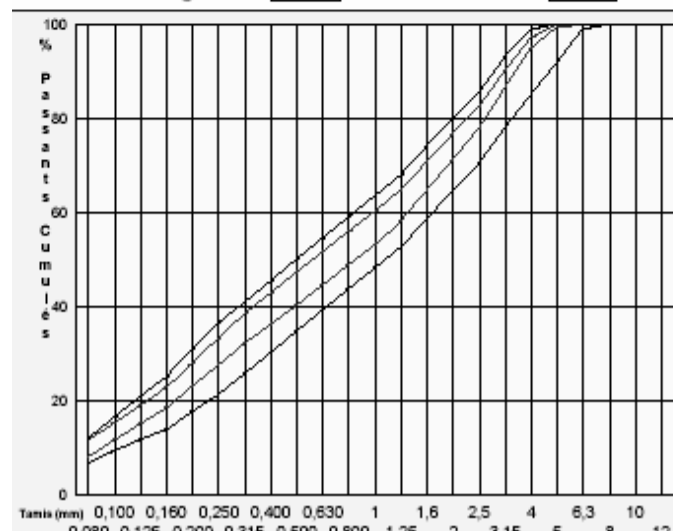
	20	1,580	D	0,080	MF	PS	VB 0/D
Tamie (mm)	8	6,3	4	0,080			
Ves			99,0	12,0	2,95		1,00
Vei	100,0	99,0	85,0	7,0	2,35	60	
Ves + U			100,0	14,0	3,10		1,15
Vei - U	99,0	98,0	82,0	5,0	2,20	55	
Sf max					0,182		

Résultats : Granularité et propreté : Période du 25 MAI 02 au 25 NOV 02 (6 mois)

Autres caractéristiques : Période du 25/05/02 au 25/11/02 (6 mois)

	20	1,580	D	0,080	MF	PS	VB 0/D
Tamie (mm)	8	6,3	4	0,080			
max			97,4	12,6	2,79		0,24
max 25 et			97,1	11,8	2,67		
moyenne Xf	100,0	100,0	96,0	10,1	2,54	68,2	0,24
min 1,25 et	100,0	99,9	94,9	8,3	2,41	62,0	
min	100,0	99,8	93,6	7,8	2,30	60	
coefficient de	0,00	0,05	0,90	1,40	0,106	4,97	
no. valeurs	33	33	33	33	33	32	1

Fuseaux de régularité et de fabrication :



Autres Caractéristiques

	Valeur	Dernier Essai
MVR	2,62 t/m3	10/09/02
Ab	0,4%	10/09/02
S total	0,03%	30/05/02
Na2O équi	11,7mg/kg	06/06/02

Impuretés prohibées: néant.
Granulat désigné comme étant non réactif NR (Roches carbonatées SiO₂< 4%) vis-à-vis de l'alcali-réaction.
Matières organiques: néant.
Pompabilité à vérifier en fonction de la formule de béton et du matériel de pompage utilisé.

Date et visa du responsable laboratoire

03/12/02

Fiche n°: 368

Nos produits étant sujets à évolution, merci de nous contacter pour tout engagement ou durée de validité

Gravillons




Tél : 03.21.99.67.00
Fax : 03.21.99.67.10

S.A. CARRIERES DU BOULONNAIS

62250 FERQUES
R.C. CALAIS B 541 750 550 - APE 142A

Fiche Technique Produit

GRAVILLON Clair lavé 5/12 mm (GL0512)

Référence normative	XP P 18-540, Article 10 Catégorie : A	
Nature Pétrographique	Calcaire viséen dur compact	
Utilisation	Granulats pour bétons hydrauliques	

Spécifications contractuelles :

	2D	1,58D	D	(d+D)/2	d	0,63d	P	A	LA
Tamis (mm)	25	20	12,5	8	5	3,15			
Ves			99,0	60,0	16,0	5,0	3,0	20	30
Vsi	100,0	99,0	84,0	25,0	1,0				
Ves + U			100,0	72,0	21,0	6,0	3,5	24	33
Vsi - U	99,0	98,0	79,0	13,0	0,0				
Sf max				10,61					

Résultats : Granularité et propreté : Période du 14/07/02 au 14/01/03 (6 mois)
Autres caractéristiques : Période du 14/01/01 au 14/01/03 (24 mois)

	2D	1,58D	D	(d+D)/2	d	0,63d	P	A	LA
Tamis (mm)	25	20	12,5	8	5	3,15			
Ves			98,9	59,6	13,9	2,2	1,2	14	26
XP-1,25 SF			98,5	55,5	12,0	1,9	0,9	12,5	27,8
Impureté NF	100,0	100,0	96,6	47,3	6,5	1,4	0,6	10,2	26,6
XP-1,25 SF	100,0	100,0	95,2	39,1	5,0				
Ves	100,0	100,0	93,6	32,0	3,7				
Ecart type SF	0,00	0,00	1,31	6,54	2,82	0,44	0,28	1,90	0,90
Co. variation	43	43	43	43	43	43	43	23	20

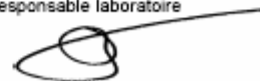
Fuseaux de régularité et de fabrication :



Autres Caractéristiques

	Valeur	Dernier Essai
MVR	2,67 t/m ³	11/07/02
Ab	0,4%	11/07/02
S total	0,02%	05/06/02
VBF	2,4 g/kg	28/11/02
Na ₂ O équiv	5,08mg/kg	06/06/02

Sensibilité au gel: non gélif.
Impuretés prohibées: néant.
Boulettes d'argile: néant
Granulat désigné comme étant non-réactif NR (SiO₂<4%) vis-à-vis de l'alcali-réaction.

Date et visa du responsable laboratoire
14/01/03 

Fiche n° : 379

Nos produits étant sujets à évolution, merci de nous contacter pour tout engagement ou durée de validité

ANNEXE 5 : FICHE TECHNIQUE GRANULATS SILICEUX

	SABLIERES PALVADEAU Les Douèmes BP 664 TEL. 0251680308 / FAX 0251350869	Fiche technique et statistiques S05 27 04 A174 du 28/01/2004 au 28/01/2004
---	--	---

Page 1/1, imprimé le lundi 28 mars 2005

0/0.315 GRANULAT DE REF.

Producteur : Sablières Palvadeau
Péetrographie : Alluvions / Silce et Quartz
Elaboration : SABLE SECHE

Rapport d'essais dossier D813.3.016/2_1238 pour l'Alcali-Réaction NR

Rapport d'essais dossier D813.4.041_198 / Année 2004

Essais effectués sur le sable de base 0/4 ordinaire (sable de base pour fabrication des granulométries en dessous ou égal à 4mm)

Coefficient d'absorption d'eau WA24 = 0.4 % Masse volumique réelle Prd = 2.60 Mg/m³

Masse volumique saturée à surface sèche Pssd = 2.61 Mg/m³ Masse volumique absolue Pa = 2.63 Mg/m³

Impuretés prohibées Ip = 0 %

Résultats exprimés en pourcentages massiques

% Chlorure (Cl)	0.004	% K2O	0.009	%Eq. Na2O	0.009
% Soufre total (SO3)	0.21	% Soufre total (S)	0.084	% Sulfates (SO3)	0.04
% PAF 1000°C	0.56	% Al2O3	3.72	% Fe2O3	1.11
% SiO2	92.23	% CaO	0.11	% MgO	0.08

Passant à D supérieur à 99 % (cf renvois "c" du tableau 2 de la norme EN 12-620)

Partie contractuelle

Valeurs spécifiées sur lesquelles le producteur s'engage

Classe granulaire

0	1
---	---

Norme

Norme P 18-540 Article 10

Catégorie

A sauf GrD

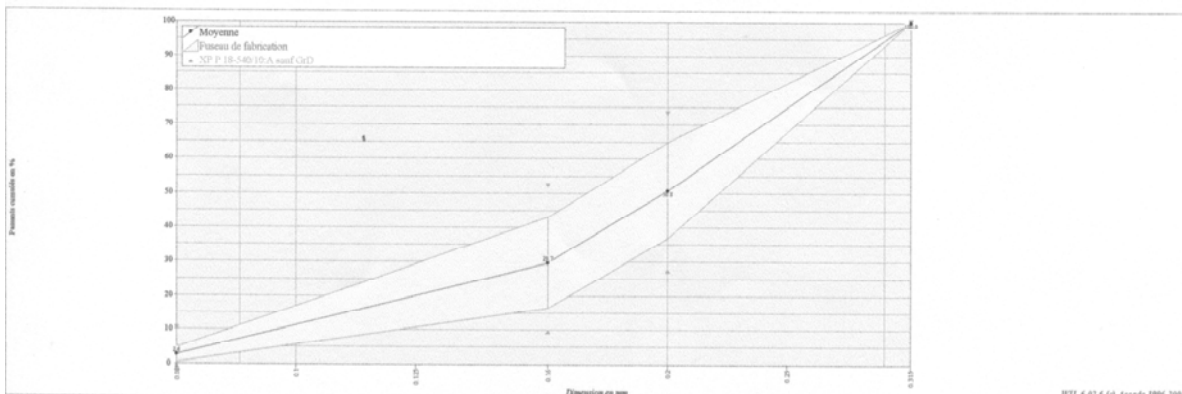
	0.08	0.16	0.2	0.315
V.S.S.	10.0	52.0	73.0	100.0
V.S.I.	0.0	10.0	28.0	99.0

Partie informative

Résultats de production

du 28/01/04 au 28/01/04

	0.08	0.16	0.2	0.315
Maximum	6.6	46.9	68.0	100.0
Xf+1.25xEcart-types	4.7	42.9	64.9	100.0
Moyenne Xf	2.6	29.7	50.8	100.0
Xf-1.25xEcart-types	0.5	16.5	36.8	100.0
Minimum	0.5	13.3	32.5	100.0
Ecart-type	1.68	10.58	11.24	0.00
Nombre de résultats	11	11	11	11



<p>SABLIÈRES <i>Palvadeau</i></p>	<p>SABLIÈRES PALVADEAU Les Douèmes BP 664 TEL. 0251680308 / FAX 0251350869</p>	<p>Rapport d'essais Date : 28/01/2004</p>
Page 1/1, imprimé le lundi 28 mars 2005		

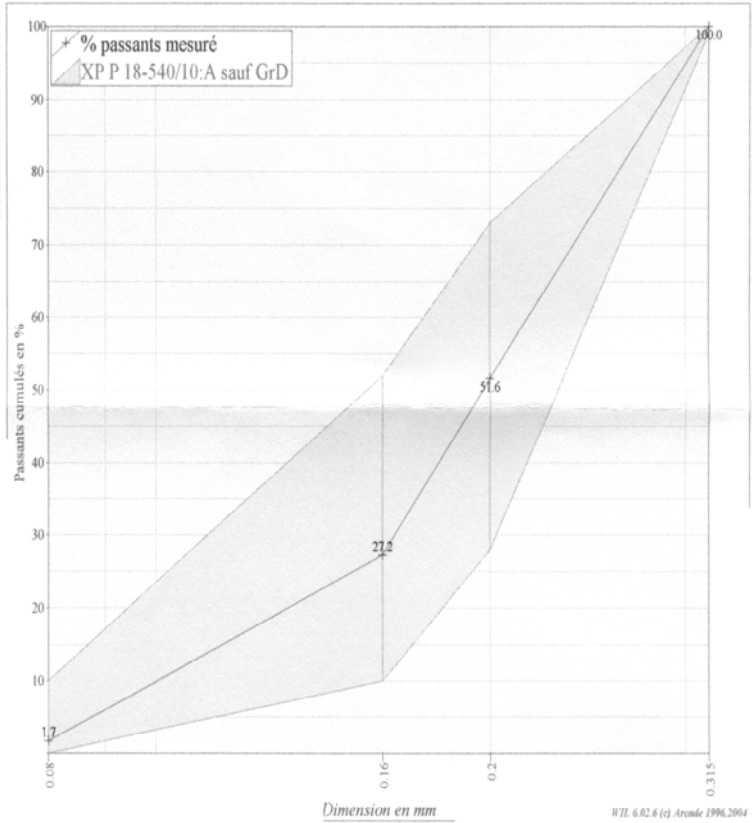
0/0.315 GRANULAT DE REF.

<p>Producteur : Sablières Palvadeau Pétrographie : Alluvions / Silice et Quartz Elaboration : SABLE SECHE</p>	<p>Utilisateur : TOUS</p>
--	----------------------------------

Contrôleur	Sablières Palvadeau
	1002 g prélevés le 28/01/2004
	0/1 mm
	SUR STOCK

ESSAIS	Minimum	Valeur	Maximum	Norme
Module de Finesse		0.73		p 18-541

Analyse granulométrique			
Masse			sèche 1002 g
Tamis	Minimum	%tamisat	Maximum
0.315	99.0	100.0	100.0
0.200	28.0	51.6	73.0
0.160	10.0	27.2	52.0
0.080	0.0	1.7	10.0



RELET Nelly

SABLIÈRES 	SABLIÈRES PALVADEAU Les Douèmes BP 664 TEL. 0251680308 / FAX 0251350869	Fiche technique et statistiques S13 23 2004 A191 du 23/03/2004 au 23/03/2004
	Page 1/1, imprimé le lundi 28 mars 2006	

0.315/1 GRANULAT DE REF.

Producteur : Sablières Palvadeau
Pétrographie : Alluvions / Silice et Quartz
Elaboration : SABLE SECHE

Rapport d'essais dossier D813.3.016/2_I238 pour l'Alcali-Réaction NR
 Rapport d'essais dossier D813.4.041_J98 / Année 2004
 Essais effectués sur le sable de base 0/4 ordinaire (sable de base pour fabrication des granulométries en dessous ou égal à 4mm)
 Coefficient d'absorption d'eau WA24 = 0,4 % Masse volumique réelle Prd = 2.60 Mg/m3
 Masse volumique saturée à surface sèche Pssd = 2.61 Mg/m3 Masse volumique absolue Pa = 2.63 Mg/m3
 Impuretés prohibées Ip = 0 %
 Résultats exprimés en pourcentages massiques

% Chlorure (Cl)	0.004	% K2O	0.009	% Eq. Na2O	0.009
% Soufre total (SO3)	0.21	% Soufre total (S)	0.084	% Sulfates (SO3)	0.04
% PAF 1000°C	0.56	% Al2O3	3.72	% Fe2O3	1.11
% SiO2	92.23	% CaO	0.11	% MgO	0.08

Passant à D supérieur à 99 % (cf renvoi "c" du tableau 2 de la norme EN 12-620)

Partie contractuelle

Valeurs spécifiées sur lesquelles le producteur s'engage

Classe granulaire

0.315	1
--------------	----------

Norme

Norme P 18-540 Article 10

Catégorie

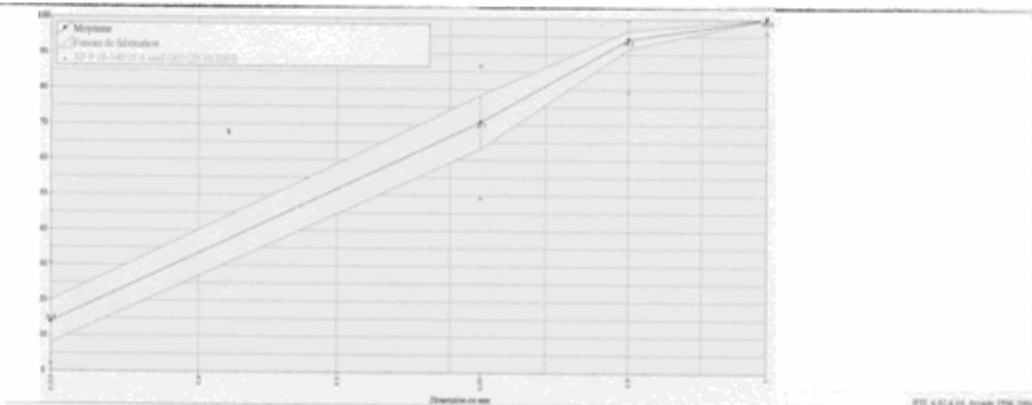
A sauf GrD (29/10/2004)

	0.315	0.63	0.8	1	MF1
V.S.S.	30.0	86.0	99.0	100.0	
			80.0	97.0	

Partie informative

Résultats de production

	du 23/03/04 au 23/03/04				
	0.315	0.63	0.8	1	MF1
Maximum	24.3	80.0	96.8	100.0	1.35
Xf+1.25xEcart-types	19.9	78.3	96.8	100.0	1.29
Moyenne Xf	14.0	70.7	94.2	100.0	1.15
Xf-1.25xEcart-types	8.0	63.2	91.6	99.9	1.02
Minimum	7.0	57.3	88.2	100.0	0.96
Ecart-type	4.78	6.05	2.05	0.00	0.11
Nombre de résultats	25	25	25	25	25





SABLIÈRES PALVADEAU

Les Douèmes BP 664
TEL. 0251680308 / FAX 0251350869

Rapport d'essais

Date : 23/03/2004

Page 1/1, imprimé le lundi 29 mars 2005

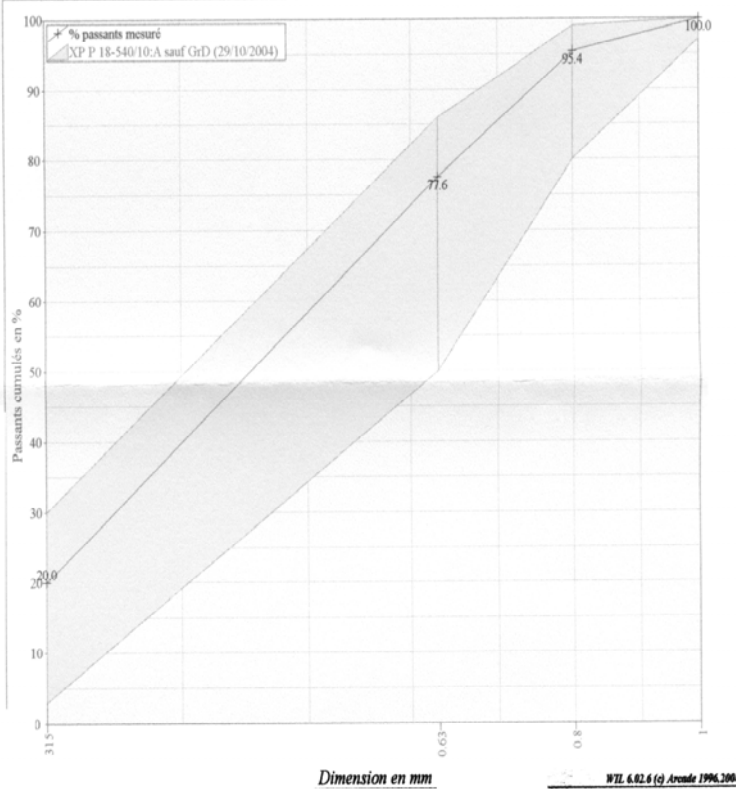
0.315/1 GRANULAT DE REF.

Sablères Palvadeau Utilisateur : TOUS

Contrôleur	Sablères Palvadeau
Prélèvement n° A4083025	1001 g prélevés le 23/03/2004
Classe granulaire	0.315/1 mm
Origine	SUR STOCK
Mode	STANDARD
Fait par	NELLY
Observations	S13 23 2004 A191 P25

ESSAIS	Minimum	Valeur	Maximum	Norme
Module de Finesse		1.02		p 18-541

Masse	Minimum	%tamisat	sèche1001 g Maximum
1.000	97.0	100.0	100.0
0.800	80.0	95.4	99.0
0.630	50.0	77.6	86.0
0.315	3.0	20.0	30.0



RELET Nelly

SABLIERES 	SABLIERES PALVADEAU Les Douèmes BP 664 TEL. 0251680308 / FAX 0251350869	Fiche Technique et statistiques S36 01 03 A162 du 01/09/2003 au 01/09/2003
	Page 1/1, imprimé le mardi 29 mars 2006	

1/4 GRANULAT DE REF.

Producteur : Sablières Palvadeau
Pétrographie : Alluvions / Silice et Quartz
Elaboration : SABLE SECHE

Rapport d'essais Dossier n° D813.3.016/2_1238 - Granulats situés dans la zone NON REACTIF pour l'essai accéléré à l'autoclavage sur mortier

Rapport d'essais Dossier n° D813.3.016 - mars 03 / essais effectués sur le sable de base 0/4 ordinaire (sable pour fabrication 2/4)

Coefficient d'absorption des sables (Abs) 0.61 % / selon norme P 18-555

Impuretés prohibées (IP) 0.00 % / selon norme P 18-540

Masse volumique réelle (MVR) 2.61 t/m³ selon P 18-555 Masse volumique réelle imbibée (MVRI) 2.62 t/m³ selon P 18-5

Matières organiques / essais satisfaisant - résultat négatif

Soufre total (SO₃) 0.01 % Soufre total (S) 0.004 %

Sulfates 0.01 % Chlorures 0.001 %

Perte au feu 1000° C 0.44 Silice totale 93.14

Oxyde de fer 0.79 Alumine 2.82

Calcium 0.10 Anhydride sulfurique 0.01

Magnésie 0.07 Chlorure 0.001

Oxyde de sodium 0.39 Oxyde de potassium 1.29

Oxyde de titane 0.11

Partie contractuelle

Valeurs spécifiées sur lesquelles le producteur s'engage

Classe granulaire

1	4
---	---

Norme

Norme P 18-540 Article 10

Catégorie

A sauf Gr D

	0.315	0.63d 0.63	1.25	(d+D)/2 2.5	3.15	D 4	5	MF1
V.S.S.	5.0	28.0	75.0	98.0	100.0	100.0	100.0	
V.S.I.	0.0	2.0	35.0	73.0	85.0	97.0	99.0	

Partie informative

Résultats de production



SABLIERES PALVADEAU
 Les Douèmes BP 664
 TEL. 0251680308 / FAX 0251350869

Rapport d'essais
 Date : 01/09/2003

Page 1/1, imprimé le lundi 28 mars 2005

1/4 GRANULAT DE REF.

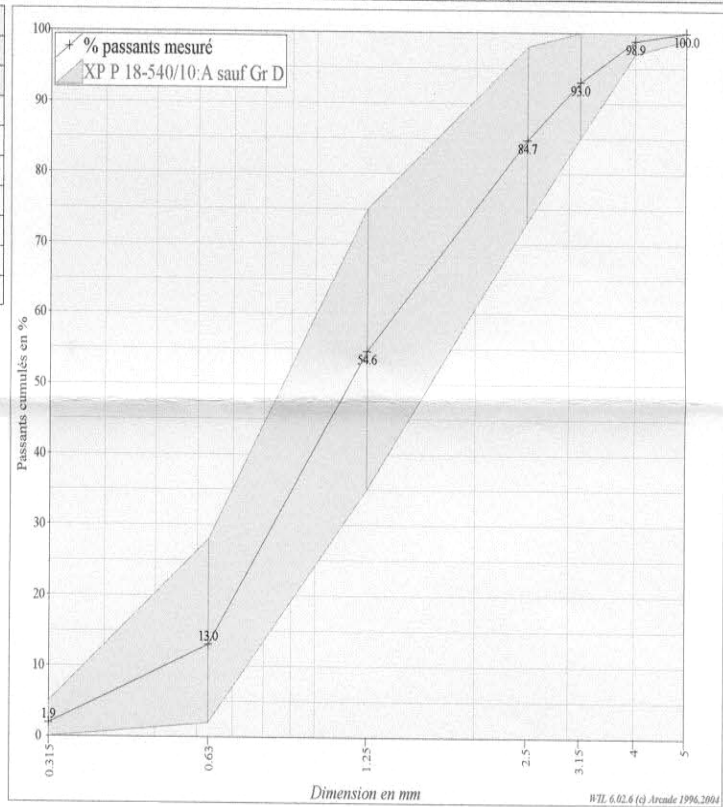
Producteur : Sablières Palvadeau Utilisateur : TOUS
 Pétrographie : Alluvions / Silice et Quartz
 Elaboration : SABLE SECHE

Contrôleur	Sablières Palvadeau
Prélèvement n° A3244011	1004 g prélevés le 01/09/2003
Classe granulaire	1/4 mm
Origine	SUR STOCK
Mode	STANDARD
Fait par	NELLY
Observations	S36 01 03 A162 P11

ESSAIS	Minimum	Valeur	Maximum	Norme
Module de finesse		2.46		p 18-541

Analyse granulométrique

Masse	Minimum	%tamisat	Maximum	sèche 1004 g
Tamis				
5.000	99.0	100.0	100.0	100.0
4.000	97.0	98.9	100.0	100.0
3.150	85.0	93.0	100.0	100.0
2.500	73.0	84.7	98.0	98.0
1.250	35.0	54.6	75.0	75.0
0.630	2.0	13.0	28.0	28.0
0.315	0.0	1.9	5.0	5.0



RELET Nelly

SABLIÈRES 	SABLIÈRES PALVADEAU Les Douèmes BP 664 TEL. 0251680308 / FAX 0251350869	Fiche Technique det statistiques S38 15 03 A163 du 15/09/2003 au 15/09/2003
Page 1/1, imprimé le mardi 29 mars 2005		

2/4 GRANULAT DE REF.

Producteur : Sablières Paluadeau
Pétrographie : Alluvions / Silice et Quartz
Elaboration : Gravillon Séché

Rapport d'essais Dossier n° D813.3.016/2_I238 - Granulats situés dans la zone NON REACTIF pour l'essai accéléré à l'autoclavage sur mortier
 Rapport d'essais Dossier n° D813.3.016 - mars 03 / essais effectués sur le sable de base 0/4 ordinaire (sable pour fabrication 2/4)

Coefficient d'absorption des sables (Abs)	0.61 % / selon norme P 18-555		
impuretés prohibées (IP)	0.00 % / selon norme P 18-540		
Masse volumique réelle (MVR)	2.61 t/m3 selon P 18-555	Masse volumique réelle imbibée (MVRi)	2.62 t/m3 selon P 18-5
Matières organiques / essais satisfaisant - résultat négatif			
Soufre total (SO3)	0.01 %	Soufre total (S)	0.004 %
Sulfates	0.01 %	Chlorures	0.001 %
Perte au feu 1000° C	0.44	Silice totale	93.14
Oxyde de fer	0.79	Alumine	2.82
Calcium	0.10	Anhydride sulfurique	0.01
Magnésie	0.07	Chlorure	0.001
Oxyde de sodium	0.39	Oxyde de potassium	1.29
Oxyde de titane	0.11		

Classe granulaire	Partie contractuelle					Catégorie
	Valeurs spécifiées sur lesquelles le producteur s'engage					
	Norme					
	Norme P 18-540 Article 10					A
	0.63d			D	1.58D	
	1.25	2.5	3.15	4	6.3	
		3.0	45.0	75.0	99.0	100.0
V.S.I.		0.0	15.0	45.0		

	Partie informative				
	Résultats de production				
	du 15/09/03 au 15/09/03				
	1.25	2.5	3.15	4	6.3
Maximum	0.5	41.0	69.4	95.5	100.0
Xf+1.25xEcart-types	0.3	37.1	69.3	95.9	100.0
Moyenne Xf	0.1	29.8	61.4		100.0
Xf-1.25xEcart-types	0.0	22.6	53.5	92.1	100.0
Minimum	0.0	17.6	47.8	89.5	100.0
Ecart-type	0.12	5.83	6.33	1.52	0.00
Nombre de résultats	20	20	20	20	20

	SABLIÈRES PALVADEAU Les Douèmes BP 664 TEL. 0251680308 / FAX 0251350869	Rapport d'essais Date : 15/09/2003
---	--	--

Page 1/1, imprimé le lundi 28 mars 2005

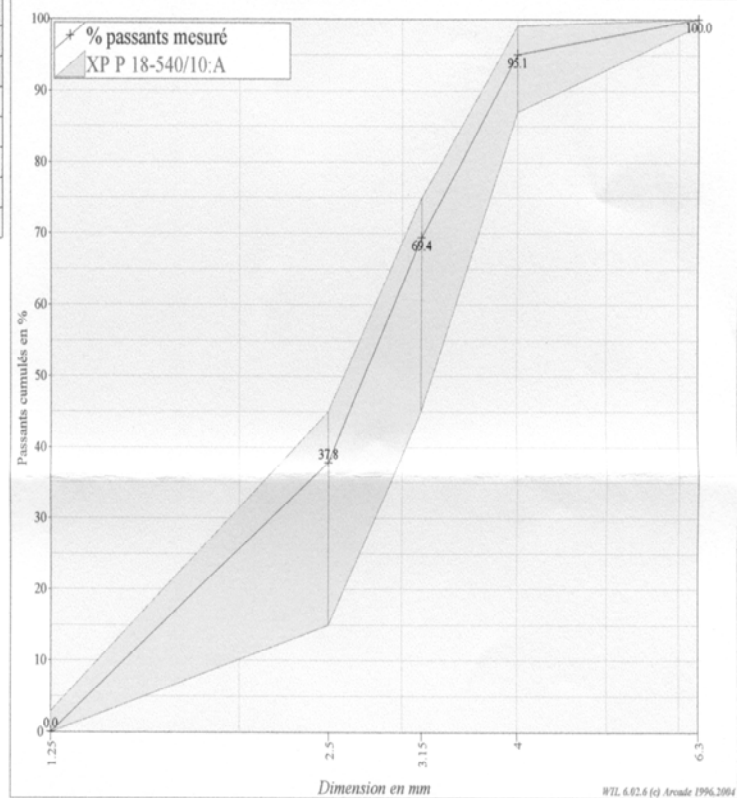
2/4 GRANULAT DE REF.


Producteur : Sablières Palvadeau
Pétrographie : Alluvions / Silice et Quartz
Elaboration : Gravillon Séché

Utilisateur : TOUS

Contrôleur	Sablières Palvadeau
Prélèvement n° A3258015	1000.5 g prélevés le 15/09/2003
Classe granulaire	2/4 mm
Origine	SUR STOCK
Mode	STANDARD
Fait par	NELLY
Observations	S38 15 03 A163 P15

Analyse granulométrique			
Masse			sec 1000.5 g
Tamis	Minimum	%tamisat	Maximum
6.300	99.0	100.0	100.0
4.000	87.0	95.1	99.0
3.150	45.0	69.4	75.0
2.500	15.0	37.8	45.0
1.250	0.0	0.0	3.0



RELET Nelly 

ANNEXE 6 : FICHE TECHNIQUE SABLE CORRECTEUR

Qualité : HN 38

Composition chimique type

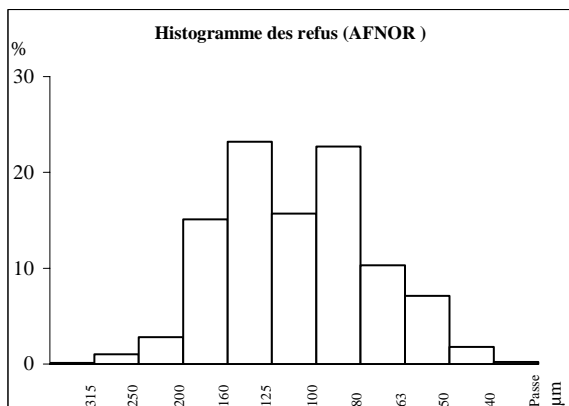
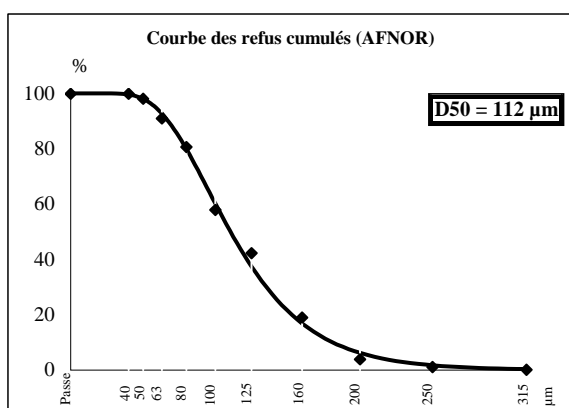
SiO ₂	sup. à	98,5 %
Fe ₂ O ₃	inf. à	0,17 %
Al ₂ O ₃	inf. à	0,6 %
Na ₂ O + K ₂ O....	inf. à	0,4 %
CaO + MgO	inf. à	0,1 %

Caractéristiques physiques types

densité réelle (Pycnomètre)	2,65
dureté (Mohs)	7
pH	# 7,5
densité apparente sable sec ("Prolabo") ...	1,3
perte au feu (à 1000°C)	maxi 0,15 %
résistance pyroscopique (SFC ISO R528)	1750 °C

GRANULOMETRIE MOYENNE STATISTIQUE

(% en masse - Valeurs indicatives)



TAMISAGE AFNOR

ouverture des mailles µm	refus cumulés %
> 315	0,2
> 250	1,3
> 200	4,4
> 160	19,4
> 125	44,2
> 100	60,1
> 80	82,4
> 63	92,1
> 50	98,3
> 40	99,8
passes	0,2

Classe µm	refus par tamis %
315 µm	0,2
250 µm	1,1
200 µm	3,1
160 µm	15,0
125 µm	24,8
100 µm	15,9
80 µm	22,3
63 µm	9,7
50 µm	6,2
40 µm	1,5
< 40 µm	0,2

ANNEXE 7 : FICHE TECHNIQUE ADJUVANT

degussa.

Construction Chemicals

GLENIUM® 27

1.27

Superplastifiant haut réducteur d'eau pour béton à faible E/C, hautes performances et long maintien d'ouvrabilité

**Description**

Le GLENIUM 27 est un adjuvant non chloré d'une nouvelle génération chimique à base d'éther polycarboxylique modifié. Cet adjuvant a été développé pour l'utilisation dans l'industrie du béton où haute qualité, durabilité, performance et ouvrabilité sont requises.

La nouvelle chimie du GLENIUM

Le GLENIUM se différencie des superplastifiants traditionnels par son action nouvelle et originale qui améliore de façon très significative le pouvoir dispersant sur le ciment.

Cette nouvelle structure chimique agit sur le grain de ciment par répulsion électrostatique et effet stérique, c'est à dire en créant un obstacle physique au rapprochement des particules de ciment. L'état dispersé est ainsi amélioré.

De plus, cette réaction est la combinaison de deux actions successives. Dès l'incorporation du GLENIUM dans le mélange cimentaire, une première partie active agit immédiatement et la seconde est présente mais inactive.

L'hydratation du ciment, qui se déroule normalement, fait évoluer le pH du mélange vers la basicité, ce qui provoque la libération progressive des molécules complémentaires.

Celles-ci travaillent de la même manière que les premières et prolongent donc l'état de dispersion évitant ainsi la floculation et donc le raidissement précoce du mélange.

Domaines d'application

Le GLENIUM 27 est particulièrement recommandé pour l'élaboration de béton nécessitant un long maintien d'ouvrabilité et des performances mécaniques initiales élevées.

Le GLENIUM 27 est donc adapté à l'industrie du béton prêt-à-l'emploi et aux chantiers de Génie Civil.

Propriétés

L'excellent effet de dispersion du GLENIUM 27 permet de conserver une maniabilité très plastique ou fluide pendant plus de 1 heure 30 avec un faible rapport eau/ciment et sans effet de retard de prise.

Le GLENIUM 27 apporte les avantages suivants au niveau de la mise en place, des performances et de la qualité intrinsèque du béton :

augmente

- la résistance à la compression à jeune âge et à long terme,
- la résistance à la flexion à jeune âge et à long terme,
- le module d'élasticité,
- l'adhérence sur les aciers,
- la résistance à la carbonatation,
- l'imperméabilité,
- la résistance aux agressions atmosphériques,
- la qualité des parements et de la texture du béton.

diminue

- la vibration,
- le retrait,
- le risque de fissuration,
- le fluage.

Caractéristiques

• Aspect	liquide
• Couleur	brun
• Masse volumique (MA 002)	1,05 ± 0,02 g/cm ³
• pH (MA003)	7,0 ± 1
• Teneur en chlorures (MA 004)	< 0,1 %
• Transport	non classé
• Etiquetage	pas de symbole exigé

GLENIUM® 27

1.27

Mode d'emploi

GLENIUM 27 est un adjuvant pour béton qui doit être incorporé isolément. L'effet optimal est obtenu par incorporation du GLENIUM 27 dans le béton en différé, c'est-à-dire après l'addition de 70 % de l'eau de gâchage dans le malaxeur. Toutefois, il est possible d'incorporer le GLENIUM 27 dans l'eau de gâchage.

Eviter d'ajouter le GLENIUM 27 sur les granulats.

Recommandations

En cas de gel, réchauffer le produit jusqu'à une température proche de + 30°C et agiter mécaniquement .

Compatibilité

Le GLENIUM 27 est compatible avec la majorité des ciments. Le GLENIUM 27 n'est pas compatible avec certains plastifiants et superplastifiants. Consultez votre représentant local MBT pour toute synergie.

Dosage

Plage normale d'utilisation :

0,3 à 2,0 % du poids du ciment, soit 0,28 à 1,90 L pour 100 kg de ciment.

Pour d'autres utilisations, consultez votre représentant local MBT.

Conditionnement

Container de 1000 L, fût de 210 L, bidon de 10 L ou vrac.

Stockage

Stocker le GLENIUM 27 dans des conditions de températures supérieures à + 5°C.

Précautions d'emploi

Le GLENIUM 27 ne contient aucune substance exigeant un label particulier.

MBT France a couvert sa responsabilité civile tant en exploitation qu'après livraison de ses produits par une police d'assurance souscrite auprès de la Compagnie GERLING FRANCE. Les garanties de cette police sont complétées par la police "parapluie" responsabilité civile du Groupe E.ON souscrite auprès de la société suisse d'assurances GERLING KONZERN de Zürich.

Nos fiches techniques ont pour objectif de vous conseiller d'après nos connaissances les plus récentes, nous nous réservons donc le droit de modifier à tout moment le contenu de celles-ci.

L'emploi des produits doit être adapté aux conditions spécifiques à chaque situation. Pour toute précision complémentaire, nous vous conseillons de prendre contact avec l'une de nos agences MBT France.

MBT France

Z.I. Petite Montagne Sud
10, rue des Cévennes
Lisses
91017 Evry Cedex

Tél. : 01 69 47 50 00
Fax : 01 60 86 06 32

Site Internet : <http://www.mbt.fr>

Pour toute information complémentaire, consulter notre fiche de données de sécurité sur :

- **Minitel** : 08 36 05 10 12
- ou sur notre site Internet



ANNEXE 8 : POROSIMETRIE PAR INTRUSION DE MERCURE

L'appareil utilisé pour faire les mesures est un porosimètre Pascal 240, type haute pression. Les pressions appliquées au mercure dans la chambre de dilatométrie varient entre 0,005 MPa et 200 MPa, ce qui permet d'accéder théoriquement des pores entre 159400 nm et 3,74 nm. Une présaturation à basse pression (équivalente à la pression atmosphérique) sature les pores de rayon supérieur à 5000 nm.

Paramètres d'essais

Les paramètres de calcul utilisés sont les suivants :

Paramètre	Valeur
Angle de contact θ (°)	141,3
Tension de surface du mercure σ (dyne.cm ⁻¹)	480
Densité du mercure (g.cm ⁻³)	13,5423
Température du mercure (°C)	21,6
Modèle de pore	Cylindrique

Connaissant la pression P (kg.s⁻¹) introduite dans le matériau, le rayon des pores est déterminé par l'équation : $P = \frac{2\sigma \cos \theta}{r}$

ANNEXE 9 : PERMEAMETRE A EAU DU LMDC TOULOUSE



Dispositif de perméamètre à eau.



Cellule perméamétrique.

ANNEXE 10 : RESISTANCE MECANIQUE

Principe de l'essai est la flexion trois points, la méthode de la charge celle de concentrée à mi-portée.

Le programme de flexion appliqué est le suivant :

	Flexion	Compression
Echelle	2	1
Vitesse de chargement	0.05	2.4
Unité de vitesse (kN/s)	2	2
Cône	10	10
Poids	570	570
Détection de rupture	10	10

La presse à mortiers utilisée admet une erreur de $\pm 1,0\%$ de la charge enregistrée.

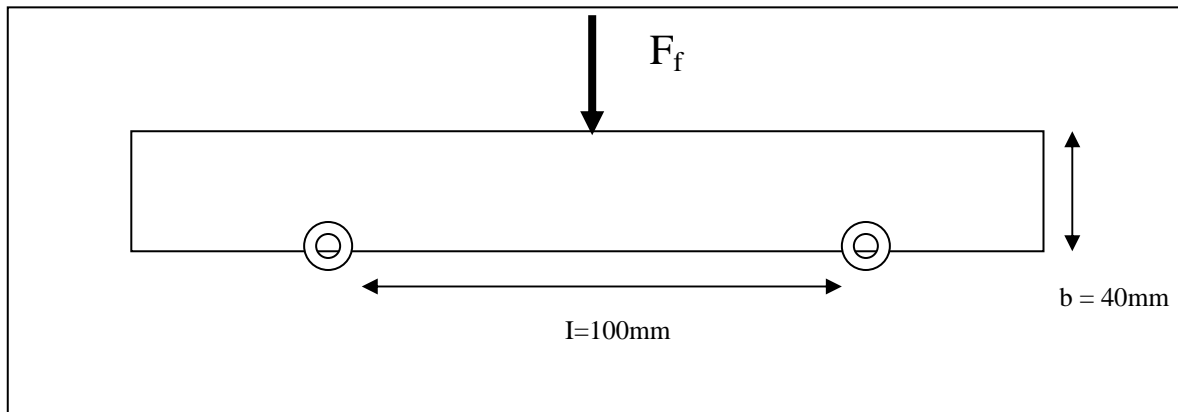
Formule de calcul de la résistance en flexion :

$$R_f = \frac{1.5F_f \times l}{b^3}$$

avec : b : côté de la section carrée du prisme (m)

F_f : charge appliquée au milieu du prisme à la rupture (N)

l : distance entre les appuis (m)



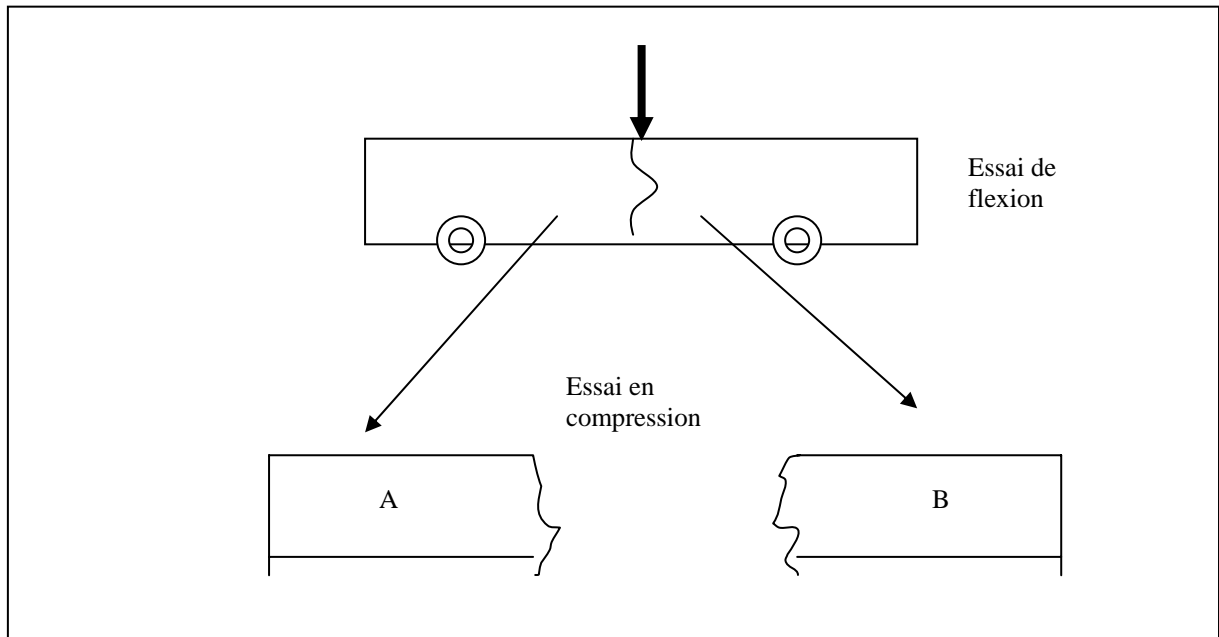
Formule de calcul de la résistance en compression :

$$R_c = \frac{F_c}{1600}$$

Avec : F_c : charge maximale à la rupture (N)

1600 correspond à la surface des plaques auxiliaires où s'exerce la contrainte.

Les essais de compression simple sont ensuite réalisés sur les demi éprouvettes restantes après les essais de flexion.



ANNEXE 11 : PERMEABILITE A L'OXYGENE DES MORTIERS SAINS

La perméabilité à l'oxygène est mesurée selon la recommandation AFREM pour trois états de saturation : 70, 30% et 0% (état sec). Lors de chacun des essais, la perméabilité apparente à l'oxygène k_a (m^2) est mesurée pour trois pressions d'entrée : 0,1; 0,25 et 0,4 MPa.

Des écarts plus ou moins importants sont alors constatés par rapport au taux visé. Le taux réel de saturation est calculé après le séchage à 105°C et indiqué dans les tableaux entre parenthèses.

La mention non mesurable traduit l'impossibilité de mener la mesure, inhérente soit à l'état de saturation de l'échantillon trop élevé pour permettre au gaz d'emprunter un chemin de percolation non totalement saturé, soit à un problème technique comme l'étanchéité latérale, compromettant la mesure.

Perméabilité à l'oxygène du mortier sain à base de CEM I et granulats calcaires :

Taux de saturation s_x (%)		$k_{s_x, 0,1}$ ($10^{-17}m^2$)	$k_{s_x, 0,25}$ ($10^{-17}m^2$)	$k_{s_x, 0,4}$ ($10^{-17}m^2$)
55- 66%	Ech 1 bis, 339 j (66%)	Non mesurable		
	Ech 2 bis, 339 j (58%)	0,29	0,25	0,20
	Ech 3 bis, 339 j (55%)	2,1	1,8	1,5
30%	Ech 1, 69 j (36%)	1,88	1,74	1,5
	Ech 2, 69 j (30%)	2,34	1,85	1,54
	Ech 3, 69 j (29%)	11,7	8,8	8,2
	Ech 1 bis, 339 j (34%)	1,96	1,48	1,17
	Ech 2 bis, 339 j (28%)	2,38	1,72	1,38
	Ech 3 bis, 339 j (26%)	7,19	5,71	4,68
État sec	Ech 1, 69 j	8,38	6,09	5,05
	Ech 2, 69 j	6,80	5,09	4,40
	Ech 3, 69 j	Non valide		
	Ech 1 bis, 339 j	6,98	5,26	4,39
	Ech 2 bis, 339 j	5,75	4,81	3,63
	Ech 3 bis, 339 j	15,3	10,21	10,17
	<i>Moyenne</i>	<i>7,6 ± 1</i>	<i>5,4 ± 2</i>	<i>4,7 ± 3</i>

Résultats des essais de perméabilité au gaz sur le mortier sain à base de CEM I et granulats calcaires.

Perméabilité à l'oxygène du mortier sain à base de CEM V/A et granulats calcaires :

Taux de saturation s_x (%)		$k_{s_x, 0,1}$ (10^{-17}m^2)	$k_{s_x, 0,25}$ (10^{-17}m^2)	$k_{s_x, 0,4}$ (10^{-17}m^2)
70 %	Ech 1, 148 j (70%)	Non mesurable	Non mesurée	Non mesurable
	Ech 2, 148 j (62%)	0,88	0,82	0,76
	Ech 3, 148j (65%)	Non mesurable	Non mesurée	Non mesurable
	Ech 1 bis, 340 j (73%)	39,12	35,79	34,2
	Ech 2 bis, 340 j (73 %)	Non mesurable	1,21	0,91
	Ech 3 bis, 340 j (75%)	Non mesurée	Non mesurée	Non mesurée
50 et 30%	Ech 1, 148 j (59%)	Non mesurable	Non mesurable	Non mesurable
	Ech 2, 148 j (50%)	0,75	0,70	0,61
	Ech 3, 148 j (53%)	74,4	48,1	36,9
	Ech 1 bis, 340 j (30%)	41,7	40,2	39,5
	Ech 2 bis, 340 j (32%)	3,93	3,18	2,73
	Ech 3 bis, 340 j (32%)	1,73	1,67	1,51
État sec	Ech 1, 148 j	5,35	4,47	3,91
	Ech 2, 148 j	7,24	5,24	5,18
	Ech 2 bis, 340 j	9,93	8,24	7,80
	Ech 3 bis, 340 j	5,17	3,79	3,37
	Moyenne	6,8 ± 2	5,4 ± 2	5,0 ± 2

Résultats des essais de perméabilité au gaz sur le mortier sain à base de CEM V/A et granulats calcaires.

Perméabilité à l'oxygène du mortier sain à base de CEM I et granulats siliceux :

Taux de saturation s_x (%)		$k_{s_x, 0,1}$ (10^{-17}m^2)	$k_{s_x, 0,25}$ (10^{-17}m^2)	$k_{s_x, 0,4}$ (10^{-17}m^2)
50 %	Ech 1, 77 j (45%)	10,8	8,3	6,3
	Ech 2, 77 j (48%)	18,3	13,7	11,1
	Ech 3, 77 j (38%)	5,7	4,9	4,5
30%	Ech 1, 77 j (24%)	94,3	89,6	80,4
	Ech 2, 77 j (26%)	21,5	13,6	10,7
	Ech 3, 77 j (28%)	6,1	5,8	5,1
État sec	Ech 1, 77 j	14,2	10,9	10,1
	Ech 2, 77 j	11,5	9,6	8,8
	Ech 1 bis, 282 j	13,2	11,7	10,8
	Ech 2 bis, 282 j	11,4	9,3	8,7
	Moyenne	12,6 ± 1	10,3 ± 1	9,6 ± 1

Résultats des essais de perméabilité au gaz sur le mortier sain à base de CEM I et granulats siliceux.

Perméabilité à l'oxygène du mortier sain à base de CEM V/A et granulats siliceux :

Taux de saturation s_x (%)		$k_{s_x, 0,1}$ (10^{-17}m^2)	$k_{s_x, 0,25}$ (10^{-17}m^2)	$k_{s_x, 0,4}$ (10^{-17}m^2)
70 %	Ech 1, 136 j (72%)	2,4	2,31	1,9
	Ech 2, 136 j (73%)	5,6	4,5	3,3
	Ech 3 (72%)	4,0	2,3	1,7
30%	Ech 1, 136 j (37%)	3,7	3,1	2,9
	Ech 2, 136 j (38%)	6,2	6,0	5,9
	Ech 3, 136 j (37%)	8,5	6,8	5,8
État sec	Ech 1, 136 j	8,1	6,7	6,4
	Ech 2, 136 j	15,5	11,7	10,7
	Ech 1 bis, 280 j	2,54	2,07	2,04
	Ech 2 bis, 280 j	2,44	2,04	1,87
	Moyenne	7,1 ± 6	5,6 ± 4	5,2 ± 5

Résultats des essais de perméabilité au gaz sur le mortier sain à base de CEM V/A et granulats siliceux.

ANNEXE 12 : SPECTROMETRIE D'ABSORPTION ATOMIQUE

Les dosages ioniques des concentrations sont effectués grâce à deux spectromètres d'absorption atomiques différents, le premier (Perkin Elmer AAnalyst 2100) a servi à doser les solutions agressives de nitrate d'ammonium des dégradations statiques, le second (Perkin Elmer AAnalyst 300) pour les lixiviats en sortie du perméamètre environnemental utilisé lors des dégradations sous charges.

Perkin Elmer AAnalyst 2100

Paramètres d'essais :

Un mélange air acétylène compose la flamme d'absorption et la longueur d'onde émise par la lampe sous une intensité de 5 mA est de 480 nm. Lors des dilutions préalables aux dosages, 5 ml de lanthane sont incorporés aux préparations. Cet élément (terre rare) augmente la sensibilité de la mesure.

Perkin Elmer AAnalyst 300

Paramètres d'essais :

Eléments	Calcium	Sodium	Potassium	Aluminium	Fer
Gamme solution étalon (ppm)	1, 2, 3 et 5	0,5, 1, 1,5 et 2	0,5, 1, 1,5 et 2	10, 50, 100, 150 et 200	1, 2, 3, 5,10 et 15
Comburant	protoxyde d'azote	protoxyde d'azote	protoxyde d'azote	protoxyde d'azote	air
Combustible	acétylène	acétylène	acétylène	acétylène	acétylène
Longueur d'onde (nm)	422,7	589,0	766,5	309,3	248,3
Intensité (mA)	5	12	10	12	15

ANNEXE 13 : DETAIL DES MESURES DES EPAISSEURS DEGRADEES DES MORTIERS AU COURS DES DEGRADATIONS PAR LE NITRATE D'AMMONIUM

Mortier à base de CEM I et de granulats calcaires :

1 ^{ère} série		2 ^{ème} série	
Durée de la dégradation (jours)	Epaisseur dégradée (mm)	Durée de la dégradation (jours)	Epaisseur dégradée (mm)
8	4,23	30	3,8
18	6,42	78	8,38
28	8,30	129	13,50
40	10,38	163	18,23
55	11,59	223	21,87
77	14,56		

Mortier à base de CEM V/A et de granulats calcaires :

1 ^{ère} série		2 ^{ème} série		3 ^{ème} série	
Durée de la dégradation (jours)	Epaisseur dégradée (mm)	Durée de la dégradation (jours)	Epaisseur dégradée (mm)	Durée de la dégradation (jours)	Epaisseur dégradée (mm)
12	3,85	36	5,70	15	4,85
32	6,60	74	10,34	38	6,84
45	7,86	87	11,45	63	9,64
66	10,69			79	10,79
86	13,71			100	12,56
151	18,37			116	14,13

Mortier à base de CEM I et de granulats siliceux :

Durée de la dégradation (jours)	Epaisseur dégradée (mm)
12	4,65
45	8,86
65	11,39
79	13,15
106	15,31

Mortier à base de CEM V/A et de granulats siliceux :

Durée de la dégradation (jours)	Epaisseur dégradée (mm)
12	3,63
45	6,53
65	9,45
79	11,21
106	12,86

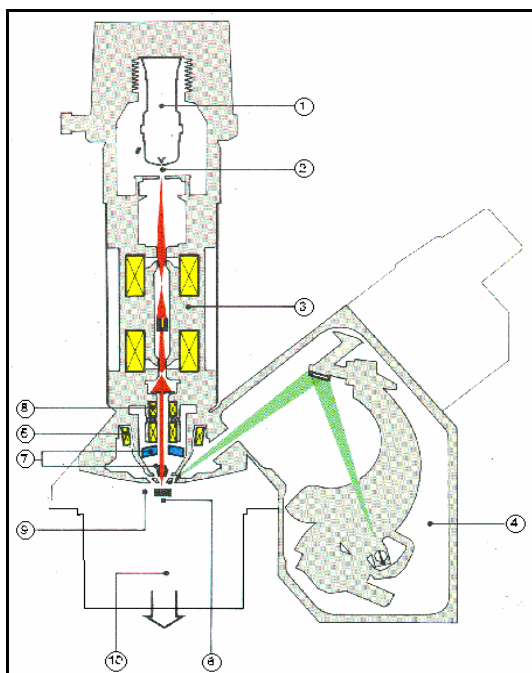
ANNEXE 14 : MICROSONDE ELECTRONIQUE CAMECA SX50

Principe de fonctionnement :

La microanalyse par sonde électronique détermine qualitativement mais aussi quantitativement la composition chimique ponctuelle d'un matériau dans une vaste gamme d'éléments allant du béryllium à l'uranium. Elle est non destructive.

Le principe de base est celui de la spectrométrie des rayons X (0,1 à 15 KeV) émis par un échantillon sous l'impact d'un faisceau incident d'électrons focalisés à haut énergie (5-30 KeV). Ces électrons ionisent les atomes du matériau analysé. Le retour de l'atome de l'état excité à son état initial s'accompagne de l'émission d'un photon X d'énergie et donc de longueur d'onde caractéristique de l'atome émetteur. Pour pouvoir obtenir des résultats quantitatifs il est nécessaire de comparer les énergies obtenues avec celles de témoins de composition chimique connue.

Le diamètre du faisceau fixe la surface d'analyse soit environ $20 \mu\text{m}^2$. Les électrons pénètrent dans l'échantillon d'une profondeur de $1 \mu\text{m}$ (voir le principe de la poire d'interactions matière-rayonnement). La mesure est donc très localisée, d'autant plus pour un matériau peu homogène comme le mortier qui résulte d'un assemblage de granulats, de différents hydrates, de produits du clinker n'ayant pas réagi, etc. Le déplacement de ce faisceau sur le matériau permet d'en connaître la composition moyenne.



- 1 : Canon à électrons
- 2 : Anode réglable à la distance de wehnelt
- 3 : Colonne avec trois lentilles adaptables
- 4 : Spectromètre dispersif en longueur d'onde (WDS)
- 5 : Lentilles formées de mini-bobines
- 6 : Platine à haute précision mécanique
- 7 : Microscope optique à haute résolution
- 8 : Bobines de balayage SEM
- 9 : Introduction de l'échantillon
- 10 : Système de pompage performant

Schéma de la microsonde électronique CAMECA SX50.

Les résultats étant très influencés par les étalonnages et les paramètres expérimentaux, il est important de les garder à l'esprit lors de l'interprétation des résultats. Les analyses sont réalisées sur des sections polies.

La préparation des échantillons doit être minutieuse pour obtenir des résultats de qualité notamment dans le cas de matériaux dégradés. Les matériaux dégradés à analyser sont découpés de façon judicieuse pour obtenir une surface plane permettant un profil intéressant

dans la zone dégradée. Les échantillons sont ensuite coulés dans de la résine (Mecaprex) à l'intérieur de moules cylindriques (diamètre 25 mm, hauteur 15 mm). Après un nettoyage à l'éthanol de la surface à analyser, un premier polissage sous éthanol est réalisé puis un second polissage pour obtenir une surface parfaitement lisse. Les échantillons sont ensuite métallisés sous vide primaire.

Caractéristiques de l'analyse par microsonde électronique.

La tension d'accélération détermine la profondeur de pénétration, elle est fixée à 15 keV.

Le courant d'échantillon est réglé à 10nA.

Les témoins utilisés pour le calibrage sont des minéraux synthétiques ou naturels d'une grande pureté :

Elément	Témoin
Calcium (Ca)	Wollastonite, CaSiO ₃
Aluminium (Al)	Corindon, Al ₂ O ₃
Magnésium (Mg)	Périclase, MgO
Sodium (Na)	Albite, NaAlSi ₃ O ₈
Potassium (K)	Sanidine, KAlSi ₃ O ₈
Fer (Fe)	Hématite, Fe ₂ O ₃
Sulfate (S)	Stronstianite, SrSO ₄

Le temps de comptage est de 10 secondes sur le pic pour chaque élément, 5 secondes de part et d'autre pour faire la ligne de base et ôter le bruit. Ceci détermine la durée du programme.

La sensibilité varie selon l'élément entre 0,05 et 0,13%.

Préparation des échantillons :

Premier polissage grossier sous eau : disques d'abrasion magnétiques 600 (1 minute), 800 (3 minutes) et 1200 µm (3 minutes), vitesse 350 tours par minutes.

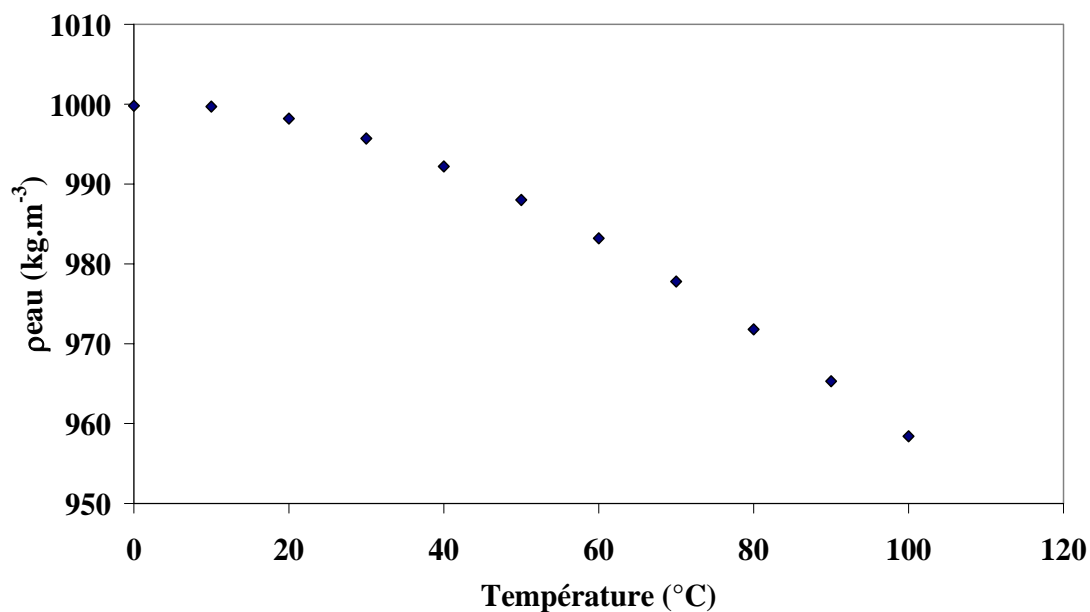
Second polissage à sec sur des disques de polissage enduit de carbure de silice : drap rose (6 µm, 45 s), bleu (3 µm, 30 s) et noir (1 µm, 20s) en nettoyant à l'alcool et à l'air sec entre chaque polissage.

Les échantillons sont ensuite métallisés sous vide par du carbone pour assurer la conduction électronique.

ANNEXE 15 : PARAMETRES PHYSIQUES DE L'EAU

Les paramètres physiques de l'eau, à savoir la masse volumique ρ (kg.m^{-3}) et la viscosité cinématique ν ($\text{m}^2.\text{s}^{-1}$), varient en fonction de la température.

Afin de corriger les valeurs de la perméabilité à l'eau en fonction de la température d'essais lors des dégradations sous charge, il est nécessaire de connaître les valeurs de ces paramètres.



Evolution de la masse volumique de l'eau en température.

La figure précédente a été construite d'après les données du tableau suivant :

T (°C)	ρ eau (kg.m ⁻³)
0	999,8
5	999,75
10	999,7
15	998,95
20	998,2
25	996,95
30	995,7
35	993,95
40	992,2
45	990,1
50	988
60	983,2
65	980,5
70	977,8
80	971,8
90	965,3
100	958,4

L'évolution de la viscosité cinématique de l'eau en température est relatée dans le tableau suivant :

Température (°C)	ν viscosité cinématique ($10^{-6} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$)
5	1,52
10	1,308
11	1,275
12	1,241
13	1,208
14	1,174
15	1,141
16	1,115
17	1,088
18	1,061
19	1,034
20	1,005
21	0,985
22	0,963
23	0,941
24	0,919
25	0,896
26	0,878
27	0,856
28	0,841
29	0,823
30	0,804
35	0,727
40	0,661
50	0,556
60	0,477
65	0,442
70	0,415
80	0,367
90	0,328
100	0,296

Résumé

Les matériaux cimentaires ont été retenus afin de composer la barrière ouvragée du site français de stockage des déchets nucléaires en formation géologique profonde. Ce choix se justifie par les capacités physico-chimiques propres aux bétons : les hydrates de la matrice cimentaire (CSH) et le pH de sa solution interstitielle contribuent à la rétention des radionucléides ; d'autre part la compacité de ces matériaux limite le transport d'éléments.

Il convient de s'assurer de la pérennité de cette structure pendant une durée au moins égale à celle de la vie des déchets (jusqu'à 100 000 ans). Sa durabilité a été éprouvée par l'évolution des propriétés de transfert en fonction de la décalcification de matériaux cimentaires, altération traduisant le vieillissement de l'ouvrage.

Deux modes de dégradation ont ainsi été appliqués tenant compte des différentes interactions physico-chimiques induites par la formation hôte.

Le premier, de type statique, a consisté en une décalcification accélérée par le nitrate d'ammonium. Il simule l'altération de la barrière ouvragée par les eaux souterraines. La cinétique de la dégradation a été estimée par le suivi du calcium lixivié et l'avancée du front de dissolution de l'hydroxyde de calcium.

Pour évaluer l'impact de la décalcification, les échantillons ont été caractérisés à l'état sain puis dégradé, en termes de microstructure (porosité, distribution porosimétrique) et de propriétés de transfert (diffusivité, perméabilité au gaz et à l'eau).

L'influence de la nature du liant (CEM I et CEM V/A) et des granulats (calcaires et siliceux) a été observée en répétant les essais sur différentes formulations de mortiers.

A cette occasion, une importante réflexion sur la métrologie de cet essai a été menée.

Le deuxième mode de dégradation, dynamique, a été réalisé par un perméamètre environnemental. Il recrée les sollicitations subies par l'ouvrage lors de sa phase de resaturation post-fermeture (pression hydraulique imposée par la couche géologique et exothermicité des déchets).

Cet appareillage, basé sur le principe d'une cellule triaxiale, a permis de fixer un gradient de pression entre 2 et 10 MPa et une température de 20 à 80°C. La variation de la perméabilité à l'eau en fonction de ces deux paramètres expérimentaux, découplés et couplés, a été mesurée et reliée aux modifications microstructurales des échantillons.

Mots clés : *décalcification, CEM I, CEM V/A, diffusivité, perméabilité au gaz, perméabilité à l'eau, porosimétrie mercure, dégradation par nitrate d'ammonium, perméamètre environnemental, gradient de pression, température, stockage nucléaire souterrain.*

Thèse préparée en cotutelle entre :

Le Laboratoire Matériaux et Durabilité des Constructions, LMDC, INSA-UPS, 135 avenue de Rangueil, 31077 Toulouse cedex 4, France

et

Le Laboratoire de Mécanique des Roches et de Géologie Appliquée, LMRGA, Département de Génie Civil, 2500 Boulevard de l'Université, Université de Sherbrooke, J1K2J1 Sherbrooke, Québec, Canada.

